

Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères

Maxime Argoud

▶ **To cite this version:**

Maxime Argoud. Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI083 . tel-00848111

HAL Id: tel-00848111

https://theses.hal.science/tel-00848111

Submitted on 25 Jul 2013

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Maxime ARGOUD

Thèse dirigée par **Christian FRETIGNY** et
Co-dirigée par **Hubert MORICEAU**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (LETI) du CEA Grenoble**
dans **l'École Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique Environnement Energétique Procédés Production (I-MEP²)**

Mécanismes de collage et de transfert de films monocristallins dans des structures à couches de polymères

Thèse soutenue publiquement le **7 décembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Geneviève GRENET
Directeur de Recherche CNRS, INL - Ecole Centrale de Lyon, Rapporteur
M. Etienne BARTHEL
Directeur de Recherche CNRS, UMR 125 CNRS - St Gobain, Rapporteur
Mme Jumana BOUSSEY
Directeur de Recherche CNRS, LTM - CNRS - UJF, Examinateur
M. Alain BOSSEBOEUF
Directeur de Recherche CNRS, IEF - Minasys, Examinateur
M. François RIEUTORD
Directeur de Recherche CEA, CEA - INAC, Membre Invité
M. Ionut RADU
Docteur, Soitec R&D, Membre Invité
M. Christian FRETIGNY
Directeur de Recherche CNRS, CNRS - ESPCI, Directeur de thèse
M. Hubert MORICEAU
Docteur, CEA - LETI, Co-encadrant de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Electronique et de Technologie pour l'Information (LETI) du CEA-Grenoble au sein du Laboratoire de Transferts de Films et Circuits (LTFC), dirigé par M. Laurent Clavelier puis Mme Chrystel Deguet.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes encadrants M. Christian Frétigny et M. Hubert Moriceau pour leur soutien pendant cette thèse. Ces trois années ont été extrêmement enrichissantes tant sur le plan scientifique que professionnel. Pour preuve, j'ai signé pour un an de plus ! Un grand merci à vous deux.

Je souhaite également remercier Mme Geneviève Grenet et M. Etienne Barthel pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que les autres membres du jury Mme Jumana Boussey, M. Alain Bosseboeuf, M. François Rieutord et M. Ionut Radu.

Ce travail n'aurait pu être mené sans la participation des équipes du CEA-LETI. Je tiens donc à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué à cette étude. M. Frédéric Mazen pour les implantations ioniques, M. François Rieutord pour les analyses XRR et nos discussions aussi intéressantes qu'ardues, M. Frank Fournel pour les problématiques de mécanique, M. Patrice Gergaud pour la DRX, M. Denis Rouchon pur la spectroscopie Raman, M. Jean-Sébastien Moulet pour le transfert de LNO et le LTO et Mme Caroline Coutier pour l'élaboration de jauges résistives.

Un merci particulier à M. Christophe Morales et M. Marc Zussy pour leur aide précieuse, le partage de leur savoir faire et bien évidemment leur sympathie.

Un grand merci à toute l'équipe du LTFC pour les bons souvenirs que je garderai de ces trois années de thèse : Alain, Léa, Jéjé, Florence, Thomas, Laurent, Manu, Vincent, Frank, Julie, Véro, Barbara, Anne-Marie, Loïc, Chirstophe, Marek, Aurélie, Clément, Béatrice, Marc… en m'excusant d'avance pour les oublis !

Un merci tout particulier à mes « collègues de promotion » Jean-Rachid (la star des daisy-chains) et Anne-So (ou Si-Po je ne sais plus).

Merci à tous mes amis plus proches avec qui j'ai passé de super moments (on va au Carré après le boulot ?) : Flo, Angé, J-S, Caro, Juliane, Lamine, J-D, Loïc, Mich, Bruno…

Enfin un grand merci à mon Alex pour ta joie de vivre, ton soutien indéfectible, ta présence à mes côtés… Je remercie également toute ma famille et mes amis pour leurs encouragements. Merci beaucoup enfin aux grenoblois et ruthénois d'avoir fait le déplacement pour être présents et m'épauler lors de ma soutenance.

Un grand merci à tous !

Table des matières

Table des matières 5

Introduction 8

Chapitre I : Polymères et collage 11

1 Introduction 12

2 Introduction aux matériaux polymères 14
2.1 Structure chimique et organisation 14
2.2 Notion de transition vitreuse 15
2.3 Propriétés mécaniques des comportements vitreux et caoutchoutiques 17
2.4 Equivalence temps-température 20
2.5 Conclusion 21

3 Le collage dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies 22
3.1 Etat de l'art des différentes techniques de collage en microélectronique et microtechnologies 22
3.2 Le collage polymère 26
3.3 Conclusion 37

4 Conclusion 38

Chapitre II : Méthodes de mise en œuvre et caractérisation 45

1 Méthodes de mise en œuvre développées 46
1.1 Matériaux étudiés 46
1.2 Procédés de collage 54

2 Analyse des collages et des interfaces de collage 67
2.1 Microscopie en transmission infrarouge 67
2.2 Microscopie acoustique à balayage 69
2.3 Réflectivité des rayons X 75
2.4 Conclusion 77

3 Caractérisation d'adhérence 78
3.1 Introduction 78
3.2 Mesure d'énergie d'adhérence par insertion de coin 78
3.3 Mesure d'énergie d'adhérence par flexion quatre points 85
3.4 Effets dissipatifs 90
3.5 Analyse de défectivité de collage polymère 91
3.6 Conclusion 95

4 Conclusion 96

Chapitre III : Etude du comportement mécanique d'hétérostructures de base 100

1 Introduction 101

2 Etat de l'art des méthodes de transfert de films monocristallins sur polymère 102

3 Comportement mécanique d'hétérostructures 111
3.1 Introduction 111
3.2 Relaxation élastique d'une contrainte 111
3.3 Etude de contraintes thermiques dans des hétérostructures 112
3.4 Etude des contraintes dans des films de silicium ultra-fins transférés sur polymère 121

4 Conclusion 132

Chapitre IV : Transfert de couches monocristallines sur polymère par implantation ionique et fracture 135

1 Introduction 136

2 Etat de l'art sur le transfert de couches monocristallines par implantation et fracture 137
2.1 Elaboration de substrats SOI : du SIMOX à la technologie Smart Cut™ 137
2.2 Mécanismes induits par l'effet raidisseur 142

2.3 Transfert sur polymère par implantation et fracture 144

3 Etude exploratoire 148
3.1 Elaboration de substrats SOP par implantation ionique et fracture 148
3.2 Première appréciation de l'effet raidisseur : cas d'un polymère épais 150
3.3 Mise en place d'un effet raidisseur 154

4 Mécanismes de transfert 162
4.1 Méthodes en lois d'échelle 162
4.2 Modèle avec un milieu 163
4.3 Effet d'un milieu supplémentaire sur les développements latéral et vertical de la cavité 174
4.4 Conclusion sur les modèles proposés 180

5 Applications particulières des modèles proposés 181
5.1 Transfert sur substrat épais de polymère vitreux : compensation de contraintes par double transfert 181
5.2 Une approche originale : prise en compte d'une couche de polymère ultra-fine 183

6 Caractérisation des films de silicium transférés 191
6.1 Spectroscopie Raman 191
6.2 Diffraction des rayons X 193
6.3 Conclusion sur les contraintes dans les couches de silicium transférées 195

7 Prospectives vers d'autres matériaux 196
7.1 Procédé de transfert sur polymère 196
7.2 Résultats 197

8 Conclusion 202

Chapitre V : Du substrat flexible vers les microtechnologies 206

1 Introduction 207

2 Elaboration d'une membrane mince de silicium monocristallin sur un support flexible 208
2.1 Méthodes standards 208
2.2 Clés du problème : le procédé Taiko et le collage direct 209
2.3 Procédé d'élaboration innovant 211
2.4 Caractérisation de la membrane silicium 214
2.5 Tenue mécanique de la structure et compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies 216

3 Application à l'élaboration de jauges résistives sur membrane silicium 222
3.1 Principe d'une jauge résistive 222
3.2 Compatibilité de la structure avec des équipements standards de microtechnologies 224
3.3 Réalisation des jauges résistives 226

4 Evaluation préliminaire des jauges résistives 231

5 Conclusion 235

Conclusion générale 237

Annexe I.A : Evaluation de l'ouverture verticale de la cavité et de la presion seuil de propagation de la fissure à pression imposée 241

Annexe I.B : Evaluation des ouvertures latérale et verticale de la cavité et de la pression à quantité de gaz imposée 247

Annexe I.C : Effet de l'ajout d'un milieu supplémentaire sur les ouvertures latérale et verticale à quantité de gaz imposée 254

Introduction

Les matériaux polymères sont à l'heure actuelle peu considérés dans le vaste domaine des micro et nano technologies. Ils présentent toutefois certaines propriétés remarquables en comparaison des matériaux traditionnels de la microélectronique. Par exemple, leur déformabilité et leur légèreté permettent d'envisager des fonctions de supports flexibles pour des composants électroniques. Par ailleurs, ils offrent des solutions d'assemblage de matériaux de diverses natures.

Notre étude porte précisément sur ces deux thématiques. En premier lieu, nous allons étudier les mécanismes de collage impliqués dans l'assemblage de substrats type silicium par une couche de polymère. D'autre part, nous proposerons des modèles de mécanisme de transfert de films monocristallins sur polymère.

Les propriétés mécaniques des matériaux considérés, principalement du silicium monocristallin et des polymères de type vitreux et caoutchoutique, ainsi que leurs épaisseurs, peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur selon la configuration considérée. L'originalité de l'étude est de déterminer et d'aborder des configurations expérimentalement favorables, par des modèles mécaniques simples, élaborés à partir de lois d'échelle. Nous avons proposé, dans un premier temps, ces modèles pour expliquer des résultats liés à des configurations particulières et ainsi démontrer la pertinence de cette approche. Le cœur de notre étude portera sur le transfert de films monocristallins, aussi fins qu'une centaine de nanomètres d'épaisseur, sur polymère par adaptation du procédé Smart-Cut^{TM} (transfert par implantation ionique et fracture). En comparaison d'une configuration standard de cette technologie, nous étudierons notamment l'impact des propriétés mécaniques propres aux polymères (de types vitreux ou caoutchoutique). Les méthodes en loi d'échelle nous permettront alors de proposer des mécanismes de transfert, de l'échelle du nanomètre jusqu'à la fracture macroscopique.

La compréhension des mécanismes de collage par polymère et du transfert de films monocristallins sur polymère, associés à leur maîtrise dans le cadre du domaine particulier des microtechnologies, nous permettront d'une manière plus générale d'élaborer des substrats innovants, et ainsi de proposer de nouvelles voies vers l'électronique flexible.

Un premier chapitre présentera d'une manière générale les polymères, ainsi que les méthodes de collage par l'intermédiaire de ces matériaux dans le domaine de la microfabrication. Nous verrons ainsi les propriétés mécaniques propres aux comportements vitreux et caoutchoutiques ainsi que l'importance de la transition vitreuse. Les méthodes de collage dans le domaine des microtechnologies seront ensuite détaillées pour se focaliser sur notre point d'intérêt : le collage par l'intermédiaire d'un polymère. Nous finirons par quelques exemples d'applications en intégration 3D et dans l'électronique flexible.

Dans un second chapitre nous exposerons les méthodes d'assemblage que nous avons développées ainsi que les techniques de caractérisation associées. Les matériaux utilisés, majoritairement du silicium et des polymères vitreux et caoutchoutiques modèles, seront tout d'abord passés en revue. Les procédés de collage par polymère que nous avons développés seront ensuite détaillés. Les collages seront ensuite étudiés par l'adaptation de différentes techniques de caractérisation portant sur deux thématiques : analyse des interfaces de collage (microscopie en transmission infrarouge, microscopie acoustique à balayage et réflectivité des rayons X) et évaluation de l'adhérence (insertion de coin et flexion quatre points).

Nous étudierons dans un troisième chapitre le comportement mécanique de diverses hétérostructures. Un état de l'art des techniques de transfert de films monocristallins sur polymère sera dans un premier temps établi. L'effet de contraintes sur différentes hétérostructures modèles (structures collées par polymère avec transfert ou non de films de silicium monocristallin) sera ensuite étudié.

Les mécanismes de transfert de films de silicium monocristallin sur polymère par implantation ionique et fracture seront étudiés dans une quatrième partie. Après avoir dressé un état de l'art du transfert de couches monocristallines par implantation ionique et fracture (technologie Smart-Cut^{TM}), nous aborderons l'adaptation de cette technique dans un système complaisant (polymères vitreux ou caoutchoutiques) par une étude exploratoire. Des modèles de mécanismes de transfert, par une approche de méthodes en lois d'échelle, seront alors proposés et validés expérimentalement, par des exemples d'application particuliers. Les films de silicium monocristallin, transférés sur polymère, seront alors caractérisés par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X afin de comparer les contraintes présentes au sein de ces films à celles obtenues dans le cas d'un transfert standard. Enfin nous confirmerons nos modèles et ouvrirons l'étude en considérant d'autres matériaux monocristallins.

Enfin, dans un cinquième chapitre nous proposerons un exemple d'application concret par la réalisation d' « objets » microélectroniques modèles sur et dans un film monocristallin de silicium supporté par un polymère, constituant une structure flexible d'un point de vue mécanique. Le procédé d'élaboration innovant de la membrane mince de silicium monocristallin sur un substrat polymère flexible sera dans un premier temps détaillé. Cette membrane sera ensuite caractérisée et la compatibilité de la structure avec des équipements standards de microtechnologies sera validée. Des « objets » microélectroniques modèles seront enfin réalisés sur et dans le film monocristallin de silicium reporté sur polymère, validant ainsi la mise en œuvre d'étapes de microfabrication standards (dépôt, lithographie, gravure) en environnement salle blanche.

Chapitre I : Polymères et collage

1 Introduction 12

2 Introduction aux matériaux polymères 14
2.1 Structure chimique et organisation 14
2.2 Notion de transition vitreuse 15
2.3 Propriétés mécaniques des comportements vitreux et caoutchoutiques 17
2.4 Equivalence temps-température 20
2.5 Conclusion 21

3 Le collage dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies 22
3.1 Etat de l'art des différentes techniques de collage en microélectronique et microtechnologies 22
3.2 Le collage polymère 26
3.2.1 Etat de l'art 27
3.2.2 Tenue mécanique des assemblages collés 31
3.2.3 Quelques exemples d'applications 34
3.3 Conclusion 37

4 Conclusion 38

1 Introduction

Les matériaux utilisés dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies sont généralement de type inorganique. Les structures développées consistent la plupart du temps en des empilements complexes de matériaux, par exemple de semi-conducteurs, d'oxydes ou de métaux, ayant des propriétés spécifiques, par exemple de conduction, d'isolation, magnétiques ou optiques. En comparaison à ces matériaux inorganiques les matériaux de type polymère sont très peu utilisés au sein de ces structures. Les principaux freins à leur utilisation sont leur faible température de dégradation (<500 °C) en comparaison des procédés d'intégration classiques de microélectronique (jusqu'à 1200 °C) ainsi que leurs propriétés de durabilité limitées (vieillissement et évolution des propriétés sous l'influence, par exemple, des rayonnements ou de l'environnement). Les procédés associés à la mise en œuvre des polymères sont également très peu développés au sein des équipements de production de systèmes électroniques. En outre, la potentielle contamination organique des équipements de salle blanche (salle dont l'environnement est contrôlé, en nombre de particules, en température, en hygrométrie…) constitue également une limitation.

Néanmoins les polymères offrent de nombreuses potentialités et ont été développés dans certains domaines associés à la microélectronique et aux microtechnologies. En photolithographie, les résines photosensibles positives ou négatives assument une fonction de masque et permettent de définir des motifs dans des matériaux inorganiques, elles sont retirées par la suite. En fin de réalisation de composants électroniques les polymères peuvent être utilisés comme matériaux d'encapsulation pour la protection des circuits. Ils servent également de couches de liaison définitive ou temporaire dans des domaines émergents tels que l'intégration tridimensionnelle, (intégration 3D) qui consiste par exemple en l'assemblage de divers composants d'épaisseur micrométrique, et des MEMS (microsystème électromécanique) ou NEMS (nanosystème électromécanique).

Les matériaux de type polymère présentent de nombreux avantages et ouvrent des perspectives dans le domaine des micro et nanotechnologies. En comparaison aux matériaux traditionnels leur déformabilité et leur légèreté sont particulièrement intéressantes pour la réalisation de substrats flexibles transportables. D'autre part ils permettent l'assemblage d'hétérostructures, au sein desquelles des substrats de propriétés mécaniques différentes peuvent être assemblés. Les traitements à appliquer sur les surfaces avant assemblage sont également très souvent simplifiés ce qui permet de diminuer les coûts de production pour les applications industrielles. Le coût des matériaux polymères de grande diffusion est aussi un facteur clé pour les industriels.

Nous allons pour notre part réaliser et étudier des structures de type composites, mettant en jeu des empilements de polymères et de matériaux inorganiques (principalement du silicium). Nous avons identifié trois fonctions que pourra assurer un polymère pour la microélectronique et les microtechnologies: **couche de liaison**, **support mécanique souple** et **couche permettant une relaxation de contraintes**. Dans les chapitres suivants, ces trois fonctions seront développées dans des structures au sein desquelles des couches inorganiques seront assemblées et transférées sur des polymères d'épaisseur variable (de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres). Nous étudierons par la suite les mécanismes d'adhérence, de relaxation de contraintes et de transfert de couches inorganiques inhérents à ce type de structures.

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord présenter les polymères par leur structure chimique puis par leurs propriétés mécaniques. Ces propriétés mécaniques seront dans la suite du manuscrit au cœur de notre réflexion et cette introduction aux matériaux polymères nous permettra de dégager des choix sur les systèmes que nous étudierons par la suite. Nous balayerons ensuite les divers types de collage utilisés en microélectronique pour enfin nous focaliser sur le collage par polymère dans ce domaine.

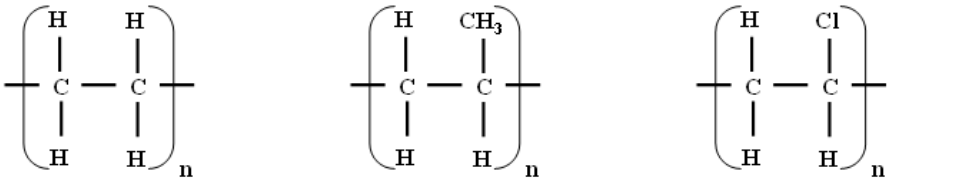
2 Introduction aux matériaux polymères

Les polymères sont de nos jours utilisés dans des domaines multiples. Du point de vue de leurs propriétés mécaniques les polymères peuvent présenter des caractéristiques extrêmement différentes. Prenons l'exemple de deux objets de grande consommation comme une gomme à effacer et une règle en « plastique dur ». A température ambiante, le premier objet est plutôt mou et souple (voire visqueux), alors que le second apparaît comme dur et cassant. Ces deux exemples simples de polymère soulignent la nécessité de définir certaines bases sur les matériaux polymères afin de définir les systèmes à étudier. L'objectif de cette partie est de présenter les principales caractéristiques d'un polymère qui permettront de justifier les choix de notre étude. Le lecteur trouvera plus de détails dans les ouvrages d'Etienne et David sur la physique des polymères [Etienne'02], et de Cognard sur la technologie du collage [Cognard'00].

2.1 Structure chimique et organisation

Un polymère, dont le sens vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » unités, est un matériau constitué d'un enchaînement d'unités répétitives appelées monomères. La nature et l'organisation de ces monomères sont identifiables sur plusieurs échelles de grandeur, comme schématisé en Figure 1. Tout d'abord l'échelle moléculaire permet de définir la composition chimique du monomère (noté M). Cette unité, d'une dimension de quelques angströms, est généralement composée d'une chaîne principale carbonée et de chaînes secondaires de diverses natures dont quelques exemples sont présentés en Figure 2. L'assemblage chimique des monomères est la polymérisation. A l'échelle moléculaire les monomères sont liés et organisés en chaînes. Les monomères peuvent être de différente nature on parle alors de copolymères. Ces chaînes de monomères, plus ou moins longues, liées et ramifiées, s'organisent à l'échelle macromoléculaire. Ces macromolécules peuvent présenter un ordre à l'échelle dite supramoléculaire, celui-ci peut par notamment dépendre de la mise œuvre du polymère (alignement de chaînes sous l'effet d'un procédé de laminage par exemple).


M
M
M

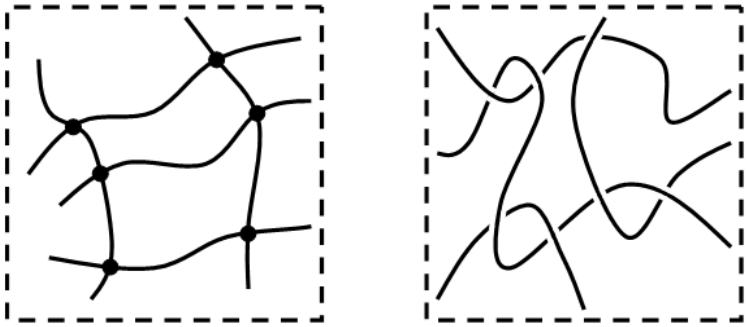


polyéthylène *PE* | *polypropylène* *PP* | *polychlorure de vinyle* *PVC*

Figure 2 : Quelques exemples de polymères

La nature chimique et l'organisation aux échelles définies précédemment vont définir les diverses propriétés d'un polymère [Etienne'02]. Cette organisation est notamment très influencée par le degré de polymérisation et les interactions entre les chaînes principales et / ou secondaires.

Du point de vue des propriétés mécaniques il est important de définir plus en détail l'organisation des chaînes polymériques à l'échelle macromoléculaire. Celles-ci sont liées par des nœuds de réticulation et / ou enchevêtrées comme schématisé en Figure 3.



« nœuds chimiques » chaînes liées par des nœuds de réticulation | *« nœuds physiques » chaînes enchevêtrées*

Figure 3 : Chaînes liées par des nœuds de réticulation et chaînes enchevêtrées

Pour un polymère quelconque la longueur caractéristique des chaînes entre ces « nœuds chimiques » et / ou « nœuds physiques » (qui sont physiquement deux situations équivalentes) va influencer les propriétés mécaniques [Gutowski'99]. En outre les interactions intra et inter chaînes ainsi que l'encombrement des groupes latéraux du monomère de base vont gouverner cette organisation [Etienne'02].

2.2 Notion de transition vitreuse

La température à une forte influence sur l'organisation et le mouvement des chaînes polymériques, cela se traduit macroscopiquement par des transitions de certaines propriétés du polymère : on parle alors de **transition vitreuse**. La Figure 4 présente, à titre d'exemple et de manière schématique, l'évolution du module élastique d'un polymère en fonction de la température. On distingue clairement deux comportements, dits **vitreux** et **caoutchoutique**, délimités par la température de transition vitreuse, notée T_g.

La T_g d'un polymère dépend de nombreux paramètres : les forces d'attractions entre monomères, la mobilité interne des chaînes, la rigidité et la longueur des chaînes, ou encore le volume libre du polymère. De très nombreuses propriétés du polymère peuvent varier au voisinage de la T_g parmi lesquelles le module de Young, le coefficient de Poisson, le coefficient de dilatation thermique, la masse volumique, la chaleur spécifique, la viscosité... La mesure de ces valeurs permet expérimentalement d'évaluer la T_g, qui peut varier de quelques dizaines de °C selon la méthode de mesure. En effet, la transition vitreuse n'est pas une transition de phase thermodynamique, on parle de transition dynamique. Sa position dépend en particulier de la vitesse de variation de la température. Les variations de propriété au voisinage de la T_g ne sont pas brutales, elles varient sur une dizaine de °C, et on parle souvent de plage de T_g. En général les valeurs de T_g mesurées correspondent au point d'inflexion de la courbe d'une propriété en fonction de la température. Certains polymères possèdent plusieurs températures de transition ce qui correspond à un effet de la température sur différents mouvement des chaînes.

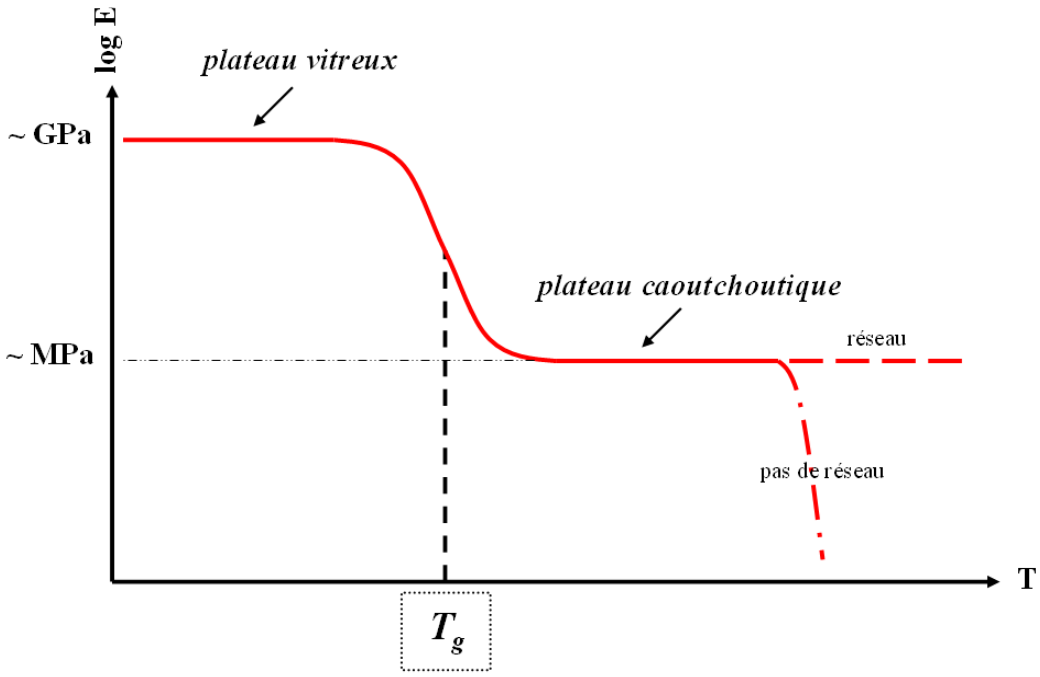


Figure 4 : Evolution de l'ordre de grandeur du module élastique d'un polymère sous l'effet de la température

Le Tableau 1 récapitule l'ordre de grandeur de la T_g de quelques polymères courants. On constate qu'elle peut prendre des valeurs comprises sur une large gamme de température. Le caractère caoutchoutique d'un polymère n'est parfois même pas observable lorsque la température de dégradation de celui-ci est inférieure à sa T_g théorique.

polymère	ordre de grandeur de la T_g (°C)
PE (polyéthylène)	-130
PDMS (polydiméthylsiloxane)	-120
PP (polypropylène)	0
PET (polytéréphtalate d'éthylène)	70
PVC (polychlorure de vinyle)	90
PS (polystyrène)	100
PMMA (polyméthacrylate de méthyle)	100
PC (polycarbonate)	160
BCB (divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène)	380

Tableau 1 : Quelques exemples d'ordre de grandeur de la T_g de polymères courants

Pour des températures inférieures à la T_g, le mouvement et la vibration des chaînes sont limités par des liaisons secondaires, le polymère adopte un comportement vitreux. Pour des températures proches de la T_g, ces liaisons faibles sont rompues, ce qui donne la capacité aux chaînes d'être beaucoup plus mobiles. Au-delà de la T_g le polymère adopte alors un comportement caoutchoutique. La transition vitreuse reste un phénomène complexe dont la description et l'interprétation posent encore des problèmes. Plusieurs théories, comme la théorie du volume libre ou la théorie statistique d'Adam et Gibbs, décrivent la transition vitreuse [Etienne'02].

Nous venons de voir que selon sa T_g un polymère peut adopter deux comportements très différents selon sa température d'utilisation. D'un point de vue mécanique le comportement vitreux est souvent qualifié de dur et cassant, en opposition au comportement caoutchoutique plutôt mou et souple (visqueux). Nous allons maintenant quantifier la variation des propriétés mécaniques de base des comportements vitreux et caoutchoutique.

2.3 Propriétés mécaniques des comportements vitreux et caoutchoutiques

Pour la majorité des polymères il existe une transition de comportement, la transition vitreuse, qui se traduit par une variation importante de nombreuses propriétés du matériau. Cette transition vitreuse principale se produit en raison du changement de mobilité des chaînes polymériques, et conduit à distinguer systématiquement deux comportements mécaniques : les comportements vitreux et caoutchoutique. Le Tableau 2 donne à titre d'exemple des ordres de grandeur pour les valeurs du module de Young, du coefficient de Poisson et du coefficient de dilatation thermique des comportements vitreux et caoutchoutiques. Nous constatons que le module élastique peut varier sur plusieurs ordres de grandeur. La viscosité d'un polymère subit également de grandes modifications lors du passage de la transition vitreuse.

comportement	module de Young	coefficient de Poisson	coefficient de dilatation thermique
vitreux	1 GPa	0,3	10 ppm/C°
caoutchoutique	1 MPa	0,5	100 ppm/C°

Tableau 2 : Ordre de grandeur de quelques propriétés mécanique pour les comportements vitreux et caoutchoutique

On peut s'intéresser avec un peu plus de précision au module de Young d'un polymère vitreux. Il est possible de représenter un polymère vitreux par des chaînes principales de nature covalente (liaison forte) comme schématisé en Figure 5. Entre chaînes principales, des liaisons secondaires faibles peuvent s'établir via les groupes latéraux.

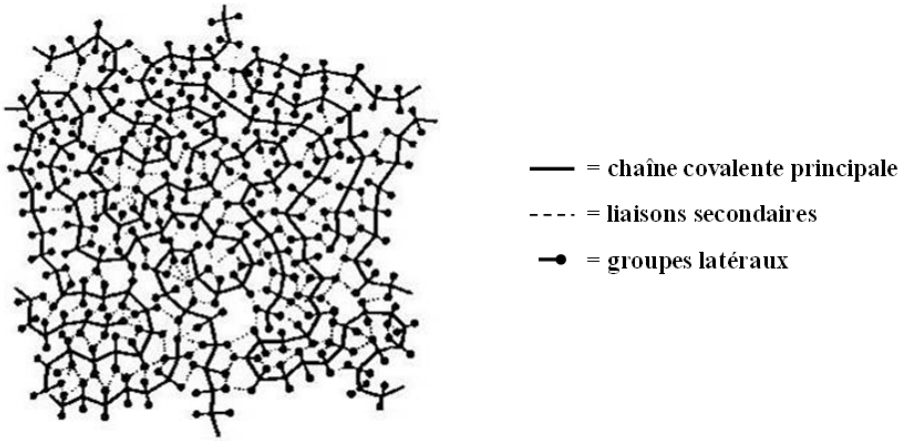


Figure 5 : Représentation schématique d'un polymère à l'état vitreux

D'une manière simplifiée le module de Young *E* d'un polymère vitreux est une moyenne des raideurs des liaisons fortes et faibles. Soit *f* la proportion de liaisons fortes de module E_1 et (1 - *f*) le complément de liaisons secondaires faible de module E_2. On peut évaluer le module de Young *E* en additionnant les déformations liées chaque type de liaison. Une contrainte σ crée une déformation ε qui est une moyenne pondérée des déformations de chaque de liaison :

$$\varepsilon = f\frac{\sigma}{E_1} + (1-f)\frac{\sigma}{E_2} = \sigma\left(\frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2}\right) \quad (1)$$

Le module résultant s'écrit donc :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \left(\frac{f}{E_1} + \frac{1-f}{E_2}\right)^{-1} \quad (2)$$

Dans le cas idéal d'un polymère vitreux totalement ponté (*f* = 1), on a E_1 = 1000 GPa, module du « diamant ». Dans le cas où il n'y a aucune liaison covalente (*f* = 0), on a E_1 = 1 GPa, cas par exemple de la cire de paraffine. Par substitution on trouve alors :

$$E = \left(\frac{f}{10^3} + \frac{1-f}{1}\right)^{-1} [GPa] \quad (3)$$

La Figure 6 donne la variation du module de Young en fonction de la proportion de liaisons fortes à partir de la formule (3). La grande majorité de polymères vitreux ont un module de Young de quelques GPa. Certains polymères très fortement pontés ou anisotropes dépassent la dizaine de GPa.

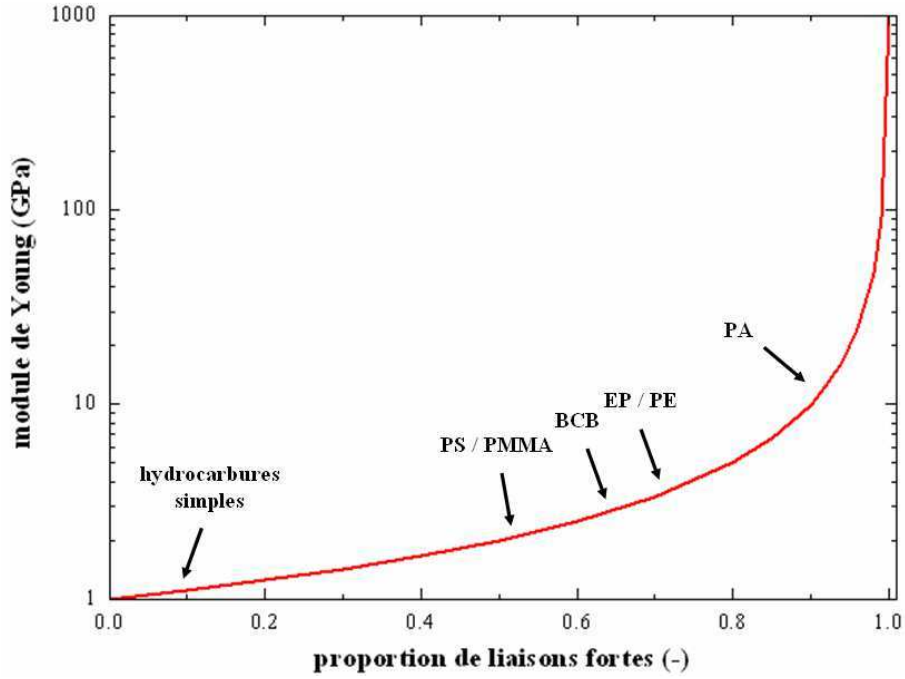


Figure 6 : Module de Young en fonction de la proportion de liaisons fortes pour un polymère vitreux

Dans le cas d'un polymère caoutchoutique les liaisons secondaires disparaissent. Sous contrainte, la chaîne principale peut glisser sauf au niveau des enchevêtrements de cette chaîne [Etienne'02]. Le module de Young chute brutalement en comparaison du comportement vireux pour atteindre quelques MPa.

D'une manière générale les polymères sont des matériaux **viscoélastiques** : leur comportement mécanique est intermédiaire entre celui du liquide visqueux et celui du solide purement élastique. Lorsqu'un corps parfaitement élastique est soumis à une force il se déforme instantanément et proportionnellement à la force appliquée, puis, dès que la force ne s'applique plus, il retrouve sa forme initiale. Il y a simultanéité entre contrainte et déformation (analogue au comportement d'un ressort). Le retour instantané à la position initiale montre que toute l'énergie mise en jeu est restituée : les pertes d'énergie sont nulles. Un fluide visqueux (comme de l'huile par exemple) se comporte différemment. Prenons l'exemple d'un piston que l'on enfonce dans un tube rempli de matière visqueuse : l'avancée du piston rencontre une résistance d'autant plus grande qu'on essaye de l'enfoncer rapidement. D'autre part lorsque l'on commence à appuyer sur le piston, il faut un certain temps avant de percevoir un mouvement. La force à fournir pour pousser le piston n'est pas proportionnelle au déplacement, mais proportionnelle à la vitesse d'avancée du piston. Il y a déphasage entre contrainte et déformation (analogue au comportement d'un piston). Lorsqu'on relâche le piston, il ne revient pas à sa position d'origine. L'énergie fournie n'est pas restituée, mais dissipée dans le fluide : il y a perte d'énergie.
Un matériau viscoélastique que l'on a déformé retrouve donc sa forme initiale, mais seulement au bout d'un certain temps (pas toujours perceptible pour l'observateur). Ce retard s'accompagne d'une déperdition d'énergie, sous forme de chaleur. On voit ici très clairement l'influence du paramètre temps (fréquence de sollicitation) sur les propriétés mécaniques.

2.4 Equivalence temps-température

De nombreuses propriétés dynamiques des polymères varient en fonction de deux paramètres : la fréquence de sollicitation et la température. Ces deux grandeurs exercent l'une par rapport à l'autre des effets inverses. On parle d'**équivalence temps-température**. Les propriétés mesurées à basse température sont celles que l'on obtiendrait à grande fréquence de sollicitation et inversement. Par exemple le module de Young ou la viscosité d'un polymère dépendent à la fois de la température et de la fréquence de sollicitation.

Williams, Landel et Ferry ont montré que l'on pouvait corréler ces variations temps-température [Williams'55]. Ils ont établi une relation empirique, souvent appelée équation de WLF :

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \tag{4}$$

Avec :

$$\Phi(T) = a_T \cdot \Phi(T_g) \tag{5}$$

On définit log a_T comme le **facteur de translation**. C_1 et C_2 sont des constantes souvent appelés « constantes universelles » car relativement indépendantes des systèmes considérés (dans la littérature on trouve C_1 = 17,4 et C_2 = 51,6 mais il est plus adéquat de les déterminer pour chaque système étudié [Etienne'02]). Φ est une propriété quelconque comme par exemple la viscosité ou le module de Young.

L'équation WLF met en évidence l'équivalence temps-température : par l'intermédiaire du facteur de translation, on peut déduire une propriété Φ à une température T quelconque si on la connaît à une température de référence T_g. On considère souvent que l'équation WLF est valable sur une plage de température de 50 °C de part et d'autre de la T_g (pour des températures plus éloignées, des modèles considérant une loi d'Arrhenius sont généralement préférés [Etienne'02]). A titre indicatif on considère souvent que l'augmentation d'un ordre de grandeur en fréquence a le même effet sur le comportement d'un polymère qu'une baisse de température d'une dizaine de °C.

La Figure 7 illustre la notion d'équivalence temps-température mis en évidence par l'équation WLF. Ici le module de Young à la température T_g peut être relié au module d'une autre température T simplement en modifiant l'échelle du temps.

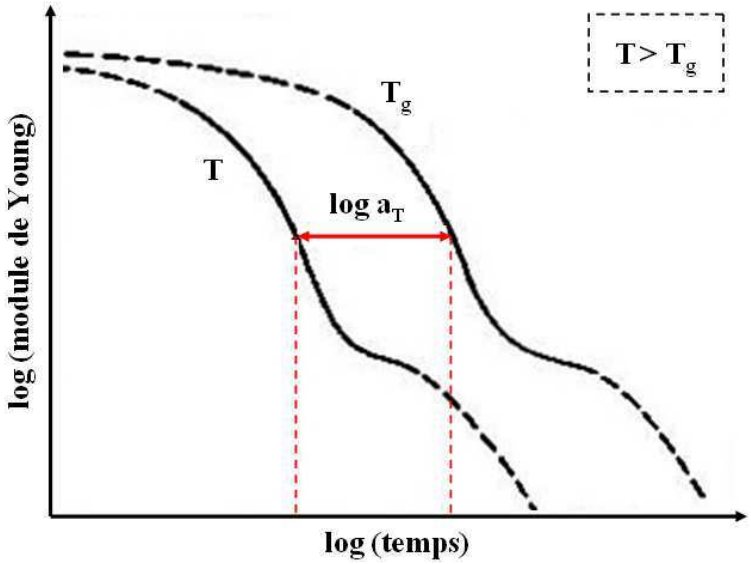


Figure 7 : Illustration du principe d'équivalence temps-température

2.5 Conclusion

Nous venons de donner un aperçu des matériaux polymères en rappelant dans un premier temps leur structure chimique et leur organisation sous différentes échelles. Cette description nous a mené à la notion de transition vitreuse. Cette transition, particulièrement perceptible lors du passage d'une température caractéristique dite de transition vitreuse, délimite deux comportements distincts dits vitreux (pour des températures inférieures à la T_g) et caouchoutiques (pour des températures inférieures à la T_g). Ces deux comportements se distinguent particulièrement du point de vue de leurs propriétés mécaniques. En outre des propriétés comme le module de Young, le coefficient de Poisson, le coefficient de dilatation thermique ou encore la viscosité peuvent différer d'un à plusieurs ordres de grandeur. Dans la suite de ce manuscrit nous développerons des structures comportant des couches de polymère. La prise en compte des comportements vitreux et caoutchoutique (par le choix de polymères de référence appropriés) s'avère donc indispensable. Nous avons enfin abordé le concept d'équivalence temps-température qui souligne l'importance du paramètre temps (fréquence de sollicitation notamment) pour l'évaluation des propriétés mécaniques.

Les structures multicouches que nous étudierons par la suite vont nécessiter des étapes d'assemblage. Dans la suite de ce chapitre nous allons donc établir un état de l'art des différentes méthodes de collage qui ont été développées dans le domaine de la microélectronique pour nous focaliser ensuite sur le collage par polymère dans ce domaine.

3 Le collage dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies

Dans notre étude nous allons réaliser des structures multicouches comprenant notamment des couches de polymères. Ces structures nous permettront par la suite l'étude du transfert de films de silicium monocristallin sur polymère. La réalisation de ces empilements nécessite des étapes d'assemblage. Dans le domaine particulier de la microélectronique et des microtechnologies différentes techniques d'assemblage on été développées pour la réalisation de structures complexes. Nous allons tout d'abord établir un état de l'art de ces diverses techniques pour nous focaliser ensuite sur le collage par polymère. Nous pourrons alors dresser un comparatif de ces diverses méthodes de collage. L'état de l'art du collage par polymère sera détaillé et quelques exemples d'application seront détaillés. Cette étude nous servira de base pour la réalisation de structures d'étude.

3.1 Etat de l'art des différentes techniques de collage en microélectronique et microtechnologies

De nombreuses méthodes ont été développées dans la microélectronique pour l'assemblage de matériaux de diverses natures. Nous allons ici dresser un état de l'art des techniques les plus étudiées dans la littérature. Le cas particulier du collage par polymère sera étudié plus en détail dans la partie suivante. Nous allons successivement présenter les techniques de collage suivantes, dont les noms sont ceux couramment utilisés en microélectronique et microtechnologies :

- le collage direct
- le collage anodique
- le collage métallique

Le collage direct

Le collage direct consiste solidariser deux substrats par une mise en contact de ceux-ci sans compression mécanique de la structure et sans apport de matière. Le principe de base repose la création de liaisons chimiques plus ou moins fortes entre ces deux substrats. Le matériau le plus étudié dans le cadre du collage direct est le silicium (pour ses propriétés spécifique de semi-conducteur). Nous allons détailler les mécanismes de base liés à ce matériau. D'une manière générale un substrat de silicium standard présente un état de surface dit « hydrophile ». Cela se traduit par la présence de groupes silanols (Si-OH) (en surface d'une couche d'oxyde de silicium de quelques angströms qui se développe naturellement sur le silicium) et d'un film d'eau en surface du substrat dans un environnement atmosphérique standard. Lorsque deux substrats de Si, possédants un état de surface adéquat, sont mis en contact à température ambiante ils adhérent naturellement l'un à l'autre : des liaisons faibles type liaisons hydrogène assurent alors la cohésion des deux substrats via une couche d'eau. Stengl a proposé un modèle de fermeture d'interface selon la température (typiquement entre 200 °C et 1200 °C) entraînant un rapprochement des deux surfaces, jusqu'à un contact intime de celles-ci, par la création de liaisons fortes (liaisons type siloxane) comme présenté en Figure 8 [Stengl'89]. Ces liaisons fortes, de type liaisons covalentes, sont créées suivant le mécanisme suivant :

$$-Si-OH + -Si-OH \rightarrow -Si-O-Si- + H_2O \qquad (6)$$

Expérimentalement cette fermeture d'interface se traduit par une augmentation de l'énergie d'adhérence entre les substrats [Maleville'97].

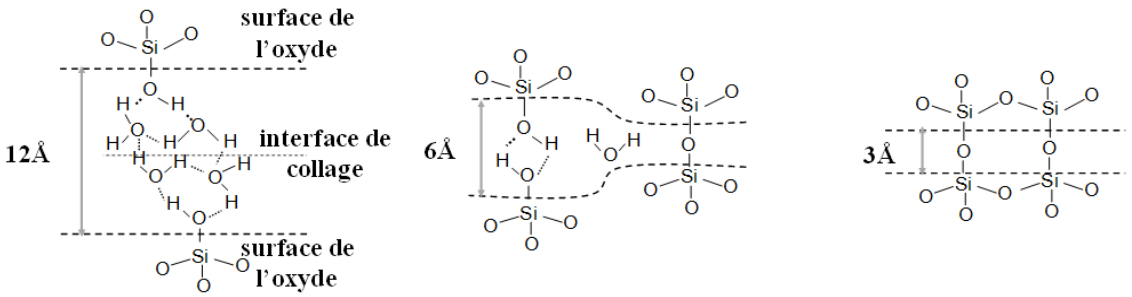


Figure 8 : Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile en fonction de la température de recuit [Ventosa'09b]

Les domaines de température du modèle de Stengl, se basant sur une hypothèse de fermeture globale d'interface par rapprochement de surfaces, ont par la suite été précisés par Tong et Gösele [Tong'99]. En contraste, un modèle reposant sur le grossissement de points de contact a récemment été proposé, et explique de manière plus détaillée la mécanique de fermeture d'interface [Rieutord'06] [Ventosa'08] [Ventosa'09a] [Ventosa'09b]. Le principe de ce modèle, dit de contact par aspérités, est présenté en Figure 9.

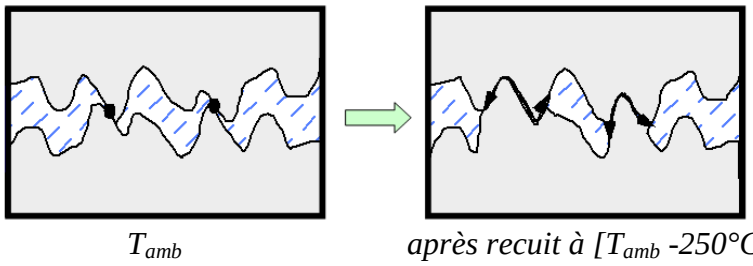


Figure 9 : Mécanismes de fermeture d'un collage Si-Si hydrophile représenté par le modèle de contact pas aspérités [Ventosa'08]

L'assemblage de substrats par collage direct suppose le respect de critères morphologiques stricts. Des paramètres tels que la flèche, la planéité ou la rugosité des substrats assemblés sont essentiels [Ventosa'09b]. A titre d'exemple, dans le cas du silicium hydrophile, il a été montré qu'une adhésion ne peut avoir lieu que pour des rugosités de substrats inférieures à 6 Å (rugosité exprimée en valeur quadratique souvent appelée rugosité « RMS », *root mean square*) [Moriceau'03]. Afin de satisfaire à ces critères, la surface des substrats collés demande une préparation spécifique (par exemple du polissage mécano-chimique). De plus un contrôle drastique de la présence de particules est nécessaire afin de s'affranchir de défaut de collage au niveau des interfaces assemblées. Par exemple une particule de 1 µm de diamètre donne lieu à la formation de défauts circulaires de l'ordre de quelques millimètres (selon la nature et l'épaisseur des substrats assemblés) [Tong'99]. Dans la pratique on considère que des particules ayant un diamètre inférieur à 0,1 µm n'engendrent pas de défauts de collage. Une éventuelle contamination particulaire de substrats type silicium peut par exemple être traitée par diverses étapes de nettoyages chimiques [Kern'70].

Nous venons de décrire les mécanismes et les prérequis de base concernant le collage direct « hydrophile » de substrats silicium. Dans le domaine de la microélectronique l'assemblage par collage direct concerne également de nombreux autres matériaux cristallins tels que par exemple le germanium, le quartz ou le saphir. L'assemblage de substrats non-cristallins comme par exemple le cuivre, via une couche d'oxyde, a également été étudié [Gueguen'10]. Des substrats de nature différente peuvent également être assemblés (dans ce cas les coefficients de dilatation thermique des substrats doivent être pris en considération sous peine de rupture de la structure lors de l'application de traitements thermiques). Dans toutes ces situations le but recherché est un contact intime des surfaces assemblées. Un exemple d'interface de collage Si-SiO_2 est présenté en Figure 10. A cette échelle l'interface de collage présente une rugosité de quelques plans cristallins.

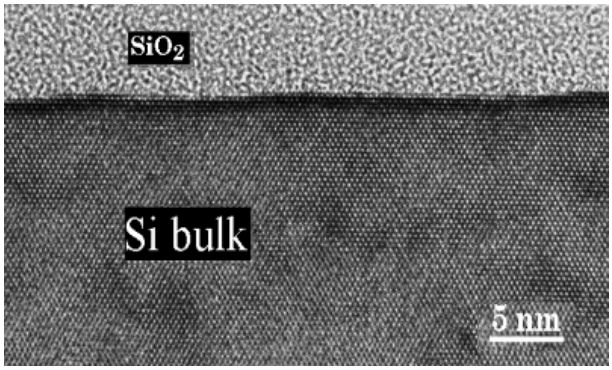


Figure 10 : Observation en coupe d'un collage Si-SiO_2 après recuit à 1100°C pendant deux heures, réalisée en microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) [Moriceau'10]

Le collage direct permet l'assemblage de substrats de diverses natures via la création de liaisons chimiques plus ou moins fortes. Le collage direct présente l'avantage d'être mis en œuvre sans compression mécanique et sans apport de matière. En contrepartie cette méthode d'assemblage répond à des critères stricts en termes de morphologie des substrats (rugosité notamment) et de propreté. En outre des traitements thermiques haute température (jusqu'à 1200 °C) sont parfois nécessaires pour le renforcement de l'interface de collage par la création de liaisons chimiques fortes. Au sein du laboratoire des études concernant les mécanismes du collage direct appliqué au silicium menées depuis de nombreuses années ont permis de développer une expertise et une maîtrise sur cette méthode d'assemblage [Maleville'97] [Rayssac'99] [Bataillou'04] [Ventosa'09b]. Par la suite (chapitres II et IV) nous serons amenés à utiliser le collage direct pour le comparer au collage polymère

Le collage anodique

L'assemblage par collage anodique, parfois appelé collage électrostatique, a été mis en lumière dans les années 70 par Wallis [Wallis'69]. Cette méthode repose sur l'application d'une tension de part et d'autre des substrats à assembler. Dans le domaine des microtechnologies il est particulièrement utilisé pour des scellements de substrats silicium et de verre [Tudryn'04]. Comme pour le collage direct les substrats sont dans un premier temps mis en contact. Sous l'application d'un champ électrique (anode au silicium et cathode au verre) les fondants d'oxyde de sodium (Na_2O), rentrant dans la composition du verre, se dissocient. Les anions O^{2-} migrent alors vers l'interface entre le silicium et le verre comme schématisé en Figure 11. L'application d'un traitement thermique permet d'augmenter la

mobilité de ces anions dans le verre. Au niveau de l'interface les anions O^{2-} diffusent dans le réseau cristallin du silicium pour former un film d'oxyde de silicium, par la création de liaisons covalentes avec le silicium. Les substrats de verre et de silicium sont alors intimement liés.

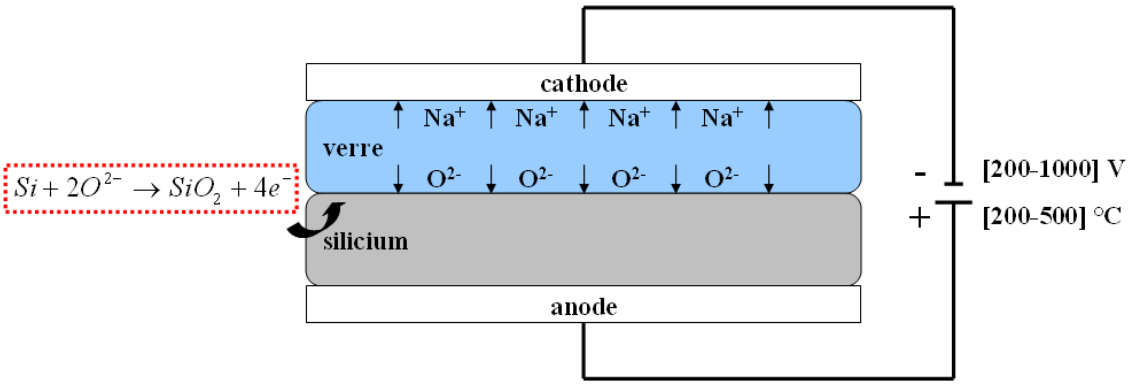


Figure 11 : Principe du collage anodique dans le cas d'un assemblage de substrats de verre et de silicium

Le temps du procédé est généralement de quelques minutes, selon les tensions et les températures appliquées. Ces tensions sont généralement dans la gamme [200-1000] V. En comparaison du collage direct la température appliquée est relativement basse et comprise dans la gamme [200-500] °C, sous la température de transition vitreuse du verre.

A l'instar du collage direct l'état de surface et la propreté des substrats assemblés constituent des paramètres essentiels pour obtenir un collage sans défauts. Le collage anodique permet également d'assembler à un substrat verre des substrats de diverses natures autres que du silicium, comme par exemple du verre [Berthold'00], des métaux ou d'autres matériaux monocristallins [Wallis'75]. Les mécanismes de collage mis en jeu sont alors spécifiques à chaque type de matériaux. La littérature mentionne également l'assemblage de deux matériaux de même nature, par exemple du silicium, via une couche de verre, il s'agit dans ce cas d'un collage avec apport de matière [Tudryn'04].

Le collage métallique

Le collage de deux substrats peut également s'opérer par l'intermédiaire de couches de nature métallique. Dans le domaine de la microélectronique le collage métallique permet en particulier d'assembler des substrats de type silicium et de bénéficier d'une conduction électrique à l'interface de collage.

Une première méthode consiste à déposer une couche de métal identique sur les deux substrats pour les assembler par la suite par thermocompression. Ce dépôt peut par exemple être mis en œuvre par évaporation, par pulvérisation, ou par voie électrochimique (des couches d'autres matériaux permettant de faciliter l'accroche du métal ou ayant la fonction de barrière de diffusion sont très souvent intercalées entre le métal et le substrat). Les deux surfaces métalliques sont ensuite mises en contact sous thermocompression : un traitement thermique et une compression mécanique de l'ensemble sont opérés en même temps. La thermocompression provoque alors des phénomènes de diffusion des atomes métalliques au niveau de l'interface de collage et des joints de grains des couches métallique. Un contact

intime et permanent est alors crée au niveau de l'interface entre les deux couches métalliques. La compression permet d'augmenter la surface de contact des couches et la température de favoriser la diffusion. Les métaux les plus utilisés sont de nature plutôt ductile comme par exemple l'or, l'aluminium ou le cuivre [Shimatsu'10]. Les températures optimum de collage sont comprises dans la gamme [300-500] °C et les pressions mécaniques appliquées de quelques centaines de MPa. Le collage métallique, en particulier type cuivre, est très utilisé dans le domaine de l'intégration tridimensionnelle pour ses propriétés spécifiques de conduction [Lu'03] [Lu'08].

Une variante au collage métallique par thermocompression est le collage eutectique [Farrens'09]. Un alliage en proportion eutectique est déposé sur les deux substrats que l'on souhaite assembler. La mise en contact des deux alliages accompagnée d'un traitement thermique à la température eutectique provoque une fusion des deux couches d'alliage. Lors du retour à la température ambiante l'interphase créée revient à l'état solide. L'utilisation d'un alliage en proportion eutectique permet de baisser considérablement la température de fusion de cet alliage, dans la gamme [150-400] °C selon les alliages utilisés. Une autre stratégie consiste à mettre en regard les deux métaux « purs » et appliquer un traitement thermique afin qu'ils interdiffusent : si des proportions eutectiques de l'alliage ainsi crée sont atteintes et que la température eutectique est dépassée il y a création d'une interphase d'un alliage eutectique entre les deux métaux. Parmi les alliages les plus utilisés on trouve l'Au-In, l'Au-Sn et l'Au-Si [Wolffenbuttel'94].

Conclusion

Nous venons de passer en revue les principales méthodes d'assemblage utilisées dans le domaine de la microélectronique (hormis le collage par polymère que nous verrons dans le paragraphe suivant). Nous allons par la suite développer des structures comportant des couches de polymère. Les méthodes d'assemblage impliquant des températures supérieures à 400 °C sont à exclure sous peine de dégradation du polymère. D'autre part nous avons vu que des traitements de surface spécifiques, des procédés de nettoyage de surface ainsi que des techniques de dépôt complexes sont nécessaires pour l'ensemble de ces techniques, ce qui apparaît relativement contraignant pour la réalisation de nos structures. Il semblerait donc beaucoup plus simple (et moins coûteux) de réaliser ces structures directement par l'intermédiaire d'une couche de polymère. Dans le paragraphe suivant nous allons dresser un état de l'art du collage par polymère dans le domaine spécifique de la microélectronique.

3.2 Le collage polymère

Alors qu'il est très répandu dans de nombreux domaines, l'assemblage par polymère est relativement peu employé en microélectronique ou en microtechnologies, en comparaison des autres méthodes que nous venons de présenter. Les principaux freins à son développement portent principalement sur le matériau polymère en lui-même. D'un manière générale un polymère présente une relativement faible température de dégradation (<500 °C) en comparaison des température qu'atteignent les procédés de microtechnologies classiques (jusqu'à 1200 °C) et la stabilité de ses diverses propriétés dans le temps est souvent remise en cause. D'autre part les polymères présentent des risques de contamination de l'environnement contrôlé en particules des procédés standards. En contrepartie le collage par polymère offre de nombreux avantages. Tout d'abord un polymère permet d'assembler des substrats présentant une rugosité de surface élevée ; les traitements de préparation de surface et de nettoyage des substrats à assembler sont donc moins contraignants et moins coûteux. De plus des substrats

de natures diverses (semi-conducteurs monocristallins, métaux, polymères…) peuvent être assemblés. En outre les propriétés de dissipation des polymères permettent d'accéder à des joints collés présentant une résistance mécanique élevée. Enfin les polymères recouvrent une très large gamme de propriétés (par exemple d'isolation ou optiques) et peuvent répondre à de nombreuses spécifications.

Les études portant sur le collage polymère (également dénommé collage adhésif) au sein d'empilements type microélectronique ou microtechnologiques sont la plupart du temps plutôt technologiques et portent sur un système fixé. Dans ce paragraphe nous allons tout d'abord établir un état de l'art des méthodes d'assemblage par polymère dans le domaine particulier des microtechnologies. Nous aborderons ensuite la tenue mécanique de ces assemblages puis nous présenterons quelques exemples innovants d'application.

3.2.1 Etat de l'art

Le collage par polymère permet d'une manière générale d'assembler deux substrats de nature diverses (semi-conducteurs monocristallins, métaux, polymères…) comme illustré en Figure 12. On peut différencier deux types de collage par polymère : un premier qui permet d'assembler deux substrats via la couche de polymère (le polymère constitue alors une **interphase de collage** d'une épaisseur de quelques dizaine de nanomètres à quelques centaines de micromètres) et un second qui permet d'assembler un polymère à un substrat (une seule **interface de collage** est alors mise en jeu).

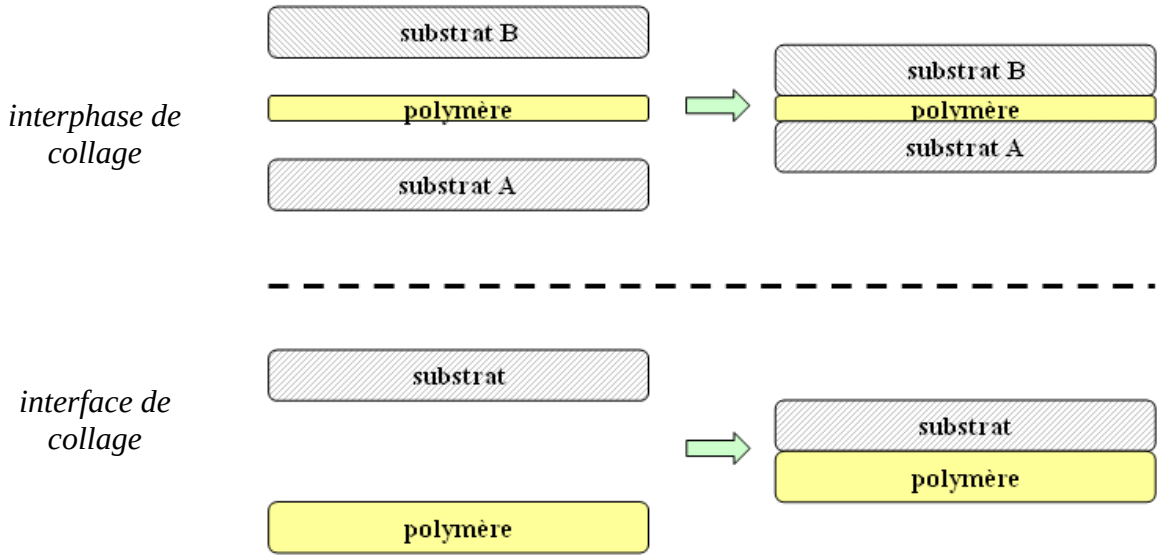


Figure 12 : Collage par polymère : interface ou interphase de collage

L'assemblage de substrats (type *wafer*) via une couche de polymère a commencé à être étudié dans les années 90 dans le domaine de la microélectronique [den Besten'92] [Spierings'95]. Dans la littérature les polymères utilisés comme couche de collage sont initialement des « résines » mises au point pour la photolithographie. En effet les procédés d'épandage de ces polymères spécifiques (la plupart du temps par centrifugation (*spin-coating*)) sont spécialement adaptées aux substrats de type *wafer* et permettent d'accéder à une couche de polymère d'épaisseur uniforme. Les épandages des polymères utilisés dans le domaine particulier de l'encapsulation de composants (*packaging*) ont également été mis au point par ces procédés de centrifugation. Dans les années 2000 on constate un regain d'intérêt pour

cette méthode d'assemblage avec la montée en puissance des applications pour les MEMS ou l'intégration 3D [Niklaus'06a]. Dans le domaine de la microélectronique les matériaux assemblés sont généralement deux substrats de type *wafer*. On trouve aussi des méthodes d'assemblage de « puces » sur *wafer*.

De nombreuses méthodes, nécessitant un contact intime entre le polymère et la pièce à coller, et reposant sur la création de liaisons chimiques ou physiques plus ou moins fortes, sont utilisées pour réaliser les assemblages. Ces liaisons peuvent par exemple être renforcées et/ou densifiées par un traitement thermique ou une compression du système. Le Tableau 3 récapitule les types de liaisons chimiques pouvant s'établir entre le polymère et le substrat cible.

Type de liaison	**Energie de dissociation (kJ/mol)**
liaison covalente	[200 - 800]
liaison ionique	[40 - 80]
liaison hydrogène	[10 - 30]
interaction dipolaire	[5 - 12]
par forces de van der Waals	[2 - 8]

Tableau 3 : Energies associées à différents types de liaisons [Etienne'02]

Actuellement, de nombreux polymères sont utilisés pour le collage polymère dans les domaines de la microélectronique et des microtechnologies. Nous avons répertorié dans le Tableau 4 ceux que l'on retrouve dans la littérature. On remarque que la plupart de ces polymères sont vitreux à température ambiante. Le BCB et l'EP (SU-8) sont de loin les polymères les plus utilisés pour former une interphase de collage. Ces deux polymères peuvent être étalé par *spin-coating* et présentent une température de dégradation relativement élevée (~400 °C).

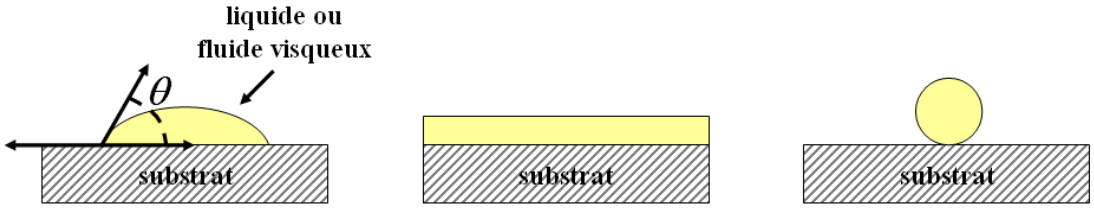
La mise en contact intime entre le polymère et le ou les substrat(s) à coller peut être effectuée par différentes méthodes.

Dans le cas d'un polymère déjà polymérisé (par exemple un film laminé ou un polymère déposé sur un substrat type silicium), les deux surfaces peuvent être directement mises en contact pour obtenir une adhésion. Dans certains cas cette adhésion peut par exemple être renforcée par un traitement préalable des surfaces concernées (polissage, greffage de groupements chimiques spécifiques, nettoyage…) ou un traitement thermique. La surface de contact peut être augmentée par une compression du système. Appliquer un traitement thermique, afin de dépasser la T_g (voire la température de fusion) du polymère, permet également d'augmenter cette surface de contact (le polymère passe par un état plus fluide) et d'autre part d'augmenter la mobilité des chaînes pour obtenir une meilleure adhésion [Haisma'95] [Spierings'95].

Polymère	Nom complet / Nom commercial / Nom usuel	Ordre de grandeur de la T_g (°C)	Mise en œuvre du polymère	Référence
BCB	divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène	[+350 / +400]	*spin-coating*	[Niklaus'00] [Oberhammer'01] [Niklaus'01] [Niklaus'02] [Dragoi'03] [Katsnelson'03] [Lu'03] [Oberhammer'03] [Christiaens'04] [Christiaens'05] [Kwon'05b] [Kwon'05c] [McMahon'05a] [McMahon'05b] [Oberhammer'05] [Pan'05] [Roelkens'05] [Holl'06] [Kwon'06] [Niklaus'06b] [Roelkens'06a] [Roelkens'06b] [Chen'07a] [Guarino'07] [Chen'08] [Kwon'08] [McMahon'08] [Chen'09] [Poberaj'09] [Argoud'10a] [Argoud'10b] [Bordel'10] [Byun'10] [Ko'10] [Liang'10] [Roelkens'10] [Song'10] [Zimmer'10] [Lin'11] [Makihata'11]
EP	époxy (polyépoxyde) SU-8 Araldite®	[+50 / +250]	*spin-coating*	[Pan'02] [Loryuenyong'03] [Blanco'04] [Menard'04] [Kwon'05a] [Menard'05] [Pan'05] [Zhu'05] [Chung'06] [Li'06] [Loryuenyong'06] [Na'06] [Yuan'06] [Chen'07a] [Chen'07b] [Kim'07] [Sun'07] [Chen'08] [Chen'09] [Ho'09] [Ma'09] [Yuan'09] [Chen'10] [Ghaffari'10] [Hsu'10]
PC	polycarbonate	[+150 / +200]	substrat laminé	[Spierings'95] [Haisma'95]
PDMS	polydiméthylsiloxane silicone	[-150 / -100]	*spin-coating* substrat	[Lee'03] [McMahon'04] [Menard'04] [Bhattacharya'05] [Khang'06] [Luo'06] [Meitl'06] [Chen'07b] [Parito'07] [Thangawng'07] [Eddings'08] [Jiang'08] [Agar'10] [Argoud'10a] [Argoud'10b] [Lee'10] [Liu'10] [Mannsfeld'10] [Rogers'10]
PEN	polyéthylène naphtalate (polynaphtalate d'éthylène)	+120	substrat laminé	[Holl'06][Chen'08] [Heremans'09] [Byun'10]
PET	polyéthylène téréphtalate (polytéréphtalate d'éthylène)	[+50 / +100]	substrat laminé	[Menard'05] [Yuan'06] [Sun'07] [Kao'08] [Ma'09] [Yuan'09] [Lee'10]
PI	polyimide Kapton®	[+300 / +500]	*spin-coating* substrat laminé	[den Besten'92] [Frazier'95] [Haisma'95] [Spierings'95] [Matsuo'96] [Glasgow'99] [Niklaus'01] [Bayrashev'02] [Feil'03] [Noh'04] [Pan'05] [Sun'07] [Ghaffari'10] [Itabashi'10] [Kim'10]
PMMA	polyméthacrylate de méthyle Plexiglas®	[+50 / +150]	*spin-coating* substrat laminé	[Eaton'94] [Spierings'95] [Bilenberg'04] [Holl'06] [Huesgen'10] [Zhang'10]
PPX	parylène (poly-p-xylylène)	[+50 / +100]	dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	[Noh'02] [Noh'04] [Kim'05] [Kwon'05a] [Kwon'05b] [Shu'08] [Qiu'09]
PTFE	polytétrafluoroéthylène téflon	+120	*spin-coating*	[Ilic'99] [Han'00] [Oh'02]
PU	polyuréthane	[-50 / 0]		[Engel'06] [Sun'07] [Lee'10]

Tableau 4 : Principaux polymères utilisés pour le collage dans les domaines de la microélectronique et des microtechnologies

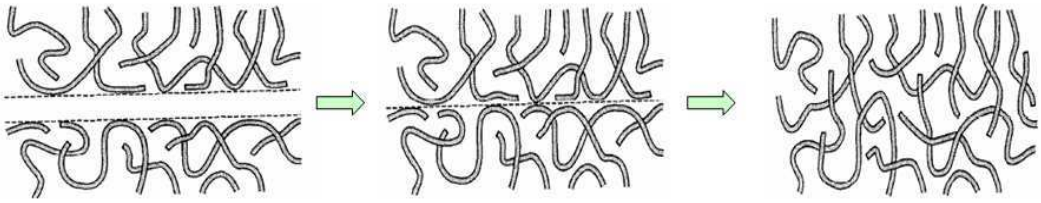
Dans le cas d'un système non polymérisé (encore liquide ou visqueux avant assemblage), un bon mouillage de la surface par le polymère est avant tout nécessaire. L'angle de contact θ (loi de Young-Dupré) dépend des tensions de surface mises en jeu. Il traduit un mouillage partiel de la surface à coller comme illustré en Figure 13. Le collage par voie liquide ou visqueuse permet d'augmenter la surface de contact polymère-substrat. Le substrat collé peut alors présenter une rugosité relativement forte en comparaison de méthodes d'assemblage, comme par exemple le collage direct. La polymérisation (souvent thermique mais aussi par exemple par rayonnement ultraviolet) permet ensuite de figer le système et éventuellement d'établir des liaisons plus fortes à l'interface de collage. Des étapes de compression du système (pour augmenter la surface de contact) et de traitement thermique (pour augmenter la densité de liaisons à l'interface) peuvent éventuellement permettre d'augmenter l'adhésion. L'assemblage par voie liquide demande par ailleurs un contrôle des solvants ou produits de réaction de polymérisation éventuellement dégazés.



mouillage partiel | mouillage total $\theta = 0°$ | non-mouillage $\theta = 180°$

Figure 13 : Mouillage d'une surface par un liquide ou un fluide visqueux

L'interface de collage considérée peut être constituée de deux surfaces type polymère (de même nature ou non). Dans ce cas, comme illustré en Figure 14, un traitement thermique supérieur à la T_g peut permettre une interpénétration des chaînes de l'extrême surface pour reconstituer un polymère massif.



deux surfaces type polymère avant contact | *deux surfaces type polymère après contact* | *interpénétration de chaînes après un traitement thermique supérieur à la T_g*

Figure 14 : Exemple de réarrangement de chaînes polymère [Spierings'95]

Nous venons de voir que la création d'une interface de collage passe par la formation de liaisons plus ou moins fortes. La diversité de la chimie impliquée dans les polymères en général, ou les traitements de surface que l'on peut appliquer, permettront presque toujours de satisfaire à un minimum d'adhésion entre une surface type polymère et une autre surface de nature diverse. Se pose alors la question de la tenue mécanique des assemblages réalisés.

3.2.2 Tenue mécanique des assemblages collés

La tenue mécanique d'un assemblage dépend forcement de l'application visée pour celui-ci. De très nombreux tests mécaniques présentés dans la littérature permettent d'évaluer la tenue d'assemblages collés [Niklaus'02] [Baldan'04] [Dupeux'04] [Niklaus'06a]. Ces tests dépendent de divers paramètres, notamment de la géométrie du joint et du mode de sollicitation. Habituellement on définit trois modes de sollicitation d'un joint collé comme illustré en Figure 15 [Cognard'00]. Les modes I et II impliquent respectivement un effort de traction pure et de cisaillement longitudinal pur.

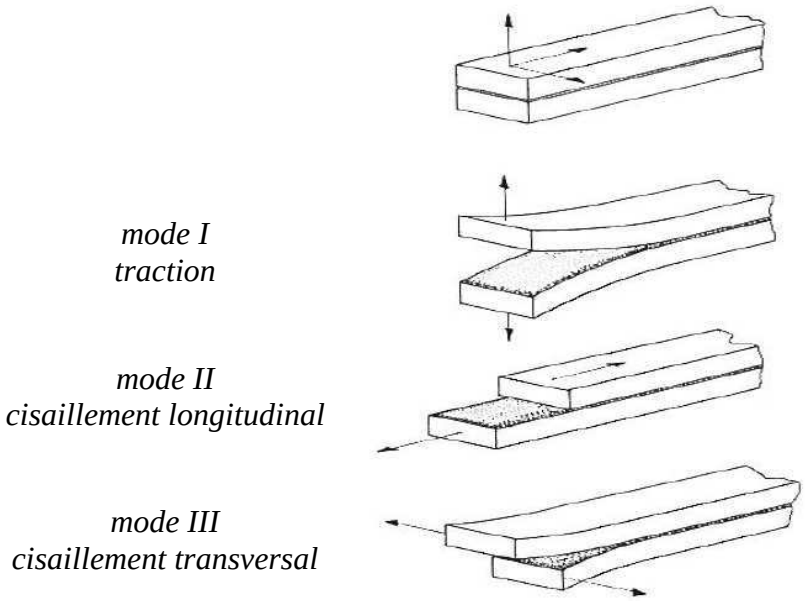


Figure 15 : Les trois modes de déformation fondamentaux [Cognard'00]

Dans le cas de joints mettant en jeu un polymère plusieurs types de ruptures macroscopiques peuvent être observées après sollicitation d'un assemblage collé, comme présenté en Figure 16. Une rupture localisée au sein du polymère est qualifiée de rupture cohésive. Lorsque que la rupture se produit entre le substrat collé et le polymère on parle de rupture interfaciale. Certains cas présentent un faciès de rupture à la fois cohésif et interfacial. Enfin si le joint de colle est suffisamment résistant la rupture peut se propager au sein même du substrat collé.

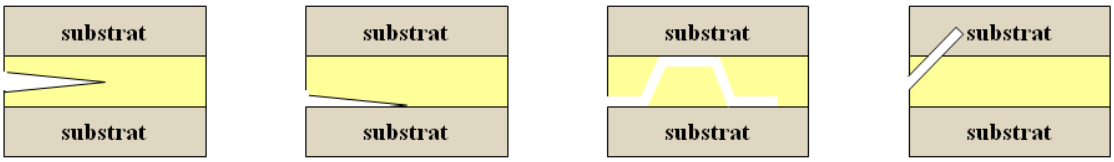
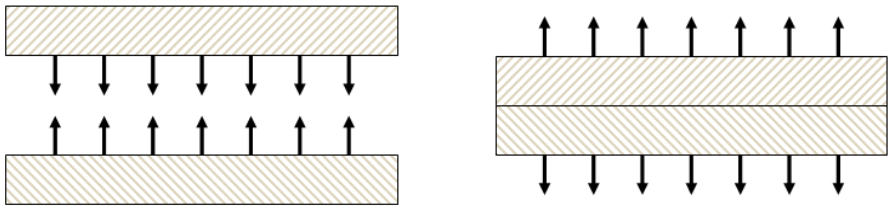


Figure 16 : Types de rupture au sein d'un joint collé après sollicitation mécanique

Bien souvent la grandeur associée à la tenue du joint de colle à un test mécanique spécifique est exprimée par une **énergie d'adhérence**, exprimée en J/m^2. L'énergie d'adhésion est à différencier de l'énergie d'adhérence. D'une manière générale, le terme adhésion est consacré aux mécanismes de formation de l'interface, alors que celui d'adhérence caractérise plus

spécifiquement, la résistance (performance) et la rupture d'un assemblage comme illustré en Figure 17.



adhésion
formation d'une interface

adhérence
rupture d'une interface

Figure 17 : Types de rupture au sein d'un joint collé après sollicitation mécanique

Dans le cas des polymères, l'énergie d'adhérence G d'un assemblage prend en compte d'une part l'énergie d'adhésion réversible W_0, et d'autre part l'énergie dissipée G_{dis} par le polymère lors du test mécanique [Gent'72] [Maugis'78] [Liechti'92] [Gutowski'99] :

$$G = W_0 + G_{dis} \tag{7}$$

Un polymère a, d'une manière générale, une très forte capacité de dissipation de l'énergie. Alors que W_0 est de l'ordre de quelques J/m^2, l'énergie dissipée peut atteindre quelques dizaines voire quelques centaines de J/m^2. La dissipation d'énergie est souvent reliée à la viscoélasticité du polymère et à des phénomènes de plasticité souvent localisés à proximité du front de rupture. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.4, la température et le temps ont une forte influence sur les propriétés mécaniques d'un polymère et donc aussi sur la tenue d'un assemblage sollicité. L'effet temporel est particulièrement appréciable par l'effet de la vitesse de sollicitation sur l'énergie d'adhérence. Par exemple la Figure 18 montre des mesures d'énergie d'adhérence pour un test d'insertion de coin [Guillemenet'01]. On constate que l'énergie d'adhérence est fortement dépendante de la vitesse d'introduction du coin.

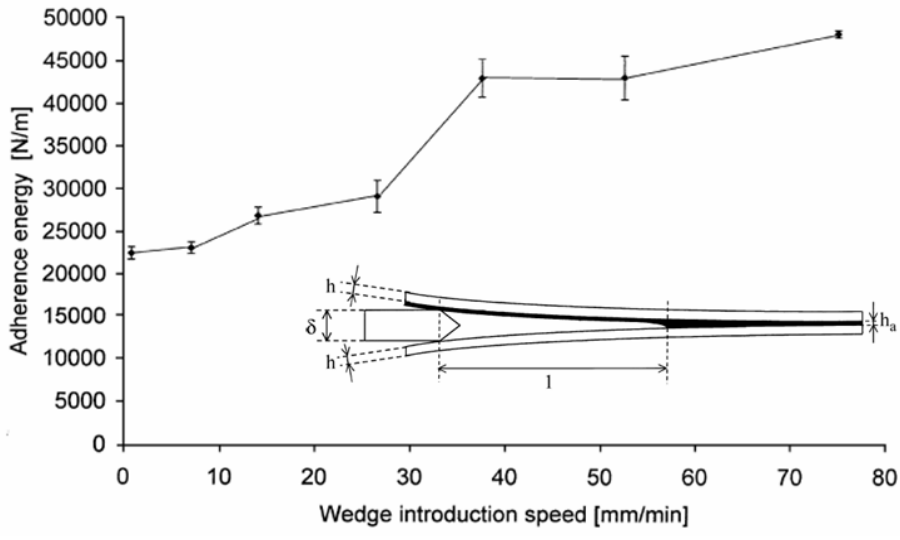


Figure 18 : Energie d'adhérence mesurée en fonction de la vitesse d'introduction dans un test d'insertion de coin entre deux substrats collés via un polymère [Guillemenet'01]

Dans la littérature l'énergie d'adhérence est souvent exprimée comme le produit de l'énergie d'adhésion par un « facteur viscoélastique » [Gent'72] [Maugis'78] [Gutowski'99] :

$$G = W_0\left[1 + f\left(a_T \cdot v\right)\right] \tag{8}$$

Le facteur viscoélastique prend en compte une fonction dépendant de la vitesse de séparation v et du facteur de translation a_T définit au paragraphe 2.4. Généralement le facteur viscoélastique est de un jusqu'à trois ordres de grandeurs supérieur à l'énergie d'adhésion. On se rend donc bien compte que la majeure partie de l'énergie d'adhérence mesurée est à relier à ce facteur dissipatif. Un minimum d'énergie d'adhésion est cependant nécessaire pour la tenue d'un assemblage (si W_0 est nul alors G est nul). La Figure 19 présente la photographie d'un polymère (un gel dans l'exemple) avant et après rupture sous une sollicitation en traction [Shull'04]. La capacité de dissipation de l'énergie par un polymère est ici mise en évidence.

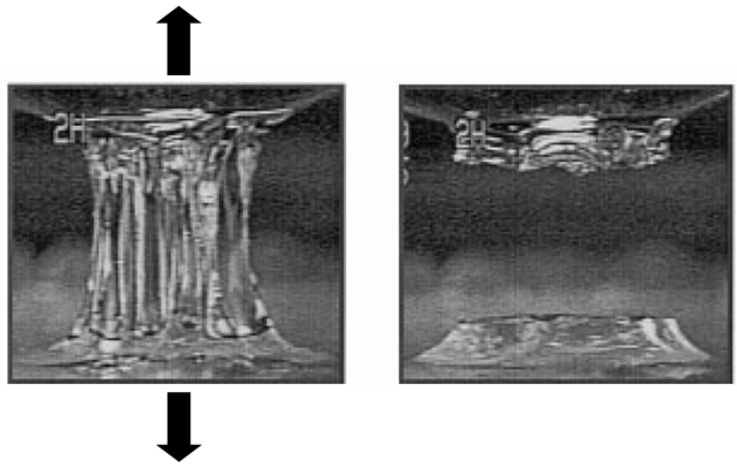


Figure 19 : Photo d'un polymère (de type gel) sollicité en traction avant et après rupture [Shull'04]

Nous avons vu précédemment qu'il existe plusieurs modes de chargement d'un joint collé. Un polymère n'a pas la même faculté de dissipation selon le mode de sollicitation (ou angle de mixité modale) comme l'illustre la Figure 20. Dans cet exemple, plus le mode de chargement tend vers le cisaillement (mode II), plus l'énergie d'adhérence mesurée est forte. Un joint de colle apparaît donc beaucoup plus fort en cisaillement qu'en traction. Il est possible pour un système donné de déterminer expérimentalement l'énergie d'adhérence en fonction du mode de sollicitation [Liechti'92] [Swadener'98].

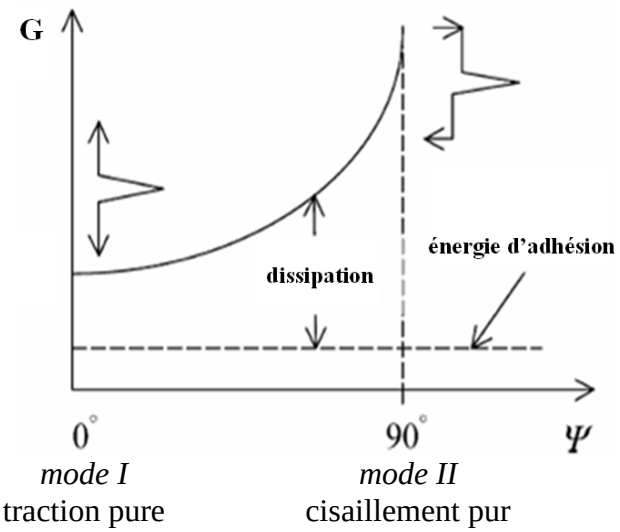


Figure 20 : Energie d'adhérence en fonction du mode de chargement [Volinsky'02]

L'énergie d'adhérence d'un système comportant un polymère dépend donc fortement du test mécanique utilisé et de ses conditions expérimentales (mode de chargement, vitesse de sollicitation, température…). Dans notre étude nous serons amenés à évaluer l'énergie d'adhérence de structures mettant en jeu des systèmes polymère/silicium par insertion de coin (mode I) et par flexion quatre points (mode mixte), deux méthodes relativement simples à mettre en œuvre (chapitre II).

Nous allons maintenant présenter quelques exemples d'applications du collage par polymère dans le domaine de la microélectronique.

3.2.3 Quelques exemples d'applications

L'intégration 3D est un domaine émergeant de la microélectronique qui consiste à empiler des couches de Si de quelques dizaines de micromètres sur lesquelles sont réalisées des circuits. Ces différentes couches sont connectées par des piliers de nature métallique (du cuivre la plupart du temps). Cette méthode d'intégration permet de réduire la longueur des connections entre les différentes parties du circuit (par rapport à une distribution planaire) et d'intégrer des circuits aux fonctionnalités très différentes. L'assemblage des différentes couches de l'empilement 3D nécessite différentes techniques de collage dont le collage par polymère. La Figure 21 présente un exemple d'empilement 3D de trois niveaux [McMahon'08]. Les différentes couches sont assemblées par un collage mixte cuivre / polymère. L'épaisseur de la couche de polymère (BCB) est d'environ 1 µm.

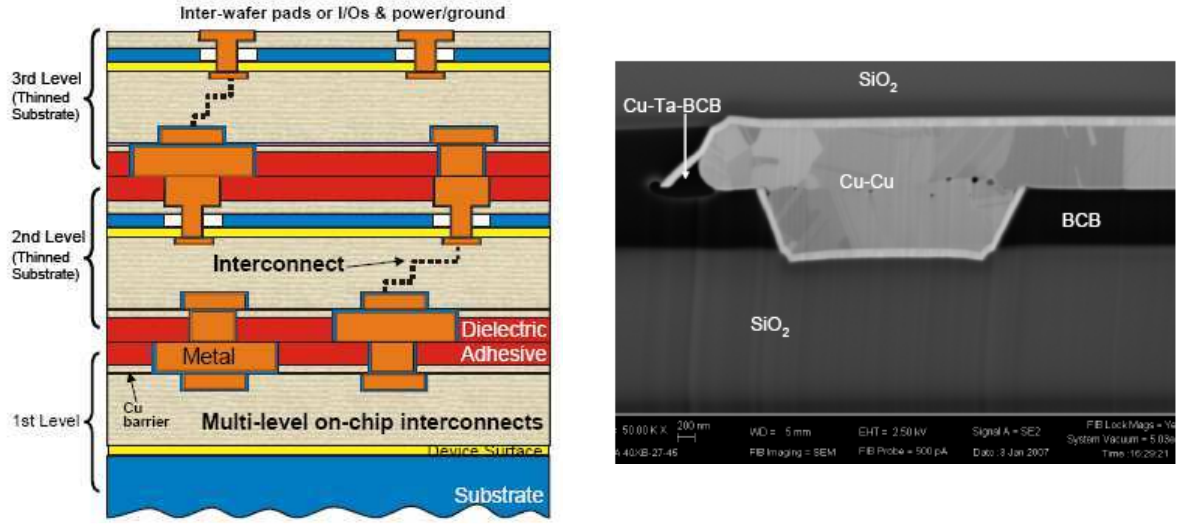


Figure 21 : Exemple d'un empilement 3D (schéma et coupe MEB) [McMahon'08]

Dans des cas spécifiques, le collage polymère peut être « temporaire ». Il est dans ce cas particulièrement utile pour l'intégration 3D. Cette méthode permet de coller temporairement un substrat utile quelconque à un substrat de transport [Charbonnier'09]. Des opérations technologiques, telles qu'un amincissement à quelques dizaines de micromètres ou le dépôt de couches de matériaux divers, peuvent être appliquées au substrat utile collé temporairement. Par la suite, le substrat utile peut être reporté (par exemple par collage polymère définitif) sur un empilement 3D. Le substrat de transport est alors retiré par diverses méthodes (cisaillement mécanique en température, attaque du polymère par voie chimique…).

Dans un autre domaine, certaines applications pour la photonique nécessitent une couche de collage polymère. La Figure 22 présente le schéma d'une diode laser (à base de matériaux III-V mis en œuvre par épitaxie) [Roelkens'10]. Dans cet exemple la couche de polymère, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, permet de transférer un empilement de matériaux III-V sur un substrat silicium. Ici un collage polymère nécessite beaucoup moins d'opérations technologiques qu'un collage direct (polissage, nettoyage…). Par ailleurs l'architecture présentée met également en jeu un guide d'onde en polyimide.

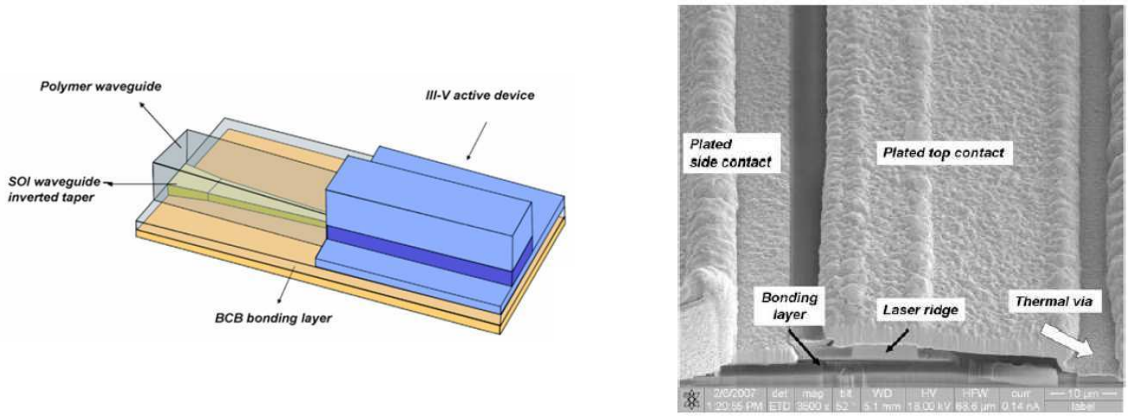


Figure 22 : Schéma et vue MEB d'une diode laser [Roelkens'10]

Pour d'autres applications, l'électronique flexible est un domaine émergent particulièrement approprié au collage polymère. Ce type d'application nécessite souvent le transfert d'un film

actif (circuits électroniques ou cellules solaires par exemple) sur un substrat polymère pour obtenir un empilement mécaniquement flexible. Le film actif peut soit être directement collé sur substrat polymère soit par l'intermédiaire d'une autre couche de polymère. Par exemple, il est possible de détacher des « rubans » de silicium monocristallins, à partir d'un substrat silicium standard, pour les transférer sur un substrat polymère, comme illustré sur la Figure 23 [Yoon'08]. Les « rubans » de silicium, d'une dizaine de micromètres d'épaisseur et de largeur, sont alors flexibles et maintenus par le substrat polymère (du PDMS dans cet exemple). Ce type de procédé permet de mettre en œuvre des cellules solaires flexibles.

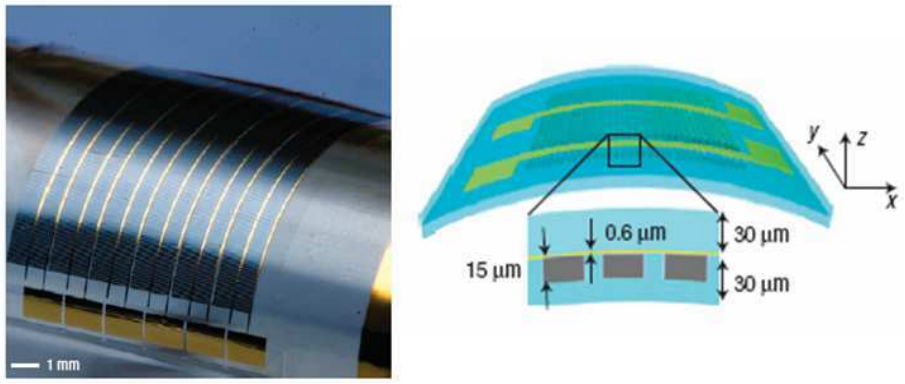


Figure 23 : Transfert de « rubans » de silicium d'une dizaine de micromètres d'épaisseur sur un substrat PDMS [Yoon'08]

Enfin, on peut également citer des applications où des circuits électroniques peuvent également être transférés sur substrat polymère. Dans l'exemple présenté en Figure 24 des circuits ont été dans un premier temps réalisés sur un substrat Si. Ce substrat Si a ensuite été assemblé par une couche de polymère à un substrat polyépoxyde (EP) d'une centaine de micromètres d'épaisseur. Après amincissement mécanique du substrat silicium à une cinquantaine de micromètres d'épaisseur l'empilement devient mécaniquement flexible [Li'06].

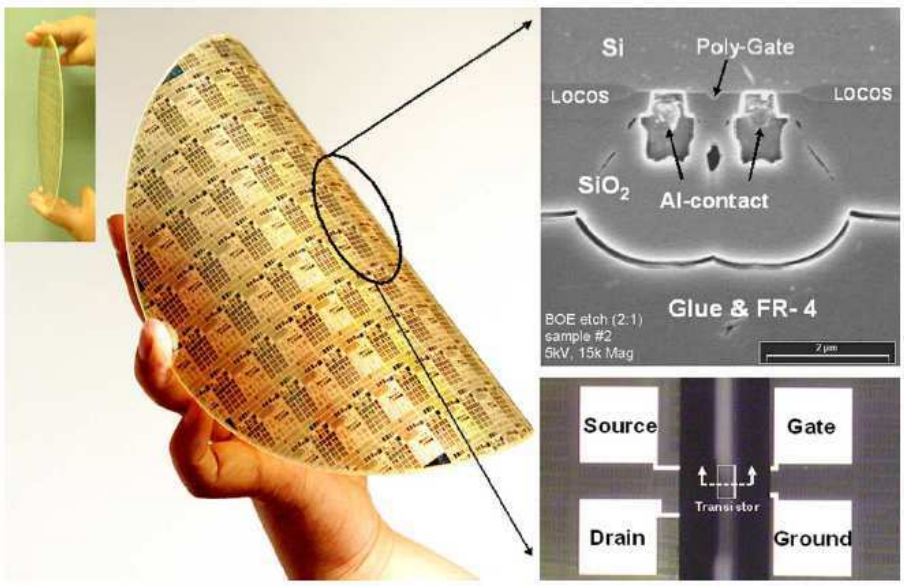


Figure 24 : Transfert de circuits électroniques, supportés par un film silicium d'une cinquantaine de micromètres d'épaisseur, sur un substrat EP [Li'06]

Ces quelques exemples d'applications du collage polymère au domaine de la microélectronique et de la microtechnologie nous amènent à nous focaliser sur deux fonctions remarquables que peut assumer un polymère. D'un part il peut permettre le simple assemblage (fonction interphase de collage) de substrats de natures diverses. D'autre part il peut faire office de substrat flexible d'accueil (support mécanique) pour un film mince dans lequel on a réalisé un composant.

3.3 Conclusion

Nous avons vu qu'il existe de nombreuses méthodes d'assemblage dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies. Par la suite nous allons développer des structures comprenant des couches de types inorganique (Si) et organique (polymère). L'assemblage par collage polymère apparaît comme la technique la plus appropriée pour réaliser ce type de structures. D'une part les températures de collage impliquées (< 400 °C) sont compatibles avec les couches organiques utilisées. En outre les étapes de préparation de surface et de nettoyage sont simplifiées en comparaison d'autres méthodes de collage ce qui implique une diminution de coûts de réalisation. En raison de sa forte capacité de dissipation un polymère permet également d'accéder à de fortes énergies d'adhérence. La création de liaisons physiques ou chimiques est la base de la formation d'une interface de collage, mais paradoxalement ces liaisons ont peu d'influence sur la tenue des structures (un minimum de liaisons est cependant nécessaire pour assurer la création de l'interface de collage). Nous avons également vu que la plupart des polymères utilisés comme interphase de collage en microélectronique sont de nature vitreuse à température ambiante. Il apparaît utile de prendre en compte également des polymères caoutchoutiques pour leurs propriétés mécaniques particulières. Ceux-ci commencent à être étudiés pour leurs propriétés de souplesse, au même titre que les polymères vitreux, comme substrats flexibles d'accueil de films minces inorganiques. Les quelques exemples d'application que nous avons présentés permettent d'entrevoir les potentialités des propriétés spécifiques des matériaux polymère dans le domaine de la microélectronique (intégration 3D, électronique flexible, MEMS…).

4 Conclusion

Nous voulons étudier des structures multicouches comportant des couches de polymères et des films monocristallins type silicium pour des applications dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies.

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord donné un aperçu du matériau polymère sous divers aspects. Sa structure chimique et son organisation sous différentes échelles nous ont amené à la notion de **transition vitreuse**. Cette transition sépare deux comportements distincts d'un polymère: les **comportements vitreux et caoutchoutiques**. Les propriétés, notamment mécaniques, de ces deux comportements peuvent différer d'un à plusieurs ordres de grandeur. Dans la suite de notre développement ces deux comportements seront donc considérés dans nos structures. Les structures multicouches (polymère / couches monocristallines) de notre étude nécessiteront des étapes d'assemblage. Nous avons donc passé en revue les différentes méthodes d'assemblage utilisées en microélectronique. L'assemblage par polymère apparaît comme avantageux sous divers aspects en comparaison des autres méthodes : température de mise en œuvre compatible avec des matériaux organiques ainsi que des étapes de préparation de surface et de nettoyage simplifiées.

Le développement de structures multicouches nécessitera l'étude de trois axes. Tout d'abord nous devrons développer des procédés d'assemblage et des techniques de caractérisation pour réaliser des structures de qualité (chapitre II). La fonction de **couche de liaison** du polymère sera alors mise en avant. Nous serons ensuite en capacité de réaliser des structures comportant des couches de polymère et des substrats monocristallins. Différentes méthodes de transfert de films monocristallins seront alors exposées. Dans un premier temps ces méthodes de transfert seront relativement simples et viseront principalement à l'étude de la capacité d'un polymère à **relaxer les contraintes** d'une couche transférée (chapitre III). Une méthode originale de transfert, par implantation ionique et fracture, sera ensuite adaptée pour le transfert de films de Si sur polymère (chapitre IV). Les propriétés mécaniques spécifiques d'un polymère seront au cœur de l'adaptation de ce procédé et nous amèneront à proposer une vision différente sur la compréhension du mécanisme de transfert. Certaines des structures développées présenteront un caractère flexible grâce au polymère, utilisé comme **support mécanique souple**. Nous présenterons enfin une autre méthode innovante de transfert de Si sur polymère, par amincissement mécanique du Si, permettant de réaliser un substrat flexible compatible avec des équipements standards de microfabrication (chapitre V).

Agar'10	Agar J. C., Lin K. J., Zhang R., Durden J., Moon K.-S., Wong C. P. (**2010**) Novel PDMS(silicone)-in-PDMS(silicone): low cost flexible electronics without metallization, *Proc. of Electronic Components and Technology 2010*, 1226-1229
Argoud'10a	Argoud M., Rieutord F., Fretigny C., Moriceau H. (**2010**) Single crystalline silicon film bonded onto glassy or rubbery polymers, *Proc. of WCARP-IV*, 158
Argoud'10b	Argoud M., Moriceau H., Fretigny C., Rieutord F., Morales C., Clavelier L. (**2010**) Single crystal silicon film transfer onto polymer, *ECS Transactions*, 33(4)217-224
Baldan'04	Baldan A. (**2004**) Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: adhesives, adhesion theories and surface pre-treatment, *Journal of Materials Science*, 39:1-49
Bataillou'04	Bataillou B. (**2004**) Les mécanismes de l'adhésion moléculaire. Application dans le cadre de la technologie Smart-Cut™, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier
Bayrashev'02	Bayrashev A., Ziaie B. (**2002**) Silicon wafer bonding with an insulator interlayer using RF dielectric heating, *Proc. of MEMS'02*, 419-422
Berthold'00	Berthold A., Nicola L., Sarro P. M., Vellekoop M. J. (**2000**) Glass-to-glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers, *Sensors and Actuators*, 82:224-228
Bhattacharya'05	Bhattacharya S., Datta A., Berg J. M., Gangopadhyay S. (**2005**) Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(3):590-597
Bilenberg'04	Bilenberg B., Nielsen T., Clausen B., Kristensen A. (**2004**) PMMA to SU-8 bonding for polymer based lab-on-a-chip systems with integrated optics, *J. Micromech. Microeng.*, 14(6)
Blanco'04	Blanco F. J., Agirregabiria M., Garcia J., Berganzo J., Tijero M., Arroyo M. T.,Ruano J. M., Aramburu I., Mayora K. (**2004**) Novel three-dimensional embedded SU-8 microchannels fabricated using a low temperature full wafer adhesive bonding, *J. Micromech. Microeng.*, 14:1407-1056
Bordel'10	Bordel D., Argoud M., Augendre E., Harduin J., Philippe P., Olivier N., Messaoudène S., Gilbert K., Grosse P., Ben Bakir B., Fedeli J.-M. (**2010**) Direct and polymer bonding of III-V to processed silicon-on-insulator for hybrid silicon evanescent lasers fabrication, *ECS Transactions*, 33(4):403-410
Byun'10	Byun K. Y., Ferain I., Song S., Holl S., Colinge C. (**2010**) Single-crystalline silicon layer transfer to a flexible substrate using wafer bonding, *Journal of Electronic Materials*, 39(10):2233-2236
Charbonnier'09	Charbonnier J., Cheramy S., Henry D., Astier A., Brun J., Sillon N., Jouve A., Fowler S., Privett M., Puligadda R., Burggraf J., Pargfrieder S. (**2009**) Integration of a temporary carrier in a TSV process flow, *Proc. of ECTC 2009*, 865-871
Chen'07a	Chen W., Chen P., Jing Y., Lau S. S. (**2007**) Double-flip transfer of indium phosphide layers via adhesive wafer bonding and ion-cutting process, *Appl. Phys. Lett.*, 90(52114):1-3
Chen'07b	Chen Y.-T., Lee D. (**2007**) A bonding techniques using hydrophilic SU-8, *J. Micromech. Microeng.*, 17:1978-1984
Chen'08	Chen W., Chen P., Pulsifer J.E., Alford T.L., Kuech T.F., Lau S. S. (**2008**) Integration of thin layers of single-crystalline InP with flexible substrates, *Applied Physics Letters*, 93(212109)
Chen'09	Chen W., Zhang A., Chen P., Pulsifer J. E., Alford T. L., Kuech T. F., Lau S. S. (**2009**) Feasibility study of ion-cut InP photoconductor devices on glass substrates, *Applied Physics Express*, 2(22201):1-3
Chen'10	Chen W., Chen W. V., Lee K., Lau S. S., Kuech T. F. (**2010**) High quality InP layers transferred by cleavage plane assisted ion-cutting, *Electrochemical and Solid-State Let*ters, 13(8):268-270
Christiaens'04	Christiaens I., Roelkens G., De Mesel K., Van Thourhout D., Baets R. (**2004**) Adhesive wafer bonding with benzocyclobutene, *IEEE Journal of Lightwave Technology*, 1(11):1-7
Christiaens'05	Christiaens I., Roelkens G., De Mesel K., Van Thourhout D., Baets R. (**2005**) Thin-film evices fabricated with benzocyclobutene adhesive wafer bonding, *Journal of Lightwave Technology*, 23(2)517-523

Chung'06	Chung C., Kim H., Paik K. (**2006**) Novel non-conductive films (NCFs) with multi-functional epoxies and silica fillers for reliable NCFs flip-chip-on organic boards, *Proc. of International Conference on Electronic Materials and Packaging*, 1-7
Cognard'00	Cognard J. *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (**2000**)
den Besten'92	den Besten C., van Hal R. E. G., Muñoz J., Bergveld P. (**1992**) Polymer bonding of micro-machined silicon structures, *Proc. of MEMS'92*, 104-109
Dragoi'03	Dragoi V., Glinsner T., Mittendorfer G., Wieder B., Lindner P. (**2003**) Adhesive wafer bonding for MEMS applications, *Proc. SPIE*, 5116:160-167
Dupeux'04	Dupeux M. (**2004**) Mesure des énergies de rupture interfaciale : problématique et exemples de résultats d'essais de gonflement-décollement, *Mécanique & Industries*, 5:441-450
Eaton'94	Eaton W. P., Risbud S. H. (**1994**) Silicon wafer-to-wafer bonding at T<200 °C with polymethylmethacrylate, *Appl. Phys. Lett.*, 65(4):439-441
Eddings'08	Eddings M. A., Johnson M. A., Gale B. K. (**2008**) Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices, *J. Micromech. Microeng.*, 18(6)
Engel'06	Engel J. M., Chen J., Liu C., Bullen D. (**2006**) Polyurethane rubber all-polymer artificial hair cell sensor, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 15(4):729-736
Etienne'02	Etienne S., David L. *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris (**2002**)
Farrens'09	Farrens S. (**2009**) Metal based wafer bonding techniques for wafer level packaging, *Technical Publication of Süss Microtec*
Feil'03	Feil M., Adler C., Klink G., König M., Landesberger C., Scherbaum S., Schwinn G., Spöhrle H. (**2003**) Ultra thin ICs and MEMS elements: techniques for wafer thinning, stress-free separation, assembly and interconnection, *Microsystem Technologies*, 9:176-182
Frazier'95	Frazier A. B. (**1995**) Low temperature IC-compatible wafer-to-wafer bonding with embedded micro channels for integrated sensing systems, *Proc. of Circuits and Systems 1995*, 1:505-508
Gent'72	Gent A. N., Schultz J. (**1972**) Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials, *Journal of Adhesion*, 3(4):281-294
Ghaffari'10	Ghaffari A., Hosseini A., Xu X., Kwong D., Subbaraman H., Chen R. T. (**2010**) Transfer of micro and nano-photonic silicon nanomembranes waveguide devices on flexible substrates, *Optics Express*, 18(19):20086-20095
Glasgow'99	Glasgow I. K., Beebe D. J., White V. E. (**1999**) Design rules for polyimide solvent bonding, *Sensors and Materials*, 11(5):269-278
Guarino'07	Guarino A., Poberaj G., Rezzonico D., Degl'Innocenti R., Günter P. (**2007**) Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate, *Nature Photonics*, 1:407-410
Gueguen'10	Gueguen P. (**2010**) Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct du cuivre. Application à l'intégration-3D de circuits, Thèse de doctorat, Université de Grenoble
Guillemenet'01	Guillemenet J., Bistac S. (**2001**) Crack propagation in adhesively bonded steel assemblies, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 21:77-83
Gutowski'99	Gutowski W. S. (**1999**) Physical model of interface and interphase performance in composite materials and bonded materials, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 4748:51-56
Haisma'95	Haisma J., Michielsen T. M., van der Kruis F. J. H. M. (**1995**) Silicon-wafer fabrication and (potential) applications of direct-bonded silicon, *Philips J. Res.*, 49:65-89
Han'00	Han A., Oh K. W., Bhansali S., Henderson H. T., Ahn C. H. (**2000**) A low temperature biochemically compatible bonding technique using fluoropolymers for biochemical microfluidic systems, *Proc. of MEMS'00*, 414-418
Heremans'09	Heremans P., Genoe J., Steudel S., Myny K., Smout S., Vicca P., Grillberger C., Hild O. R., Furthner F., Van Der Putten B., Tripathi A. K., Gelinck G. H. (**2010**) Thin-film transistor and circuits on plastic foil, *Proc. of IEDM09*, 371-374
Ho'09	Ho W. S., Dai Y.-H, Deng Y., Lin C.-H., Chen Y.-Y., Lee C.-H., Liu C. W. (**2009**) Flexible Ge-on-polyimide detectors, *Appl. Phys. Lett.*, 94(261107):1-3
Holl'06	Holl S. L., Colinge C. A., Song S., Varasala R., Hobart K., Kub F. (**2006**) Fabrication techniques for thin-film silicon layer transfer, *ECS Transactions*, 3(6):67-73
Hsu'10	Hsu W., Peng C.-Y., Lin C.-M., Chen Y.-Y., Chen Y.-T., Ho W.-S., Liu C. W. (**2010**) Flexible single-crystalline Ge p-channel thin-film transistors with schottky-barrier source/drain on polyimide substrates, *IEEE Electron Device Letters*, 31(5):422-424

Huesgen'10	Huesgen T., Lenk G., Albrecht G., Vulto P., Lemke T., Woias P. (**2010**) Optimization and characterization of wafer-level adhesive bonding with patterned dry-film photoresist for 3D MEMS integration, *Sensors and Actuators*, 162:137-144
Ilic'99	Ilic B., Neuzil P., Stanczyk T., Czaplewski D., Maclay J. (**1999**) Low temperature Nafion bonding of silicon wafers, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2(2):86-87
Itabashi'10	Itabashi T., Zussman M. (**2010**) High temperature resistant bonding solutions enabling thin wafer processing (characterization of polyimide base temporary bonding adhesive for thinned wafer handling), *Proc. of Electronic Components and Technology Conference 2010*, 1877-1880
Jiang'08	Jiang H., Khang D.-Y., Fei H., Kim H., Huang Y., Xiao J., Rogers J. A. (**2008**) Finite width effect of thin-films buckling on compliant substrate: experimental and theoretical studies, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:2585-2598
Kao'08	Kao H.L., Chang Y. C., Lin B. S., Huang M. H., Kao C. H. (**2008**) Bending effect of Si MOSFETs on flexible plastic substrate, *ICCDCS 2008*, 1-4
Katsnelson'03	Katsnelson A., Tokranov V., Yakimov M., Lamberti M., Oktyabrsky S. (**2003**) Hybrid integration of III-V optoelectronic devices on Si platform using BCB, *Proc. of SPIE*, 4997:198-205
Kern'70	Kern W., Puotinen D. A. (**1970**) Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in semiconductor technology, *RCA Review*, 31:207
Khang'06	Khang D.-Y., Jiang H., Huang Y., Rogers J. A. (**2006**) A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates, *Science*, 311(208)
Kim'05	Kim H., Najafi K. (**2005**) Characterization of low-temperature wafer bonding using thin-film parylene, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(6):1347-1355
Kim'07	Kim Y. K., Yi S. H., Kim S. W., Ju B. K. (**2007**) A novel low-temperature microcap packaging using SU-8 bonding, *Proc. of Transducers & Eurosensors '07*, 2107-2110
Kim'10	Kim Y., Kang S.-K., Kim S. E. (**2010**) Study of thinned Si wafer warpage in 3D stacked wafers, *Microelectronics Reliability*, 50(12):1988-1993
Ko'10	Ko C.-T., Chen K.-N. (**2010**) Wafer-level bonding/stacking technology for 3D integration, *Microelectronics Reliability*, 50:481-488
Kwon'05a	Kwon J. W., Yu H., Kim E. U. (**2005**) Film transfer and bonding techniques for covering single-chip ejector array with microchannels and reservoirs, *Journal of Microelectromechanical Systems*. 14(6):1399-1408
Kwon'05b	Kwon Y., Seok J. (**2005**) An evaluation process of polymeric adhesive wafer bonding for vertical system integration, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(6A):3893-3902
Kwon'05c	Kwon Y., Seok J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2005**) Thermal cycling effects on critical adhesion energy and residual stress in benzocyclobutene-bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*, 152(4):286-294
Kwon'06	Kwon Y., Seok J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2006**) Critical adhesion energy of benzocyclobutene-bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*, 153(4):347-352
Kwon'08	Kwon Y., Jindal A., Augur R., Seok J., Cale T. S., Gutmann R. J., Lu J. Q. (**2008**) Evaluation of BCB bonded and thinned wafer stacks for three-dimensional integration, *J. Electrochem. Soc.*, 155:280-286
Lee'03	Lee S.-H., Lee C.-S., Kim B.-G., Kim Y.-K. (**2003**) Quantitatively controlled nanoliter liquid and control of surface wettability, *J. Micromech. Microeng.*, 13:89-97
Lee'10	Lee K. J., Ahn H., Motala M. J., nuzzo R. G., Menard E., Rogers J. A. (**2010**) Fabrication of microstructured silicon (µs-Si) from a bulk Si wafer and its use in the printing of high-performance thin-film transistors on plastic substrates, *J. Micromech. Microeng.*, 20(075018):1-8
Li'06	Li H. Y., Guo L. H., Loh W. Y., Bera L. K., Zhang Q. X., Hwang N., Liao E. B., Teoh K. W., Chua H. M., Shen Z. X., Cheng C. K., Lo G. Q., Balasubramanian N., Kwong D.-L. (**2006**) Bendability of single-crystal Si MOSFETs investigated on flexible substrate, *IIIE Electron Device letters*, 27(7):538-541
Liang'10	Liang D., Roelkens G., Baets R., Bowers J. E. (**2010**) Hybrid integrated platforms for silicon photonics, *Materials*, 3:1782-1802
Liechti'92	Liechti K. M., Chai Y. S. (**1992**) Asymmetric shielding in interfacial fracture under in-plane shear, *Journal of Applied Mechanics*, 59(2):295-304
Lin'11	Lin S. L., Huang W. C., Ko C. T., Chen K. N. (2011) BCB-to-oxide bonding technology for 3D integration, *Microelectronics Reliability*
Liu'10	Liu C. (**2010**) Rapid fabrication of microfluidic chip with three-dimensional structures using natural lotus leaf template, *Microfluid Nanofluid*

Loryuenyong'03	Loryuenyong V., Sands T., Cheung N. W. (**2003**) Photo-polymer wafer bonding for double layer transfer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 768
Loryuenyong'06	Loryuenyong V., Cheung N. W. (**2006**) Si and SiO_2 layer transfer induced by mechanical residual stress, *Appl. Phys. Lett.*, 88(132103):1-3
Lu'03	Lu J.-Q., Jindal A., Kwon Y., McMahon J. J., Rasco M., Augur R., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2003**) Evaluation procedures for wafer bonding and thinning of interconnect test structures for 3D ICs, *2003 IEEE International Interconnect Technology Conference Proceedings*, 74-76
Lu'08	Lu J.-Q., McMahon J. J., Gutmann R. J. (**2008**) 3D integration using adhesive, metal and metal/adhesive as wafer bonding interface, *MRS Fall Meeting*, 1-12
Luo'06	Luo C., Meng F., Liu X., Guo Y. (**2006**) Reinforcement of a PDMS master using an oxide-coated silicon plate, *Microelectronics Journal*, 37:5-11
Ma'09	Ma Z., Sun L. (**2009**) Will future RFIC be flexible?, *Proc. of WAMICON'09*, 1-5
Makihata'11	Makihata M., Tanaka S., Muroyama M., Yamada H., Nakayama T., Yamaguchi U., Mima K., Nonomura Y., Fujiyoshi M., Esashi M. (**2011**) Adhesive wafer bonding using a molded thick benzocyclobutene layer for wafer-level integration of MEMS and LSI, *J. Micromech. Microeng.*, 21(85002):1-7
Maleville'97	Maleville C. (**1997**) Etude de la réalisation de matériau silicium sur isolant (SOI) à partir du collage par adhésion moléculaire silicium sur oxyde (procédé Smart-Cut™), Thèse de doctorat, INPG
Mannsfeld'10	Mannsfeld S. C. B., Tee B. C.-K., Stoltenberg R. M., Chen C. V. H.-H., Barman S., Muir B. V. O., Sokolov A. N., Reese C., Bao Z. (**2010**) Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers, *Nature Materials*, 9:859-864
Matsuo'96	Matsuo S., Nakahara T., Tateno K., Kurokawa T. (**1996**) Novel technology for hybrid integration of photonic and electronic circuits, *Photonics Technology Letters*, 8(11):1507-1509
Maugis'78	Maugis D., Barquins M. (**1978**) Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11:1989-2024
McMahon'04	McMahon J. J., Kwon Y., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2004**) Bonding characterization of oxidized PDMS thin films, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 795:99-104
McMahon'05a	McMahon J. J., Niklaus F., Kumar R. J., Yu J., Lu J.-Q., Gutmann R.J. (**2005**) CMP compatibility of partially cured benzocyclobutene (BCB) for a via-first 3D IC process, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 867:63-68
McMahon'05b	McMahon J. J., Lu J.-Q., Gutmann R. J. (**2005**) Wafer bonding of damascene-patterned metal/adhesive redistribution layers for via-first three-dimentional (3D) interconnect, *2005 IEEE Electronic Components and Technology Conference Proceedings*, 331-336
McMahon'08	McMahon J. J., Chan E., Lee S. H., Gutmann R. J., Lu J.-Q. (**2008**) Bonding interfaces in wafer-level metal/adhesive bonded 3D integration, *Proc. of Electronic Components and Technology Conference 2008*, 871-878
Meitl'06	Meitl M. A., Zhu Z.-T., Kumar V., Lee K. J., Feng X., Huang Y.Y., Adesida I., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2006**) Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp, *Nature Materials*, 5:33-38
Menard'04	Menard E., Leee K. J., Khang D.-Y., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2004**) A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates, *Applied Physics Letters*, 84(26)
Menard'05	Menard E., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2005**) Bendable single crystal silicon thin film transistors formed by printing on plastic subtrates, *Applied Physics Letters*, 86(093507)
Moriceau'03	Moriceau H., Rayssac O., Aspar B., Ghyselen B. (**2003**) The bonding energy control: an original way to debondable substrates, *ECS Transactions*, 19:49-56
Moriceau'10	Moriceau H., Rieutord F., Fournel F., Le Tiec Y., Di Cioccio L., Morales C., Charvet A.-M., Deguet C. (**2010**) Overview of recent direct wafer bonding advances and applications, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 043004
Na'06	Na K., Kim I., Lee E., Kim C., Lee Y., Chun K. (**2006**) Wafer level package using polymer bonding of thick SU-8 photoresist, *Proc. of ICMENS 2006*, 31-34
Niklaus'00	Niklaus F., Enoksson P., Kälvesten E., Stemme G. (**2000**) Void-free full wafer adhesive bonding, *Proc. of Int. MEMS. Conf. 2000*, 247-252
Niklaus'01	Niklaus F., Enoksson P., Kälvesten E., Stemme G. (**2001**) Low-temperature full wafer adhesive bonding, *J. Micromech. Microeng.*, 11:100-107
Niklaus'02	Niklaus F. (**2002**) Adhesive wafer bonding for microelectronic and microelectromechanical systems, Thèse de doctorat, Royal Institute of Technology

Niklaus'06a	Niklaus F., Stemme G., Lu J.-Q., Gutmann R. J. (**2006**) Adhesive wafer bonding, *J. Appl. Phys.*, 99(31101):1-28
Niklaus'06b	Niklaus F., Kumar R. J., McMahon J. J., Yu J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2006**) Adhesive wafer bonding using partially cured benzocyclobutene for three-dimentional integration, *J. Electrochem. Soc.*, 153(4):291-295
Noh'02	Noh H.-S, Hesketh P. J., Frye-Mason G. C. (**2002**) Parylene gas chromatographic column for rapid thermal thermal cycling, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(6):718-725
Noh'04	Noh H., Moon K., Cannon A., Hesketh P. J., Wong C. P. (**2004**) Wafer bonding using microwave heating of parylene intermediate layers, *J.Micromech. Microeng.*, 14:625-631
Oberhammer'01	Oberhammer J., Niklaus F., Stemme G. (**2001**) Selective wafer level adhesive bonding with benzocyclobutene, *Proc. of MME 2001*, 54-57
Oberhammer'03	Oberhammer J., Niklaus F., Stemme G. (**2003**) Selective wafer-level adhesive bonding with benzocyclobutene for fabrication of cavities, *Sensors and Actuators A*, 105:297-304
Oberhammer'05	Oberhammer J., Stemme G. (**2005**) BCB contact printing for patterned adhesive full-wafer bonded 0-level packages, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 14(2):419-425
Oh'02	Oh K. W., Han A., Bhansali S., Ahn C. H. (**2002**) A low-temperature bonding technique using spin-on fluorocarbon polymers to assemble Microsystems, *J. Micromech. Microeng.*,12(2)
Pan'02	Pan C.-T., Yang H., Shen S.-C., Chou M.-C., Chou H.-P. (**2002**) A low-temperature wafer bonding technique using patternable materials, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12:611-615
Pan'05	Pan C. T., Chang P. J., Chan M. F., Yen C. K. (**2005**) Intermediate wafer level bonding and interface behaviour, *Microelectronics Reliability*, 45:657-663
Patrito'07	Patrito N., McLachlan J. M., Faria S. N., Chan J., Norton P. R. (**2007**) A novel metal-protected plasma treatment for the robust bonding of polydimethylsiloxane, *Lab Chip*, 7(12):1813-1818
Poberaj'09	Poberaj G., Koechlin M., Sulser F., Guarino A., Hajfler J., Günter P. (**2009**) Ion-sliced lithium niobate thin films for active photonic devices, *Opt. Mater.*, 31:1054-1058
Qiu'09	Qiu X., Zhu J., Oiler J., Yu C., Wang Z., Yu H. (**2009**) Localized parylene-C bonding with reactive multilayer foils, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42(18)
Rayssac'99	Rayssac O. (**1999**) Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application a contrôle de l'énergie de collage, Thèse de doctorat, INPG
Rieutord'06	Rieutord F., Capello L., Beneyton R., Morales C., Charvet A.-M., Moriceau M. (**2006**) Rough surface adhesion mechanisms for wafer bonding, *ECS Transactions*, 3:205-215
Roelkens'05	Roelkens G., Van Thourhout D., Baets R. (**2005**) Ultra-thin benzocyclobutene (BCB) bonding of III-V dies onto an SOI substrate, *Electronics Letters*, 42(9)
Roelkens'06a	Roelkens G., Bataillou B., Brouckaert J., Van Laere F., Van Thourhout D., Baets R. (**2006**) Adhesive bonding of III-V dies to processed SOI using BCB for photonic applications, *Proc. of 210th meeting of ECS*, 3(6):321-326
Roelkens'06b	Roelkens G., Brouckaert J., Van Thourhout D., Baets R., Nötzel R., Smit M. (**2006**) Adhesive bonding of InP/InGaAsP dies to processed silicon-on-insulator wafers using DVS-bis-benzocyclobutene, *J. Electrochem. Soc.*, 153(12):1015-1019
Roelkens'10	Roelkens G., Liu L., Liang D., Jones R., Fang A., Koch B., Bowers J. (**2010**) III-V/silicon photonics for on-chip and intra-chip optical interconnects, *Laser & Photon. Rev.*, 1-29
Rogers'10	Rogers J. A., Someya T., Huang Y. (**2010**) Materials and mechanics for stretchable electronics, *Science*, 327:1603-1607
Shimatsu'10	Shimatsu T., Uomoto M. (**2010**) Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(4):706-714
Shu'08	Shu Q., Huang X., Wang Y., Chen J. (**2008**) Wafer bonding with intermediate parylene layer, *Proc. of International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology*
Shull'04	Shull K. R., Creton C. (**2004**) Deformation behaviour of thin, compliant layers under tensile loading conditions, *J. Polym, Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42:4023-4043
Song'10	Song C., Wang Z., Liu L. (**2010**) Bottom-up copper electroplating using transfer wafers for fabrication of high aspect-ratio through-silicon-vias, *Microelectronic Engineering*, 87:510-513

Spierings'95	Spierings G. A. C. M., Haisma J., van der Kruis F. J. H. M. (**1995**) Direct bonding of organic polymeric materials, *Philips J. Res.*, 49(1-2):139-149
Stengl'89	Stengl R., Tan T., Gösele U. (**1989**) A model for the silicon wafer bonding process, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(10):1735-1741
Sun'07	Sun Y., Rogers J. A. (**2007**) Inorganic semiconductor for flexible electronics, *Adv. Mater.*, 19:1897-1916
Swadener'98	Swadener J. G., Liechti K. M. (**1998**) Asymmetric shielding mechanisms in the mixed-mode fracture of a glass/epoxy interface, *Journal of Applied Mechanics*, 65:25-29
Thangawng'07	Thangawng A. L., Rodney R. S., Swartz M. A., Glucksberg M. R. (**2007**) An ultra-thin PDMS menbrane as a bio/micro-nano interface: fabrication and characterization, *Biomed Microdevices*, 9:587-595
Tong'99	Tong Q.-Y., Gösele U. *Semiconductor wafer bonding: science and technology*, Wiley Interscience, New York (**1999**)
Tudryn'04	C. D. Tudryn (**2004**) Characterization of anodic bonding, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology
Ventosa'08	Ventosa C., Rieutord F., Libralesso L., Morales C., Fournel F., Moriceau H. (**2008**) Hydrophilic low temperature direct wafer bonding, *J. Appl. Phys.*,104(123524)
Ventosa'09a	Ventosa C., Rieutord F., Penot J.-D., Morales C., Libralesso L., Fournel F., Papon A.-M., Lafond D., Moriceau H. (**2009**) Mechanism of thermal silicon oxide direct wafer bonding, *Electrochem. Solid State Lett.*, 12(10):373-375
Ventosa'09b	Ventosa C. (**2009**) Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles, Thèse de doctorat, Université de Grenoble
Volinsky'02	Volinsky A. A., Moody N. R., Gerberich W. W. (**2002**) Interfacial toughness measurements for thin films on substrates, *Acta Materiala*, 50:441-466
Wallis'69	Wallis G., Pomerantz D. I. (**1969**) Field assisted glass-metal sealing, *J. Appl. Phys.*, 40(10):3946-3949
Wallis'75	Wallis G. (**1975**) Field assisted glass sealing, *Electrocomponent Science and Technology*, 2(1):45-53
Williams'55	Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. (**1955**) The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *J. Chem. Soc.*, 77:3701-3707
Wolffenbuttel'94	Wolffenbuttel R. F., Wise K. D. (**1994**) Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature, *Sensors and Actuators A*, 43:223-229
Yoon'08	Yoon J., Baca A., Park S.-I., Elvikis P., Geddes J., B., Li L., Kim R. H., Xiao J., Wang S., Kim T.-H., Motala M. J., Ahn B. Y., Duoss E. B., Lewis J. A., Nuzzo R. G., Ferreira P. M., Huang Y., Rockett A., Rogers J. A. (**2008**) Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs, *Nature Materials*, 7:907-915
Yuan'06	Yuan H.-C., Ma Z. (**2006**) Microwave thin-film transistors using Si nanomembranes on flexible polymer substrate, *Applied Physics Letters*, 89(212105)
Yuan'09	Yuan H.-C, Shin J., Qin G., Sun L., Bhattacharya P., Lagally M. G., Celler G. K., Ma Z. (**2009**) Flexible photodetectors on plastic substrates by use of printing transferred single-crystal germanium membranes, *Appl. Phys. Lett.*, 94(13102)
Zhang'10	Zhang Z., Luo L., Wang X., Zheng Y., Zhang Y., Wang L. (**2010**) A low temperature ultrasonic bonding method for PMMA microfluidic chips, *Microsyst. Technol.*, 16:533-541
Zhu'05	Zhu Z.-T., Menard E., Hurley K., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2005**) Spin on dopants for high-performance single-crystal silicon transistors on flexible plastic substrates, *Applied Physics Letters*, 86(133507)
Zimmer'10	Zimmer F., Niklaus F., Lapisa M., Ludewig T., Bring M., Friedrichs M., Bakke T., Schenk H., Van Der Wijngaart W. (**2010**) Fabrication of large-scale mono-crystalline silicon micro-mirror arrays using adhesive wafer transfer bonding, *Proc. of SPIE*, 7208:1-9

Chapitre II : Méthodes de mise en œuvre et caractérisation

1 Méthodes de mise en œuvre développées **46**
1.1 Matériaux étudiés 46
1.1.1 Polymères modèles 46
1.1.2 Silicium monocristallin 53
1.2 Procédés de collage 54
1.2.1 Réalisations de films de polymère 54
1.2.2 Collage des structures 62
1.3 Conclusion 66

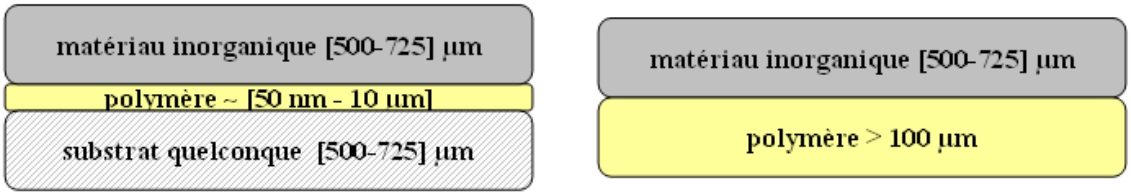
2 Analyse des collages et des interfaces de collage **67**
2.1 Microscopie en transmission infrarouge 67
2.2 Microscopie acoustique à balayage 69
2.3 Réflectivité des rayons X 75
2.4 Conclusion 77

3 Caractérisation d'adhérence **78**
3.1 Introduction 78
3.2 Mesure d'énergie d'adhérence par insertion de coin 78
3.2.1 Méthodologie classique 78
3.2.2 Evolution temporelle : adaptation de méthodologie 81
3.3 Mesure d'énergie d'adhérence par flexion quatre points 85
3.3.1 Principe 85
3.3.2 Mesures 88
3.4 Effets dissipatifs 90
3.5 Analyse de défectivité de collage polymère 91
3.6 Conclusion 95

4 Conclusion **96**

1 Méthodes de mise en œuvre développées

Dans cette partie les méthodes de mise en œuvre développées afin de fabriquer des structures de base (pour ensuite réaliser des transferts de films monocristallins) vont être présentées. D'une manière générale ces structures sont de type composite : une partie inorganique (typiquement du silicium monocristallin) et une partie polymère. Deux fonctions, schématisées en Figure 25, peuvent être assurées par le polymère : **interphase de collage** (le polymère permet d'assembler deux substrats) ou **support mécanique** (on a alors une interface de collage entre deux substrats polymère et inorganique). Les principaux matériaux utilisés pour réaliser ces structures vont d'abord être présentés puis les procédés de collage développés seront détaillés.



interphase de collage *support mécanique*

Figure 25 : Fonctions d'un polymère : interphase de collage ou support mécanique

1.1 Matériaux étudiés

1.1.1 Polymères modèles

Nous avons vu dans le chapitre I que les comportements vitreux et caoutchoutique d'un polymère présentent de fortes différences dans leurs caractéristiques mécaniques (plusieurs ordres de grandeur). Le choix des polymères modèles utilisés pour notre étude se concentre sur ces deux comportements (et non sur la structure chimique dont la modification n'affecte les propriétés mécaniques qu'à la marge). Par la suite nous étudierons des systèmes modèles simples qui nous permettront de valider une compatibilité des polymères utilisés avec les microtechnologies en général. Ces solutions pourront par exemple être adaptées industriellement par la suite.

Nos applications supposent des traitements thermiques dans une gamme allant de la température ambiante jusqu'à environ 200 °C. Il faut donc s'assurer que le polymère utilisé aura le comportement vitreux ou caoutchoutique choisi dans la gamme d'application. Concernant le polymère vitreux une température de transition vitreuse supérieure à 300 °C est requise, pour le polymère caoutchoutique celle-ci devra être inférieure à -100 °C. Dans les deux cas, des fortes températures de dégradation sont requises (supérieure à 200 °C) dans le but de rester compatible avec les procédés élémentaires de nanotechnologie.

Comportement vitreux

Deux polymères couramment utilisés en microélectronique, connus pour leur thermostabilité, ont été sélectionnés comme polymère modèles du comportement vitreux : le divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène (BCB) et le polyimide (PI).

Divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène

Le divinylsiloxane-bis-benzocyclobutène (BCB) est un polymère de type organosiloxane avec une forte densité de réticulation et une faible longueur entre nœuds de réticulation. Le BCB a été développé au début des années 90 par la société Dow [Burdeaux'90] [Garrou'92] et a, par la suite, beaucoup été étudié dans la littérature. Pour notre étude nous avons utilisé du BCB de type Cyclotene 3000 qui réticule thermiquement. Les températures et grandeurs mécaniques caractéristiques de ce type de BCB sont récapitulées dans le Tableau 5. Concernant le module de Young et le coefficient d'expansion thermique la littérature indique une dépendance selon l'épaisseur de BCB, ces deux propriétés restant dans la gamme représentative d'un polymère vitreux [Hodge'98].

T_g	$T_{dégradation}$	coefficient de dilatation thermique (T° ambiante)	Module de Young	coefficient de Poisson
>350 °C	400 °C	42 ppm/°C	2,9 GPa	0,34

Tableau 5 : Températures et grandeurs mécaniques caractéristiques du BCB de type Cyclotene 3000 [Cyclotene#1]

Les monomères de BCB réticulent thermiquement par polycondensation (réaction de type Diels-Alder) comme schématisé sur la Figure 26 [Farona'96] [Im'99] [Ohba'02].

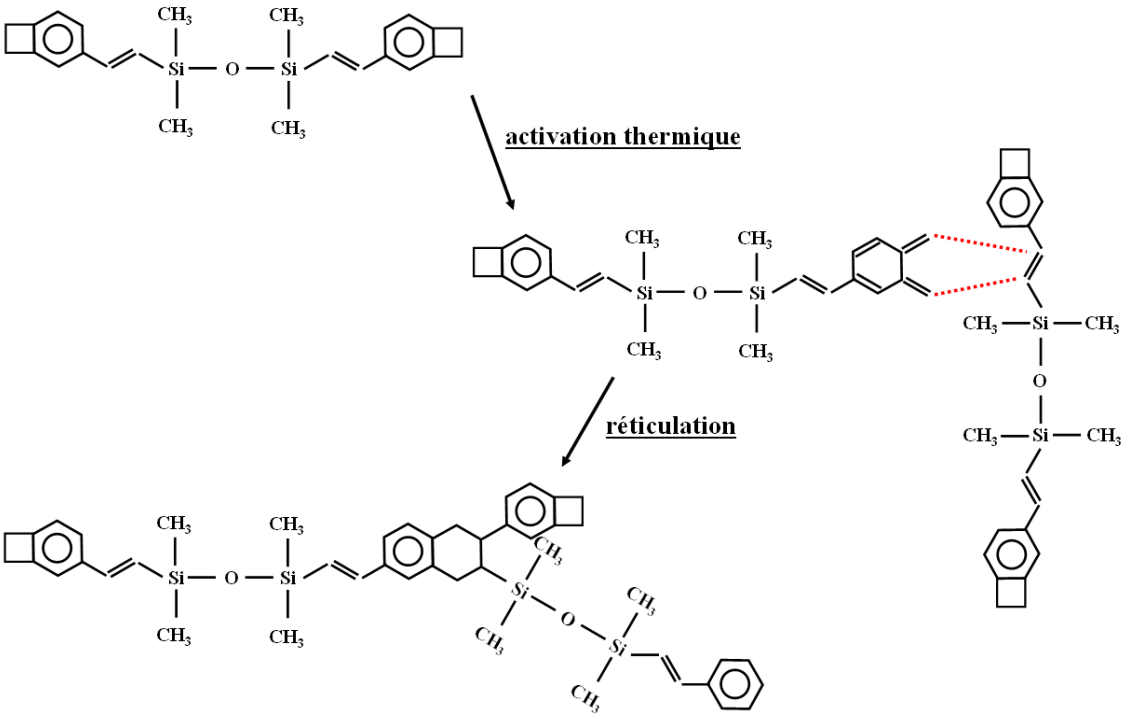


Figure 26 : Réticulation de deux monomères de BCB par polycondensation

Le taux de réticulation du BCB peut être mesuré en suivant l'évolution de certaines liaisons chimiques par spectroscopie infrarouge [Makihata'11] [Cyclotene#2]. Ces analyses permettent d'évaluer la cinétique de réticulation du BCB et de définir un diagramme temps-température-transformation**.** Le diagramme temps-température-transformation du BCB de

type Cyclotenne 3000 est présenté en Figure 27 [Oberhammer'01] [Niklaus'06a], il permet de définir le budget thermique à appliquer pour obtenir un certain du taux de réticulation.

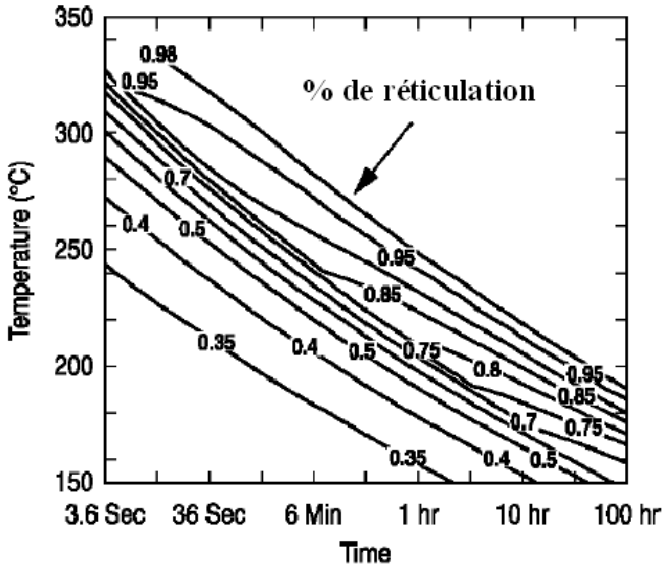


Figure 27 : Diagramme de réticulation temps-température-transformation du BCB de type Cyclotene 3000 [Oberhammer'01]

Les solutions commerciales de BCB de type Cyclotenne 3000 contiennent des monomères de BCB dilués dans du mésithylène. Dans les applications du BCB comme couche d'interphase de collage il faudra donc éliminer le mésithylène avant réticulation afin de s'affranchir d'éventuels défauts interfaciaux dus au dégazage de ce solvant.

Nous avons ainsi caractérisé une solution de BCB 3022-57 par analyse thermogravimétrique. Les résultats, obtenus pour une rampe de température de 10 °C/min, sont présentés en Figure 28. Cette analyse permet de fixer un traitement thermique de dégazage du mésithylène de 20 min à 150 °C. L'analyse permet également de confirmer une stabilité thermique en termes de masse (après réticulation totale) jusqu'à une température proche de 400 °C (plusieurs heures).

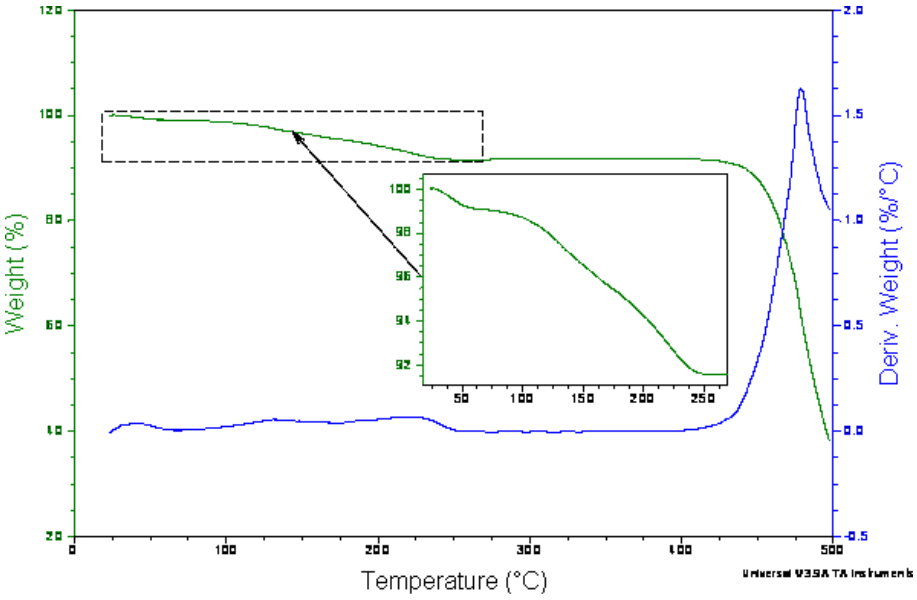


Figure 28 : Analyse thermogravimétrique d'une solution de BCB 3022-57 pour une rampe de température 10 °C/min

Pour des raisons de sécurité concernant la toxicité du mésithylène, le BCB est appelé à disparaître pour une utilisation en grande quantité [Mésithlène'07]. Du point de vue des propriétés mécaniques des polymères vitreux type polyimide (PI) ou polyépoxyde (EP) pourront remplacer le BCB.

Outre ses caractéristiques représentatives d'un comportement vitreux et son excellente résistance à de nombreuses solutions chimiques, le BCB se dépose par *spin coating* ce qui permet d'atteindre des épaisseurs de films typiquement inférieures à 20 µm. Afin d'augmenter la densité et la nature des liaisons chimiques de l'interface entre le polymère et le substrat, des promoteurs d'adhérence sont parfois utilisés, comme par exemple l'AP3000 (commercialisé par la société Dow), qui se dépose par centrifugation (*spin coating*) à des épaisseurs d'environ 10 nm [Cyclotene#3]. L'effet induit par un promoteur d'adhérence du BCB sur les structures réalisées sera abordé par la suite. Nous verrons qu'il permet d'augmenter l'adhérence par effet chimique.

Polyimide

Le polyimide (PI) utilisé pour cette étude est un film sec laminé de type Kapton® 500 VN commercialisé par la société Du Pont de Nemour. Ce PI, dont les principales caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau 6, est utilisé comme substrat vitreux dans notre étude (épaisseurs typiquement dans la gamme de [20-150] µm).

T_g	$T_{dégradation}$	coefficient de dilatation thermique (plage [-14 / +38] °C)	Module de Young (T_{amb})	coefficient de Poisson
>350 °C	400 °C	20 ppm/°C	2,8 GPa	0,34

Tableau 6 : Températures et grandeurs mécaniques caractéristiques du polyimide de type Kapton® 500 VN [Kapton]

Le PI est connu pour la stabilité de ses propriétés, notamment mécaniques, selon la température. Par exemple son module de Young, apparaissant comme la pente à l'origine de la courbe contrainte en fonction de l'allongement, varie peu en fonction de la température, comme montré en Figure 29, et reste dans une gamme proche d'un comportement vitreux (quelques GPa). Il en est de même pour son coefficient de dilatation thermique qui reste proche de quelques dizaine de ppm/°C selon la gamme de température de mesure, comme montré dans le Tableau 7.

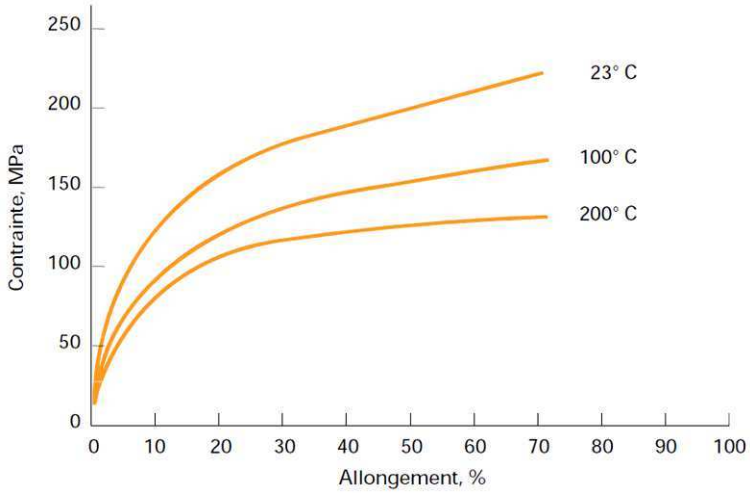


Figure 29 : Contrainte en fonction de la déformation du Kapton® 500 VN pour différentes température [Kapton]

plage de température (°C)	coefficient de dilatation thermique (ppm/°C)
[30-100]	17
[100-200]	32
[200-300]	40
[300-400]	44

Tableau 7 : Coefficient de dilatation thermique du Kapton® 500 VN mesuré pour différentes gammes de températures [Kapton]

Comportement caoutchoutique

Le polymère modèle du comportement caoutchoutique que nous avons choisi est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Cet organosiloxane qui présente une forte longueur entre nœuds de réticulation, une cinquantaine de monomères, est largement répandu dans de nombreux domaines d'application. Pour notre étude nous avons choisi comme PDMS du

Sylgard 184, commercialisé par la société Dow Corning. Le Sylgard 184 est bien adapté à l'étude expérimentale car relativement simple à mettre en œuvre et par ailleurs beaucoup étudié dans la littérature. Ce PDMS est un polymère bi-composant qui réticule thermiquement comme détaillé sur la Figure 30 : les terminaisons vinyles des chaines polydiméthylsiloxane (base) réagissent avec les fonctions hydrogénosilane du copolymère méthylhydrosiloxane-diméthylsiloxane (durcisseur). Généralement le PDMS est préparé dans un rapport base:durcisseur de 10:1 (la modification de ce rapport entraîne une modification du taux de réticulation et donc des propriétés mécaniques [Gupta'07]). Avant épandage le mélange base-durcisseur est dégazé dans une cloche à vide afin d'éliminer les bulles d'air introduites dans la solution lors de la phase de mélange.

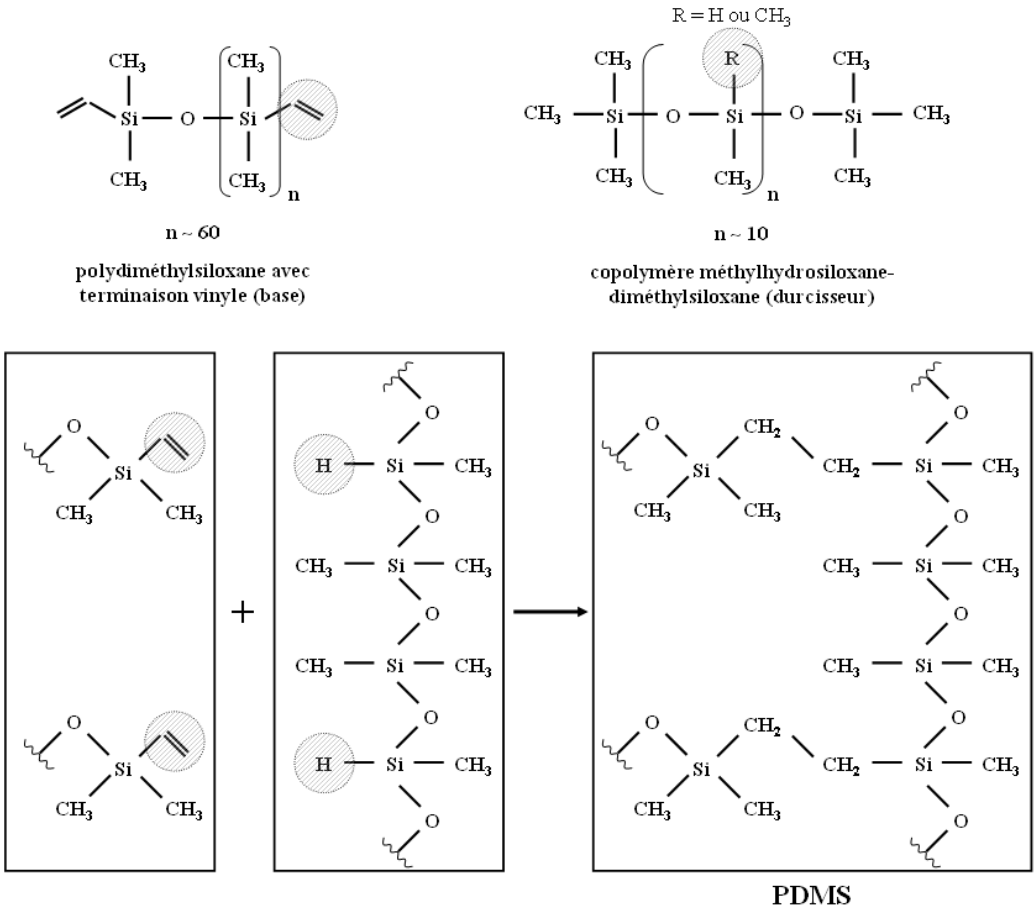


Figure 30 : Réticulation du PDMS : les terminaisons vinyle des chaines polydiméthylsiloxane (base) réagissent avec les fonctions hydrogénosilane du copolymère méthylhydrosiloxane-diméthylsiloxane (durcisseur)

Pour notre étude, le PDMS est utilisé soit en film mince (épaisseur inférieure à 20 µm) soit comme substrat (épaisseur de l'ordre du millimètre). Les principales caractéristiques du PDMS Sylgard 184 sont récapitulées dans le Tableau 8. Différents budgets thermiques peuvent être appliqués pour la réticulation et sont reportés sur la Figure 31.

T_g	$T_{dégradation}$	coefficient de dilatation thermique (T° ambiante)	Module de Young	coefficient de Poisson
-120 °C	200 °C	310 ppm/°C	750 kPa	0,5

Tableau 8 : Températures et grandeurs mécaniques caractéristiques du PDMS de type Sylgard 184 [Sylgard184] [Liu'09]

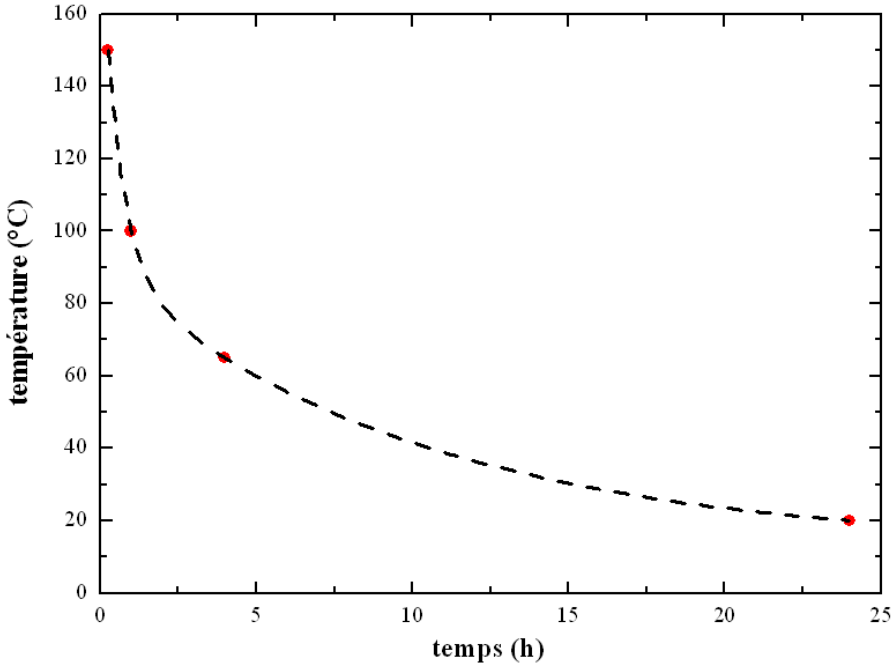


Figure 31 : Couples temps-température (points rouges) de réticulation du PDMS [Sylgard184]

Nous avons caractérisé, par chromatographie en phase gazeuse couplé à de la spectrométrie de masse (GCMS / *gas chromatography mass spectrometry*), l'évolution en température de la masse dégazée par du PDMS après réticulation à température ambiante. Nous avons considéré un dégazage sous vide de composés type siloxane pour des temps de séjour de 15 minutes pour quatre températures. Les traitements thermiques sont appliqués sur les échantillons de façon cumulative. On note pour chaque traitement thermique la masse désorbée. Le cumul de masse désorbée lors des divers traitements thermiques est reporté en fonction de la masse initiale. Les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Pour une température de 200 °C, un dégazage inférieur à 0,1 % de la masse initiale est constaté ce qui indique une bonne stabilité thermique du PDMS en termes de masse pour des températures proches de 200 °C.

température (°C)	180	200	220	240
% masse désorbée	0,06	0,02	0,01	0,05
cumul % masse désorbée	0,06	0,08	0,09	0,14

Tableau 9 : Suivi de la masse désorbée d'un échantillon de PDMS réticulé à température ambiante par analyse GCMS

On notera également qu'après réticulation la surface du réseau du PDMS peut présenter des boucles ou des chaînes polymériques dites pendantes qui selon leur longueur ou quantité pourront modifier les propriétés d'adhérence envers d'autres matériaux [Amouroux'03].

1.1.2 Silicium monocristallin

La majeure partie des structures que nous allons développer comporte un substrat de silicium de type monocristallin. Le silicium monocristallin a une structure cristallographique de type « diamant » comme schématisé sur la Figure 32. Nous utilisons des plaquettes de silicium standard circulaires (*wafer* en anglais) de diamètre 200 mm et d'épaisseur 725 µm. Ces *wafers* sont en général de type (100), c'est-à-dire qu'ils présentent des directions cristallines comme schématisées en Figure 33. Les caractéristiques mécaniques du silicium sont anisotropes [Wortman'65], la Figure 34 représente par exemple le module de Young et le coefficient de Poisson en fonction des directions cristallines [Hopcroft'10].

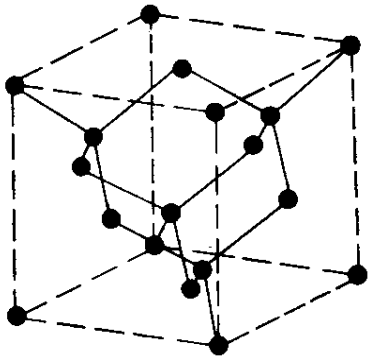


Figure 32 : Structure cristalline du silicium de type « diamant »

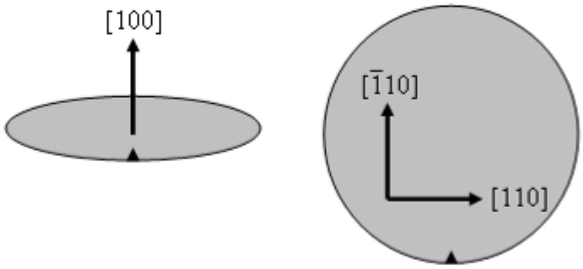


Figure 33 : Directions cristallines d'un *wafer* de silicium de type (100)

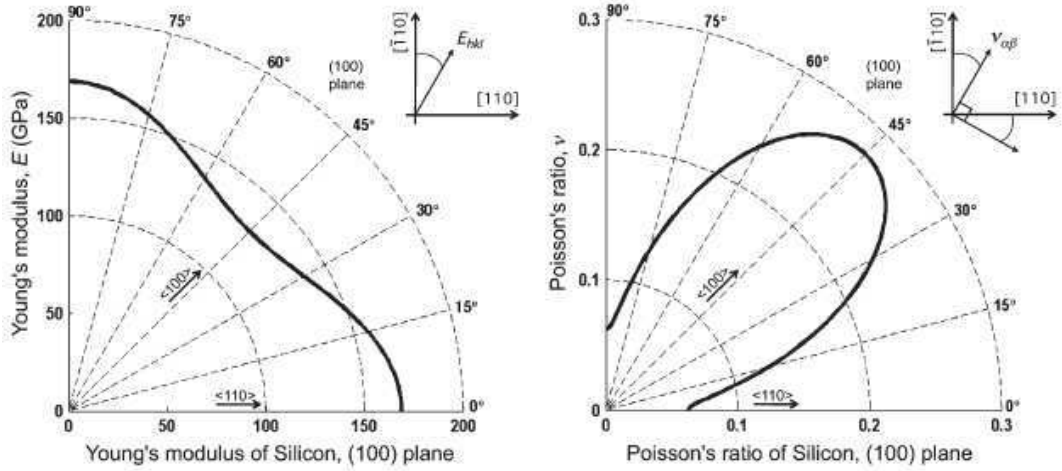


Figure 34 : Module de Young et coefficient de Poisson du silicium selon ses orientations cristallines [Hopcroft'10]

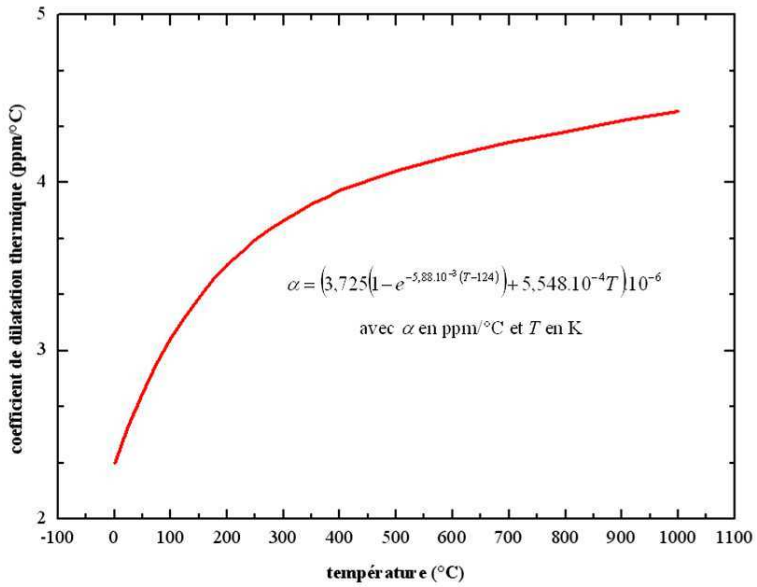


Figure 35 : Coefficient de dilatation thermique du silicium dans la gamme de température [0 -1000] °C [Okada'84]

Le coefficient de dilatation thermique du silicium n'est pas constant selon la température. Une formule empirique permet de le calculer comme illustré en Figure 35 [Okada'84]. Les applications visées étant principalement dans la gamme [T_{amb}-400] °C, on choisira un coefficient moyen de dilatation thermique proche de 3 ppm/°C. Il faut préciser que la surface du silicium présente un film fin (~15 Å) d'oxyde de silicium (SiO_2), appelé oxyde natif [Moynagh'88]. Typiquement, dans le cadre des applications en microélectronique, les *wafers* de silicium sont polis sur une face, ils présentent alors une qualité apte à l'épitaxie. La rugosité que présente cette face polie permet, par exemple, d'obtenir un collage de qualité dans le cas d'un collage direct silicium-silicium.

1.2 Procédés de collage

Les procédés d'assemblage des structures en vue de réalisation de structures empilées comprenant un ou des films monocristallins vont être détaillés dans cette partie.

Deux étapes distinctes composent ces procédés : la réalisation de films de polymère et l'assemblage par thermocompression. Concernant les deux fonctions visées pour le polymère, interphase de collage et support mécanique (se reporter à la Figure 25), la première est réalisée via les deux étapes et la seconde peut résulter soit directement de la réalisation d'un film de polymère sur un autre substrat inorganique soit de l'assemblage d'un substrat inorganique et d'un substrat polymère par thermocompression.

1.2.1 Réalisations de films de polymère

Les films de polymère sont réalisés sur divers substrats par l'intermédiaire de deux méthodes : épandage par *spin coating* et par coulée. Ces deux techniques permettent de viser deux gammes d'épaisseur de polymère, comme schématisé sur la Figure 36 :

- 50 nm à 50 µm pour le *spin coating*
- de l'ordre de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres pour l'étalement par coulée

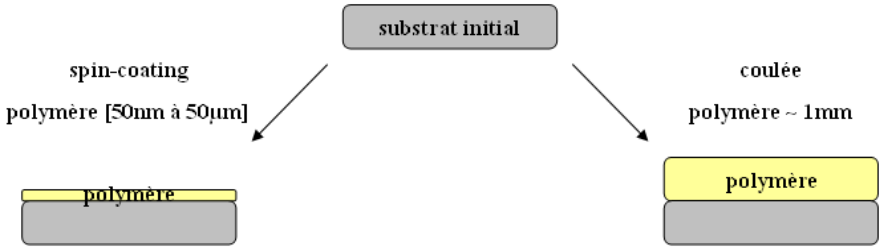


Figure 36 : Les deux méthodes de réalisation de films de polymère : épandage par *spin coating* et par coulée

Les substrats cibles utilisés ne sont pas nettoyés avant épandage du polymère. Dans le cas de *wafer* de silicium standard non nettoyés, des particules d'un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres peuvent être présentes en surface du silicium. Des méthodes optiques (diffusion laser) permettent d'évaluer le nombre et la dimension de ces particules (l'étalonnage des équipements est souvent réalisé avec des billes calibrées de latex). La Figure 37 présente une analyse optique de la surface d'un *wafer* non nettoyé. On constate ici la présence d'une cinquantaine de particules d'un diamètre compris entre 90 et 300 nm (limite de détection à 90 nm). Pour des couches de polymère d'une épaisseur supérieure au micromètre épandues par voie liquide ces particules auront peu d'influence sur la qualité de l'interface car « noyées » dans le polymère. Nous verrons par la suite que ces particules peuvent également ne pas avoir d'effet pour des films de polymère submicrométriques.

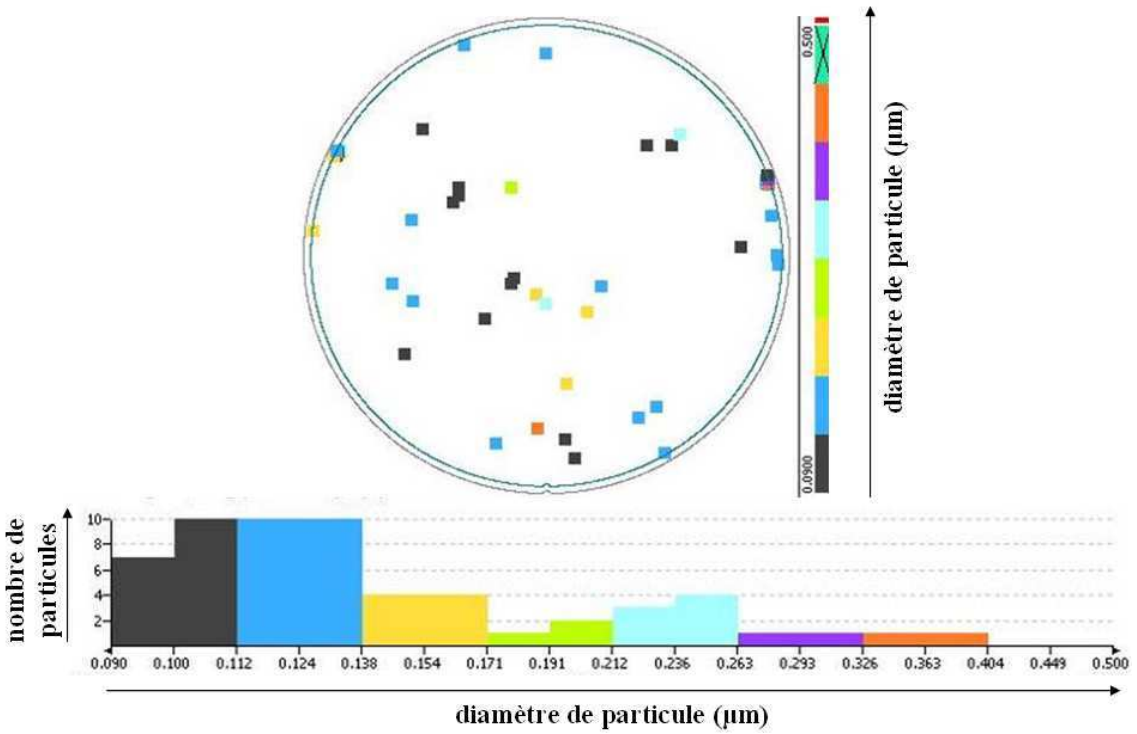
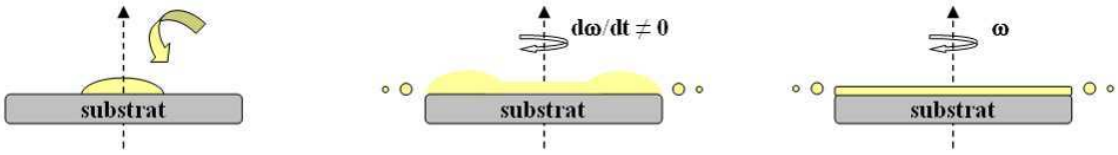


Figure 37 : Analyse typique de la taille de particules sur un *wafer* de silicium standard (200 mm, orienté (100))

Spin coating

L'étalement de polymère par *spin coating* (à la tournette en français) se compose de plusieurs étapes schématisées sur la Figure 38. Le polymère visqueux est dans un premier temps déposé sur le substrat. La mise en rotation du substrat provoque l'écoulement du polymère sur le substrat par l'action de forces centrifuges. Le polymère visqueux s'écoule ensuite progressivement par le bord du substrat en rotation à vitesse constante : une couche uniforme en épaisseur est obtenue par amincissement progressif. Lors de la rotation du substrat, l'évaporation des solvants les plus volatils est également à l'origine de la diminution de l'épaisseur du film de polymère [Bornside'87].



a) dépôt polymère *b) accélération* *c) rotation constante*

Figure 38 : Etalement de polymère par *spin coating*

En général, la structure est traitée thermiquement après étalement afin d'évaporer le solvant contenu dans le polymère (on notera que la majeure partie de celui-ci s'évapore lors de l'étalement) : l'épaisseur de polymère est à nouveau réduite.

Epandage standard

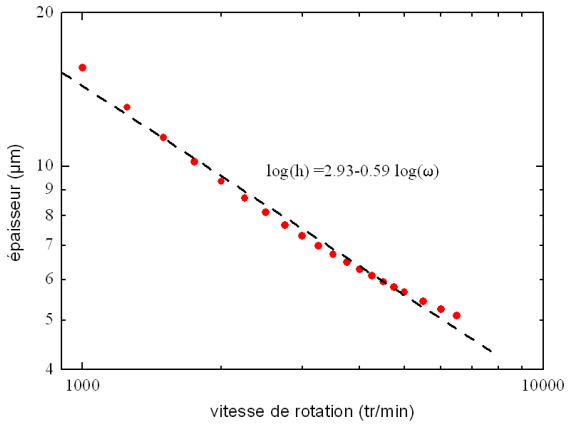
L'étalement par *spin coating* permet un contrôle de l'épaisseur de polymère. Si on considère que la vitesse d'évaporation du solvant du polymère reste constante lors de la rotation on peut écrire la relation de proportionnalité suivante [Meyerhofer'78] :

$$h^3 \propto \frac{e\nu}{\omega^2} \tag{9}$$

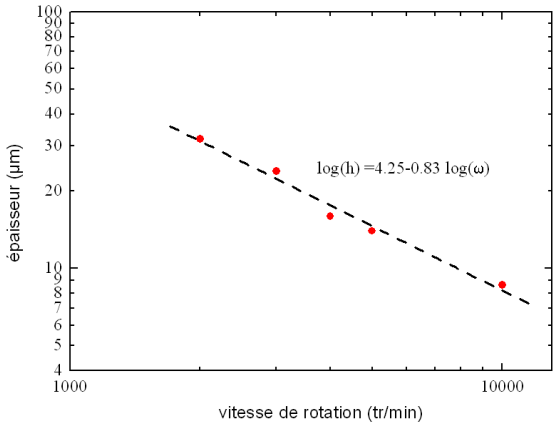
Avec e la vitesse d'évaporation du solvant en m/s, ν la viscosité cinématique du polymère en m^2/s et ω la vitesse de rotation imposée en tr/s. Si on considère e et ν constants on a alors :

$$h^3 \propto \omega^{-2} \tag{10}$$

Cette équation montre une dépendance linéaire du cube d'épaisseur de polymère en fonction de l'inverse du carré de la vitesse de rotation. Les polymères modèles vitreux et caoutchoutiques que nous avons déposés par cette technique sont le BCB et le PDMS. Leurs courbes d'étalement (épaisseur de polymère en fonction de la vitesse de rotation pour une viscosité donnée) sont données en Figure 39. Les pentes indiquées sur les deux graphiques sont proches de la théorie (pente proche de -2/3).



BCB 3022-57 (données Dow [Cyclotene#1])



PDMS Sylgard 184 (points expérimentaux)

Figure 39 : Courbes d'étalement par *spin coating* du BCB 3022-57 et du PDMS Sylgard 184

Nous avons montré qu'afin de s'affranchir de défauts d'étalement en périphérie du substrat une phase de préétalement (typiquement 500 tours par minute) est requise. Dans le cas du BCB un traitement thermique d'évaporation de solvant est appliqué après épandage, l'analyse thermogravimétrique présentée en Figure 28 nous a permis de définir un budget thermique de 20 min à 150 °C sous atmosphère ambiante.

Les épaisseurs des films de polymère ont été évaluées par profilomètrie mécanique après la réalisation d'une marche par un scalpel.

Dans le cas d'un polymère vitreux (BCB) la hauteur de marche mesurée reste constante quelle que soit la force imposée au stylet du profilomètre. Les épaisseurs mesurées sont en accord avec celles données par la fiche produit [Cyclotene#1].

Pour le stylet choisi, dans le cas d'un polymère caoutchoutique (PDMS), du fait du faible module de Young (de l'ordre du mégapascal), la force imposée au stylet induit une compression du polymère. Comme le montre la Figure 40 la hauteur de marche mesurée, de l'ordre de 8,5 µm, varie peu pour des faibles forces (inférieure à 1 mN) et permet une approximation de l'épaisseur de PDMS.

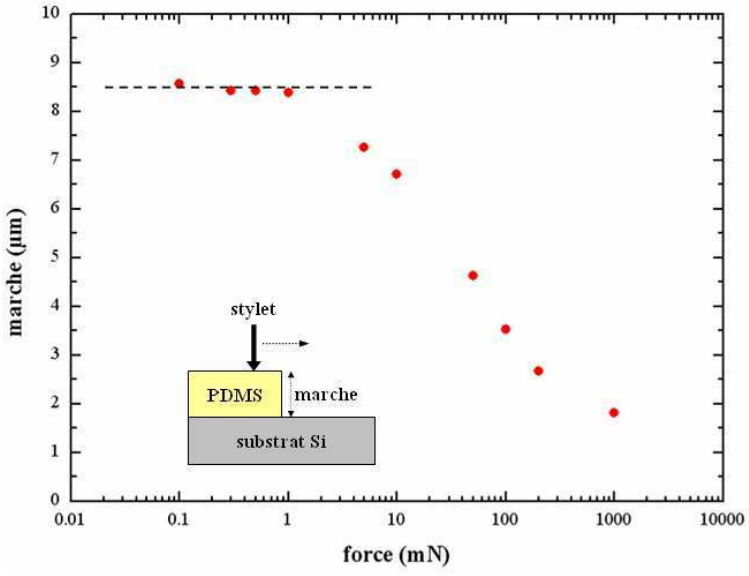


Figure 40 : Mesure de la marche d'un film de PDMS par profilomètrie mécanique en fonction de la force appliquée

La Figure 40 met en avant l'élasticité du polymère caoutchoutique (PDMS) par une variation de l'enfoncement selon la force imposée au stylet. Dans la suite du manuscrit, notamment au chapitre IV, nous étudierons divers problèmes à l'aide de lois d'échelle. Nous pouvons par exemple ici vérifier l'ordre de grandeur du module élastique du PDMS par un calcul en loi d'échelle en considérant un contact hertzien.

Soit un stylet à pointe sphérique de rayon de courbure R de 25 µm. L'application d'une pression P sur un milieu élastique de module E provoque un enfoncement δ impliquant un rayon de contact a avec le stylet, comme illustré sur la Figure 41.

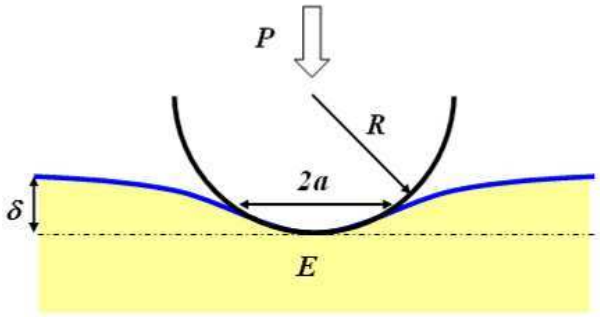


Figure 41 : Contact d'un stylet à pointe sphérique sur un milieu élastique

On peut exprimer en loi d'échelle l'énergie totale U du système, somme de l'énergie élastique mise en jeu et du travail de la force. L'énergie élastique s'exprime alors par le produit du module élastique du milieu déformé, du carré de la déformation typique du milieu déformé et du volume typique sur lequel s'applique cette déformation. Le travail s'exprime quant à lui par le produit de la pression appliquée par la déflection du milieu sollicité. On peut alors écrire :

$$U = E\left(\frac{\delta}{a}\right)^2 a^3 - P\delta \tag{11}$$

A l'équilibre, pour $U = 0$, on a donc :

$$P = Ea\delta \tag{12}$$

D'un point de vue géométrique on sait aussi que si l'enfoncement δ est petit devant *a*, alors :

$$\delta = \frac{a^2}{R} \tag{13}$$

Et donc :

$$P = ER^{1/2}\delta^{3/2} \tag{14}$$

La Figure 42 représente le logarithme de la pression appliquée sur le stylet en fonction du logarithme de l'enfoncement.

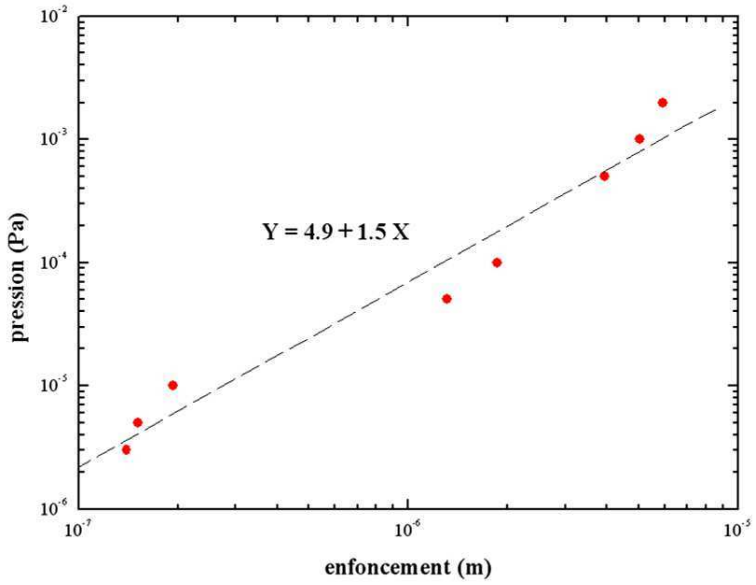


Figure 42 : Pression en fonction de l'enfoncement

On peut alors évaluer l'ordre de grandeur du module élastique du milieu indenté à l'aide de l'expression (14) (l'ordonnée à l'origine de la droite de régression du graphique est égale au logarithme de $ER^{1/2}$). On trouve un module de Young d'une dizaine de mégapascals, ce qui en accord avec un milieu de type polymère caoutchoutique [Liu'09].

Couche ultra-fine par dilution du polymère

La viscosité des polymères utilisés en microélectronique est généralement dans une gamme qui permet d'obtenir des épaisseurs supérieures à 1 µm pour une gamme standard de vitesse de rotation ([500-5000] tours par minute). Comme le montre l'équation (9), lorsqu'on diminue la viscosité du polymère de trois ordres de grandeur au moins, par exemple en le

diluant dans un solvant adéquat, il est possible d'atteindre des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'effet de la dilution est illustré en Figure 43. Ce graphique présente des courbes d'étalement pour du BCB commercial de type 3022-57 et de type 3022-46 (deux solutions contenant respectivement 57 % et 46 % de BCB dilué dans du mésithylène).

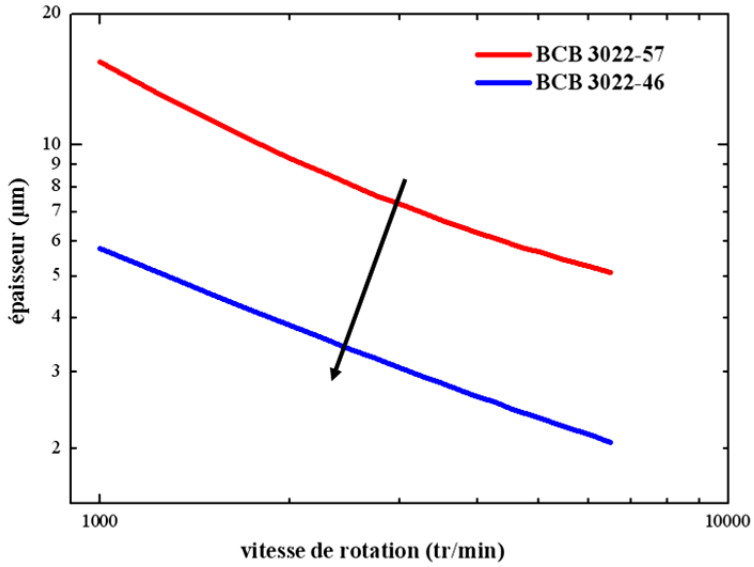


Figure 43 : Effet de la dilution d'un polymère sur la courbe d'étalement (données Dow [Cyclotene#1])

Nous utilisons dans notre étude la méthode de dilution pour atteindre des films de polymère d'épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres pour le BCB [Roelkens'06]. Une solution de BCB 3022-57 est diluée par du mésithylène, celle-ci est ensuite agitée et filtrée avant épandage. Une étape d'étalement du solvant sur le substrat vierge est réalisée afin d'optimiser le mouillage ultérieur du film de polymère et d'éliminer des particules éventuellement présentes sur le substrat. Après épandage du polymère dilué et du traitement thermique d'évaporation de solvant, l'épaisseur des films est évaluée par profilométrie mécanique.

La Figure 44 présente un graphique du logarithme de l'épaisseur de BCB en fonction de la quantité de BCB dans la solution utilisée pour une vitesse de rotation de 3000 rpm. Les résultats expérimentaux montrent un bon accord des épaisseurs obtenues avec des solutions que nous avons diluées et des épaisseurs obtenues avec des solutions commerciales. La dilution permet d'atteindre une gamme d'épaisseur, de 50 nm à 10 µm, beaucoup plus étendue que lorsque l'on fait varier la vitesse de rotation pour une dilution donnée.

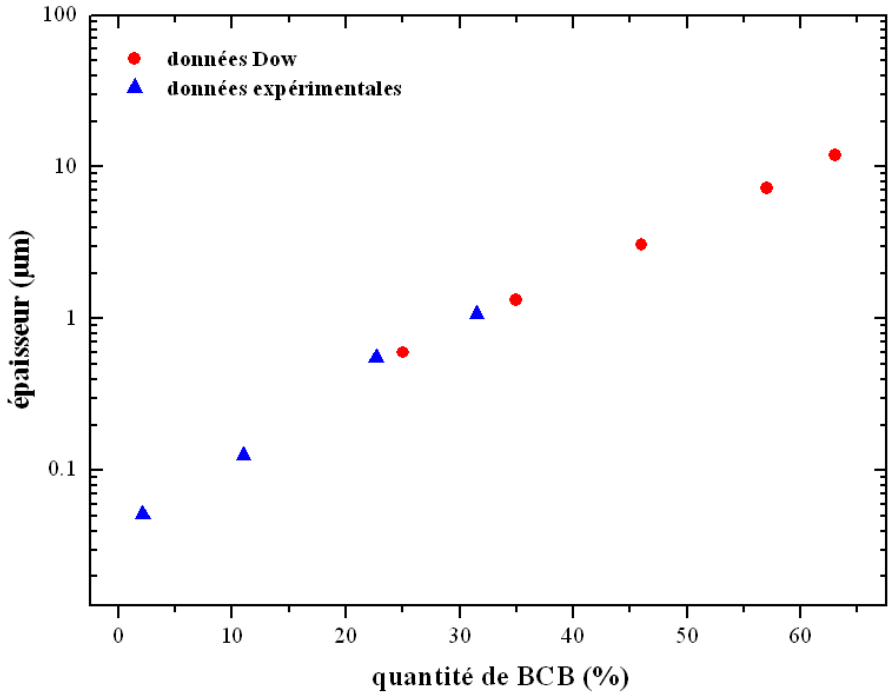


Figure 44 : Epaisseur en fonction de la quantité de BCB (pourcentage massique) dans la solution pour une vitesse de rotation de 3000 tr/min. Les ronds rouges correspondent à des données Dow [Cyclotene#1] alors que les triangles bleus correspondent aux données expérimentales de cette étude

Concernant le PDMS il existe de nombreux solvants (hexane, xylène, pentane, chloroforme, éther…) identifiés selon leurs paramètres de solubilité [Lee'03]. Dans la littérature des essais avec une dilution dans l'hexane permettent d'atteindre des épaisseurs inférieures à 100 nm [Thangawng'07].

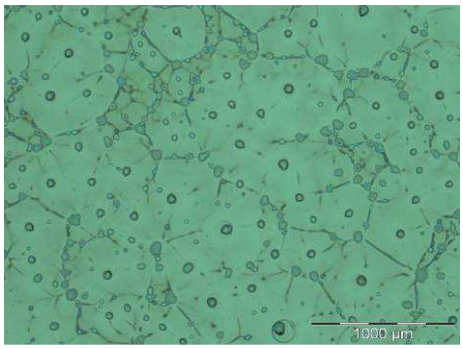
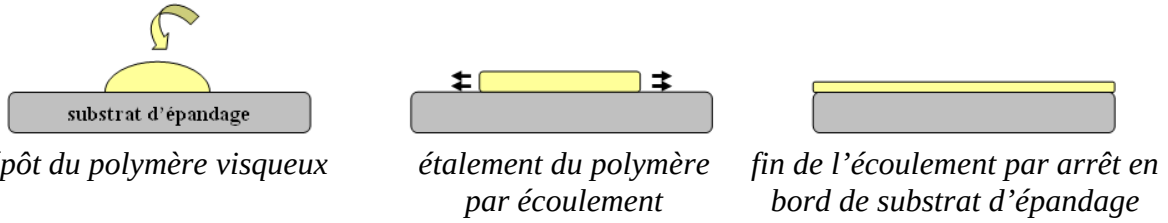


Figure 45 : Observation par microscopie optique de la surface d'un *wafer* silicium après un essai d'épandage d'une solution de PDMS diluée : un démouillage du film de PDMS est observé

Nous avons effectué des essais de dilution avec du xylène (solvant le moins nocif pour la santé et ayant les meilleurs paramètres de solubilité envers le PDMS) qui n'ont pas permis d'obtenir un film continu de PDMS : comme le montre la Figure 45 un démouillage partiel du film de PDMS après épandage est observé pour une épaisseur visée de 100 nm.

Epandage par coulée

L'épandage par coulée se réalise par un dépôt direct d'une certaine quantité du polymère visqueux sur le substrat. Par effet de gravité le polymère s'étale jusqu'au bord du substrat d'épandage. Lorsque le polymère atteint le bord du substrat d'épandage la discontinuité de surface entraîne un changement de l'angle de contact qui provoque un arrêt d'épandage du polymère. Selon la quantité initiale de polymère déposée nous pouvons contrôler l'épaisseur du film.



dépôt du polymère visqueux | *étalement du polymère par écoulement* | *fin de l'écoulement par arrêt en bord de substrat d'épandage*

Figure 46 : Epandage par coulée

L'obtention d'un film de polymère d'épaisseur uniforme nécessite le contrôle de la planéité du substrat d'épandage. Pour ce faire le substrat (un *wafer* de silicium ayant une variation d'épaisseur de l'ordre du micromètre) est mis en place sur une platine équipée de trois verniers verticaux (contrôle hauteur ± 10 µm), la planéité est contrôlée au moyen d'un niveau à bulle. Cette méthode a surtout été utilisée pour l'épandage de polymère caoutchoutique, par exmple du PDMS, à des épaisseurs de l'ordre du millimètre. Afin de s'affranchir de contraintes thermiques, le PDMS est réticulé à température ambiante. L'homogénéité d'épaisseur des films de PDMS est d'environ ± 10 µm.

Des essais de rectification de planéité par meulage (*grinding* en anglais, cette méthode d'amincissement sera détaillée dans le chapitre III) ont été menés sur des films de PDMS non-homogènes en épaisseur (par exemple présentant une variation d'épaisseur supérieure à 100 µm). En raison de la forte élasticité du PDMS cette technique, habituellement utilisée pour des matériaux beaucoup plus durs de type silicium ou oxyde de silicium, est difficile a mettre en œuvre. De plus l'évacuation des résidus de PDMS arrachés est problématique car ceux-ci adhérent à la surface meulée. L'adaptation de cette technique a tout de même permis d'obtenir des homogénéités d'épaisseur d'environ ± 20 µm. Notons toutefois que la rugosité de surface du film de PDMS est également beaucoup dégradée. Une méthode sans meulage avec contrôle de planéité, telle que décrite précédemment, sera donc préférée.

1.2.2 Collage des structures

L'assemblage par thermocompression permet d'assembler deux substrats de même ou de différente nature par l'intermédiaire d'une couche de polymère. Un polymère est déposé par *spin coating* en couche mince (de 50 nm à 50 µm) sur un des substrats comme décrit dans le paragraphe précédent.

Comme schématisé en Figure 47 l'assemblage d'un second substrat nous permet de viser les deux fonctions identifiées d'un polymère : si le substrat est de type inorganique on considérera que le polymère assure une fonction d'interphase de collage, si le substrat est de type film de polymère (par exemple laminé tel le Kapton® 500 VN) on considérera une fonction de support mécanique.

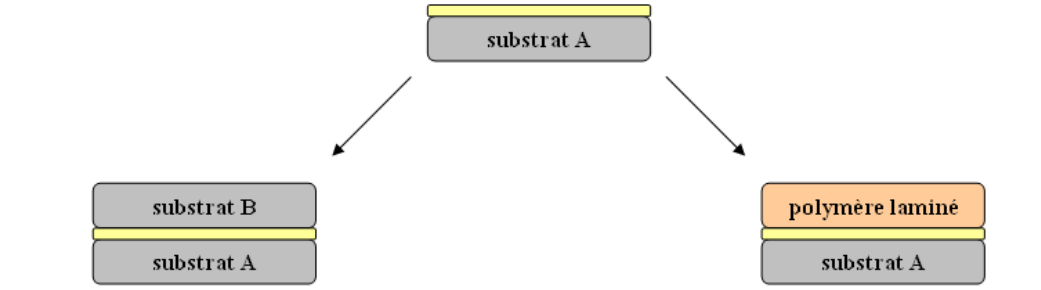


Figure 47 : Fonctions interphase de collage et support mécanique après thermocompression

Une machine de thermocompression de type 520IS commercialisée par la société EVG est utilisée pour assembler les structures. Outre la température (gamme [20-500] °C) et ses rampes de montée et de descente en température, il est possible de contrôler la force d'appui (gamme [100-10000] N) et l'atmosphère de la chambre d'assemblage (azote ou vide secondaire).

La mise en contact des substrats peut être opérée à tout moment : les substrats sont maintenus à proximité, séparés par des espaceurs (typiquement d'une épaisseur de 10 µm). La phase de l'assemblage de l'ensemble se compose de plusieurs étapes, comme schématisé en Figure 48 : les deux substrats à assembler sont maintenus séparément, la partie centrale des substrats est ensuite mise en contact par l'application d'un appui central, après le retrait des espaceurs une pression uniforme est appliquée sur l'ensemble. La mise en contact de la partie centrale suivie du retrait des espaceurs permet de chasser les gaz présents à l'interface et de s'affranchir de défauts de collage engendrés par un piégeage de ceux-ci.

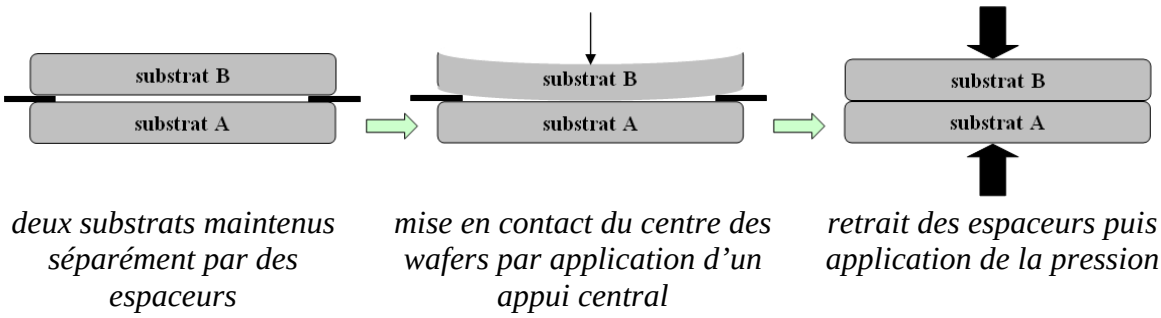


Figure 48 : Description de l'étape de compression

En particulier nous avons montré que l'utilisation d'une superposition de contreplaques silicium et graphite permettait d'uniformiser la pression d'appui sur la structure empilée et d'obtenir une épaisseur de film polymère plus homogène.
Afin de s'affranchir de défauts de collage dus au piégeage de gaz au niveau des interfaces de collage nous avons montré l'intérêt que toutes les structures soient assemblées sous vide secondaire (10^{-3} mbar).

Nous avons considéré deux modes de réticulation du film de polymère préalablement déposé par *spin coating* :

- une réticulation avant la compression (réticulation ex-situ)
- une réticulation pendant la compression (réticulation in-situ)

Nous allons présenter les techniques d'assemblage associées à ces deux modes de réticulation du polymère. Les résultats expérimentaux (qualité d'interface, adhérence) liés à ces deux méthodes d'assemblage seront exposés dans les paragraphes 2 et 03).

Réticulation ex-situ

Pour ce mode de réticulation, le polymère est réticulé avant la mise en contact des substrats comme schématisé sur la Figure 49. Un budget thermique de réticulation adéquat, typiquement 1 h à 250 °C pour le BCB et 1 h à 100 °C pour le PDMS, est appliqué avant l'étape de compression.

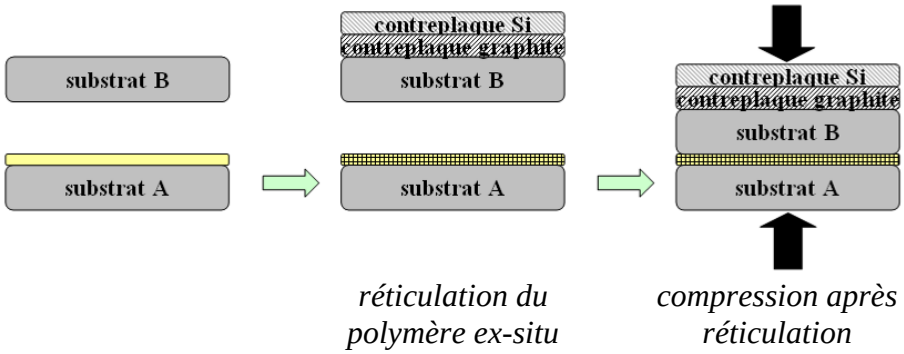


Figure 49 : Mode de réticulation ex-situ : réticulation du polymère avant compression

Réticulation in-situ

Pour ce mode de réticulation, le polymère est réticulé après la mise en contact des substrats comme schématisé sur la Figure 50.

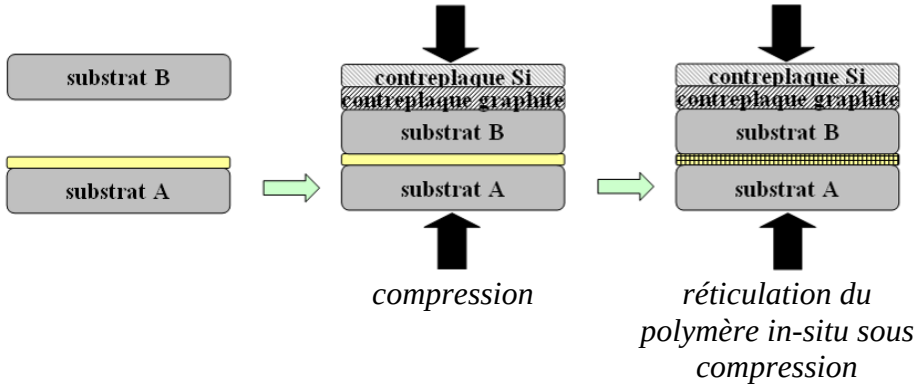


Figure 50 : Mode de réticulation in-situ : réticulation du polymère pendant compression

Le mode réticulation in-situ nous a permis de nous placer dans des conditions de faible viscosité du polymère lors de la compression de la structure. La compression à faible viscosité permet un contact des surfaces polymère-substrat intime, puis la réticulation est opérée sous compression. Dans le cas de l'assemblage de deux substrats identiques, nous considérerons comme analogues les interfaces d'épandage et de collage.

Dans le cas du BCB la courbe de viscosité en fonction de la température, représentée en Figure 51, nous a amené à distinguer deux régimes de part et d'autre de 175 °C. Pour des températures inférieures à 175 °C la viscosité diminue lorsque la température augmente (on peut ici considérer un comportement réversible). Pour des températures supérieures à 175 °C la réticulation thermique du BCB provoque une augmentation de la viscosité. Une compression appliquée à une température de l'ordre de 175 °C, limite des deux régimes, suivie de l'application d'un budget thermique de réticulation adéquat (dans la gamme [250-300] °C) permet de nous placer dans des conditions de viscosité minimale et donc de contact polymère-substrat optimales. De plus les solvants éventuellement encore présents après épandage par *spin coating* sont dégazés avant la compression.

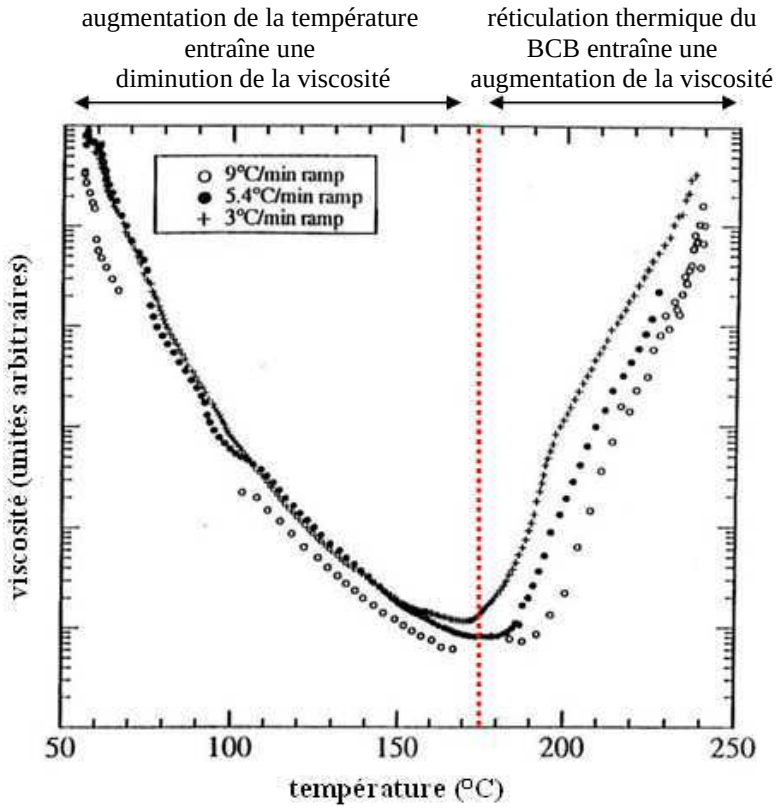


Figure 51 : Viscosité du BCB non-réticulé en fonction de la température [Niklaus'06a]

Concernant le PDMS, polymère pour lequel nous ne disposons pas de courbe de viscosité en fonction de la température avant réticulation, nous avons choisi de réaliser la compression à 100 °C (plus haute température, donc plus faible viscosité, sans risque de trop réticuler le polymère pendant la rampe de montée de température).

La littérature montre que des pressions de l'ordre de 100 kPa sont appliquées dans le cas d'assemblage par polymère [Noh'04] [Niklaus'06b]. Dans le cas de collages BCB en réticulation in-situ les essais que nous avons menés montrent une meilleure uniformité d'épaisseur (évaluée par microscopie acoustique à balayage / paragraphe 2.2) pour des pressions de l'ordre de 10 kPa que 100 kPa, sans effets significatifs sur l'énergie d'adhérence.

1.3 Conclusion

Les techniques d'épandage et d'assemblage que nous avons développées et que nous venons de présenter offrent une palette de voies pour la réalisation de diverses structures comprenant des polymères vitreux ou caoutchoutiques.

Par exemple la Figure 52 présente une coupe MEB d'un collage par BCB ultra-fin d'une couche de phosphure d'indium (InP) à une surface mixte Si-SiO_2, assemblé par thermocompression en réticulation in-situ que nous avons réalisé dans le cadre d'applications pour la photonique [Bordel'10].

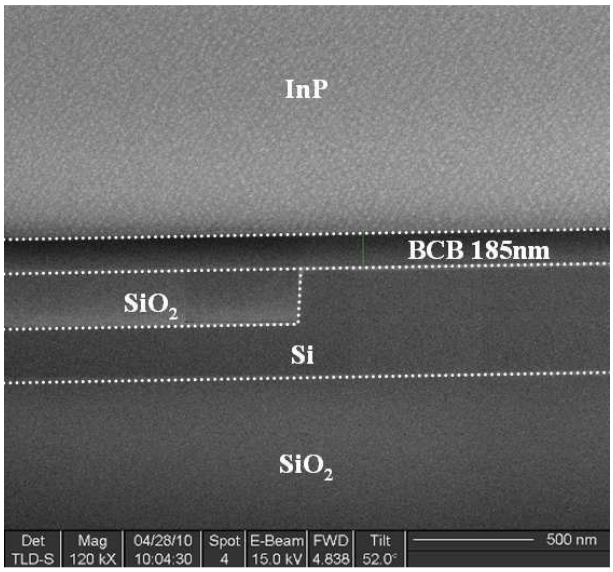
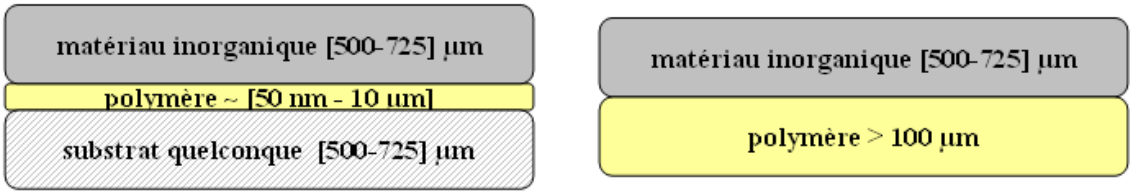


Figure 52 : Coupe MEB d'un collage par BCB d'InP sur surface mixte Si-SiO_2

Les méthodes d'assemblage développées permettent l'élaboration de structures de base pour la réalisation de films minces monocristallins sur polymère, que nous présenterons dans les chapitres suivants. Dans la suite de ce chapitre nous allons analyser la qualité des interfaces de collage des structures assemblées et la tenue mécanique de ces empilements.

2 Analyse des collages et des interfaces de collage

Nous venons de présenter les divers matériaux que nous avons utilisés et les différent procédés de collage par polymère que nous avons développés. Afin d'évaluer la qualité des différentes interfaces de ces collages et d'améliorer ces procédés de collage, trois types d'analyses ont été adaptées et / ou développées : la **microscopie en transmission infrarouge**, la **microscopie acoustique à balayage** et la **réflectivité des rayons X**. Ces techniques permettent l'analyse, sous différentes échelles d'observation, des interfaces collage des structures réalisées dont deux exemples de base sont schématisés en Figure 53. Ces méthodes de caractérisation vont permettre de détecter d'éventuels défauts de collage, par exemple liés à des particules ou à un emprisonnement de bulles d'air ou de solvant. Nous pourrons également évaluer l'uniformité d'épaisseur d'une couche de polymère assurant le rôle d'interphase de collage.



interphase de collage *support mécanique*

Figure 53 : Structures de base utilisées pour l'observation d'interfaces

2.1 Microscopie en transmission infrarouge

La transparence de certains matériaux dans le spectre du visible (longueur d'onde typiquement dans la gamme [400-700] nm) permet l'observation directe d'interfaces de collage. Par exemple, dans le cas d'un collage de deux substrats de verre par un polymère transparent dans le visible, l'interface de collage (et d'éventuels défauts de collage) est directement visualisable. Nous utilisons pour notre part principalement des *wafers* Si trop épais (typiquement d'une épaisseur de 725 µm) pour être transparents dans le visible.

Ce même type de substrat Si apparaît comme transparent dans le cas d'un rayonnement infrarouge. La microscopie en transmission infrarouge, dont le principe est schématisé en Figure 54, permet de mettre à profit la transparence (ou semi-transparence) de certains matériaux aux infrarouges (IR). Dans le cas d'un du silicium de type p, standard, il est transparent pour des longueurs d'ondes supérieures à 1,2 µm. Une source IR illumine une face de la structure collée, une caméra sensible aux IR, placée en direction de l'autre face, permet alors de visualiser directement l'interphase de collage.

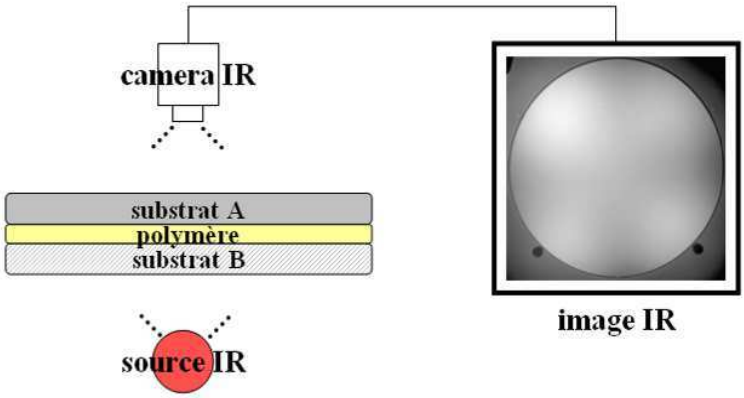
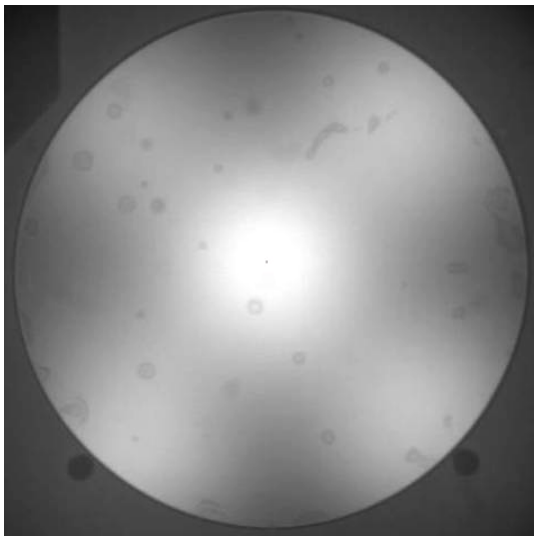


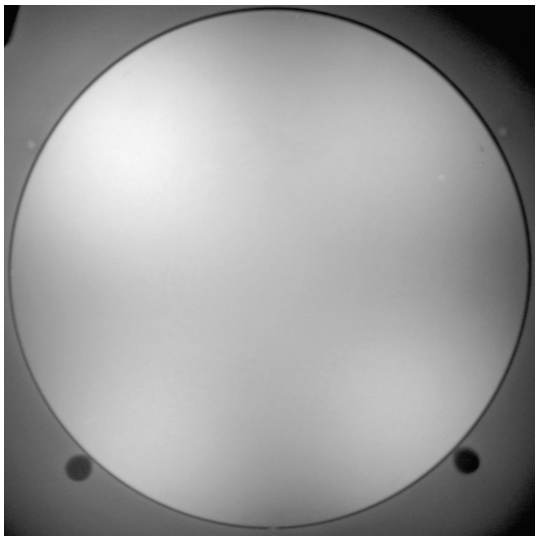
Figure 54 : Schéma de principe de la microscopie infrarouge en transmission

Cette méthode nous offre un moyen de contrôle rapide et non destructif des collages réalisés. La Figure 55 présente deux exemples d'observation de collages Si-BCB-Si. L'épaisseur de la couche de polymère est ici d'une centaine de nanomètres. Une telle épaisseur est atteinte grâce à une dilution d'une solution commerciale de BCB (détail des conditions expérimentales dans le paragraphe 1.2.1). Dans le cas d'une solution commerciale diluée non filtrée, des défauts de collage d'une dimension de l'ordre de quelques millimètres sont observés (Figure 55 image de gauche / nous nous intéresserons plus en détail à ces défauts dans le paragraphe 3.5). Des particules sont à l'origine de ces défauts de collage. Un filtrage de la solution commerciale diluée (seringue équipée d'un filtre) permet d'éliminer ces particules et de s'affranchir des défauts de collage (image de droite).

La résolution latérale de cette méthode d'observation est de l'ordre du micromètre et la résolution verticale d'une centaine de nanomètres. Nous avons également utilisé cette technique pour optimiser les procédés de collage développés, notamment pour des problématiques de dégazage de solvant par le polymère au niveau de l'interphase de collage. Nous utiliserons également cette méthode d'observation dans le cadre de mesure d'énergie d'adhérence par insertion de coin (paragraphe 3.2).



solution commerciale de BCB diluée non filtrée
collage avec défauts type particules



solution commerciale de BCB diluée et filtrée
collage sans défauts

Figure 55 : Observation par microscopie en transmission infrarouge de collages de deux *wafers* Si par une couche de BCB d'une centaine de nanomètres d'épaisseur

2.2 Microscopie acoustique à balayage

La microscopie acoustique à balayage (*Scanning Acoustic Microscopy* / SAM) est une technique d'observation non destructive qui repose sur l'étude de la propagation d'une onde acoustique à travers différents milieux. Le changement de milieu d'un point de vue acoustique correspond à une variation de l'impédance acoustique Z qui est une propriété intrinsèque du matériau traversé (on peut rapprocher cette impédance de l'indice de réfraction en optique). L'impédance acoustique d'un matériau donné est définie par le produit de sa masse volumique ρ par la vitesse V à laquelle se propage l'onde acoustique dans celui-ci [Lisy'94] :

$$Z = \rho \times V \tag{15}$$

Dans le cas de deux matériaux collés de nature différente, il y a changement d'impédance acoustique au niveau de l'interface de collage. Une onde acoustique d'intensité I_0 se propageant à travers un matériau d'impédance acoustique Z_1 peut alors être réfléchie au sein de ce même matériau avec une intensité I_r ou transmise au sein du second matériau d'impédance Z_2 avec une intensité I_t, comme schématisé en Figure 56. Avec un système de détection des différentes ondes acoustiques il est donc possible d'analyser une interface de collage.

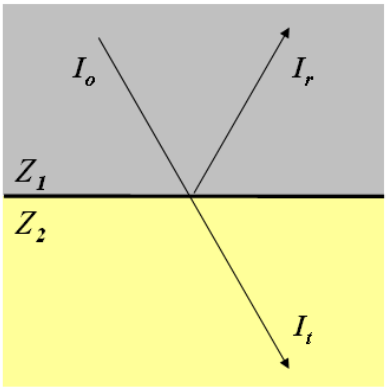


Figure 56 : Propagation d'une onde acoustique dans le cas de deux matériaux collés

Nous travaillerons par la suite dans une configuration en réflexion. On peut définir le coefficient de réflexion *R* [Lisy'94] [Guo'02] :

$$R = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2} \tag{16}$$

Selon le signe de *R* l'écho réfléchi se traduit par un signal positif ou négatif. Le coefficient de réflexion relie les intensités émise et réfléchie par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{I_R}{I_0} \tag{17}$$

Il existe différents modes de propagation d'une onde au sein d'un matériau : longitudinal ou transverse. Les vitesses de propagation de ces deux modes sont différentes : il en résulte une impédance acoustique propre à chaque mode. Pour notre part nous travaillons en mode transverse. La vitesse de propagation en mode transverse V_L d'une onde au sein d'un matériau est directement reliée aux propriétés de celui-ci (module de Young *E*, coefficient de Poisson ν et masse volumique ρ) :

$$V_L = \sqrt{\left(\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)} \right)} \tag{18}$$

Le Tableau 10 récapitule l'ordre de grandeur de la mass volumique et de l'impédance acoustique longitudinale de divers milieux pouvant être impliqués dans nos empilements [Hadimioglu'90] [Sapriel'94] [Maev'97] [Guo'02].

matériau	masse volumique (g/cm^3)	impédance acoustique longitudinale (kg/m^{2}s)
silicium	~ 2,3	~ 20
oxyde de silicium	~ 2,5	~ 13
verre	~ 2,5	~ 15
polymère vitreux	~ [0,8-10]	~ [2-4]
polymère caoutchoutique	~ [0,8-10]	~ [2-4]
eau	1,0	~ 1,5
gaz (air par exemple)	~ 0,0013	~ 0,0005

Tableau 10 : Ordre de grandeur des masses volumiques et des impédances acoustiques longitudinales de divers matériaux

Dans le cas d'une onde qui atteindrait une interface entre un gaz (de l'air par exemple) et un solide (du silicium par exemple) la relation (16) nous indique qu'il y a une réflexion quasi-totale de l'onde. Dans le cas de nos structures si un gaz est emprisonné au niveau d'une interface ou d'une interphase de collage nous pourrons donc aisément le détecter. Cette forte rupture d'impédance ainsi que la faible propagation des ondes acoustiques dans l'air implique également l'utilisation d'un liquide couplant (de l'eau mais il est également possible d'utiliser d'autres liquides ou des matières visqueuses) lors de l'analyse. Comme schématisé en Figure 57 la structure étudiée est immergée dans de l'eau. Un émetteur/capteur d'ondes acoustiques balaye l'échantillon et permet une analyse bidimensionnelle (« pleine plaque ») [Attal'98]. La fréquence des ondes acoustiques que nous utilisons est de 100 MHz (ultrasons). La résolution est dans ce cas d'environ 30 µm latéralement et 10 nm verticalement. Expérimentalement il est nécessaire de « focaliser » l'onde acoustique sur le plan que l'on souhaite analyser.

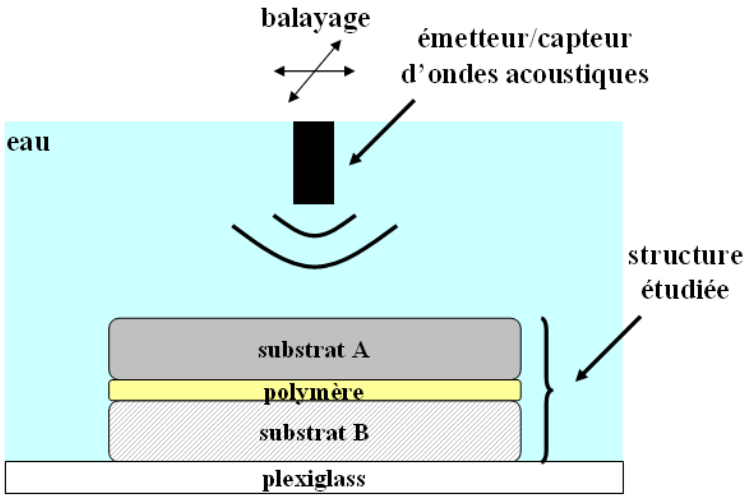


Figure 57 : Schéma de principe de la microscopie acoustique à balayage

Nous avons appliqué la microscopie acoustique à balayage à nos structures afin d'analyser les interfaces et/ou interphases de collage. Nous sommes en mesure de détecter d'éventuels gaz emprisonnés (réflexion totale du signal) ou des défauts de collage (simple rupture d'impédance). La Figure 58 présente l'oscillogramme (mode sans balayage) d'un collage de deux *wafers* Si par un polymère. On peut associer les divers échos observés à chaque rupture d'impédance au sein de l'empilement. Un écho positif est d'abord observé entre le liquide

couplant (eau) et la plaque supérieure de Si (on a une augmentation d'impédance). Cet écho est constitué d'un pic principal et de contre-échos symétriques. Ensuite les deux interfaces de collage Si-polymère et polymère-Si sont à l'origine d'un écho « hybridé ». Cet écho « hybridé » correspond à la superposition d'un écho négatif (interface Si-polymère, diminution d'impédance) et d'un écho positif (interface polymère-Si, augmentation d'impédance). On remarquera que la distance entre les divers échos observés est directement reliée à l'épaisseur du matériau (si on connaît la vitesse de propagation de l'onde).

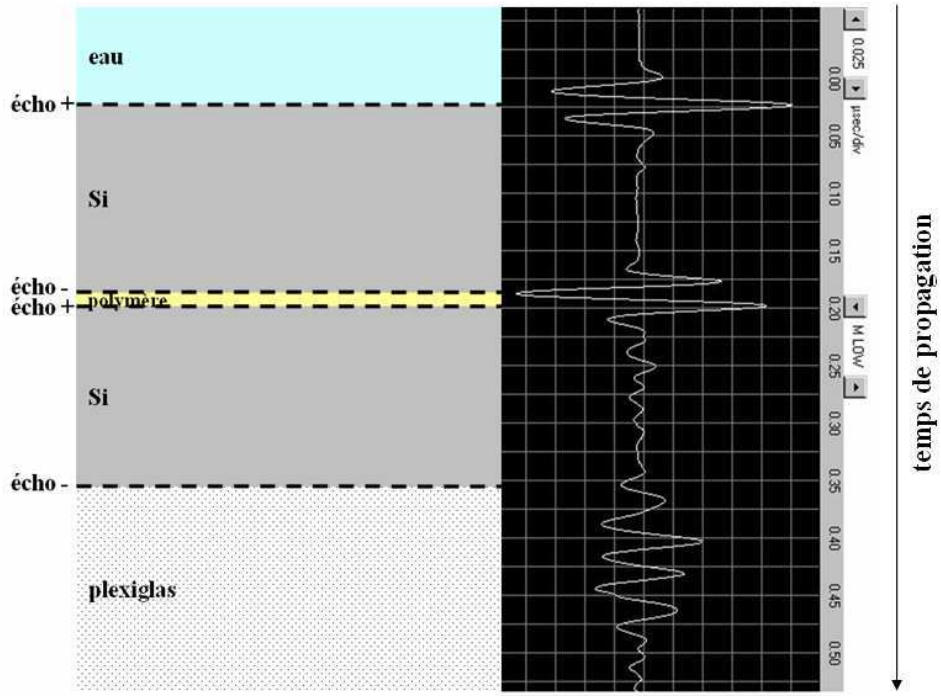


Figure 58 : Exemple d'un oscillogramme dans le cas de l'analyse d'un collage de deux *wafers* Si par un polymère

Expérimentalement il est possible de sélectionner un écho spécifique. En balayant toute la surface de l'échantillon il est alors possible d'imager la « surface » analysée. Dans notre cas l'écho d'importance est celui associé aux interfaces ou interphases de collage.

La Figure 59 présente une analyse d'un collage deux *wafers* Si par du BCB d'une épaisseur de 10 µm. Des défauts de collages peuvent être observés au centre des zones en bleu clair.

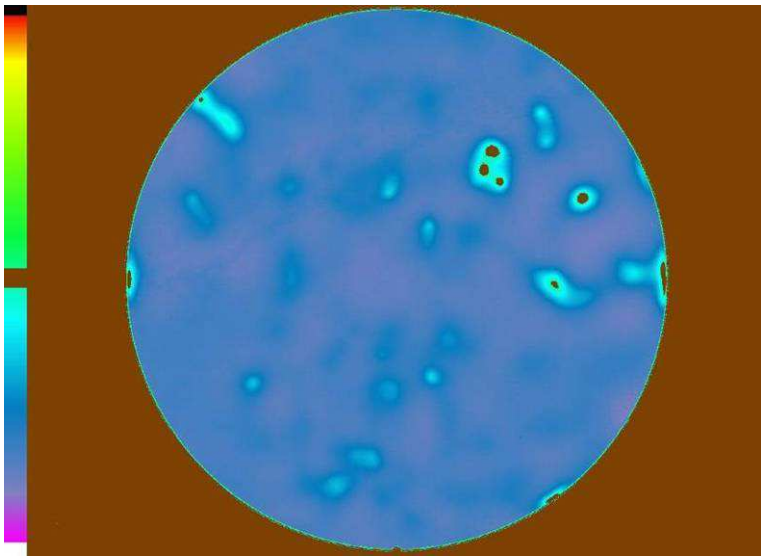


Figure 59 : Analyse en microscopie acoustique à balayage d'un collage de *wafers* Si par 10 µm de BCB et présentant des défauts de collage

La Figure 60 présente également une analyse d'un collage deux *wafers* Si par du BCB d'une épaisseur de 10 µm. Nous constatons ici que l'image présente deux taches distinctes : une première en son centre et une seconde concentrique en périphérie. Ces taches sont le reflet d'une variation d'épaisseur du polymère que nous évaluons ici à environ + 2 µm à partir de l'oscillogramme brut et des vitesses de propagation. Le collage a ici été réalisé en réticulation in-situ (détail au paragraphe 1.2.2). La forte fluidité du polymère pour ce type de réticulation est très certainement l'une des causes de cette variation d'épaisseur. La configuration des taches observées révèle en réalité un défaut de planéité des platines de compression de la machine de thermocompression utilisée. La microscopie acoustique à balayage nous a permis d'améliorer les paramètres du procédé, au point de quasiment supprimer les différences d'épaisseur.

Par exemple, pour s'affranchir de la variation d'épaisseur nous avons optimisé le procédé de collage en diminuant la pression appliquée et en intercalant des substrats Si et graphite (afin de mieux repartir la pression) entre la structure à coller et les platines de compression. Par ailleurs la diminution de la pression appliquée n'a pas d'effet significatif sur l'énergie d'adhérence de la structure.

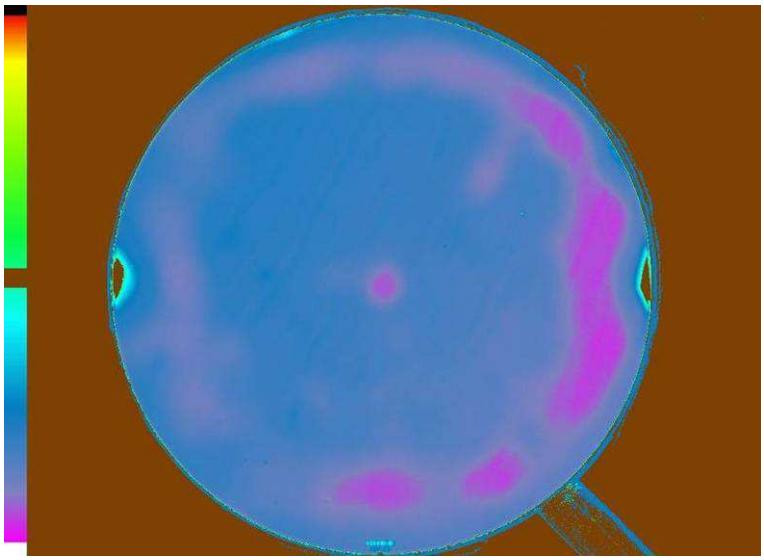
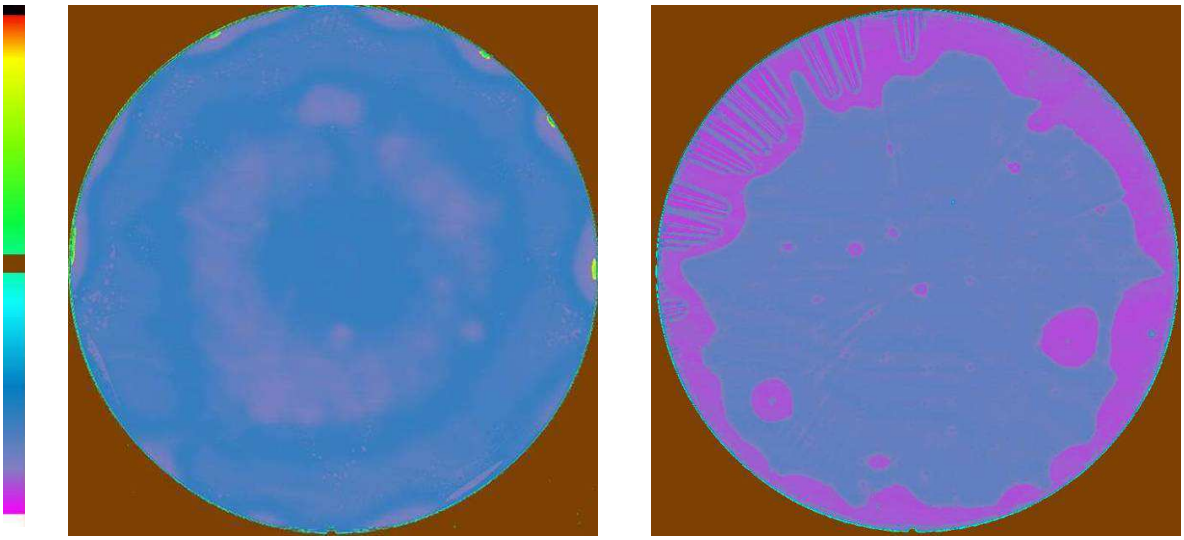


Figure 60 : Analyse en microscopie acoustique à balayage d'un collage de *wafers* Si par 10 µm de BCB et pour lequel l'épaisseur de BCB n'est pas uniforme

La Figure 61 présente les analyses de collage de deux *wafers* Si par du PDMS d'une épaisseur de 10 µm, pour les deux modes de réticulation que nous avons considérés dans notre étude (réticulations in-situ et ex-situ / détails au paragraphe 1.2.2). La température appliquée lors de la thermocompression est ici de 100 °C pour les deux exemples. Dans le cas d'une réticulation in-situ on constate comme précédemment une sensibilité du polymère à l'uniformité de pression en raison de sa fluidité (ici le faible contraste en comparaison du cas précédent indique une faible variation d'épaisseur). Dans le cas d'une réticulation ex-situ des zones non-collées sont observées en périphérie ainsi que quelques défauts de collage (la couleur violette signale la présence d'une lame d'air). La topographie de la surface collée, réticulée avant assemblage par thermocompression, est certainement à l'origine de la zone non-collée en périphérie. D'autre part des particules localisées au niveau de l'interface de collage sont vraisemblablement à relier aux défauts de collage (dans le cas du collage en réticulation in-situ ces particules sont certainement enchâssées dans le polymère lorsqu'il est liquide). Dans le cas du PDMS un procédé d'assemblage en réticulation in-situ semble donc plus approprié pour la réalisation d'un joint de colle sans défauts de collage.



collage PDMS réticulation in-situ *collage PDMS réticulation ex-situ*

Figure 61 : Analyse en microscopie acoustique à balayage d'un collage de *wafers* Si par 10 µm de PDMS pour une réticulation in-situ ou ex-situ du PDMS

Nous avons présenté quelques exemples d'observation d'interface par microscopie acoustique à balayage. Ce type d'analyse nous a permis d'optimiser les procédés de collage que nous avons développés pour des polymères vitreux et caoutchoutiques. En comparaison de la microscopie en transmission infrarouge, les principaux attraits de cette méthode sont de pouvoir mettre en évidence des défauts de collage spécifiques et d'évaluer une uniformité d'épaisseur de polymère lorsque celui-ci fait office d'interphase de collage.

2.3 Réflectivité des rayons X

Nous avons analysé (collaboration avec François Rieutord (CEA-INAC)) la proximité des interfaces de collage par réflectivité des rayons X (*X-Ray Reflectivity* / XRR). Cette technique d'analyse en faible incidence permet de déterminer la densité d'électrons ainsi que l'épaisseur, dans une certaine gamme, de couches minces empilées [Rieutord'01]. Dans le cas d'empilements collés, cette méthode est fréquemment utilisée pour l'analyse d'interfaces de collage direct de Si. La largeur de cette interface de collage peut-être sondée à l'échelle de l'angström. Par exemple la rugosité ou l'épaisseur de l'oxyde natif (de l'ordre du nanomètre) du Si peuvent être extraits des analyses [Bataillou'04] [Rieutord'06] [Ventosa'09]. Les rayons X utilisés, d'une longueur d'onde de l'ordre de l'angström, proviennent d'une source synchrotron qui donne la possibilité de travailler à haute énergie avec un fort flux, concentré en un faisceau fin.

Pour notre part nous voulons appliquer cette technique de mesure pour sonder les interfaces « enterrées » Si-polymère de nos empilements. La méthode est destructive et nécessite de prélever des échantillons par découpe dans des collages de deux *wafers* de Si par un polymère. L'échantillon est irradié par des rayons X par la tranche avec un angle d'incidence θ de quelques degrés comme schématisé en Figure 62. Ce faible angle d'incidence ainsi que la faible largeur de l'échantillon (4 mm) permettent de limiter les contributions de l'interface matériau-air située sur les faces externes de l'échantillon. Le signal réfléchi mesuré en 2θ provient donc uniquement des réflexions sur les interfaces internes. L'analyse du faisceau

réfléchi permet alors de déterminer la densité d'électrons à proximité de l'interface de collage [Bataillou'04] [Ventosa'09].

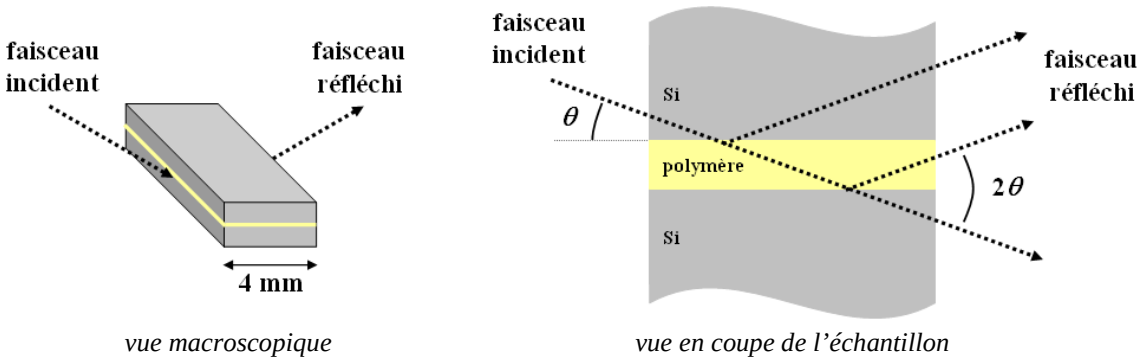


Figure 62 : Principe de mesure de la XRR par la tranche

La Figure 63 présente un profil de densité d'électrons typique à la proximité d'une interface Si-BCB. La densité d'électrons mesurée est normalisée par celle du Si. On peut repérer sur une cinquantaine de nanomètres de part et d'autre de l'interface de collage la signature du polymère et du Si. L'analyse en XRR permet de sonder l'oxyde natif du Si (paragraphe 1.1.2). Son épaisseur est ici d'environ 1,5 nm. Ce même type de profil a été obtenu pour diverses conditions expérimentales. Nous constatons qu'aucun changement de densité d'électrons n'est détecté en extrême proximité (à l'échelle de l'angström) de l'interface polymère-SiO_2. Ceci semble indiquer un **contact intime**, à l'échelle du nanomètre, du polymère et de l'oxyde natif du substrat Si (il n'y aurait donc pas d'autres espèces au niveau de cette interface).

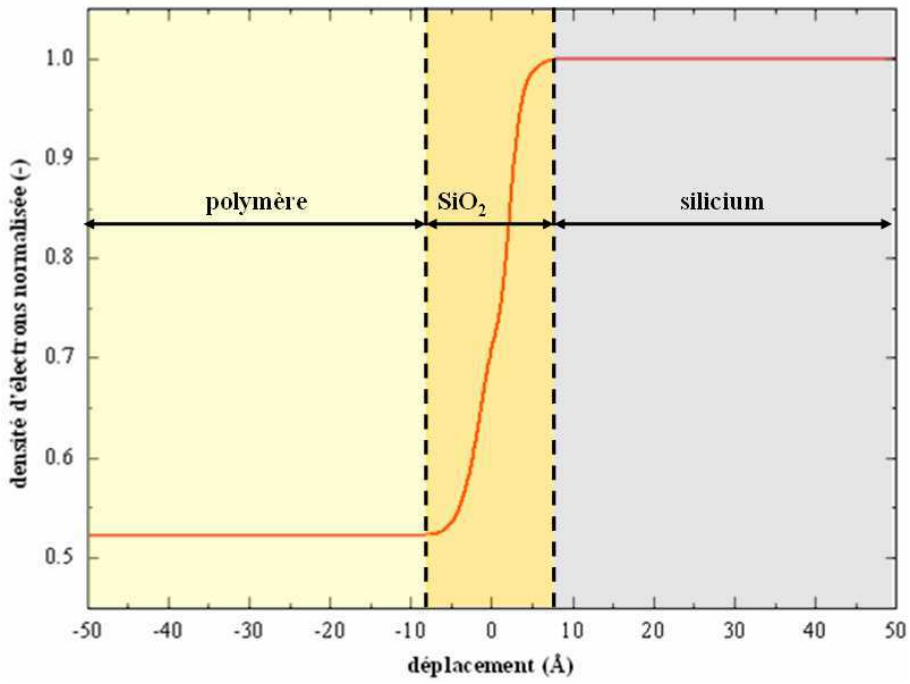


Figure 63 : Profil XRR typique à la proximité d'une interface Si-polymère

Différentes configurations ont été étudiées comme présenté en Figure 64. Pour la configuration dite symétrique le polymère est épandu sur les deux substrats, l'interface « réelle » de collage se situe donc entre ces deux polymères. Dans la configuration dite

asymétrique le polymère est épandu sur un seul substrat, l'interface « réelle » de collage se trouve alors entre le polymère et un substrat Si. Dans le cas d'un collage BCB en réticulation in-situ les interfaces Si-polymère et polymère-Si présentent toutes un profil de densité d'électrons identique. L'interface de collage Si-polymère a donc la même qualité que l'interface d'épandage polymère-Si. Les configurations symétriques et asymétriques de collage n'ont donc pas d'influence sur la qualité de l'interface Si-polymère. Cette constatation est à relier au mode de réticulation in-situ du polymère.

D'autre part, dans le cas de la configuration symétrique, aucune variation de densité d'électrons n'est détectée au niveau de l'interface polymère-polymère. Il y aurait donc « reconstruction » du polymère massif au niveau de cette interface. Ceci n'est pas très étonnant étant donné que le polymère passe par un état très fluide lors de l'assemblage en réticulation in-situ.

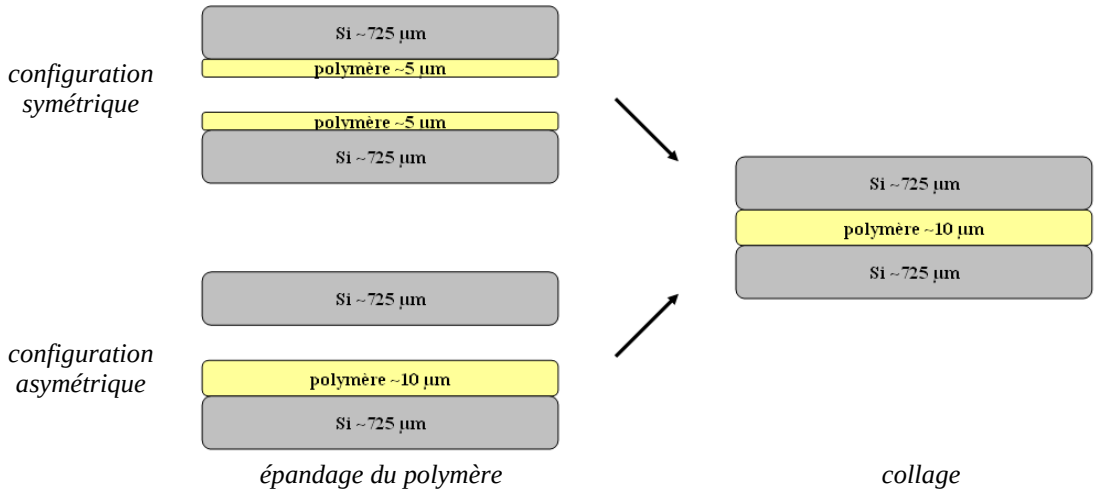


Figure 64 : Collage de deux *wafers* de Si par une couche de polymère en configuration symétrique ou asymétrique

La XRR est une méthode destructive qui nous permet de sonder différentes interfaces de collage à l'échelle de l'angström. Dans le cas du BCB en réticulation in-situ un contact intime du polymère et du substrat Si est mis en évidence. D'autre part des configurations symétriques ou asymétriques de collage en réticulation in-situ induisent des interfaces polymère-Si identiques. Par la suite nous utiliserons des configurations asymétriques impliquant une étape d'étalement de polymère en moins.

2.4 Conclusion

Nous avons analysé des interfaces et interphases de collage d'empilements comprenant une couche de polymère par trois méthodes. Ces techniques nous permettent de porter un regard sur ces structures sous différentes échelles d'observation. La microscopie en transmission infrarouge offre un moyen de contrôle rapide et non destructif et permet de détecter d'éventuels zones non collées ou défauts de collage pour des résolutions latérale de l'ordre du micromètre et verticale de l'ordre de la centaine de nanomètres. La microscopie acoustique à balayage, méthode non destructive mais nécessitant une immersion de l'échantillon dans l'eau, permet également de détecter des artefacts de collage pour des résolutions latérale de l'ordre de la dizaine de micromètre et verticale de l'ordre de la dizaine de nanomètre. De plus cette technique est essentielle pour évaluer l'uniformité d'une couche de polymère impliquée

dans un collage. Enfin la réflectivité des rayons X, technique d'analyse destructive, nous permet de qualifier des interfaces de collage silicium-polymère à l'échelle de l'angström. Ces différentes méthodes nous ont permis de développer et d'optimiser les procédés de collage par polymère qui nous serviront par la suite à réaliser des structures aptes au transfert de films minces de Si sur polymère.

3 Caractérisation d'adhérence

3.1 Introduction

Dans cette partie nous nous intéressons à la tenue mécanique de structures modèles. La tenue des joints réalisés est évaluée au moyen de deux méthodes : l'insertion de coin (mode I) et la flexion quatre points (mode mixte). Une énergie d'adhérence selon le mode sollicitation est déterminée par ces deux méthodes. L'influence de différents paramètres sur l'énergie d'adhérence sera étudiée pour l'insertion de coin. Par la suite les effets de dissipation d'énergie seront mis en évidence par une comparaison avec des collages directs de type silicium-silicium. Enfin la défectivité due à la présence de particules au niveau des interphases de collage sera abordée.

3.2 Mesure d'énergie d'adhérence par insertion de coin

3.2.1 Méthodologie classique

La structure modèle que nous utilisons pour déterminer l'énergie d'adhérence est un collage de deux plaques de silicium collées via un polymère. Un coin est inséré entre les deux plaques de silicium. La Figure 65 présente le schéma de l'empilement étudié. Après l'insertion du coin, une caméra infrarouge permet de visualiser une longueur de décollement à travers le silicium. Cette longueur de décollement, dont une observation est présentée en Figure 66, est mesurée avec une précision de 0,5 mm.

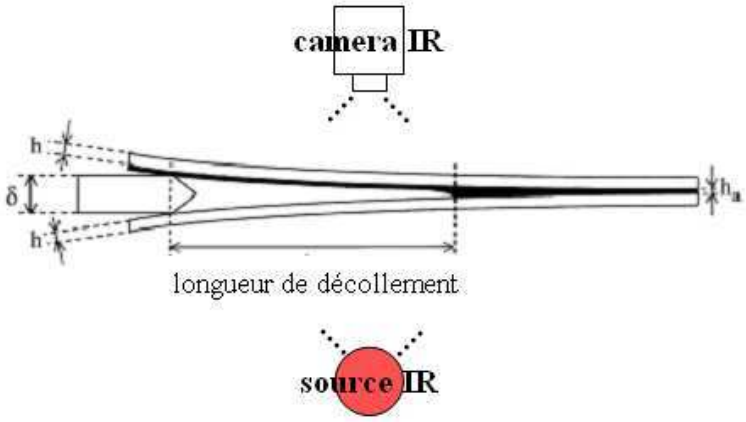


Figure 65 : Insertion de coin dans un empilement silicium-polymère-silicium

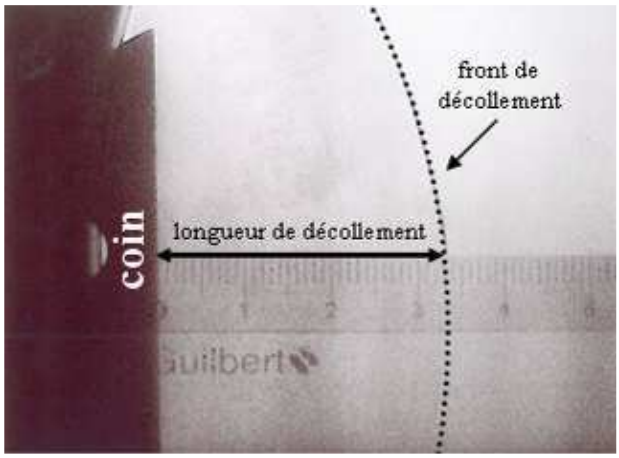


Figure 66 : Onde de décollement visualisée en infrarouge après insertion de coin

Dans le chapitre I nous avons abordé la question des la tenue d'assemblages collés. Il est possible de calculer une énergie d'adhérence en mode I à partir de la longueur de décollement L mesurée selon la formule suivante [Maszara'88] :

$$G_I = \frac{3Eh^3\delta^2}{16L^4} \tag{19}$$

Avec E le module de Young du silicium, h l'épaisseur moyenne des deux plaques de silicium et δ l'épaisseur du coin inséré.

Guillemenet et al. ont montré plus récemment qu'il était important d'intégrer l'élasticité de la couche de polymère [Guillemenet'01]. L'expression (19) est alors modifiée avec l'introduction d'un second terme :

$$G_{I\,pol} = \frac{3Eh^3\delta^2}{16L^4}\frac{1}{\left(1+\left(\lambda_{Si}/\lambda\right)\left(0{,}64h/L\right)\right)^4} \tag{20}$$

λ et λ_{Si} sont définis par les expressions suivantes :

$$\lambda = \left(\frac{3K}{Ebh^3}\right)^{1/4} \tag{21}$$

$$\lambda_{Si} = \left(\frac{3k_{Si}}{Ebh^3}\right)^{1/4} = \frac{6^{1/4}}{h} \tag{22}$$

Avec b la largeur de l'échantillon (qui n'a en réalité pas d'importance dans la formule finale : ce terme disparaît lors des simplifications). Les effets de bord sont ici considérés comme négligeables.

K défini comme :

$$K = \frac{1}{1/k_{Si} + 1/k_{pol}} \tag{23}$$

Et k_{Si} et k_{pol} définis comme :

$$k_{Si} = \frac{2Eb}{h} \qquad (24) \qquad\qquad k_{pol} = \frac{E_{pol} b}{h_{pol}} \qquad (25)$$

Ici les longueurs de décollement sont mesurées après un temps d'attente d'une heure. L'incertitude sur l'énergie d'adhérence est évaluée à environ ± 15 %. Dans un premier temps nous avons mesuré la longueur de décollement selon trois épaisseurs de coin différentes : 240 µm, 430 µm et 650 µm pour un empilement standard comportant un polymère vitreux de 10 µm. La longueur de décollement élevée à la puissance quatre a été tracée en fonction du carré de l'épaisseur de coin sur la Figure 67 .Une relation linéaire relie ces deux valeurs.

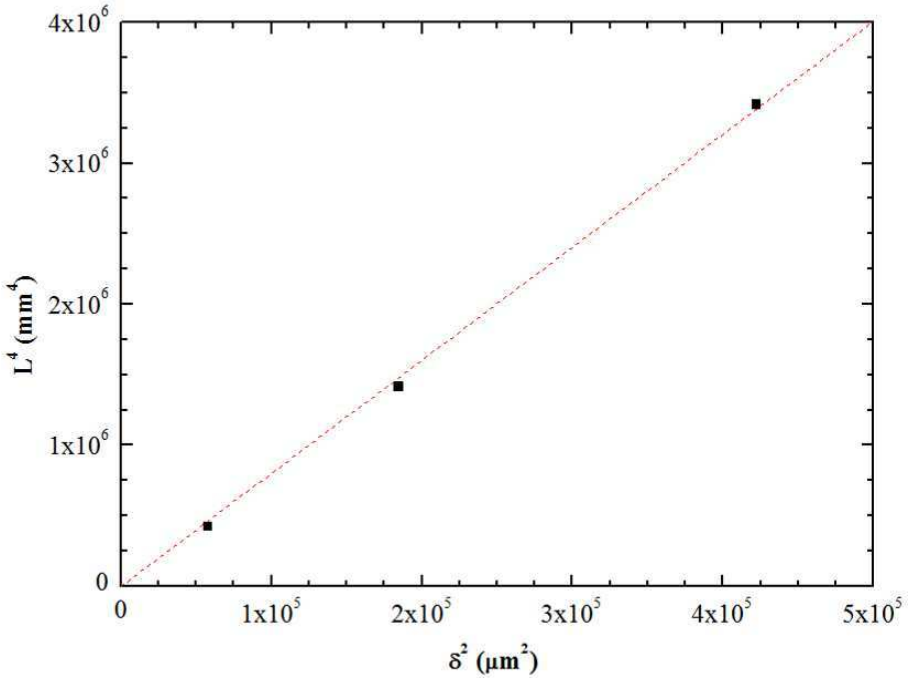


Figure 67 : Longueur de décollement à la puissance quatre en fonction du carré de l'épaisseur de coin

On peut comparer les valeurs d'énergie dans le cas de polymères vitreux (BCB) et caoutchoutique (PDMS). Les épaisseurs de polymère sont de 10 µm dans les deux cas. Les valeurs d'énergies d'adhérence sont calculées selon les équations (19) et (20) et récapitulées dans le Tableau 11.

polymère	G_I **(J/m²)**	$G_{I\,pol}$ **(J/m²)**
BCB	4,8	4,5
PDMS	27,3	14,3

Tableau 11 : Energie d'adhérence en prenant en compte ($G_{I\,pol}$) ou non (G_I) l'élasticité de la couche de polymère pour le BCB et le PDMS

On remarque tout d'abord que les énergies calculées sont fortes : pour mémoire l'énergie de liaison d'un matériau cristallin est de l'ordre de quelques J/m². L'effet de l'élasticité du polymère est faible pour le polymère vitreux et fort pour le polymère caoutchoutique : la prise en compte d'un module de Young de quelques MPa implique une forte variation. A titre de comparaison, dans la littérature la valeur de l'énergie d'adhérence dans le cas du BCB et sans

prise en compte de la couche de polymère est également de 4,8 J/m² [Zimmer'10]. Par la suite toutes les énergies d'adhérence calculées prendront en compte l'élasticité de la couche polymère.

Les faciès de rupture ont été observés après insertion de coin. Dans le cas du PDMS une rupture de type interfaciale sur une seule surface est observée. Concernant le BCB une rupture interfaciale filant d'une interface polymère-silicium à l'autre, comportement que l'on peut voir sur la Figure 68, est observée. Ce type de rupture interfaciale a déjà été observé et analysé dans la littérature. Il apparaît qu'un résidu de BCB de quelques nm est présent à la surface du silicium : il s'agirait donc d'une rupture « cohésive » à l'échelle nanométrique [Snodgrass'02].

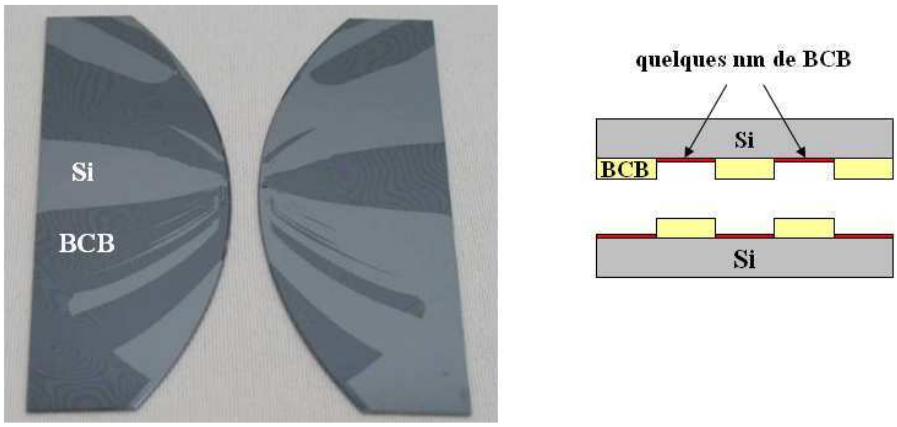


Figure 68 : Faciès de rupture après insertion dans le cas du BCB

3.2.2 <u>Evolution temporelle : adaptation de méthodologie</u>

Après l'insertion du coin, on observe une évolution temporelle de la longueur de décollement. La Figure 69 détaille cette évolution dans le cas d'un collage BCB: une stabilisation de la longueur de décollement est observée pour une durée d'une heure. Une stabilisation identique est observée dans le cas du PDMS. L'augmentation de la longueur de décollement est probablement due à un phénomène de dissipation par la couche de polymère. La vitesse de propagation de l'onde de décollement est similaire dans les cas du BCB et du PDMS. La longueur de décollement continue d'évoluer pour des temps d'attente beaucoup plus longs mais dans des proportions faibles en comparaison de la première heure. A titre d'exemple une évolution de 1 mm est observée pour un temps d'attente de deux jours. Pour les structures étudiées la majeure partie de la dissipation d'énergie se produit donc durant la première heure après la mesure : le protocole de mesure mis en place considère donc une mesure de la longueur de décollement après un temps d'attente d'une heure après insertion. Toujours à titre d'exemple, la différence d'énergie associée à la variation de longueur de la Figure 57 représenterait une variation d'énergie d'environ 25 %.

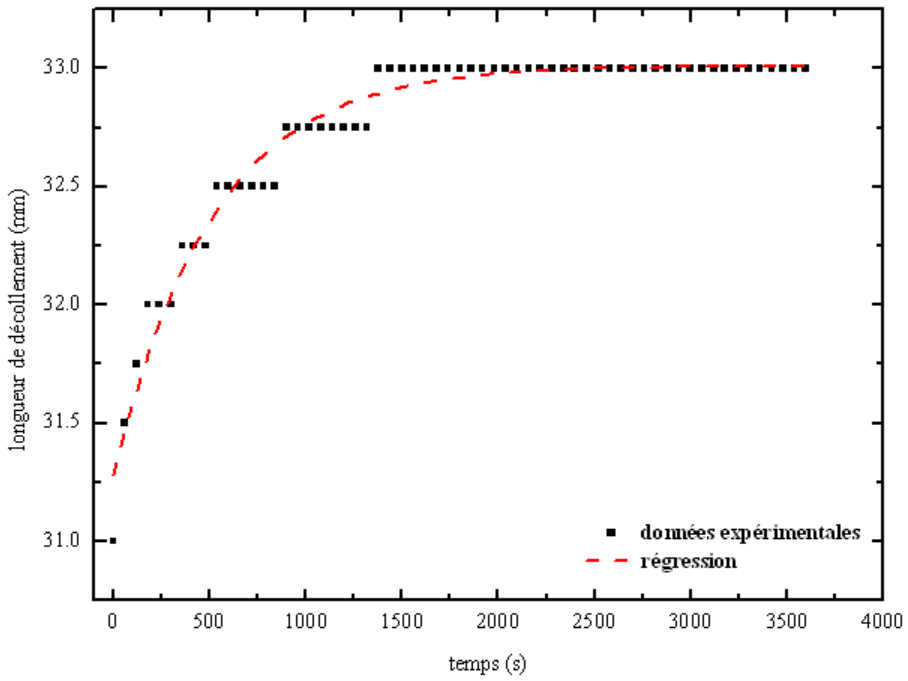


Figure 69 : Evolution de la longueur de décollement dans le cas d'un collage BCB

Effet d'un promoteur d'adhérence

Nous avons étudié l'effet d'un promoteur d'adhérence (Dow AP3000 / vinyltriacetoxysilane) dans le cas du BCB. Ce promoteur est épandu par *spin coating* sur chaque face des substrats silicium avant épandage du BCB. L'effet de ce promoteur d'adhérence entraîne une augmentation de l'énergie d'un facteur deux. Cet ordre de grandeur est également observé dans la littérature [Snodgrass'02].

polymère	$G_{I\,pol}$ **(J/m²)**
BCB	4,5
BCB + AP3000	11,6

Tableau 12 : Energie d'adhérence dans le cas du BCB avec et sans promoteur d'adhérence AP3000

L'ajout d'un promoteur permet ici de jouer sur la valeur de l'énergie d'adhérence sans pour autant changer la qualité du collage réalisé. L'effet ne semble ici pas uniquement chimique (on a un doublement de l'énergie) : dans la littérature il a été montré que l'ajout d'un promoteur d'adhérence modifie la rupture considérée comme « cohésive » (à l'échelle nanométrique) [Snodgrass'02]. Cette modification permettrait en outre une plus forte dissipation de l'énergie menant à une énergie d'adhérence plus forte. Par la suite nous n'utiliserons pas de promoteur d'adhérence car une énergie d'adhérence de quelques J/m^2 est suffisante pour les applications que nous visons. Néanmoins pour des applications spécifiques nous constatons que l'on pourra jouer sur l'énergie d'adhérence par l'utilisation d'un promoteur d'adhérence.

Mode de réticulation

Nous avons expliqué dans le paragraphe 1.2.2 que deux modes de réticulation du polymère peuvent être mis en jeu lors du procédé de collage : une réticulation dite in-situ (RINS / après la mise en contact des substrats) et une réticulation dite ex-situ (REXS / avant la mise en contact des substrats). Le Tableau 13 récapitule les énergies calculées pour ces deux modes de réticulation dans le cas de polymères vitreux (BCB) et caoutchoutique (PDMS). Dans les deux cas l'énergie diminue en passant du mode RINS au mode REXS. Ceci s'explique probablement par la réduction de la surface de contact polymère-silicium. On remarquera que dans le cas du BCB en mode REXS le faciès de rupture est interfacial, au niveau de l'interface de collage.

polymère	mode de réticulation	$G_{I\,pol}$ (J/m²)
BCB	RINS	4,5
BCB	REXS	2,2
PDMS	RINS	11,6
PDMS	REXS	0,7

Tableau 13 : Energie d'adhérence dans le cas du BCB et du PDMS selon le mode de réticulation lors du procédé de collage

Effet d'épaisseur

L'influence de l'épaisseur de polymère sur l'énergie d'adhérence constitue également un paramètre à prendre en compte. Dans le cas du BCB d'une épaisseur de 10 µm une variation de quelques µm ne modifie pas l'énergie. Les résultats du Tableau 14 montrent que dans le cas d'une couche ultra-fine (100 nm) de BCB on observe une très nette diminution de l'énergie (dans le cas d'un collage en mode RINS). Celle-ci est vraisemblablement l'effet d'une dissipation d'énergie moindre dans le volume du polymère. La limite de la formule (20) est ici mise en évidence : elle prend en compte uniquement l'élasticité du polymère et non ses effets dissipatifs. Une étude plus précise de la longueur de décollement en fonction de l'épaisseur de polymère permettrait certainement de mieux comprendre cet effet dissipatif, qui ne serait en revanche uniquement valable que dans le cas particulier du BCB.

polymère	épaisseur polymère (µm)	$G_{I\,pol}$ (J/m²)
BCB	10 µm	4,5
BCB	100 nm	2,7

Tableau 14 : Energie d'adhérence dans le cas du BCB pour des épaisseurs de 10 µm et 100 nm

Effet de la température

L'influence de la température sur la longueur de décollement est aussi un paramètre important. Le coin est inséré à température ambiante, la longueur de décollement est mesurée après une durée d'une heure. Le coin est alors laissé en place et un traitement thermique à 300 °C sous azote d'une durée de 15 heures est appliqué à la structure. La longueur de décollement est mesurée à température ambiante immédiatement après le traitement thermique et à nouveau 24 heures après. Comme présenté dans le Tableau 15 on constate qu'après le traitement thermique l'énergie diminue de moitié et que 24 heures après cette

énergie n'évolue plus. La diminution d'énergie pourrait être reliée à une diminution du module élastique du BCB lors du traitement thermique. Cette hypothèse semble assez crédible d'après la formule (20) (l'énergie d'adhérence dépend au premier ordre du module élastique). D'autres explications pourraient relier la diminution d'énergie d'adhérence à un effet de dilatation thermique des matériaux en présence ou à un phénomène de relaxation.

polymère	température (°C)	durée (h)	$G_{I\,pol}$ (J/m²)
BCB	20	1	4,5
BCB	300	15	2,1
BCB	20	24	2,1

Tableau 15 : Influence d'un traitement thermique à 300 °C sur l'énergie d'adhérence dans le cas du BCB en gardant un coin inséré tout au long de l'expérience

Il est également important de préciser que dans le cas de collages RINS par du BCB nous mesurons toujours une énergie d'adhérence similaire pour des températures de collage de 250 °C ou 300 °C avec application ou non d'un traitement thermique après collage (de 250 °C à 350 °C). Ceci indique qu'il n'y a pas de renforcement d'origine chimique (par exemple une augmentation de la densité de liaisons chimiques à l'interface ou une augmentation du taux de réticulation). Ce comportement est singulièrement différent de celui observé dans le cas d'un collage direct de Si pour lequel un traitement thermique renforce l'énergie d'adhésion.

Influence de la rugosité de surface des substrats

Le collage par polymère de substrat silicium constitue une alternative au collage direct de ceux-ci du point de vue de la simplification des traitements de surface. Dans le cas du collage direct des rugosités RMS de quelques Å sont requises pour permettre un collage de qualité. Dans le cas du collage polymère la rugosité ne constitue pas un obstacle d'une manière générale, ou au contraire le favorise. Le Tableau 16 donne les énergies d'adhérences mesurées pour des collages de substrats silicium ayant des rugosités RMS de quelques Å et de quelques nm. L'augmentation de la rugosité du substrat entraîne une forte augmentation de l'énergie d'adhérence : l'augmentation de la surface de contact entre le silicium et le BCB en est probablement la cause.

polymère	rugosité RMS du silicium	$G_{I\,pol}$ (J/m²)
BCB	1,5 Å	4,5
BCB	4,1 nm	9,6

Tableau 16 : Influence de la rugosité du silicium sur l'énergie d'adhérence dans le cas d'un collage BCB-silicium (mode RINS)

Cas d'une hétérostructure

Les énergies d'adhérence d'une homostructure Si-Si et d'une hétérostructure Si-verre assemblées par du BCB sont étudiées dans ce paragraphe. Les longueurs de décollement et les énergies d'adhérence associées sans prise en compte de l'élasticité de la couche de polymère sont récapitulées dans le Tableau 17. Dans le cas de l'hétérostructure, les propriétés mécaniques des deux substrats sont prises en compte pour la détermination de l'énergie d'adhérence [Turner'08]. Les énergies d'adhérence déterminées sont identiques pour les deux

configurations, ce résultat montre que les effets dissipatifs sont identiques pour ces deux structures et que l'accroche chimique d'interface n'est pas modifiée

empilement	longueur de décollement (mm)	G_I (J/m²)
Si-BCB-Si	32,0	4,8
Si-BCB-verre	22,0	4,8

Tableau 17 : Comparaison de la longueur de décollement et de l'énergie d'adhérence sans prise en compte de l'élasticité de la couche de polymère d'une homostructure Si-BCB-Si et d'une hétérostructure Si-BCB-verre

La tenue de différentes structures, assemblées par une couche de polymère, avec une sollicitation en mode I et la prise en compte de différents paramètres, a été évaluée. Les énergies d'adhérence déterminées sont dans une gamme d'environ 1 à 10 J/m². Elles pourront être choisies selon l'application visée. Pour le mode sollicitation étudié, les effets dissipatifs des polymères vitreux et caoutchoutiques modèles se produisent dans des proportions comparables. Dans les cas du polymère vitreux, une modification de l'interface (promoteur d'adhérence) met en évidence la faible portée de l'effet chimique (modification de l'énergie d'adhérence de quelques J/m²).

3.3 Mesure d'énergie d'adhérence par flexion quatre points

Les énergies d'adhérence de certaines structures modèles, notamment avec polymère vitreux, ont également été évaluées par la méthode de flexion quatre points. La flexion quatre points permet d'une manière générale de mesurer les énergies d'adhérence des différentes interfaces de structures multicouches, développées par exemple dans le domaine de la microélectronique [Dauskardt'98]. Cette méthode implique un mode de chargement de type mixte (angle de mixité modale proche de 43°). Dans notre étude nous nous intéressons à la tenue de l'interface de collage entre le polymère et le silicium.

3.3.1 Principe

Une lamelle de l'empilement à analyser (substrat-polymère-substrat) est préalablement découpée (dans des dimensions typique de 7 mm par 64 mm). Cette lamelle est placée entre deux points d'appuis externes fixes et deux points d'appuis internes mobiles comme schématisé sur la Figure 70.

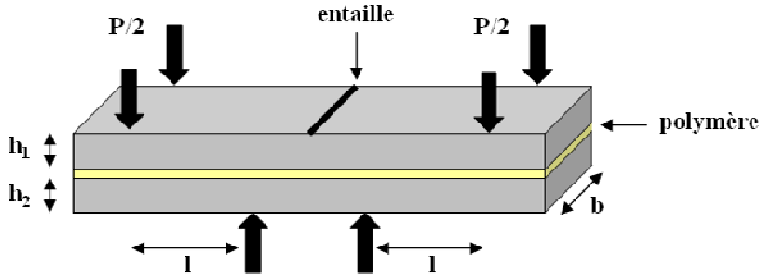


Figure 70 : Géométrie d'un échantillon soumis à un test de flexion quatre points pour réaliser une mesure d'énergie d'adhérence en mode mixte

Le substrat supérieur de la structure empilée est préalablement entaillé en surface sur sa partie centrale (à l'aide d'une pointe tungstène ou d'une scie diamantée). Cette entaille va constituer une amorce de fissure. Les mords mobiles sont ensuite mis en mouvement, ce qui provoque au bout d'un certain déplacement, une rupture du substrat au niveau de l'entaille. La fissure engendrée se propage ensuite au niveau de la couche d'adhésif. Expérimentalement on mesure la force appliquée *P* et le déplacement des mord mobiles. La Figure 71 présente une courbe de force en fonction du déplacement typique obtenue lors d'un test de flexion quatre points. L'évolution de l'entaille, l'apparition de la fissure et sa propagation sont schématisées sur le graphique. La force P_c que l'on mesure lors de la propagation de la fissure au niveau de l'interface de collage, nous permet alors de déterminer une énergie d'adhérence.

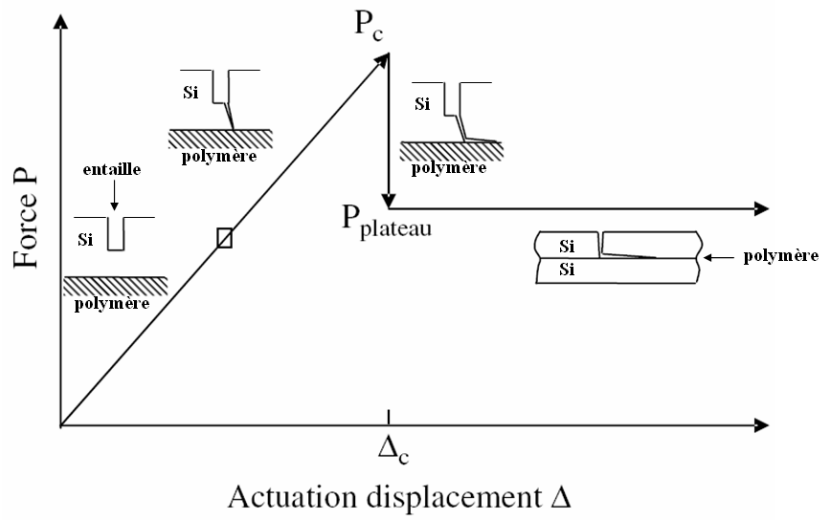
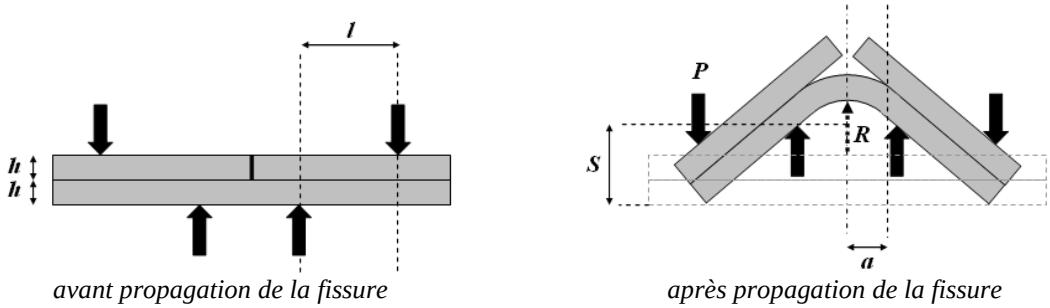


Figure 71 : Courbe force en fonction du déplacement d'un test de flexion 4 points [Huang'05]

On peut ici encore évaluer, par un exemple de calcul simple en loi d'échelle, les paramètres influant sur l'énergie d'adhérence lors d'un test de flexion quatre points. La Figure 72 représente la géométrie du test avant et après propagation de la fissure à l'interface. L'empilement considéré est constitué d'un assemblage de deux plaques identiques d'épaisseur *e* et de module élastique *E* collées par un adhésif. Après l'avancée des mords mobiles sous une force *P* une fissure de longueur *a* s'est propagée à l'interphase de collage : si les déplacements des mords sont bloqués la fissure est alors à l'équilibre.



avant propagation de la fissure *après propagation de la fissure*

Figure 72 : Géométrie d'un échantillon soumis à un test de flexion quatre points avant et après propagation de fissure

On suppose qu'après propagation de la fissure la partie courbée se limite à la région pelée du substrat, la partie non pelée restant pratiquement rectiligne. En considérant un échantillon d'une largeur *b*, on peut écrire l'énergie élastique de flexion à l'équilibre en loi d'échelle. Cette énergie est le produit de la rigidité du substrat inférieur (Eh^3) par la courbure du substrat inférieur au carré par les dimensions de l'éprouvette :

$$U_{el.} = Eh^3\left(\frac{1}{R}\right)^2 ab \tag{26}$$

Dans cette expression l'énergie élastique est exprimée en fonction du rayon de courbure *R* de la structure sous chargement. Ce rayon de courbure est une fonction de la longueur *a* pelée. Si on suppose une dépendance en loi de puissance, l'énergie d'adhérence *G* s'écrit alors en loi d'échelle :

$$G = \frac{1}{b}\frac{\partial U_{el.}}{\partial a} = \frac{1}{b}\frac{U_{el.}}{a} \tag{27}$$

Et donc :

$$G = \frac{Eh^3}{R^2} \tag{28}$$

Si on écrit que la partie rectiligne est tangente à la parabole qui représente la partie courbée en bord de fissure alors :

$$\frac{a}{R} = \frac{S}{l} \tag{29}$$

Avec *S* la distance parcourue par le point d'application de la force et *l* la demi-différence entre l'écartement des points d'appui externes et celui des points d'appui internes.

On sait également que l'énergie est le travail de la force appliquée :

$$U = PS \tag{30}$$

On peut donc écrire en loi d'échelle :

$$G = \frac{P^2 l^2}{Eh^3 b^2} \tag{31}$$

Cette expression, déterminée à partir de lois d'échelle, montre bien, qu'à partir des dimensions de l'échantillon et du dispositif ainsi que des propriétés élastiques de l'empilement, on peut déterminer directement l'énergie d'adhérence par la mesure de la force nécessaire au maintien de la fissure à l'équilibre.

Le calcul exact (avec les pré-facteurs numériques) de l'énergie d'adhérence pour un test de flexion quatre points dans le cas d'une homostructure a été proposé dans la littérature [Snodgrass'02] :

$$G_{mixte} = \frac{21\left(1-\nu_2^2\right)P_c^2 l^2}{2Eb^2h^3} \quad (32)$$

Avec, E le module de Young et ν le coefficient de Poisson des substrats et h la hauteur totale de l'empilement. Cette expression est à rapprocher de l'équation (31) et valide notre calcul en loi d'échelle. Le calcul est également résolu pour le cas d'une hétérostructure [Kwon'05]. Pour des structures multicouches il est possible de suivre la propagation de la fissure aux divers niveaux de l'empilement [Chang'04].

On rappelle que les expressions prennent en compte une déformation élastique en flexion. L'éventuelle dissipation induite par les matériaux au sein de l'empilement, dans notre cas du polymère, n'est pas considérée. Au niveau du type de chargement la flexion quatre points implique un mode mixte de cisaillement et de traction (mode mixte) à la différence de l'insertion de coin (traction pure). L'angle de chargement est proche de $\pi/4$ (~43°) [Snodgrass'02].

3.3.2 Mesures

Des éprouvettes rectangulaires de largeur b = 7 mm pour une longueur de 64 mm ont été découpées par scie diamantée sur des collages de deux *wafer* silicium par polymère pour diverses conditions opératoires. Nous sommes donc le cas d'une homostructure constituée de deux substrats silicium de module élastique réduit $E/(1-\nu^2)$ = 169,7 MPa [Turner'08]. La demi-différence l entre l'écartement des points d'appui externes et celui des points d'appui internes est fixée à 13,5 mm. La vitesse de déplacement des points d'appuis internes est fixée à 30 µm/min. L'amorce de fissure a été réalisée par l'intermédiaire de deux méthodes : une rayure tracée manuellement par une pointe tungstène ou un sillon tracé par une scie diamantée.

La Figure 73 présente un exemple d'une courbe force en fonction du déplacement obtenue lors d'un des essais sur une structure collée par du BCB en réticulation in-situ. La première partie de la courbe correspond au chargement élastique de la structure et le plateau de la seconde partie à la propagation de la fissure à l'interphase de collage. La valeur moyenne P_c de ce plateau permet de calculer directement l'énergie d'adhérence à l'aide de la formule (32).

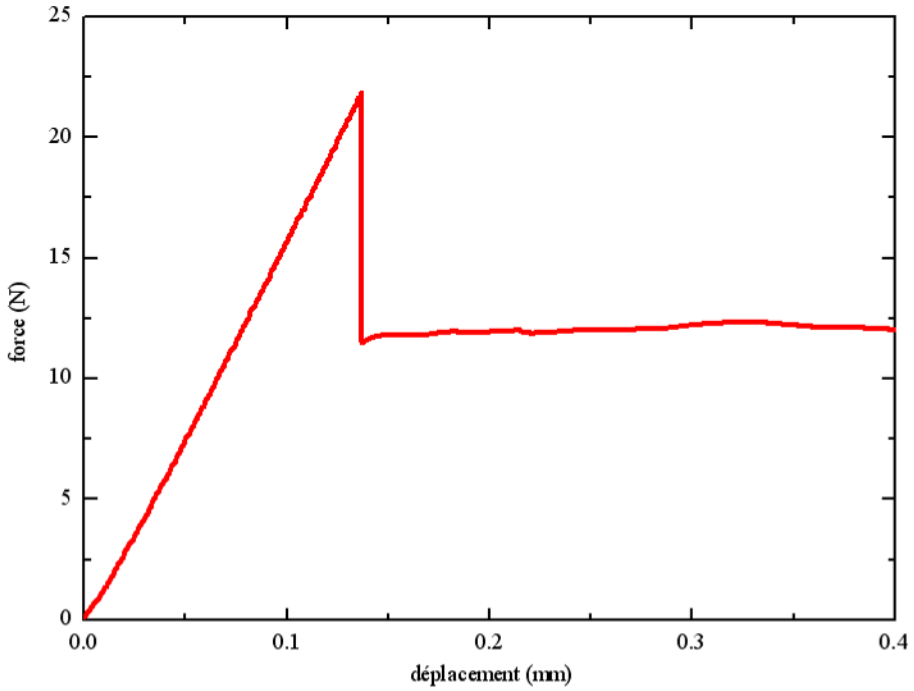


Figure 73 : Courbe force en fonction du déplacement d'un test de flexion quatre point pour un échantillon Si- BCB-Si collé en condition in-situ

Nous avons testé pour chaque condition expérimentale une dizaine d'échantillons et déterminé une valeur moyenne de P_c. La mesure est reproductible : l'écart-type sur la mesure est inférieur à ± 5 %.

On constate d'abord que le type d'amorce de fissure (pointe tungstène ou scie diamantée) n'a pas d'influence sur la valeur de P_c. La Figure 74 présente une vue de la tranche d'un échantillon après un essai de flexion quatre points. Pour cet échantillon, dont l'amorce de fissure a été réalisée à la scie diamantée, on constate qu'une fissure (soulignée par une flèche bleue) s'est bien propagée de cette amorce vers l'interphase de collage. Un plus fort grossissement permet de distinguer une propagation de la fissure à l'interface silicium-BCB opposée à l'entaille. Le même faciès de rupture est constaté pour tous les échantillons testés.

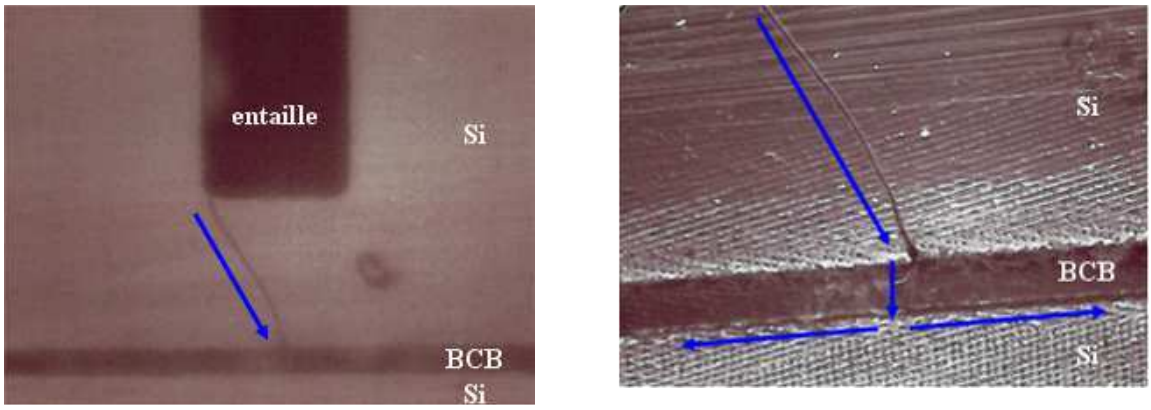


Figure 74 : Microscopie optique sur la tranche d'un échantillon après un test de flexion quatre points

Le Tableau 18 donne un récapitulatif des énergies déterminées pour diverses conditions opératoires concernant du BCB d'une épaisseur de 10 µm. Pour une réticulation in-situ du polymère l'énergie d'adhérence est approximativement doublée avec l'utilisation d'un promoteur d'adhérence. Une réticulation ex-situ engendre quant à elle une nette diminution de l'énergie. Les valeurs des énergies mesurées sont comparables à celle de la littérature dans le cas de polymères vitreux collés sur silicium tels que le BCB [Kwon'06] et l'EP [Shaviv'05].

polymère	**mode de réticulation**	**traitement Si**	P_c **(N)**	G_{mixte} **(J/m²)**
BCB	RINS	aucun	11,4	9,8
BCB	RINS	AP3000	16,3	20,1
BCB	REXS	aucun	6,5	3,2

Tableau 18 : Energies d'adhérence déterminées par flexion quatre points pour différentes conditions opératoires

Nous venons d'évaluer la tenue d'une collage de substrats Si par un polymère vitreux (BCB), selon diverses conditions opératoires, sous un mode de chargement en flexion quatre points.

3.4 Effets dissipatifs

Des énergies d'adhérence pour des empilements comprenant une couche de polymère ont été évaluées par deux modes de chargement. D'une manière générale les énergies mesurées sont beaucoup plus fortes que dans le cas d'un collage direct silicium-silicium sans ajout d'adhésif (quelques centaines de mJ/m² à quelques J/m² selon la préparation de surface et la température du traitement thermique) et traduisent l'aptitude d'une couche de polymère vitreuse ou caoutchoutique à dissiper l'énergie.

La Figure 75 permet de comparer les énergies mesurées en insertion de coin (mode I) et par flexion quatre points (mode mixte) pour un même échantillon. Pour les trois conditions opératoires présentées on observe la même tendance : une augmentation de l'énergie d'adhérence avec l'angle de chargement. Le fait d'augmenter l'angle de chargement est à rapprocher d'une augmentation du taux de cisaillement (voir chapitre I). Cela traduit une aptitude d'un polymère vitreux à dissiper davantage d'énergie lorsque le taux de cisaillement augmente [Evans'90] [Liechti'92].

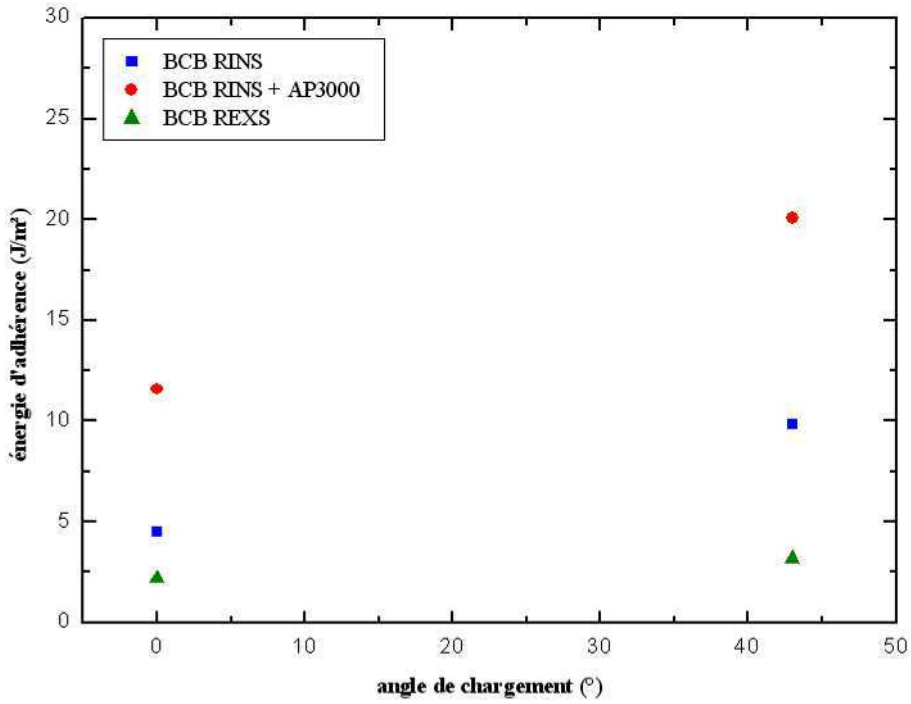


Figure 75 : Energie d'adhérence pour diverses conditions opératoires de collage en mode I et mode mixte

3.5 Analyse de défectivité de collage polymère

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à des défauts de collage qui peuvent être mis en jeu lors de l'utilisation de couches de polymère de l'ordre de la centaine nanomètre. Une plaque de silicium est assemblée, par une couche de BCB en réticulation in-situ à 250 °C d'environ 100 nm d'épaisseur (cette épaisseur est obtenue par dilution d'une solution commerciale de BCB), à une plaque de verre avec un coefficient de dilation proche de celui du silicium afin de s'affranchir d'éventuels effets thermiques. Comme le montre la Figure 76, des défauts de collage circulaires de diamètre de l'ordre de quelques millimètres sont observés à travers la plaque de verre après collage.

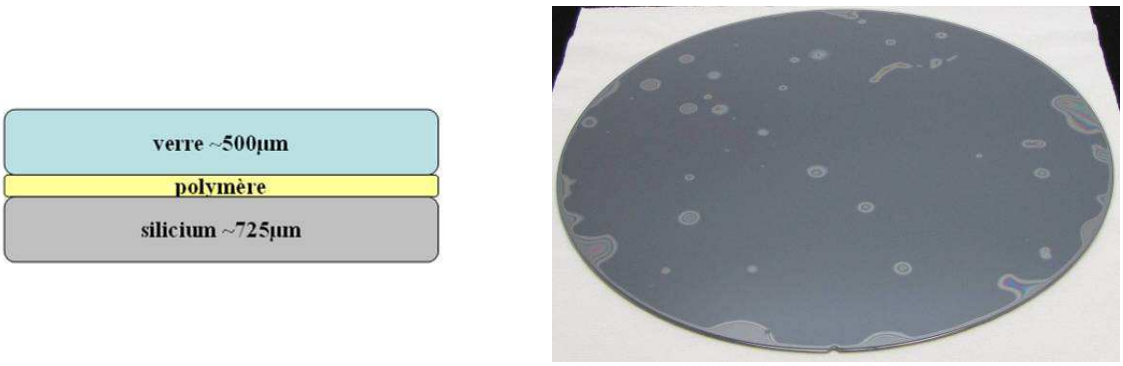
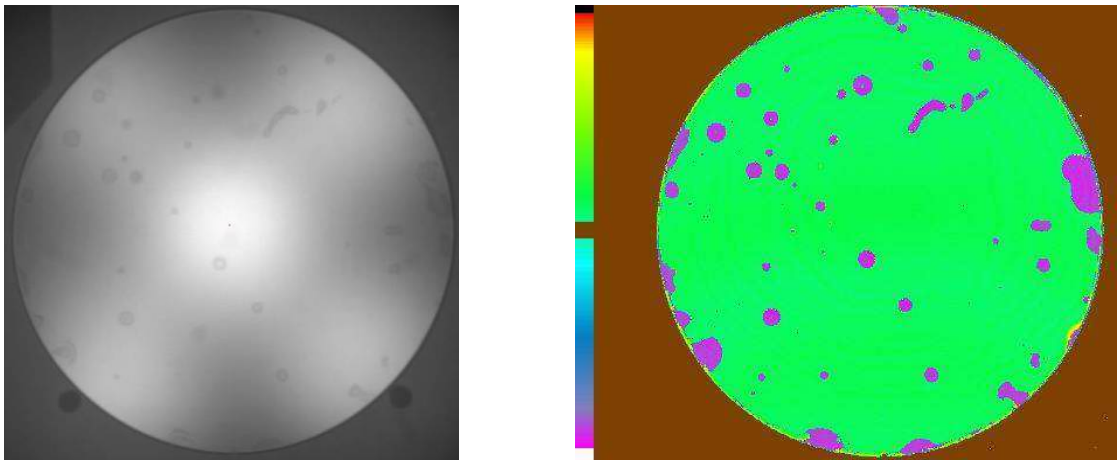


schéma *photo*

Figure 76 : Schéma et photographie d'un assemblage d'une plaque de verre à une plaque de silicium par 100 nm de BCB

La dimension millimétrique des défauts est confirmée par des observations en transmission infrarouge et en microscopie acoustique à balayage. Au niveau des défauts de collage un écho négatif est observé en microscopie acoustique, ce qui nous amène à l'hypothèse de la présence d'une lame d'air au niveau de ces défauts.



transmission infrarouge *microscopie acoustique à balayage*

Figure 77 : Observation par transmission infrarouge et microscopie acoustique à balayage d'un assemblage d'une plaque de verre à une plaque de silicium par 100 nm de BCB

Une observation par microscopie optique d'un défaut est présentée en Figure 78. On distingue une particule au centre du défaut circulaire à l'origine de la zone non collée. Les franges d'interférence indiquent une déformation verticale de la plaque de verre et/ou du silicium. Ce type de défaut n'est pas observé pour des épaisseurs d'une dizaine de micromètres de polymère : les particules sont certainement enchâssées dans le polymère.

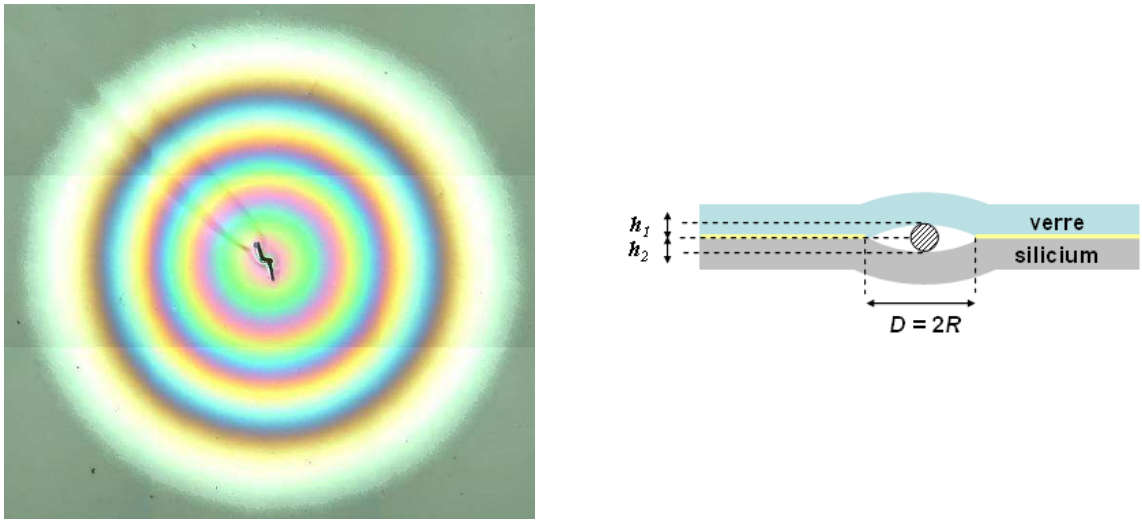


Figure 78 : Microscopie optique sur un défaut à travers la plaque de verre

La déformation verticale de la plaque de verre a été évaluée par profilomètrie mécanique comme présenté en Figure 79. La particule engendre une déflection h_1 d'environ 870 nm de la plaque de verre. Le diamètre D de la cloque est quant à lui proche de 6,7 mm (confirmé par les mesures en microscopie optique). La raideur du substrat de silicium (en loi d'échelle il s'agit du produit du module élastique par l'épaisseur au cube) étant plus forte que le substrat

de verre, la déflection h_2 devrait être plus faible que h_1. Expérimentalement il n'est pas possible de mesurer cette déflection h_2 en raison de la forte rugosité de la surface de la plaque de silicium.

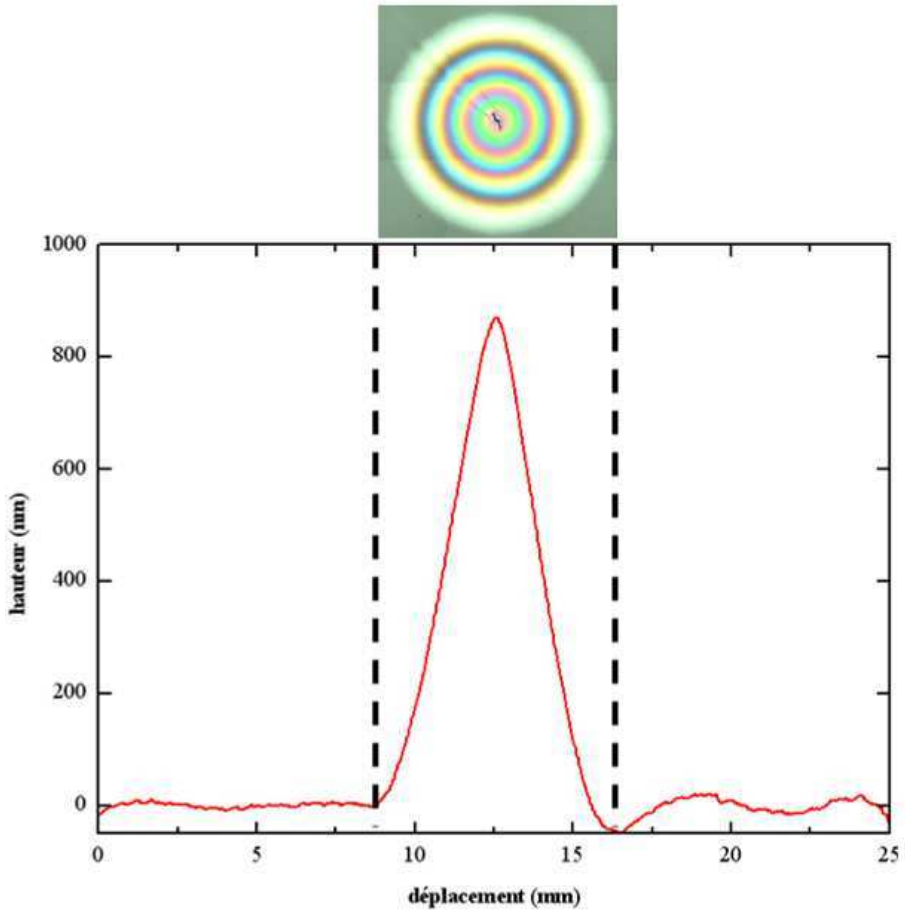


Figure 79 : Profilomètrie mécanique sur le substrat verre au niveau d'un défaut de collage

La mesure de la déflection h_1 a été reproduite sur plusieurs défauts. Le diamètre de la zone non collée en fonction de cette déflection est tracé sur un diagramme log-log en Figure 80.

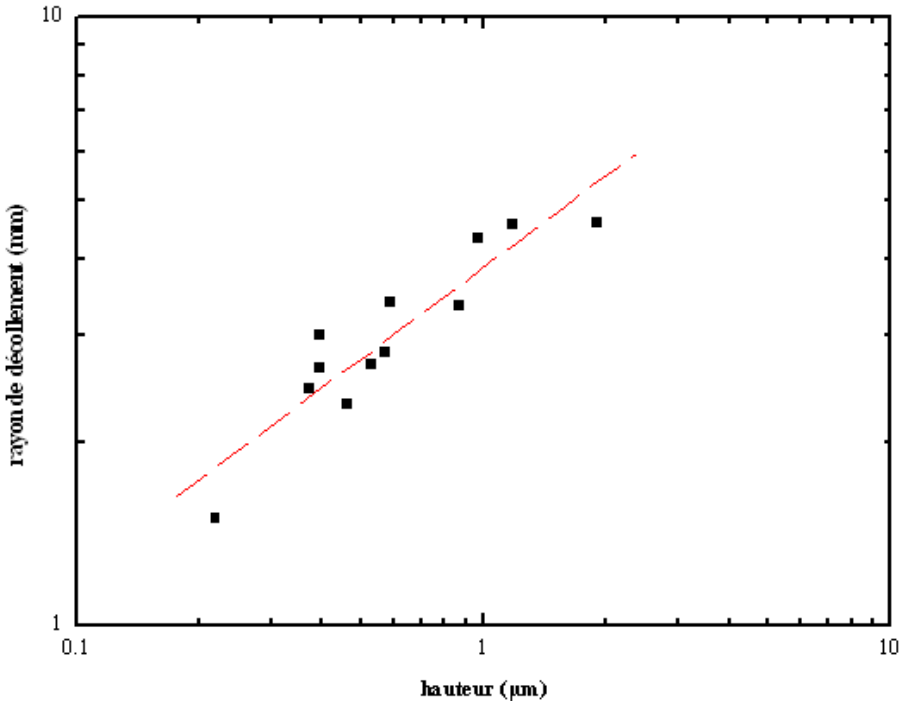


Figure 80 : Diamètre de décollement en fonction de la déflection du substrat de verre pour plusieurs défauts

On peut encore ici analyser le problème, dans un cas de déformation élastique, par l'intermédiaire d'un calcul en loi d'échelle. Etant donné que le verre et le Si on un module de Young proche (de l'ordre d'une centaine de MPa que l'on notera E), on considère les déflections h_1 et h_2 comme identiques (se référer au schéma de la Figure 78). On considère également comme identiques les épaisseurs des deux substrats que l'on notera t. Soit h la hauteur de déflection et R le rayon de la cloque. On exprime alors l'énergie élastique de flexion à l'équilibre par le produit de la raideur des plaques (Et^3) par le carré de la déformation typique (h/R^2) par la surface mise en jeu :

$$U_{el.} = Et^3\left(\frac{h}{R^2}\right)^2 R^2 \tag{33}$$

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie élastique $U_{el.}$ et de l'énergie de surface $U_{surf.}$:

$$U_{tot.} = U_{el.} + U_{surf.} \tag{34}$$

Et donc :

$$U_{tot.} = \frac{Eh^2t^3}{R^2} - GR^2 \tag{35}$$

Avec G l'énergie d'adhérence du système.

A l'équilibre on sait que :

$$\frac{\partial U_{tot.}}{\partial R} = 0 \qquad (36)$$

En optimisant sur *R*, on peut donc écrire en loi d'échelle :

$$R^4 = \frac{Eh^2t^3}{G} \qquad (37)$$

Cette expression confirme la tendance linéaire du logarithme du rayon de la zone non collée en fonction du logarithme de la hauteur de déflexion tracée en Figure 80. On remarque également que la pente de la droite représentée (½) est en accord avec l'expression (37). On peut évaluer à partir de cette expression l'ordre de grandeur de l'énergie d'adhérence *G* à 1 J/m^2. La sollicitation mise en jeu ici est proche de celle de la situation de l'insertion de coin (paragraphe 3.2). L'ordre de grandeur de l'énergie d'adhérence déterminé ici est en accord avec les valeurs mesurées par cette méthode.

La tendance linéaire est également observée dans la littérature dans le cas d'un collage direct silicium-silicium [Tong'99] [Pasquariello'00]. Pour des particules d'un rayon inférieur à 100 nm le comportement est différent selon Tong. Dans notre cas nous considérons un polymère d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, les particules d'une hauteur inférieure à cette épaisseur sont probablement enchâssées dans le polymère. Comme précisé dans le paragraphe 2.1 une filtration de la solution commerciale diluée de BCB permet d'éliminer la plupart des particules à l'origine des défauts de collage.

3.6 Conclusion

Nous avons étudié la tenue mécanique de structures de base par deux modes de sollicitation en mode I et en mode mixte. L'influence de certains paramètres sur l'énergie d'adhérence a été mise en évidence. Un choix de cette énergie est donc possible selon le type d'application visée. D'une manière générale, en raison de la dissipation d'énergie par la couche de polymère, des énergies fortes en comparaison du collage direct sont mesurées. Enfin la défectivité éventuellement engendrée par la présence de particules d'une dimension de l'ordre du micromètre pour le cas de couches de polymère d'une centaine de nanomètres a été étudiée.

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressé à la fonction adhésive que peut assurer un polymère. Nous avons présenté divers procédés de collage polymère permettant l'assemblage de substrats type silicium. Des polymère vitreux et caoutchoutiques, aux propriétés mécaniques très différentes, ont été considérés.

Des techniques d'analyse des collages et des interfaces de collage, sous différentes échelles d'observation, ont été présentées et nous ont permis d'optimiser et de faire des choix sur les procédés d'assemblage développés. La quantité d'éventuels défauts de collage ainsi que l'uniformité des couches de polymère ont notamment été considérées. Par ailleurs un contact intime du polymère et du substrat collé a été mis en évidence.

Nous avons également évalué la tenue des structures pour deux modes de sollicitation en prenant en compte différents paramètres expérimentaux. Il apparaît que l'énergie d'adhérence est aisément modulable selon le système considéré. Quelques modèles simples en loi d'échelle ont par ailleurs été proposés.

Dans la suite de notre développement ces modèles en lois d'échelles seront au cœur de notre raisonnement. En effet il sont particulièrement bien adaptés pour des systèmes mettant en jeu des milieux aux propriétés mécaniques très différentes, comme les polymères vitreux et caoutchoutiques et le silicium. Les structures modèles que nous avons développées nous serviront par la suite de base pour le transfert de films de Si monocristallins sur polymère. Dans le chapitre suivant nous allons étudier le comportement mécanique de ce type de structure.

Amouroux'03	Amouroux N., Léger L. (**2003**) Effect of dangling chains on adhesion hysteresis of silicone elastomers, probed by JKR test, *Langmuir*, 19:1396-1401
Attal'98	Attal J. (**1998**) Microscopie acoustique, *Techniques de l'Ingénieur*, R1402
Bataillou'04	Bataillou B. (**2004**) Les mécanismes de l'adhésion moléculaire. Application dans le cadre de la technologie Smart Cut™, Thèse de doctorat, UJF Grenoble
Bordel'10	Bordel D., Argoud M., Augendre E., Harduin J., Philippe P., Olivier N., Messaoudène S., Gilbert K., Grosse P., Ben Bakir B., Fedeli J.-M. (**2010**) Direct and polymer bonding of III-V to processed silicon-on-insulator for hybrid silicon evanescent lasers fabrication, *ECS Transactions*, 33(4):403-410
Bornside'87	Bornside D. E., Macosko C. W., Sriven L.-E. (**1987**) On the modelling of spin coating, *Journal of Imaging Technology*, 13(4):122-130
Burdeaux'90	Burdeaux D., Townsend P., Carr J., Garrou P. (**1990**) Benzocyclobutene (BCB) dielectrics for the fabrication of high density, thin film multichip modules, *Journal of Electronic Materials*, 19(12):1357-1366
Chang'04	Chang S.-Y., Chang H.-L., Lu Y.-C., Jang S.-M, Lin S.-J., Liang M.-S. (**2004**) Mechanical property analyses of porous low-dielectric-constant films for stability evaluation of multilevel-interconnect structures, *Thin Solid Films*, 460:167–174
Cyclotene#1	Fiche technique - Processing Procedures for CYCLOTENE 3000 Series Advanced Electronic Resins
Cyclotene#2	Fiche technique - Cure and Oxidation Measurements for Cyclotene Advanced Electronics Resins
Cyclotene#3	Fiche technique - Processing Procedures for BCB Adhesion
Dauskardt'98	Dauskardt R. H., Lane M., Ma Q., Krishna N. (**1998**) Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures, *Engineering Fracture Mechanics*, 61:141-162
Evans'90	Evans A. G., Rühle M., Dalgleish B. J., Charalambides P. G. (**1990**) The fracture energy of biomaterial interfaces, *Mettallurgical Transactions*, 21:24202-429
Farona'96	Farona M. F. (**1996**) Benzocyclobutenes in polymer chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, 21:505-555
Garrou'92	Garrou P. E., Heistand R. H., Dibbs M., Manial T. A., Mohler C., Stokich T., Townsend P. H., Adema G. M., Berry M. J., Turlik I. (**1992**) Rapid thermal curing of BCB dielectric, *Proc. of ECTS 1992*, 770-775
Guillemenet'01	Guillemenet J., Bistac S. (**2001**) Crack propagation in adhesively bonded steel assemblies, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 21:77-83
Guo'02	Guo N., Abdul J., Du H., Wong B. S. (**2002**) Ultrasonic characterization of the interface between a die attach adhesive and a copper leadframe in IC packaging, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 16(9) :1261-1279
Gupta'07	Gupta S., Carrillo F., Li C., Pruitt L., Puttlitz C. (**2007**) Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation, *Materials Letters*, 61:448-451
Hadimioglu'90	Hadimioglu B., Khuri-Yakub B. T. (**1990**) Polymer films as acoustic matching layers, *Proc. of Ultrason. Symp. 1990*, 3:1337-1340
Hodge'98	Hodge T. C., Bidstrup Allen S. A., Kohl P. A. (**1998**) In situ measurement of the thermal expansion behavior of benzocyclobutene, *Journal of Polymer Science*, 37:311-321
Hopcroft'10	Hopcroft M. A., Nix W. D., Kenny T. W. (**2010**) What is the Young's Modulus of Silicon?, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 19(2):229-238
Huang'05	Huang Z., Suo Z., Xu G., He J., Prévost J. H., Sukumar N.(**2005**) Initiation and arrest of an interfacial crack ina a four-point bend test, *Engineering Fracture Mechanics*, 72:2584-2601
Im'99	Im J., Stokich Jr T., Hetzner J., Buske G., Curphy J., Shaffer II E. O., Meyers G. (**1999**) Development of adhesion promoters to enhance polymer/substrate interface toughness, *Proceedings of the 5th IEEE International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 53-56
Kapton	Fiche technique - DuPont™ Kapton® VN
Kwon'05	Kwon Y., Seok J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2005**) Thermal cycling effects on critical adhesion energy and residual stress in benzocyclobutene-bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*, 152(2):286-294
Kwon'06	Kwon Y., Seok J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J (**2006**) Critical adhesion energy of benzocyclobutene-bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*,153(4):347-352

Lee'03	Lee J. N., Park C., Whitesides G. M. (**2003**) Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, *Anal. Chem.*, 75:65446554
Liechti'92	Liechti K. M., Chai Y. S. (**1992**) Asymmetric shielding in interfacial fracture under in-plane shear, *Journal of Applied Mechanics*, 59(2):295-304
Lisy'94	Lisy F., Hiltner A., Baer E., Katz J. L., Meunier A. (**1994**) Application of scanning acoustic microscopy to polymeric materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 52(2):329-352
Liu'09	Liu M., Sun J., Chen Q. (**2009**) Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethylsiloxane, *Sensors and Actuators A*, 151:42-45
Maev'97	Maev R. G., Pyshnyi M. P., Maeva E. Y., Maslov K. I., Levin V. M. (1997) Imaging of deep internal layers in layered polymer systems using the ultra-short pulse acoustic microscope, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, 39(16):1845-1851
Makihata'11	Makihata M., Tanaka S., Muroyama M., Yamada H., Nakayama T., Yamaguchi U., Mima K., Nonomura Y., Fujiyoshi M., Esashi M. (**2011**) Adhesive wafer bonding using a molded thick benzocyclobutene layer for wafer-level integration of MEMS and LSI, *J. Micromech. Microeng.*, 21(85002):1-7
Maszara'88	Maszara W. P., Goetz G., Caviglia A., McKitterick J. B. (**1988**) Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, *J. Appl. Phys.*, 64(10):4943-4950
Mésithlène'07	Fiche technique - Material Safety Data Sheet - Rinse T1100
Meyerhofer'78	Meyerhofer D. (**1978**) Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.*, 49(7)3993-3997
Moynagh'88	Moynagh P. B., Rosser P. F., Thermal oxydation of Si, In *Properties of silicon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London and New York, pp. 479 (**1988)**
Niklaus'06a	Niklaus F., Kumar R. J., McMahon J. J., Yu J., Lu J.-Q., Cale T. S., Gutmann R. J. (**2006**) Adhesive wafer bonding using partially cured benzocyclobutene for three-dimentional integration, *J. Electrochem. Soc.*, 153(4):291-295
Niklaus'06b	Niklaus F., Stemme G., Lu J.-Q., Gutmann R. J. (**2006**) Adhesive wafer bonding, *J. Appl. Phys.*, 99(311101):1-28
Noh'04	Noh H., Monn K., Cannon A., Hesketh P. J., Wong C. P. (**2004**) Wafer bonding using microwave heating of parylene intermediate layers, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14:625-631
Oberhammer'01	Oberhammer J., Niklaus F., Stemme G. (**2001**) Selective wafer level adhesive bonding with benzocyclobutene, *Proc. 12th MME 2001*, 54-57
Ohba'02	Ohba K. (**2002**) Overview of photo-definable benzocyclobutene polymer, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 15(2):177-182
Okada'84	Okada Y., Tokumaru Y. (**1984**) Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K, *J. Appl. Phys.*, 56(2):314-320
Pasquariello'00	Pasquariello D., Hjort K. (**2000**) Mesa-spacers: Enabling nondestructive measurement of surface energy in room temperature wafer bonding, *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2):2343-2346
Rieutord'01	Rieutord F., Eymery J., Fournel F., Buttard D., Oeser R., Plantevin O., Moriceau H., Aspar B. (**2001**) High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding, *Physical Review B*, 63(12):1-5
Rieutord'06	Rieutord F., Capello L., Beneyton R., Morales C., Charvet A.-M., Moriceau H. (**2006**) Rough surface adhesion mechanisms for wafer bonding, *ECS Transactions*, 3(6):205-215
Roelkens'06	Roelkens G., Brouckaert J., Van Thourhout D., Baets R., Nötzel R., Smit M. (**2006**) Adhesive bonding of InP/InGaAsP dies to processed silicon-on-insulator wafers using DVS-bis-benzocyclobutene, *J. Electrochem. Soc.*, 153(12):1015-1019
Sapriel'94	Sapriel J. (**1994**) Ultrasons, *Techniques de l'Ingénieur*, E1910
Shaviv'05	Shaviv R., Roham S., Woytowitz P. (**2005**) Optimizing the precision of the four-point bend test for the measurement of thin film adhesion, *Microelectronic Engineering*, 82:99-112
Snodgrass'02	Snodgrass J. M., Pantelidis D., Jenkins M. L., Bravman J. C., Dauskardt R. H. (**2002**) Subcritical debonding of polymer/silica interfaces under monotonic and cyclic loading, *Acta Materiala*, 50:2395-2411
Sylgard184	Fiche technique - SYLGARD® 184 Silicone Elastomer
Thangawng'07	Thangawng A. L., Rodney R. S., Swartz M. A., Glucksberg M. R. (**2007**) An ultra-thin PDMS menbrane as a bio/micro-nano interface: fabrication and characterization, *Biomed Microdevices*, 9:587-595

Tong'99	Tong Q.-Y., Gösele U. *Semiconductor wafer bonding*, Wiley, New York, pp. 42-44 (**1999**)
Turner'08	Turner K. T., Spearing S. M (**2008**) Accurate characterization of wafer bond toughness with the double cantilever specimen, *J. Appl. Phys.*, 103(13514):1-7
Ventosa'09	Ventosa C. (**2009**) Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles, Thèse de doctorat, Université de Grenoble
Wortman'65	Wortman J. J., Evans R. A. (**1965**) Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio in silicon and germanium, J. *Appl. Phys.*, 36(1):153-156
Zimmer'10	Zimmer F., Niklaus F., Lapisa M., Ludewig T., Bring M., Friedrichs M., Bakke T., Schenk H., Van Der Wijngaart W. (**2010**) Fabrication of large-scale mono-crystalline silicon micro-mirror arrays using adhesive wafer transfer bonding, *Proc. SPIE*, 7208(720807):1-9

Chapitre III : Etude du comportement mécanique d'hétérostructures de base

1 Introduction ____ **101**

2 Etat de l'art des méthodes de transfert de films monocristallins sur polymère ____ **102**

3 Comportement mécanique d'hétérostructures ____ **111**

3.1 Introduction ____ 111

3.2 Relaxation élastique d'une contrainte ____ 111

3.3 Etude de contraintes thermiques dans des hétérostructures ____ 112

3.4 Etude des contraintes dans des films de silicium ultra-fins transférés sur polymère ____ 121

4 Conclusion ____ **132**

1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement mécanique d'hétérostructures. Ces hétérostructures sont des empilements composés d'un polymère vitreux ou caoutchoutique et d'au moins un matériaux inorganique d'épaisseur variable. Les propriétés mécaniques et l'épaisseur des différentes couches peuvent varier d'un à plusieurs ordres de grandeur. Dans un premier temps nous allons dresser un état de l'art de méthodes de transfert de films de silicium monocristallin sur polymère. Associées aux méthodes d'assemblage que nous avons développées précédemment, ces techniques de transfert vont nous permettre d'élaborer des structures composites constituées de silicium et de polymère. Nous nous intéressons ensuite aux différents modes de relaxation de contrainte que peuvent adopter des hétérostructures de base comprenant des matériaux aux propriétés mécaniques variables. Nous étudierons ensuite deux cas expérimentaux mettant en avant l'effet de la dilatation thermique sur la déformation des structures. Le cas de transfert de couches de silicium précontraintes ou non sur polymère vitreux ou caoutchoutique sera ensuite analysé. Des modèles simples, élaborés à partir de lois d'échelle, nous permettront d'expliquer les phénomènes observés. Cette étude nous permettra de disposer d'éléments en vue d'un transfert de film mince de silicium sur polymère par implantation et fracture que nous proposerons au chapitre IV.

2 Etat de l'art des méthodes de transfert de films monocristallins sur polymère

Lorsque l'on parle de structures composites, constituées d'un empilement de matériaux de type inorganique et polymère, une solution d'élaboration consiste à venir déposer directement (par diverses méthodes, comme par exemple par PECVD) un film inorganique sur le polymère. Dans notre étude nous cherchons à transférer des films de type **monocristallin** sur polymère (permettant d'accéder à des performances spécifiques). Les techniques de dépôt classiques de couches inorganiques amorphes sont donc à exclure. Par ailleurs, la croissance d'un film monocristallin par épitaxie, directement sur une surface de type polymère, semble inenvisageable (principalement en raison de l'absence de germes cristallins). La solution la plus réaliste semble donc impliquer l'emploi d'un substrat monocristallin mis en œuvre avant le transfert sur polymère.

Dans le cas du Si monocristallin, nous avons présenté dans les chapitres précédents diverses méthodes d'assemblage permettant de coller un substrat type *wafer* sur un polymère. L'épaisseur typique de ces substrats est de plusieurs centaines de micromètres, bien supérieure à celle d'un film de quelques dizaines de micromètres. Différentes techniques d'amincissement ou de polissage du Si, propres à la microélectronique, permettent une réduction de l'épaisseur du Si, et finalement un transfert de film de Si. Nous allons présenter ces diverses méthodes qui permettent un transfert de film de Si sur polymère.

Amincissement par abrasion mécanique

Une première technique d'amincissement consiste à meuler la surface du substrat Si par une roue abrasive (cette méthode d'abrasion mécanique est dénommée *grinding* en anglais). Comme représenté en Figure 81, le substrat à amincir (de type *wafer*) ainsi qu'une roue de meulage sont mis en rotation (inverse ou non) selon des axes décalés. Une mise en contact adaptée du substrat et de la roue entraîne une abrasion du Si et une réduction de son épaisseur [Pei'99] [Pei'01]. Lors de l'amincissement, le substrat est en contact avec la couronne périphérique (d'une largeur de l'ordre du centimètre) de cette roue sous un flux d'eau (afin de limiter l'échauffement et d'expulser les résidus abrasés). Cette couronne est constituée de grains abrasifs (souvent du diamant) enchâssés dans une matrice (souvent polymère) [Liu'07]. La composition des matériaux des grains et de la matrice diffère selon le matériau aminci (la plupart des études portent sur du Si ou du SiO_2). Lors de l'abrasion la meule subit une usure par fracture au niveau des grains abrasifs ou de la matrice. De nombreux paramètres, tels que la vitesse de rotation, la vitesse d'avancée ou l'inclinaison du substrat et de la meule, permettent d'optimiser la qualité de l'amincissement (en termes de planéité, d'uniformité et de rugosité).

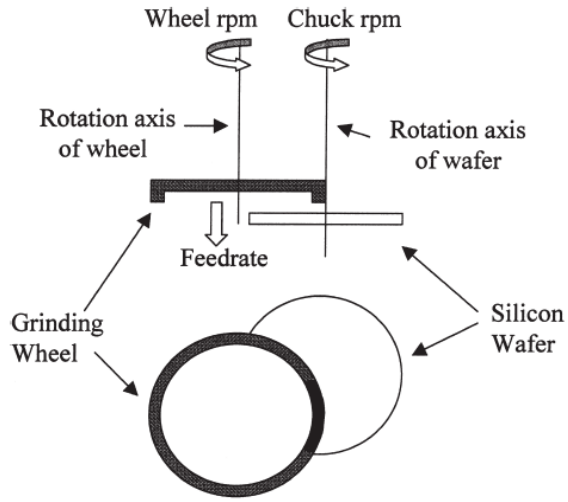
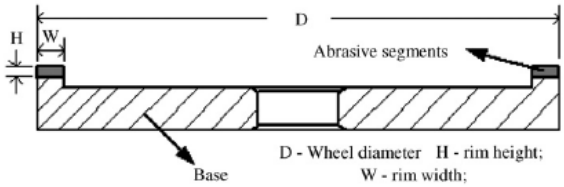


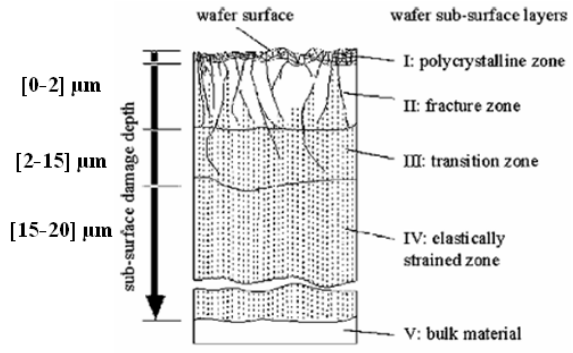
schéma de principe du grinding
[Pei'99]



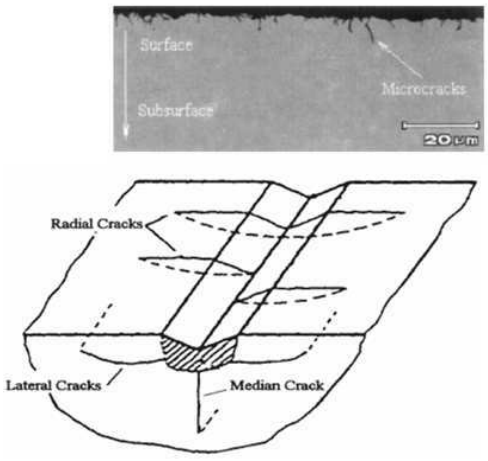
vue en coupe d'une roue de grinding
[Liu'07]

Figure 81 : Schéma de principe du *grinding* et vue en coupe d'une roue de *grinding*

Un tel procédé d'amincissement permet de réduire l'épaisseur du Si de plusieurs centaines de micromètres. L'état de surface du Si est fortement dégradé après abrasion mécanique. Différents types de meule sont utilisés afin de concilier un endommagement limité de la sub-surface et une vitesse d'amincissement maximale. Généralement on utilise successivement une meule « grossière » puis une meule « fine » dans le procédé d'amincissement. Une meule grossière (dimension des grains de diamant de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres) permet d'accéder à une vitesse d'enlèvement du Si de l'ordre de 100 µm/min. Cependant la surface amincie présente un fort endommagement de surface comme le montre la Figure 82. Le réseau cristallin est fortement détérioré, avec l'apparition de fissures, pour une profondeur d'une dizaine de micromètres [Pei'99] [Haapalinna'04]. Cette zone dégradée est à l'origine de contraintes de surface qui peuvent mener à une déformation du substrat (flèche pouvant dépasser la centaine de micromètres dans le cas d'un *wafer* de 200 mm de diamètre [Haapalinna'04]). L'utilisation d'une meule fine (dimensions des grains de diamant de l'ordre de quelques micromètres) permet de fortement limiter l'épaisseur de la sub-surface endommagée à une centaine de nanomètres [Zhang'07], pour une vitesse d'enlèvement du Si de l'ordre de 20 µm/min. Une rugosité RMS de la surface du Si de l'ordre de quelques nanomètres est alors obtenue.



[Haapalinna'04]



[Zhang'07] [Pei'99]

Figure 82 : Endommagement de la sub-surface du Si après *grinding* grossier - Vue en coupe du substrat aminci

Après le collage d'un substrat Si sur un substrat polymère, l'amincissement par abrasion mécanique offre donc une solution de transfert d'un film mince de silicium. Dans la littérature un procédé similaire a été appliqué sur une structure Si-BCB-PEN (*wafer* 100 mm) [Byun'10]. Le substrat est Si collé par thermocompression (150 °C) sur un polymère composite (BCB et PEN) de type vitreux à température ambiante. L'épaisseur du Si est réduite à 100 µm par abrasion mécanique. Il en résulte, comme illustré en Figure 87, une structure déformée et peu flexible en raison de la relativement forte épaisseur de Si. Dans cet exemple, la sub-surface du Si endommagée par abrasion à été éliminée par CMP (*Chemical Mechanical Polishing* / Polissage Mécano-Chimique, méthode que nous en verrons plus en détail par la suite). La déformation de la structure est ici majoritairement due à un effet thermique (probablement en raison de l'assemblage des substrats à 150 °C).

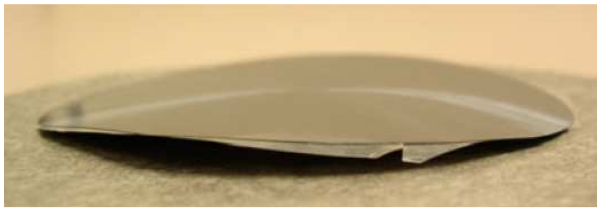


Figure 83 : Photo d'un substrat Si (*wafer* 100 mm) collé par du BCB sur un substrat PEN puis aminci à une épaisseur de 100 µm par abrasion mécanique [Byun'10]

Nous avons réalisé une structure similaire à celle décrite précédemment. Un *wafer* 100 mm de silicium a été assemblé par thermocompression (300 °C) à un substrat polyimide (PI) via une couche de BCB. Le silicium a, par la suite, été aminci à une centaine de micromètres par abrasion mécanique. Comme illustré en Figure 84 l'empilement réalisé présente une forte courbure (flèche de l'ordre du centimètre). Cette courbure reste identique quelle que soit la roue de meulage utilisée (grossière ou fine). Ceci confirme qu'un effet de dilatation thermique serait à l'origine de la déformation observée. Cette déformation est du même ordre de grandeur que celle observée par Byun et al. [Byun'10]. D'un point de vue macroscopique plus l'épaisseur de Si est faible plus la déformation de la structure augmente. Pour des épaisseurs

de Si inférieures à 100 µm, la forte courbure de la structure associée à l'état de surface dégradé du Si entraîne un clivage du substrat Si.



Figure 84 : Photo d'un substrat Si (*wafer* 100 mm) collé par du BCB sur un substrat PI puis aminci à une épaisseur de 100 µm par abrasion mécanique

Cette méthode directe d'assemblage et d'amincissement permet donc de transférer des films de Si d'une centaine de micromètres d'épaisseur sur polymère. En considérant que l'on puisse s'affranchir des effets thermiques liés au procédé d'assemblage, la sub-surface endommagée du Si constitue un frein à l'obtention de films d'une épaisseur inférieure à une dizaine de micromètres (pour des raisons de déformation de la structure liée cette fois-ci à une contrainte de la surface du film de Si). D'autre part cet endommagement du réseau cristallin en sub-surface du film de Si n'est pas satisfaisant en termes de qualité du film transféré (réseau détérioré et rugosité). La qualité du film peut par ailleurs être améliorée, par élimination de cette zone, suivant deux méthodes que nous allons présenter : par attaque chimique classique du Si ou par polissage mécano-chimique.

Amincissement par attaque chimique

L'amincissement d'un film Si peut être réalisé par attaque chimique. Dans le domaine de la microélectronique des solutions chimiques telles que l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) et l'hydroxyde de potassium (KOH) sont souvent utilisées. Ces composés permettent d'éliminer le Si selon la réaction suivante [Seidel'87] [Seidel'90] :

$$Si + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2 \qquad (38)$$

Ces solutions sont donc diluées par de l'eau. La gravure est dite anisotrope, c'est-à-dire que selon les plans cristallins du Si, la vitesse d'attaque varie [Seidel'90] [Shikida'99]. Selon le plan cristallin considéré, cette vitesse d'attaque est de l'ordre d'un micromètre par minute. Il est possible de définir une vitesse d'attaque « globale » dans le cas substrat massif Si de type (100) [Biswas'06]. La Figure 85 présente cette vitesse d'attaque, dans le cas du TMAH, selon la température et la concentration en TMAH. Nous trouvons expérimentalement une vitesse de 26,4 µm/h pour une solution concentrée à 12,5 %, pour une température de 80°C.

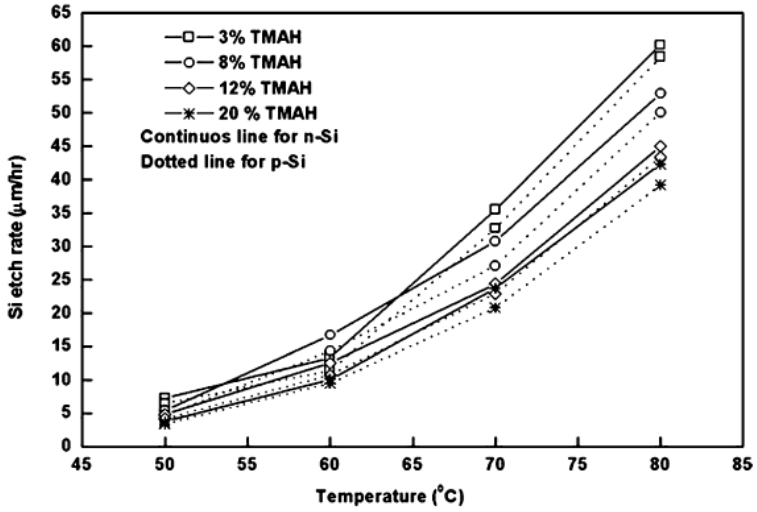


Figure 85 : Vitesse d'attaque globale d'un substrat Si de type (100) par TMAH selon la température et différentes concentrations en TMAH [Biswas'06]

D'un point de vue expérimental l'amincissement de plusieurs centaines de micromètres d'un *wafer* Si massif par attaque TMAH ne permet pas d'obtenir une uniformité en épaisseur adéquate à l'échelle du substrat. Par ailleurs le TMAH présente une vitesse d'attaque faible vis-à-vis d'autres matériaux en comparaison du Si. Par exemple dans le cas du SiO_2 la sélectivité est de trois ordres de grandeurs (vitesse d'attaque du Si mille fois plus forte que celle du SiO_2) [Biswas'06]. Un amincissement par attaque TMAH offre donc une solution de retrait du Si en présence d'une couche de SiO_2 dite d'arrêt. On notera également que ce type d'amincissement, à la différence de l'abrasion mécanique, ne dégrade pas le réseau cristallin de la sub-surface du Si (et n'engendre donc pas de contrainte de surface). Une attaque chimique peut donc être utilisée pour éliminer une sub-surface dégradée (provenant par exemple d'une abrasion mécanique). L'ordre de grandeur typique de la rugosité RMS, après attaque chimique de quelques dizaines de micromètres de silicium, est d'une cinquantaine de nanomètres [Biswas'06].

Rogers et al., ont développé une méthode, basée sur la nature anisotrope de la gravure et la sélectivité d'une solution KOH, permettant de définir des « rubans » de Si (dizaine de micromètres de largeur sur quelques millimètres de longueur) en surface d'un substrat Si [Ko'06] [Mack'06] [Sun'07] [Yoon'08]. Comme présenté en Figure 86, ces rubans de Si ont une épaisseur d'une dizaine de micromètres et sont maintenus sur leur substrat Si d'origine par un plot. Il est ensuite possible de transférer ces rubans de Si sur un substrat PDMS par rupture mécanique de ces plots.

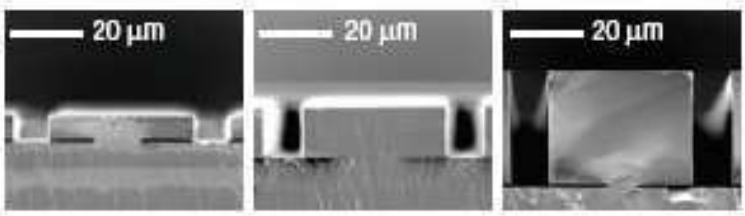


Figure 86 : Coupe SEM de « rubans » de Si d'une dizaine de micromètres d'épaisseur maintenus sur leur substrat Si d'origine par un plot [Yoon'08]

Polissage mécano-chimique

Le polissage mécano-chimique (CMP - *chemical mechanical polishing*) est plus une méthode de finition de surface qu'une méthode d'amincissement à proprement parler. La Figure 87 schématise le principe du CMP. Le substrat à traiter est bloqué sur un support rotatif (face à polir en direction du plateau rotatif), une pression est alors appliquée sur l'ensemble mis en contact avec un plateau rotatif recouvert d'un tissu dit de polissage. Un flux de solution abrasive et corrosive (liquide chargé en particules, par exemple de silice, communément appelé *slurry*) est mis en circulation entre le tissu et le substrat. L'amincissement est alors qualifié de mécano-chimique : le polissage combine attaque chimique et polissage mécanique abrasif. Sur le tissu de polissage (couche flexible en polymère qui s'adapte à la topologie du substrat), les points les plus hauts du substrat sont soumis à des pressions plus élevées que leurs voisins, plus bas : la vitesse d'enlèvement est alors plus élevée sur la topologie. Cette différence de vitesse d'enlèvement entre les points les plus hauts et les plus bas provoque l'effet de polissage.

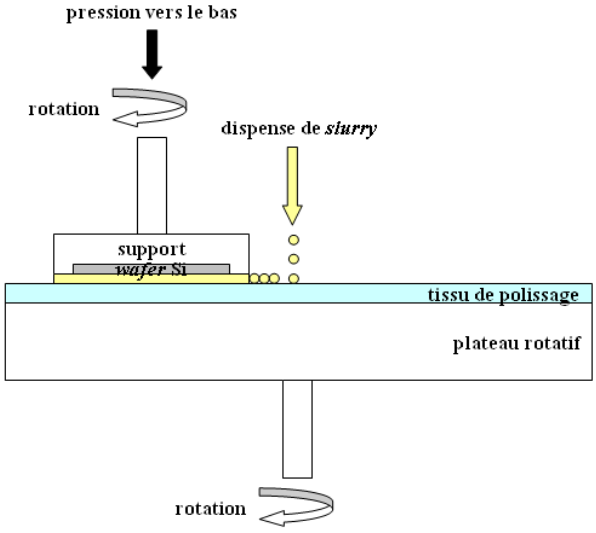


Figure 87 : Schéma de principe du polissage mécano-chimique

En microélectronique de nombreux matériaux tels que le Cu, le SiO_2 ou le Si peuvent être polis par CMP. La vitesse de polissage ainsi que la qualité de surface dépendent des paramètres de rotation et de pression ainsi que de la nature du *slurry* (nature et taille des charges et chimie intrinsèque, pH notamment) et du tissu de polissage.

Dans le cas du Si l'ordre de grandeur de la vitesse d'enlèvement est de quelques centaines de nanomètres par minute. Selon les conditions expérimentales une rugosité RMS de la surface de l'ordre de quelques angströms peut être obtenue.

Le CMP constitue une technique de pointe pour le polissage du Si et peut-être par exemple exploité dans le cadre du collage direct (afin d'obtenir une rugosité de la surface du Si apte au collage) ou pour éliminer une sub-surface dégradée (après abrasion mécanique par exemple). En revanche cette méthode n'est pas adaptée à un amincissement impliquant une épaisseur supérieure à une dizaine de micromètres (problématiques d'uniformité d'enlèvement, de sur-polissage et de coût).

Transfert de silicium par création d'une zone fragilisée en profondeur

Une autre stratégie, qu'un amincissement « direct » d'un substrat Si, pour transférer un film mince de Si sur polymère consiste à définir une zone fragilisée en profondeur du substrat Si, comme schématisé en Figure 88. Le substrat Si est ensuite collé à un substrat polymère, et le film de Si détaché du substrat Si par rupture au niveau de la zone fragilisée enterrée.

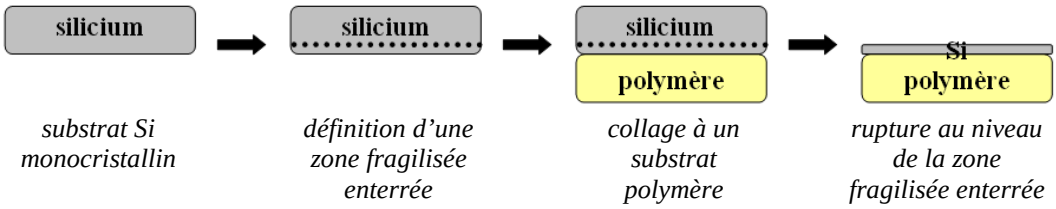


Figure 88 : Transfert d'un film de Si monocristallin par création d'une zone fragilisée enterrée au sein d'un substrat Si

Par exemple le procédé ELTRAN® (*epitaxial layer transfer*) [Yonehara'94] [Yonehara'01] peut être appliqué dans le cas d'un transfert de Si sur polymère. Ce procédé implique la formation d'une couche de Si poreuse en surface d'un substrat Si puis une reprise par épitaxie d'une couche de Si monocristallin en surface de celle-ci. Le substrat obtenu comporte ainsi une couche fragile enterrée (Si poreux) au sein d'un substrat massif de Si. Il est alors possible de rompre l'interphase poreuse par application d'un effort mécanique ou d'un jet d'eau par exemple. Après collage du substrat Si, fragilisé en profondeur, sur un substrat polymère la littérature mentionne des transferts de films de Si quelques dizaines de micromètres d'épaisseur [Bergmann'01] [Berge'03]. Un exemple de transfert d'un film de Si de 15 µm d'épaisseur sur substrat polymère est présenté en Figure 89, on remarque la large surface de Si transférée ainsi que la relative flexibilité de la structure composite. Cette méthode présente également l'avantage d'une réutilisation possible du substrat Si initial.



Figure 89 : Photographie d'un transfert de 15 µm de Si (*wafer* de 75 mm de diamètre) sur un substrat polymère [Bergmann'01]

Les plans cristallins du Si peuvent également constituer une zone « fragile ». Une autre méthode de transfert de Si sur polymère présentée dans la littérature consiste à assembler un substrat Si à un substrat en verre via une couche de polyépoxyde (EP) (température de collage à 120 °C) [Loryuenyong'06]. La contrainte thermique induite lors de l'étape de collage entraîne la propagation d'une fissure au sein du substrat Si à température ambiante. L'application d'un effort mécanique à la structure, par l'insertion d'un coin entre les substrats de Si et de verre, permet alors de propager la fissure parallèlement à l'interface initiale de

collage, le long d'un plan cristallin au sein du substrat Si. Cette méthode permet le transfert de films de Si, d'une surface de quelques cm^2, et d'une centaine de nanomètres d'épaisseur sur EP (d'une dizaine de micromètre d'épaisseur reposant donc sur un substrat verre).

Une dernière méthode de fragilisation d'une zone en profondeur du substrat Si peut être réalisée par l'implantation d'ions légers (généralement hydrogène). Cette méthode de fragilisation, lorsqu'elle est utilisée dans la technologie Smart-Cut™, permet de transférer des films de Si monocristallins de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sur des matériaux « rigides » (module de Young de l'ordre d'une centaine de MPa, par exemple de l'oxyde de silicium) [Bruel'91] [Bruel'95]. Le chapitre IV sera entièrement consacré à cette méthode de transfert innovante particulière (**« transfert par implantation-fracture »**) appliquée à un transfert de Si sur polymère.

Transfert de silicium par démontage d'un substrat SOI

Dans le cas d'un film de Si monocristallin déjà transféré sur un substrat d'accueil, il semble envisageable de transférer à nouveau ce film de Si sur un substrat polymère. Deux transferts successifs du film de Si sont ainsi réalisés. Par exemple, dans la littérature, une étude s'intéresse, dans un premier temps, au transfert d'un film de Si d'une épaisseur de 500 nm sur un substrat type verre par implantation-fracture [Senawiratne'11]. Dans un second temps ce film de Si est reporté sur un substrat polymère.

Certaines méthodes de transfert abordées précédemment, comme par exemple le procédé ELTRAN® ou la technologie Smart-Cut™, permettent de réaliser des structures type SOI (s*ilicon on insulator* / silicium sur isolant). Nous aborderons plus en détail les substrats SOI au chapitre IV. Ce type de substrat, schématisé en Figure 90, est constitué d'un film de Si monocristallin (de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs), transféré sur une couche de SiO_2, reposant sur un substrat massif de Si monocristallin (de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur).



Figure 90 : Architecture d'un substrat SOI

Une structure type SOI comporte donc un film de Si monocristallin. Comme le montre la Figure 91, il est envisageable de transférer ce film de Si sur polymère. Cette approche implique tout d'abord une étape de collage d'un substrat polymère. Le Si massif du substrat SOI est ensuite retiré, par exemple à l'aide des méthodes d'amincissement décrites précédemment (abrasion mécanique et/ou attaque chimique). Enfin l'oxyde de Si est à son tour éliminé (par exemple par attaque chimique à l'acide fluorhydrique (HF)). Un transfert de film monocristallin de Si sur polymère est ainsi réalisé.

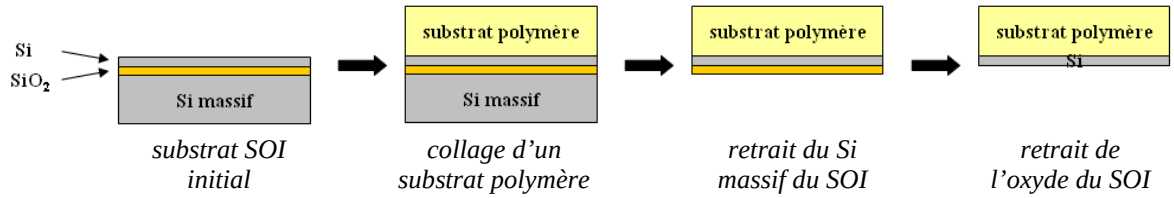


Figure 91 : Transfert de silicium sur polymère par retrait du silicium massif et de l'oxyde thermique d'un substrat type SOI

Dans la littérature cette méthode de démontage d'un SOI a été utilisée récemment par quelques auteurs.

Par exemple Byun et al. ont réalisé le collage d'un substrat type SOI sur un substrat PEN de 130 µm d'épaisseur via une couche de BCB de 3 µm d'épaisseur [Byun'10]. Par retrait du Si massif du SOI, par abrasion mécanique puis gravure chimique TMAH, le transfert d'un bicouche SiO_2/Si (1 µm et 1,5 µm d'épaisseur) sur substrat polymère (composite vitreux BCB/PEN) a ainsi été démontré. Il est à noter que le transfert de Si est réalisé en configuration « pleine plaque » c'est-à-dire sur toute la surface d'un *wafer* (dans cette exemple de 100 mm de diamètre).

Le groupe de Rogers et al. a également développé une méthode de transfert basée sur le démontage d'un substrat de type SOI [Sun'07]. Des « rubans » de Si sont préalablement définis sur la fine couche de Si du substrat SOI. Une gravure chimique HF permet ensuite d'éliminer en partie la couche de SiO_2 de ce substrat SOI (de fins plots de SiO_2 sont conservés afin de maintenir les rubans de Si sur le substrat initial). Ces rubans de Si, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur sont enfin transférés sur substrat vitreux (composite EP/PET) [Menard'05] [Zhu'05] ou caoutchoutique (PDMS) [Menard'05] [Khang'06] [Meitl'06] [Jiang'08] [Rogers'10] par collage polymère puis rupture mécanique au niveau des plots de SiO_2.

D'autres méthodes plus complexes, basées sur des transferts successifs de la couche de Si à partir du substrat SOI initial, permettent également le transfert de films de Si (sous forme de motifs de dimensions de l'ordre de quelques dizaines de micromètres) sur polymère [Yuan'06] [Ma'09] [Ghaffari'10]. Les transferts sont ici réalisés « mécaniquement » en jouant sur les énergies d'adhérence des diverses interfaces impliquées dans les empilements (rupture de l'interface la plus faible).

Le chapitre IV portera sur l'étude du transfert de Si par implantation-fracture sur polymère. Avant de réaliser ce type d'empilement il apparaît nécessaire de s'intéresser préalablement au comportement mécanique de structures (**hétérostructures**) de base qui seront impliquées dans ce procédé de transfert. Dans la suite de ce chapitre nous étudierons le **comportement mécanique** de structures collées (impliquant un polymère) et de films de Si monocristallins transférés sur polymère. Les films de Si seront ici transférés « pleine plaque » par la méthode de démontage de substrat SOI décrite précédemment. Nous nous attacherons à expliquer la déformation des structures étudiées par des modèles simples élaborés à partir de lois d'échelle.

3 Comportement mécanique d'hétérostructures

3.1 Introduction

Dans cette partie nous étudions d'une manière générale le comportement mécanique d'empilements de matériaux de nature différente. Ces hétérostructures sont de type composite (polymère et matériaux inorganique) et mettent en jeu des épaisseurs variant sur plusieurs ordres de grandeur. L'effet de la température sur le comportement mécanique de ces hétérostructures et les phénomènes de relaxation de contrainte associés seront au cœur du développement. Dans une première partie nous verrons les différents modes de relaxation de contrainte dans des structures bilames. Puis nous nous intéresserons à l'effet de la température sur différentes structures. Nous étudierons enfin la contrainte de films de Si transférés sur polymère vitreux ou caoutchoutique. Au cours de notre développement nous proposerons des modèles simples en loi d'échelle qui nous permettront d'analyser les phénomènes observés. Les différents systèmes étudiés nous aideront à faire des choix essentiels en vue du transfert de silicium monocristallin sur polymère, que nous aborderons dans les chapitres suivants.

3.2 Relaxation élastique d'une contrainte

Lorsqu'une hétérostructure de type bilame est soumise à une contrainte de nature quelconque, différentes réponses du système en termes de déformation **élastique** peuvent être observées [Kostrzewa'03] [Bordel'07]. Le mode de déformation, correspondant à une relaxation de la contrainte, est principalement lié aux propriétés mécaniques et à la géométrie du système. Le terme « relaxation de contrainte », utilisé ici et dans le domaine de la microélectronique, est à rapprocher d'une dissipation spatiale, et non temporelle, de la contrainte. Considérons un substrat A, de type Si, de module élastique très grand devant celui d'un substrat B, de type polymère (vitreux ou caoutchoutique). Par exemple, comme le présente la Figure 92, la contrainte peut être relaxée par une courbure de la structure bilame.

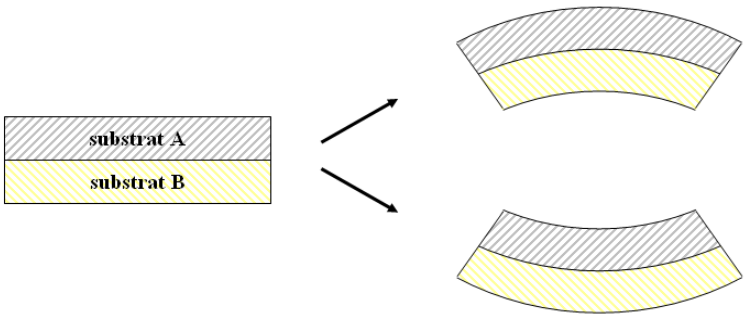


Figure 92 : Relaxation de contrainte par courbure

La contrainte peut également être relaxée par le déplacement dans le plan du substrat A, comme montré en Figure 93.

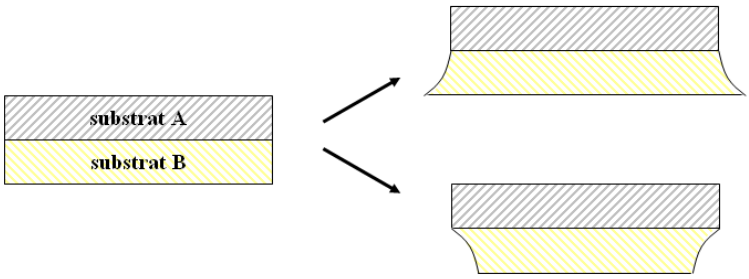


Figure 93 : Relaxation de contrainte par déplacement dans le plan

Enfin un flambage du substrat A peut être constaté dans certaines situations, comme schématisé en Figure 94. On parle alors d'une relaxation de contrainte par ondulations.

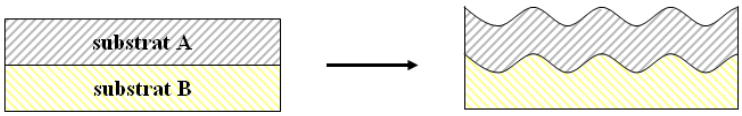


Figure 94 : Relaxation de contrainte par ondulations

Ces modes de relaxation dépendent des propriétés mécaniques et de la géométrie associées au système considéré et peuvent être mis en jeu simultanément. Nous souhaitons par la suite transférer des films de Si sur polymère qui impliqueront des contraintes de nature thermique. Il convient donc d'identifier les différents modes de déformation pouvant être provoqués dans ce type de structure. A travers des structures d'étude présentant des propriétés mécaniques et des épaisseurs extrêmement variables (par exemple des modules élastiques de la centaine de GPa à quelques MPa et des épaisseurs de la dizaine de nanomètres au millimètre), nous allons analyser des situations particulières à l'aide de modèles en loi d'échelle. Les résultats nous permettront d'identifier d'éventuelles impasses et de faire des choix sur la nature et l'épaisseur des matériaux utilisés par la suite.

3.3 Etude de contraintes thermiques dans des hétérostructures

Dans cette partie nous nous intéressons à l'effet de la température sur des structures comportant un polymère vitreux assemblé à un (ou des) matériau(x) plus rigide(s). Nous travaillerons à l'aide d'ordre de grandeur sur les propriétés mécaniques de divers matériaux. Le Tableau 19 donne des valeurs approximatives du module de Young, du coefficient de Poisson et du coefficient de dilatation thermique des matériaux constitutifs des structures étudiées. Par la suite nous considèrerons des polymères vitreux de module élastique de l'ordre de 1 GPa et de coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 10 ppm/°C, des polymères caoutchoutiques de module élastique de l'ordre de 1 MPa et de coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 100 ppm/°C, et des matériaux de nature inorganique (type Si ou SiO_2), de module élastique de l'ordre de 100 GPa et de coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 1 ppm/°C.

matériau	**module de Young**	**coefficient de Poisson (-)**	**coefficient de dilatation thermique (ppm/°C)** (plage [0 / 400] °C)
silicium monocristallin	~150 GPa [Turner'08]	~0,2 [Turner'08]	~3 [Okada'84]
SiO_2 PECVD	64 GPa [Carlotti'97]	0,25 [Carlotti'97]	~2 [Carlotti'97]
silice fondue (verre)	73 GPa [Corning]	0,17 [Corning]	0,6 [Corning]
polymère vitreux PI	2,8 GPa [Kapton]	0,34 [Kapton]	~30 [Kapton]
polymère vitreux BCB	2,9 GPa [Cyclotene#1]	0,34 [Cyclotene#1]	42 [Cyclotene#1]
polymère caoutchoutique PDMS	750 kPa [Liu'09]	0,5 [Liu'09]	~300 [Liu'09]

Tableau 19 : Propriétés mécaniques des matériaux constitutifs des structures étudiées

Nous étudierons dans un premier temps deux structures bilame silicium / polymère, puis nous verrons le cas d'un substrat silicium assemblé à un substrat verre par un polymère vitreux. L'effet de la température sur la courbure des différentes structures sera mis en avant.

3.3.1 Bilames silicium / polymère

La première structure étudiée est constituée d'un substrat silicium (diamètre 100 mm) collé à un substrat PI par du BCB. On considère donc un empilement silicium / polymère vitreux. L'assemblage est réalisé à 300 °C, avec une réticulation in-situ du BCB, puis le silicium est aminci par abrasion mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 100 µm. Comme le présente la Figure 95, à température ambiante la structure présente une courbure après amincissement, d'un rayon courbure de l'ordre du mètre. Dans la configuration étudiée, pour des épaisseurs de Si inférieures à une centaine de micromètres, la courbure est telle qu'un clivage du Si est observé (l'état de surface dégradé du Si par écrouissage, dû à l'abrasion mécanique, favorise la propagation de fissures au sein du Si).

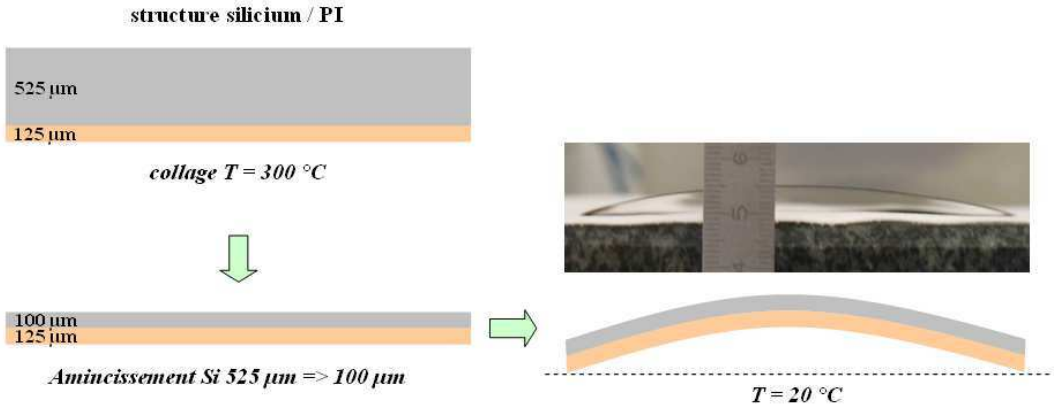


Figure 95 : Effet de la température et d'un amincissement mécanique du silicium sur une structure bilame silicium / PI assemblée à 300 °C

La courbure de la structure est essentiellement due à la différence de dilation thermique des deux matériaux étudiés. Nous allons valider cette hypothèse par une démonstration simple en loi d'échelle.

La littérature reporte le calcul exact du problème [Feng'83]. Etant donné que les propriétés exactes des divers matériaux considérés sont approximés, un calcul en lois d'échelle est ici suffisant pour la compréhension de notre problème. La démarche est également pédagogique en vue des calculs en lois d'échelle présentés au chapitre IV.

Soit deux matériaux de modules élastiques E_1 et E_2 et d'épaisseurs h_1 et h_2 assemblés à une température T_1 supérieure à T_0. On considère un coefficient de dilation thermique du premier milieu inférieur à celui du second. Sous l'effet d'une variation de température $\Delta T = T_1 - T_0$ la structure se courbe avec un rayon de courbure R comme schématisé en Figure 96.

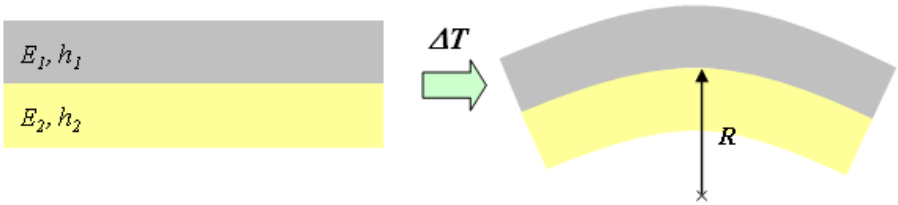


Figure 96 : Courbure d'un bilame sous l'effet de la température

Soit S la surface collée des deux substrats. Exprimons d'abord l'énergie élastique de courbure du premier milieu, par le produit du module élastique de ce milieu, par la déformation typique au carré, par le volume considéré :

$$U_{el1.} = E_1 \left(\frac{h_1}{R} \right)^2 h_1 S \tag{39}$$

De la même manière exprimons l'énergie élastique de courbure du second milieu :

$$U_{el2.} = E_2 \left(\frac{h_2}{R} - \varepsilon_0 \right)^2 h_2 S \tag{40}$$

Avec $\varepsilon_0 = \Delta\alpha\Delta T$ et $\Delta\alpha$ la différence des coefficients de dilatation thermique des deux milieux. En considérant que $h << R$, on peut négliger le terme de cisaillement. On peut alors exprimer l'énergie élastique de courbure totale du système par la somme des énergies élastiques du premier et du second milieu :

$$U = E_1 \left(\frac{h_1}{R} \right)^2 h_1 S + E_2 \left(\frac{h_2}{R} - \varepsilon_0 \right)^2 h_2 S \tag{41}$$

En optimisant sur $1/R$ ($\frac{dU}{dR} = 0$) on trouve :

$$\frac{1}{R} = \varepsilon_0 \frac{E_2 h_2^2}{E_1 h_1^3 + E_2 h_2^3} \tag{42}$$

D'où :

$$R = \frac{h_2}{\Delta\alpha\Delta T}\left[\frac{E_1}{E_2}\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^3 + 1\right] \tag{43}$$

Cette expression est identique, au facteur numérique près, à la formule exacte déterminée par Feng et al. [Feng'83]. Si on applique cette formule en lois d'écehelle à la structure bilame Si / PI, en considérant $h_1 = h_2 = 100$ µm, $E_1 = 100$ GPa, $E_2 = 1$ GPa, $\Delta\alpha = 10$ ppm/°C et $\Delta T = 300$ °C, on trouve un rayon de courbure de l'ordre du mètre en accord avec la valeur déterminée expérimentalement. On retiendra que l'écrouissage de surface du silicium engendré par l'amincissement par abrasion mécanique, qui crée des contraintes de surface, n'est pas considéré dans notre calcul. L'effet de cette contrainte sur la courbure de la structure apparaît expérimentalement faible en comparaison à l'effet thermique : l'utilisation de meules « grossière » ou « fine » (paragraphe 2) engendre un rayon de courbure quasi identique.

En posant $\varepsilon = \frac{h_1}{R}$ et $\sigma_1 = E_1\varepsilon$ alors on peut écrire la contrainte σ_1 du premier milieu :

$$\sigma_1 = \frac{\Delta\alpha\Delta T \frac{E_1 h_1}{h_2}}{1 + \frac{E_1}{E_2}\left(\frac{h_1}{h_2}\right)^3} \tag{44}$$

Dans notre cas l'ordre de grandeur de la contrainte de la couche de Si est proche du MPa. Nous avons évalué la contrainte de la couche de Si par spectroscopie Raman. Il apparaît que cette contrainte, si elle existe, est inférieure à 10 MPa, qui correspond à la limite de détection de cette technique.

L'exemple que nous venons d'analyser permet d'apprécier et d'évaluer l'impact de la dilatation thermique sur une structure bilame comportant des couches de différente nature (types polymère vitreux « complaisante » et Si « rigide ») et d'épaisseur comparable (100 µm). Nous voulons par la suite transférer des films type Si d'une épaisseur inférieure à 10 µm sur polymère. L'épaisseur de la couche « rigide » devient alors très inférieure à celle de la couche « complaisante ».

Nous étudions ce cas par l'intermédiaire d'une structure constituée d'un bicouche Si / SiO_2 transféré sur un substrat PI de 125 µm d'épaisseur, par l'intermédiaire d'un couche de BCB de 10 µm d'épaisseur, comme schématisé en Figure 97. Le transfert du bicouche « rigide » (constitué d'un film de Si monocristallin de 675 nm d'épaisseur et d'une couche de SiO_2 de 3 µm déposé par PECVD) sur polymère (*wafer* 200 mm) est réalisé par la méthode d'implantation et fracture couplée à un collage via polymère, procédé que nous détaillerons dans le chapitre IV. Le système étudié est alors constitué d'un bicouche inorganique transparent Si/SiO_2, d'un module de Young de l'ordre de 100 GPa et d'une épaisseur de quelques µm, transféré sur un bicouche de polymère vitreux (BCB et PI) de module de Young

de l'ordre de 1 GPa et d'une épaisseur proche d'une centaine de micromètres. Dans cette configuration la structure se courbe sous forme d'un tube enroulé et présente un rayon de courbure de l'ordre du centimètre, comme illustré en Figure 97. La déformation de la structure est d'origine thermique et liée au procédé d'élaboration qui induit une variation de température ΔT de l'ordre de 100 °C entre la température d'assemblage et la température d'analyse.

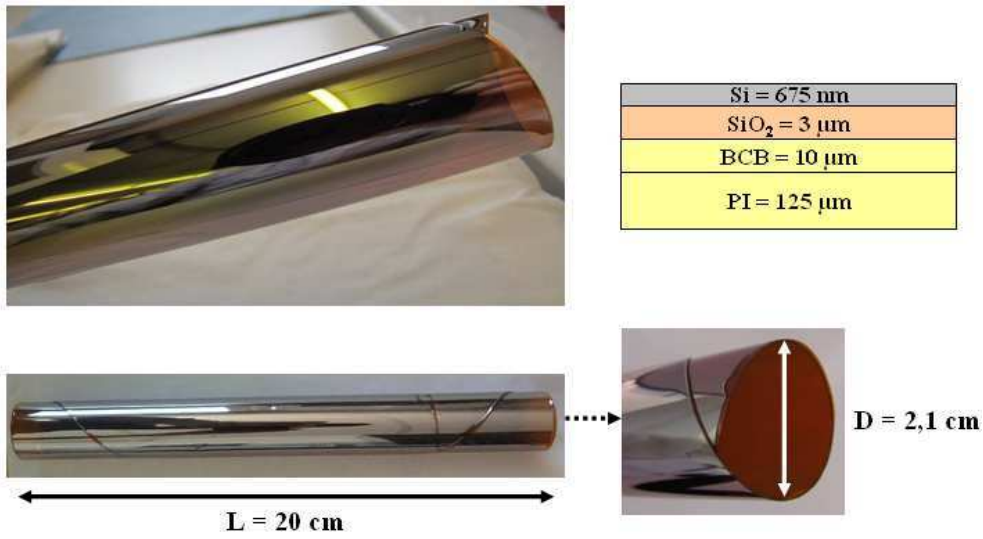


Figure 97 : Bilame Si/SiO_2 transféré sur un substrat PI par implantation et fracture

En appliquant le calcul (43) à la structure étudiée, avec h_1 = 1µm, h_2 = 100µm, E_1 = 100 GPa, E_2 = 1 GPa, $\Delta\alpha$ = 10 ppm/°C et ΔT = 100 °C on trouve un rayon un rayon de courbure de quelques centimètres, en accord avec l'observation expérimentale macroscopique. De même le calcul (44) nous permet d'évaluer une contrainte d'une dizaine de MPa au sein de la couche de Si. Expérimentalement cet ordre de grandeur est confirmé : une contrainte de 44 MPa (± 10 MPa) est détectée par spectroscopie Raman.

L'impact de la dilatation thermique sur la déformation d'une structure vient d'être mis en évidence à travers les deux exemples expérimentaux que nous venons d'analyser. Selon leur configuration, ces structures, impliquant une couche de Si monocristalline transférée sur substrat polymère, peuvent se courber fortement. En présence de couches complaisantes type polymère une contrainte de quelques dizaines de MPa peut mener à un rayon de courbure de l'ordre du centimètre.

Un de nos objectifs est de réaliser des substrats innovants impliquant une couche de Si monocristalline, d'une épaisseur inférieure à 10 µm, transférée sur polymère. Pour viser une application industrielle, ces substrats devront être relativement plan, c'est-à-dire présenter un rayon de courbure supérieur à une centaine de mètres. Etant donné que, pour une structure particulière visée, la nature des matériaux utilisés (et donc leurs propriétés mécaniques) ainsi que leurs épaisseurs sont fixées, deux leviers peuvent permettre de maximiser le rayon de courbure. D'une part mettre en œuvre un procédé impliquant des variations de température les plus faibles possibles. Il est d'autre part possible de jouer sur la géométrie de la structure afin d'équilibrer les contraintes au sein de celle-ci, ce type de solution sera développé dans le chapitre IV.

3.3.2 Empilement silicium / polymère / silice fondue

Nous allons dans les chapitres suivants développer des procédés mettant en jeu l'assemblage de substrats de différente nature par un polymère. Il convient donc d'évaluer l'impact de la température sur ce type de structure. Nous considérons ici une structure mise en œuvre par le collage d'un substrat Si et d'un substrat de silice fondue (verre) par du BCB (les propriétés mécaniques de ces divers matériaux sont reportées dans le Tableau 19). Etant donné que les ordres de grandeur des propriétés mécaniques des deux substrats assemblés sont identiques, notre développement ne s'appuie pas ici sur un raisonnement en loi d'échelle. Notre analyse repose sur des mesures de courbure de la structure.

Le système étudié est présenté en Figure 98 : un substrat de Si de 725 µm d'épaisseur est assemblé à un substrat verre de 1220 µm d'épaisseur par une couche de polymère vitreux (BCB d'une épaisseur de 10 µm). Le collage est réalisé avec une réticulation in-situ (RINS voir chapitre II) du BCB à une température de 250 °C. La différence des coefficients de dilatation des deux substrats assemblés engendre alors une courbure de l'empilement à température ambiante. L'ordre de grandeur du rayon de courbure est de quelques mètres et la structure présente une flèche de quelques millimètres (les substrats assemblés sont ici de type *wafer* 200 mm).

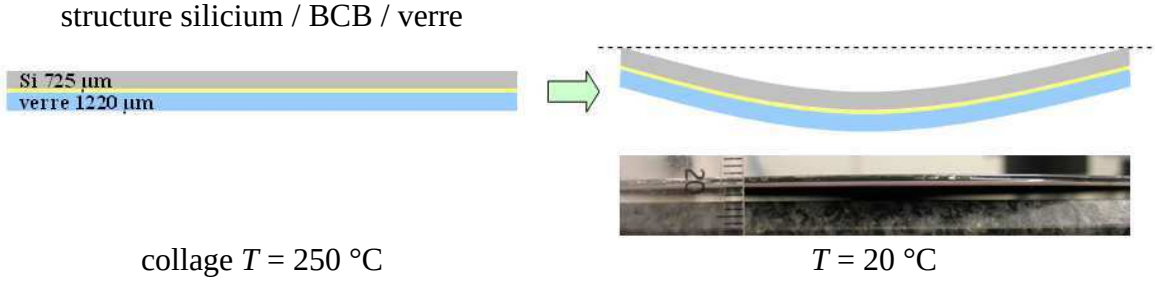


Figure 98 : Collage de *wafers* 200 mm Si et verre par du BCB à une température de 250 °C

Nous disposons au laboratoire d'une technique de mesure permettant d'évaluer la courbure d'un empilement (type *wafer* 200 mm) par une méthode optique (laser) (collaboration avec Lionel Vignoud (CEA-Léti)). La mesure de la courbure permet alors de remonter au rayon de courbure et à la flèche de la structure. Lors de la mesure la structure repose sur trois points d'appui permettant de minimiser les effets de surface (modification de la courbure de la structure). La mesure peut être réalisée à une température fixe (jusqu'à 400 °C) ou variable (rampe de 5 °C/min).

La Figure 99 présente la flèche de la structure étudiée (Si / BCB / verre) en fonction de la position sur le *wafer*. Cette flèche est évaluée sur la partie centrale du *wafer* (diamètre 80 mm, points gras sur le graphique) puis extrapolée pour un diamètre de 200 mm (courbe pointillée). A température ambiante (bleu) la structure présente une flèche proche de 1,7 mm. A 100°C (rouge) la flèche diminue à une valeur proche de 1,2 mm : le variation de température par rapport à la température de collage est moindre et engendre une courbure moins forte qu'à 20 °C.

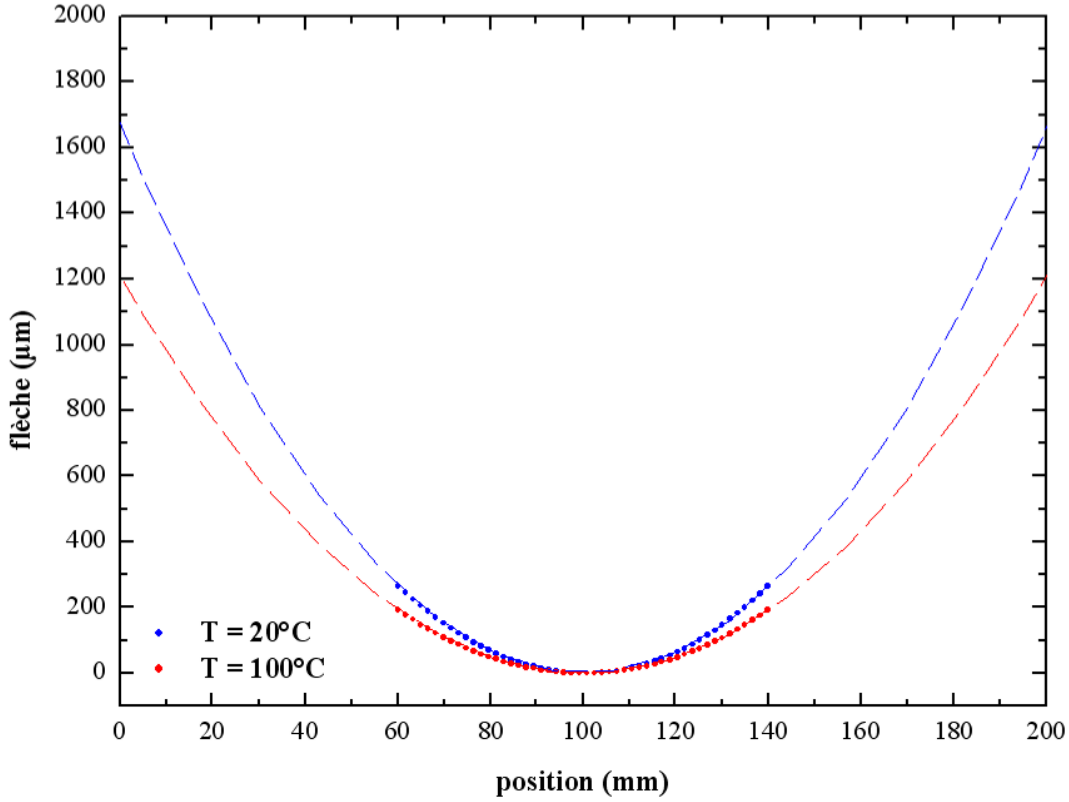


Figure 99 : Flèche à 20 °C et à 100 °C en fonction de la position sur une structure Si / BCB / verre type *wafer* 200 mm assemblée à 250 °C

Il est également envisageable d'assembler ce type de structure sans polymère par collage direct (chapitre I). Le collage direct est classiquement réalisé à température ambiante. L'énergie d'adhérence est alors faible. Il apparaît que le renforcement de celle-ci via un budget thermique impliquant des températures supérieures à 100 °C est impossible : la courbure de la structure est trop forte et engendre un clivage. Le collage par polymère (BCB) offre ici une solution technologique pour assembler la structure et autorise une variation de température sur une plage d'environ 400 °C (de la température ambiante jusqu'à la température de dégradation du polymère). Le joint de polymère permet en effet d'atteindre de très fortes énergies d'adhérence en comparaison du collage direct.

Au sein du laboratoire, un logiciel permettant de simuler le comportement mécanique d'hétérostructures a été développé. Ce logiciel, basé sur des calculs de Timoshenko relatifs à la théorie de l'élasticité des plaques [Timoshenko'34], permet de prédire la flèche et la contrainte d'une structure multi-couche donnée, en fonction de la température, à partir des propriétés mécaniques (module de Young, coefficient de Poisson, coefficient de dilatation thermique des diverses couches) et de la géométrie (épaisseur des couches et diamètre de la structure type *wafer*) du système étudié.

A partir des propriétés mécaniques données dans le Tableau 19, pour des épaisseurs respectives de 725 µm de Si, 10 µm de BCB et 1220 µm de silice fondue et une température de collage de 250 °C, nous avons pu simuler l'évolution de la flèche (substrat type *wafer* 200 mm) en fonction de la température, pour notre structure d'étude. Les résultats sur la plage de température [0-400] °C, présentés en Figure 100, sont proches des résultats expérimentaux : à 20 °C et 100 °C des flèches respectives de 2,3 mm et 1,6 mm sont

simulées. Le décalage avec les valeurs mesurées peut être expliqué par les propriétés mécaniques « approximatives » (littérature et données fabriquant) utilisées pour la simulation.

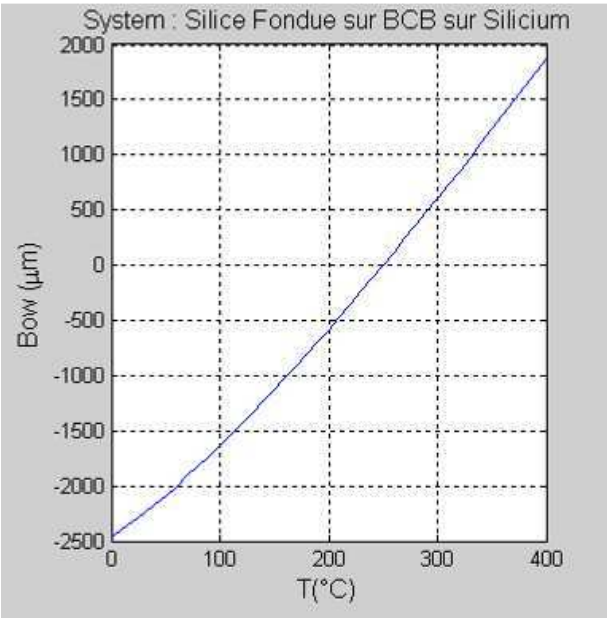


Figure 100 : Simulation de la flèche d'une structure Si / BCB / verre (type *wafer* 200 mm) en fonction de la température

L'outil de simulation nous permet également de montrer que les propriétés mécaniques du polymère vitreux n'ont qu'un très faible impact sur la courbure de la structure : une variation de la flèche inférieure à 1% est constatée en présence ou non de la couche de polymère (épaisseur 10 µm).

Nous avons également mesuré par la méthode optique décrite précédemment la courbure de la structure étudiée en fonction de la température. Comme montré sur le graphique de la Figure 101 la courbure est d'abord mesurée de la température ambiante jusqu'à 350 °C (points rouges) puis de 350 °C jusqu'à la température ambiante (points bleus). A 250 °C, la température de collage, une courbure nulle est bien observée : le BCB a donc bien été totalement réticulé à cette température. On remarque par ailleurs un léger décalage entre la montée et la descente en température probablement lié à un artefact du capteur de mesure de température.

La Figure 102 présente le rayon de courbure de la structure (calculé à partir de la courbure) en fonction de la température (comme précédemment une rampe de montée en température et une rampe de descente). La température de collage est clairement identifiable par cette représentation. Nous mettons ici en évidence une technique relativement simple qui permet d'identifier la température de collage d'une structure (ou de réticulation d'un polymère) par l'intermédiaire de son comportement mécanique (et donc de ses propriétés mécaniques).

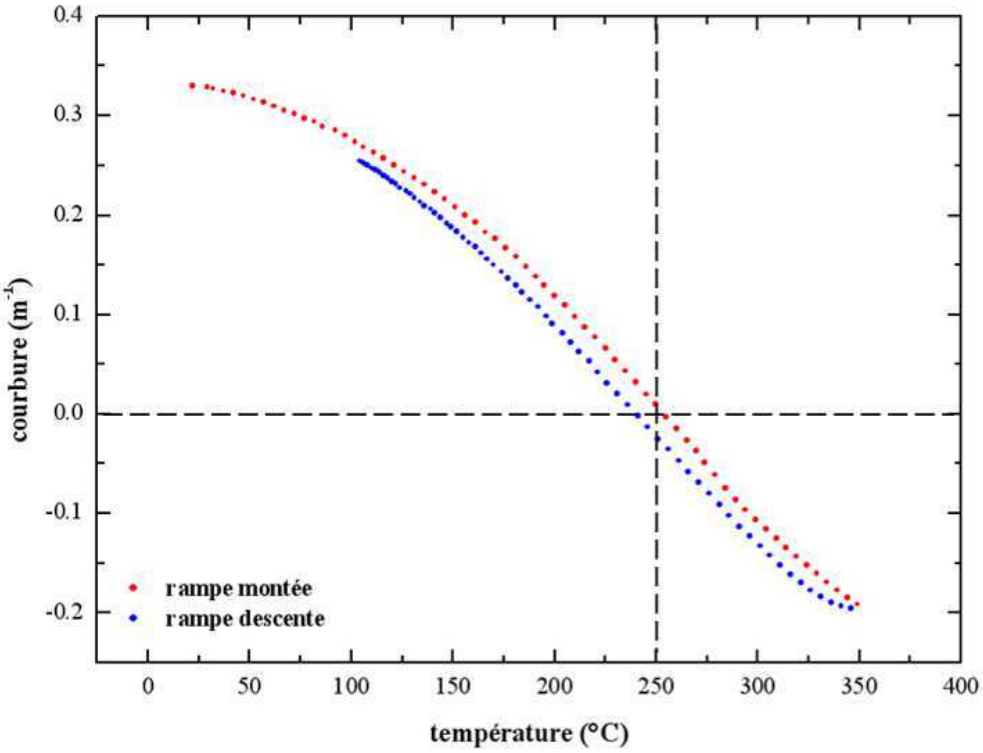


Figure 101 : Courbure en fonction de la température pour une structure Si / BCB / verre type *wafer* 200 mm assemblée à 250 °C

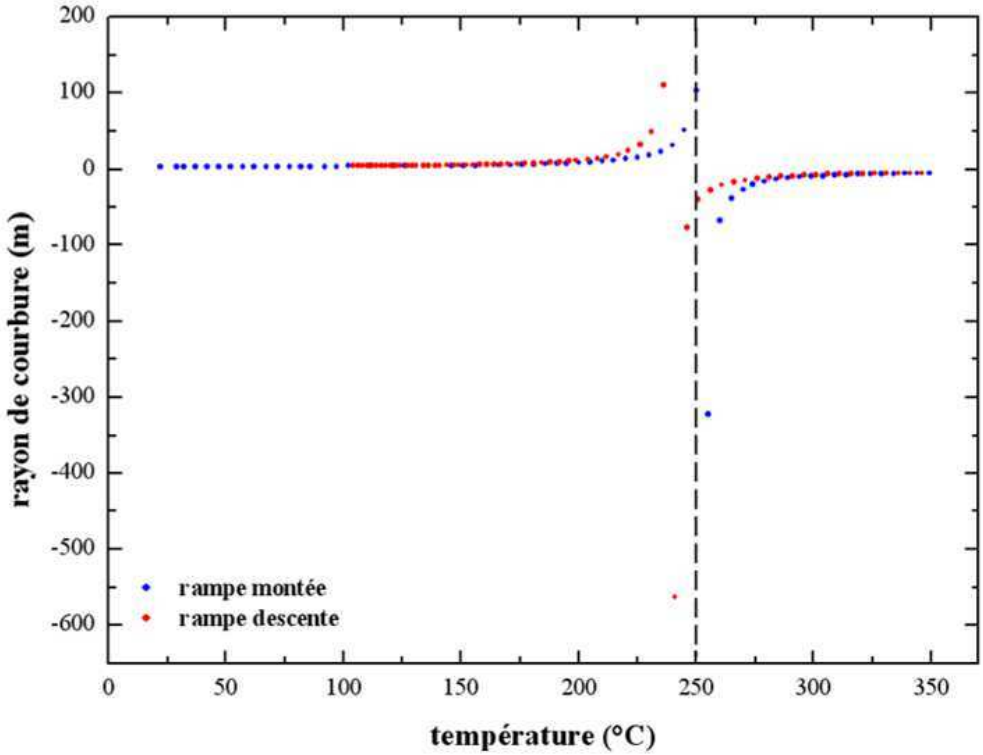


Figure 102 : Rayon de courbure en fonction de la température pour une structure Si / BCB / verre type *wafer* 200 mm assemblée à 250 °C

D'autres investigations ont été menées sur le même type de structure en remplaçant la silice fondue par un matériau de type verre ayant un coefficient de dilatation thermique proche d'une dizaine de ppm/°C [Vertec], et donc plus élevé que celui du Si. La courbure de la structure est alors inversée par rapport au cas précédent mais non mesurable : un clivage entre la couche de polymère et le matériau de type verre est observé lors du refroidissement de la structure après collage (sans clivage au sein des substrats Si et verre : les plaques restent intactes). Macroscopiquement le substrat type verre garde le même aspect qu'avant la tentative d'assemblage (pas de traces de polymère). La couche de polymère est apparemment entièrement transférée sur le substrat Si. D'autre part la rugosité de surface du BCB est proche de celle du substrat qui était en vis-à-vis (« impression » de cette rugosité lors du collage en mode RINS). Ce type de substrat Si / BCB a été utilisé pour l'étude du collage BCB en mode réticulation ex-situ (REXS). Cette approche permet de diminuer l'énergie d'adhérence en comparaison du mode RINS (caractérisations mécaniques dans le chapitre II).

L'assemblage par polymère de matériaux possédant des coefficients de dilatation thermique différents peut entraîner une courbure plus ou moins forte de la structure réalisée, et peut engendrer, dans certains cas, une rupture de celle-ci. La structure d'étude présentée nous a permis de quantifier expérimentalement cette courbure par la flèche observée sur la structure. Nous avons par ailleurs confirmé ces mesures à l'aide d'un outil de simulation. Par la suite, dans le cas d'hétérostructures impliquant deux substrats de type inorganique collés via un polymère, nous veillerons, dans la mesure du possible, à ne pas atteindre des rayons de courbure inférieurs à une centaine de mètres (risque de clivage et incompatibilité avec la plupart des machines et outils de micro-électronique). Il existe également certains substrats dont le coefficient de dilatation est volontairement adapté à celui du Si afin de s'affranchir d'éventuelles déformations (par exemple le verre type Borofloat© 33 [Borofloat]).

3.4 Etude des contraintes dans des films de silicium ultra-fins transférés sur polymère

Dans le paragraphe précédent nous avons analysé l'effet de la température sur différentes hétérostructures, impliquant notamment le transfert sur polymère de films inorganiques d'une épaisseur minimale de l'ordre du micromètre. Les structures que nous développerons par la suite pourront impliquer des films « ultra-fins », d'une épaisseur inférieure à cet ordre de grandeur. Il convient donc d'étudier des structures modèles impliquant des couches de Si, transférées sur polymère, ayant une épaisseur variant d'une centaine à une dizaine de nanomètres. Nous allons tout d'abord présenter le procédé de transfert développé pour permettre l'étude du comportement mécanique de films de Si monocristallins d'une telle épaisseur. Nous analyserons alors le transfert de films de Si, d'une centaine de nanomètres d'épaisseur, sur polymère caoutchoutique ou vitreux. Nous nous appuierons sur un modèle en loi d'échelle pour expliquer les phénomènes observés. Le cas du transfert de films de Si précontraints d'une dizaine de nanomètres sera ensuite abordé.

3.4.1 Transfert de silicium sur polymère à partir d'un substrat type SOI par voie mécanique et chimique

Nous avons vu au début de ce chapitre (paragraphe 2, voir la Figure 91 notamment) qu'il est possible de transférer un film de Si monocristallin sur polymère à partir d'un substrat type SOI (*silicon on insulator* / silicium sur isolant). Pour la gamme d'épaisseur de Si que nous étudions ([10-100] nm), une dizaine de micromètres de polymère devrait permettre l'étude du comportement mécanique du film de Si (épaisseur du polymère très grande devant celle du Si). Les films de Si auxquels nous allons nous intéresser vont être transférés sur une couche

de polymère d'une épaisseur d'une dizaine de micromètres, elle-même supportée par un substrat Si massif (725 µm d'épaisseur).

La Figure 103 présente le procédé de transfert que nous avons développé. En premier lieu un substrat type SOI est collé, via un polymère (caoutchoutique ou vitreux), à un substrat Si standard (type *wafer* 200 mm). Le Si massif du substrat type SOI est ensuite retiré par abrasion mécanique (jusqu'à une épaisseur d'une dizaine de micromètres du Si massif du substrat SOI) puis par attaque chimique (retrait total du Si massif du substrat SOI par attaque TMAH avec utilisation de la couche d'oxyde comme couche d'arrêt). L'oxyde enterré, généralement d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, est enfin retiré par attaque chimique HF. Il en résulte notre structure d'étude, composée d'un film Si monocristallin ultra-fin, provenant du substrat type SOI initial, transféré sur une couche de polymère, d'une dizaine de micromètres d'épaisseur, supportée par un substrat Si massif type *wafer* 200 mm. Nous dénommerons cet empilement, par analogie au SOI, substrat type SOP (s*ilicon on polymer* / silicium sur polymère).

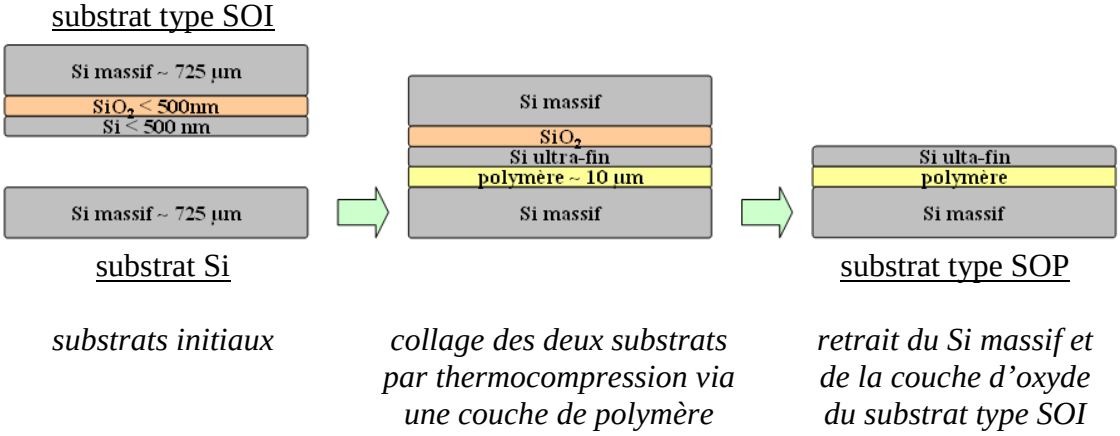


Figure 103 : Transfert d'un film de Si sur polymère à partir d'un substrat type SOI

Les substrats de type SOI, que nous avons utilisés dans un premiers temps, ont été réalisé au sein du laboratoire par le procédé de transfert Smart-Cut^{TM} (description détaillée au chapitre IV). Dans un second temps, des substrats de type sSOI (*strained* s*ilicon on insulator* / silicium contraint sur isolant), fournis par la société Soitec [Soitec'12], seront utilisés. Ces substrats spécifiques, d'une architecture similaire à des SOI, mettent en jeu une couche de Si ultra-fine avec une contrainte en tension de l'ordre du GPa. L'utilisation de telles couches de Si monocristallines contraintes en microélectronique permet de modifier les propriétés de transport de charge dans le Si. Certains polymères ont la capacité de relaxer d'une manière générale ces contraintes. Le contrôle de cette relaxation pourrait permettre de piloter l'état de contrainte d'une couche de Si ou d'orienter sur le choix des polymères afin d'éviter une relaxation de la couche.

3.4.2 Cas d'une couche de silicium transférée à partir d'un SOI

Des transferts de films de Si sur polymère vitreux ou caoutchoutique ont été opérés. L'étape d'assemblage est effectuée par themocompression à des températures de 250 °C pour le BCB (comportement vitreux) et de 100 °C pour le PDMS (comportement caoutchoutique). Les épaisseurs des couches d'oxyde et de Si des substrats SOI utilisés sont respectivement de

200 nm et de 100 nm. Le film de Si transféré de la structure SOP obtenue est donc soumis à une contrainte d'origine thermique (d'un gradient d'un ordre de grandeur de 100 °C).

Transfert sur polymère vitreux

Dans le cas du polymère vitreux, un transfert de Si sur toute la surface du polymère est réalisé, comme l'illustre la Figure 104. La couleur verte, visible en surface d'un point de vue macroscopique, est à rapprocher à l'épaisseur du film de Si (100 nm). Une observation par microscopie optique de la surface du film transféré montre une couche de Si intacte, c'est-à-dire sans clivage.

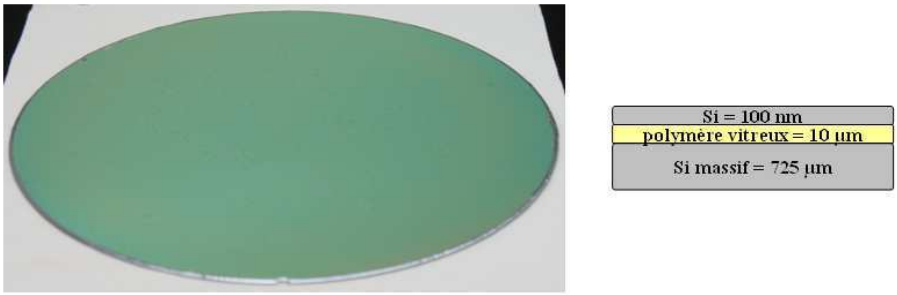


Figure 104 : Transfert d'un film ultra-fin de Si d'une épaisseur de 100 nm sur un polymère vitreux (BCB d'environ 10 µm d'épaisseur) reposant sur un *wafer* Si 200 mm

Des mesures par diffraction des rayons X ont permis de confirmer l'épaisseur de 100 nm du film de Si transféré sur polymère (franges d'interférences). D'autre part des mesures réalisées par spectroscopie Raman indiquent la présence d'une contrainte biaxiale dans le plan de type compressive d'environ 120 MPa ± 10 MPa au sein de la couche de Si. Cette contrainte, correspondant à une déformation de l'ordre de 10^{-3}, est probablement liée au collage en température (250 °C) du substrat de type SOI. D'autre part le substrat ne présente pas de courbure macroscopique. Nous allons essayer de confirmer l'ordre de grandeur de cette contrainte d'origine thermique par un modèle en loi d'échelle en considérant une relaxation de contrainte dans le plan.

La Figure 105 présente le schéma d'une relaxation par dilatation dans le plan d'un bilame, pour un coefficient de dilatation thermique α_1 d'un premier milieu (dans notre cas pratique le film de Si) très inférieur à celui d'un second milieu α_2 (la couche de polymère vitreux). Nous considérons ici que le substrat Si support n'a pas d'effet.

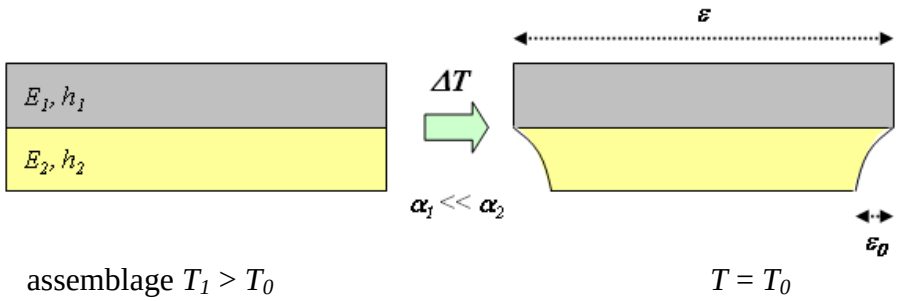


Figure 105 : Relaxation dans le plan d'un bilame sous l'effet de la température

Soit deux plaques circulaires de surface S assemblées à une température $T_{1.}$ On définit la variation température ΔT entre les deux substrats :

$$\Delta T = T_1 - T_0 \tag{45}$$

On définit également la déformation ε_0 en bord de substrat comme le produit de la variation de température et de la différence des coefficients de dilatation des deux milieux :

$$\varepsilon_0 = \Delta\alpha\Delta T \tag{46}$$

Exprimons ensuite l'énergie élastique du premier milieu :

$$U_{el1.} = E_1\varepsilon^2 h_1 S \tag{47}$$

De même on exprime l'énergie élastique du second milieu :

$$U_{el2.} = E_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 h_2 S \tag{48}$$

On définit alors l'énergie élastique totale associée au système étudié :

$$U = E_1\varepsilon^2 h_1 S + E_2(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 h_2 S \tag{49}$$

En optimisant cette relation sur ε ($\frac{dU}{d\varepsilon} = 0$) on trouve :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{E_2 h_2}{E_1 h_1 + E_2 h_2} \tag{50}$$

On pose alors le ratio ξ :

$$\xi = \frac{E_1 h_1}{E_2 h_2} \tag{51}$$

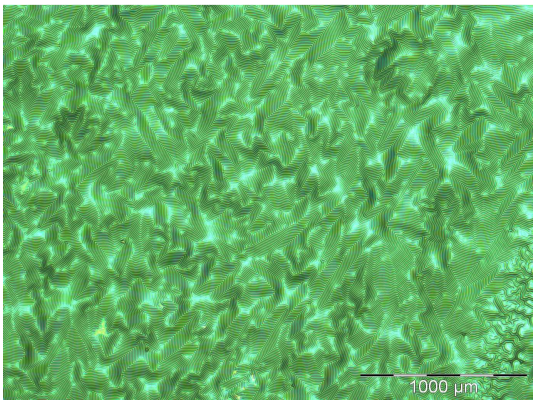
La déformation peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{1+\xi} \tag{52}$$

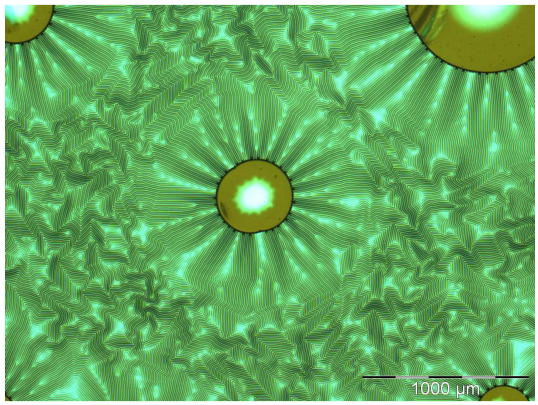
En considérant les ordres de grandeurs associés à notre système, E_1 = 100 GPa, E_2 = 1 GPa, h_1 = 100 nm, h_2 = 10 µm, $\Delta\alpha$ = 10 ppm/°C et ΔT = 100 °C, on retrouve l'ordre de grandeur de la déformation de 10^{-3} trouvée expérimentalement. Dans le cas d'un film de Si d'une centaine de nanomètres d'épaisseur transféré sur une couche de polymère d'une dizaine de micromètres et supportée par un substrat Si, l'hypothèse d'une déformation par déplacement dans le plan semble crédible (couche de Si transférée en compression en raison d'un gradient thermique).

Transfert sur polymère caoutchoutique

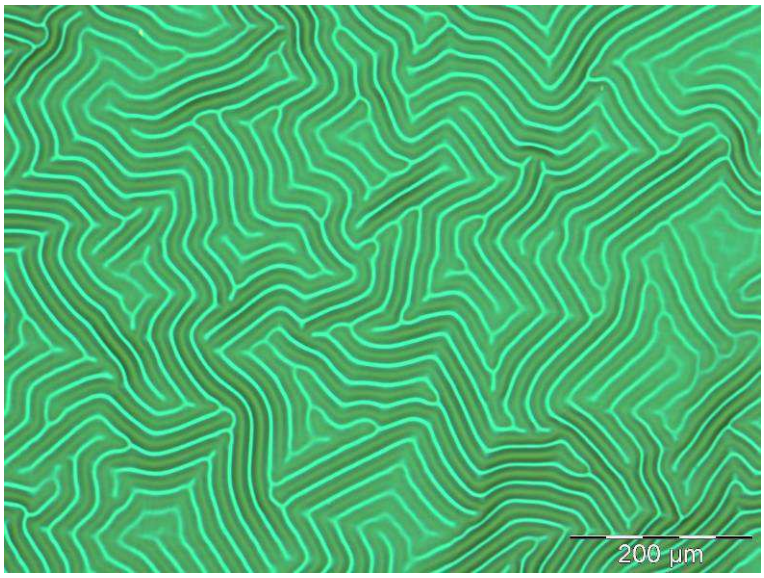
Dans le cas du polymère caoutchoutique un transfert de Si sur toute la surface du polymère est également réalisé. Une observation par microscopie optique de la surface du film transféré, présentée en Figure 106, montre une couche de Si intacte et présentant des ondulations. Quelques défauts de collage sont par ailleurs observés.



aucun défaut de transfert



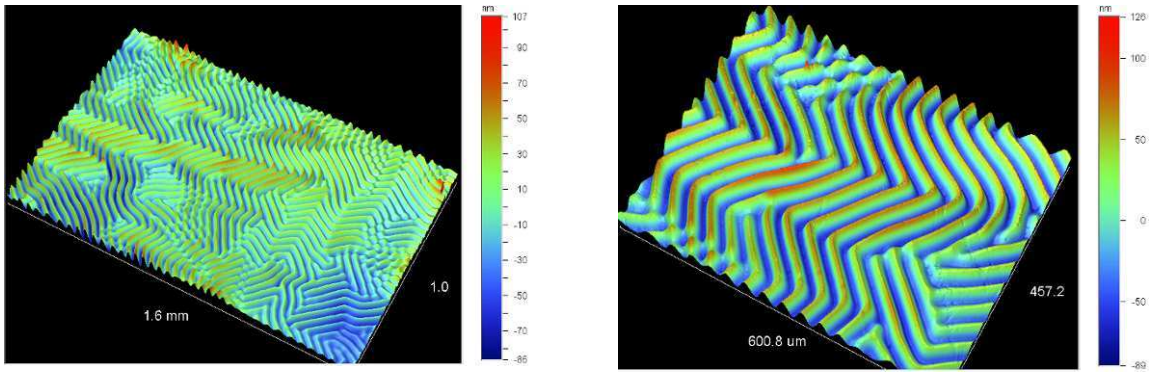
quelques défauts de transfert



vue zoomée des ondulations

Figure 106 : Observation par microscopie optique de la surface d'un film de Si de 100 nm d'épaisseur transféré sur polymère caoutchoutique

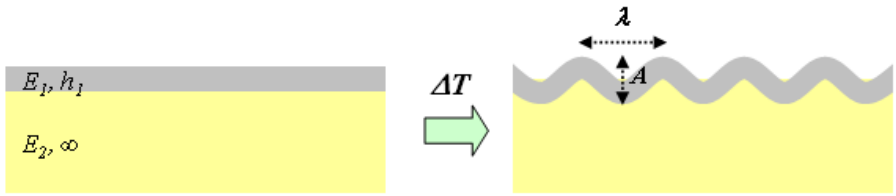
Nous avons également analysé la surface transférée par interférométrie optique comme montré en Figure 107. Cette méthode nous permet de caractériser l'ondulation par une longueur d'onde moyenne d'environ 31 µm et une amplitude de 120 nm. L'ordre de grandeur de la longueur reste identique avant et après retrait de l'oxyde du SOI.



*scan 1.6mm*1mm* *scan 600µm*460µm*

Figure 107 : Interférométrie optique de la surface d'un film de Si de 100 nm d'épaisseur transféré sur polymère caoutchoutique

Il apparaît donc que la contrainte thermique, induite par l'étape de collage en température, provoque une ondulation du film de Si. Nous allons analyser cette hypothèse à l'aide d'un modèle en loi d'échelle. La Figure 108 présente le schéma d'un système soumis à une relaxation par ondulation d'une contrainte d'origine thermique.



assemblage $T_1 > T_0$ $T = T_0$

Figure 108 : Relaxation d'une contrainte d'origine thermique par ondulation

On considère un film d'un premier matériau, de module élastique E_1 et d'épaisseur h_1, transféré à une température T_1 sur un second matériau de module E_2 et d'épaisseur infinie. Si E_1 est grand devant E_2, une variation de température ΔT peut provoquer une ondulation du film transféré. On considère alors une couche ondulée caractérisée par sa longueur d'onde λ et son amplitude A.

Soit b la largeur du film. On exprime d'abord l'énergie élastique de courbure par longueur d'onde du premier milieu (film d'épaisseur finie), produit de la raideur du film par le carré de la déformation typique par la surface considérée :

$$U_{el1.} = E_1 h_1^3 \left(\frac{A}{\lambda^2}\right)^2 \lambda b \qquad (53)$$

Puis on exprime l'énergie élastique du second milieu (milieu d'épaisseur infinie), produit du module élastique de ce milieu par la déformation typique au carré par le volume considéré :

$$U_{el2.} = E_2 \left(\frac{A}{\lambda}\right)^2 \lambda^2 b \qquad (54)$$

D'où l'énergie élastique totale du système :

$$U = \frac{E_1 h_1^3 A^2 b}{\lambda^3} - E_2 A^2 b \tag{55}$$

A l'équilibre on trouve :

$$\lambda = h_1 \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{1/3} \tag{56}$$

On remarque immédiatement que la longueur d'onde du film transféré dépend uniquement des propriétés mécaniques du système et de l'épaisseur du film transféré. On retrouve cette relation, au facteur près, dans la littérature [Bowden'98] [Huang'05] [Huang'07] [Park'10]. Pour notre système, en considérant les ordres de grandeur suivant, E_1 = 100 GPa, h_1 = 100 nm et E_2 = 1 MPa on trouve une longueur d'onde de l'ordre de la dizaine de micromètres, à rapprocher de la valeur expérimentale de 31 µm.

Un calcul en loi d'échelle permet également de relier l'amplitude A des ondulations développées à la contrainte ε du film :

$$A = h_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}} \tag{57}$$

Cette relation, au facteur près, est donnée par Huang [Huang'07]. Avec ε_c la déformation critique pour laquelle les ondulations apparaissent définie par :

$$\varepsilon_c = \frac{1}{4} \left(\frac{3E_2}{E_1} \right)^{2/3} \tag{58}$$

L'amplitude des ondulations, contrairement à leur longueur d'onde, dépend de la contrainte du film. En considérant un ordre de grandeur de 100 nm pour l'amplitude des ondulations (120 nm mesuré) et en reprenant les valeurs de E_1, E_2 et h_1 utilisées précédemment on trouve une déformation de l'ordre de 10^{-3}, correspondant à une contrainte d'une centaine de mégapascals et une déformation critique de l'ordre de 10^{-4}.

3.4.3 Cas d'une couche de silicium précontrainte

Nous avons étudié précédemment le cas du transfert de films de Si à partir d'un SOI. Des substrats de type sSOI, fournis par la société Soitec [Soitec'12], sont utilisés ici. Les épaisseurs du film de Si monocristallin et de l'oxyde enterré mis en jeu sont respectivement de 14 nm et de 146nm. Nous avons caractérisé le substrat sSOI par spectroscopie Raman. Comme le montre la Figure 109 le pic correspondant à la couche de sSi (silicium contraint) est décalé par rapport à celui du substrat massif Si. Ce décalage correspond à une contrainte en tension du film de Si. La contrainte mesurée est de 1,34 GPa (± 0,01 GPa) ce qui correspond à une déformation de l'ordre de 1 %. Cette contrainte est en accord avec les spécifications données par la société Soitec.

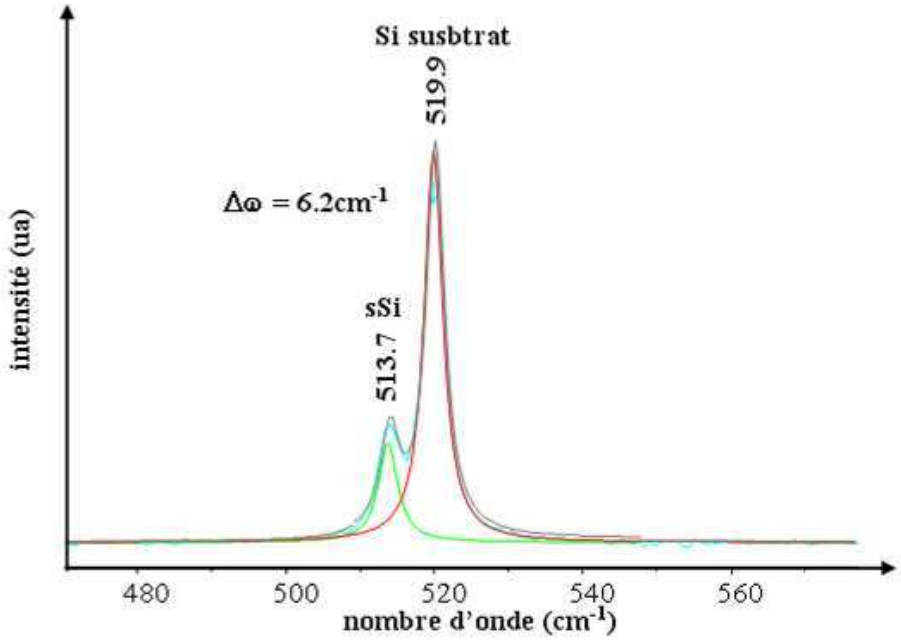


Figure 109 : Spectre Raman du substrat sSOI référence

Des transferts du film de sSi sur polymères vitreux ou caoutchoutique sont opérés par la méthode décrite dans le paragraphe précédent (cf Figure 103). Une structure de type sSOP (*strained silicon on polymer* / silicium contraint sur polymère) est ainsi réalisée. L'étape d'assemblage est effectuée par themocompression à une température de 250 °C pour le BCB (comportement vitreux) et à température ambiante pour le PDMS (comportement caoutchoutique).

Transfert sur polymère vitreux

Dans le cas d'un polymère vitreux (BCB) de 10 µm d'épaisseur, un transfert de sSi, sur toute la surface du substrat support Si type *wafer* 200 mm, est réalisé comme montré en Figure 110. La couleur du film contraint transféré est ici bleue, contrairement à la couleur verte observée pour un film non contraint (cf Figure 104), étant donné que l'épaisseur du film transféré est plus faible (14 nm contre 100 nm).

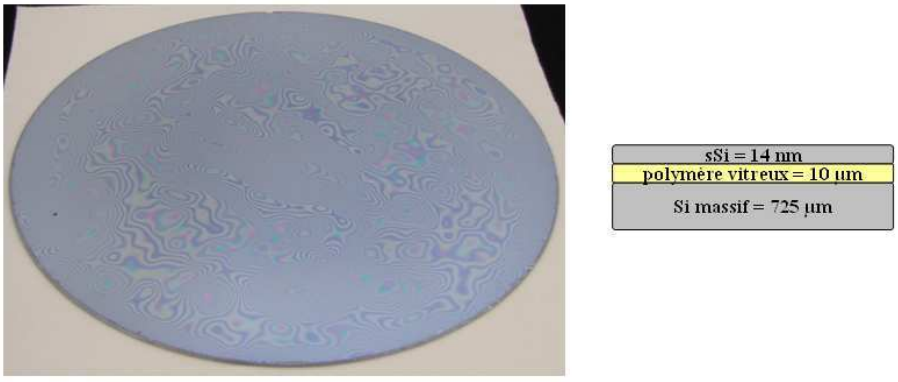


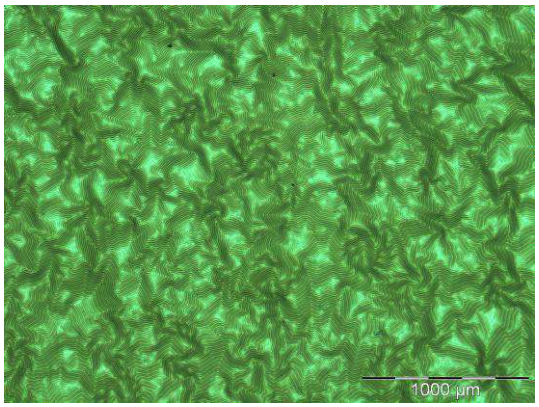
Figure 110 : Transfert d'un film ultra-fin de sSi d'une épaisseur de 14 nm sur un polymère vitreux (BCB d'environ 10 µm d'épaisseur) reposant sur un *wafer* Si 200 mm

Une contrainte en tension de 1,50 GPa (± 0,01 GPa) au sein du film de sSi transféré est mesurée par spectroscopie Raman. Nous avons précédemment vu que la contrainte thermique, de type compressive, apportée par l'étape de collage par thermocompression du BCB à 250 °C est de 0,12 GPa (± 0,01 GPa). Si l'on ne considère pas de relaxation, on devrait logiquement avoir un film en tension auquel on applique une contrainte compressive d'origine thermique (1,34 GPa – 0,12 GPa = 1,22 GPa). Les mesures réalisées ne permettent pas de vérifier cette hypothèse. L'ordre de grandeur de la contrainte initiale du film reste cependant identique.

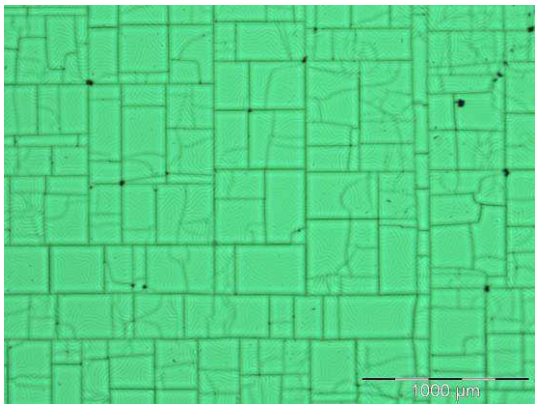
Après transfert sur polymère vitreux, la contrainte d'un film de sSi n'est donc pas affectée (ou du moins très faiblement). Ce type de polymère conserve la contrainte du film transféré et ne présente donc pas une capacité de relaxation de contrainte. Nous avons de plus démontré qu'il est possible de transférer sur polymère vitreux des films intacts de Si d'une dizaine à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et présentant une contrainte de l'ordre du GPa.

Transfert sur polymère caoutchoutique

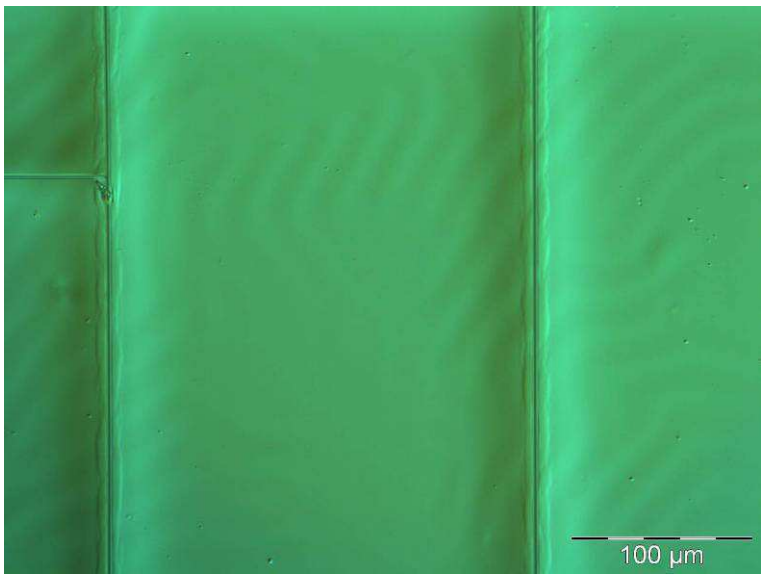
Le cas du transfert de sSi sur un polymère caoutchoutique (PDMS) de 10 µm d'épaisseur est plus complexe. Comme montré en Figure 111, après retrait du Si massif du sSOI une couche intacte composée du sSi et de l'oxyde enterré (épaisseur totale de 160 nm) est transférée sur le PDMS. Des mesures par interférométrie optique permettent d'identifier une longueur d'onde de 21 µm. Cet ordre de grandeur est en accord avec l'équation (56) (en prenant E_1 = 100 GPa, h_1 = 100 nm et E_2 = 1 MPa). Après le retrait de l'oxyde enterré, des fissures au sein du film de sSi apparaissent comme présenté en Figure 111. Le film de sSi est donc dégradé mais présente encore des ondulations.



après retrait du Si massif du sSOI



après retrait de la couche d'oxyde du sSOI

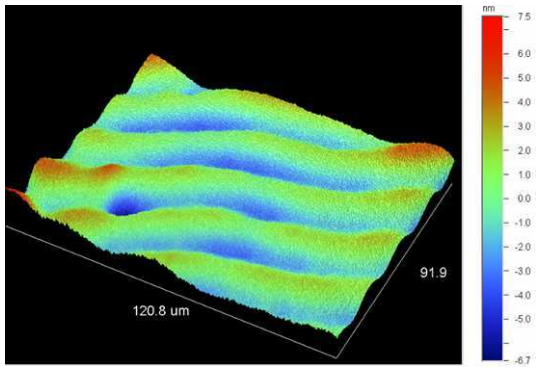


vue zoomée des ondulations

Figure 111 : Observation par microscopie optique de la surface d'un film de Si précontraint de 14 nm d'épaisseur transféré sur polymère caoutchoutique

Des observations par interférométrie optique de la surface du film transféré, présentées en Figure 112, montrent des ondulations d'une longueur d'onde de 21 µm (même valeur qu'avant retrait de l'oxyde) et d'une amplitude de 4 nm. Selon la relation (56) cette conservation de longueur d'onde n'est pas logique (diminution de l'épaisseur d'un film de module élastique de d'ordre de 100 GPa). On pourrait être dans un cas limite où la longueur d'onde reste « bloquée » en raison de l'épaisseur du film de polymère, 10 µm, du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. La même expérience a été renouvelée pour une épaisseur de polymère de 30 µm. Des résultats identiques, que nous n'expliquons pas, sont observés. Des essais supplémentaires, mettant en jeu une couche de polymère d'une épaisseur plus élevée d'un ordre de grandeur (par exemple 100 µm), pourraient probablement apporter plus d'explications.

Par ailleurs une contrainte de 0,43 GPa (± 0,01 GPa) est mesurée par spectroscopie Raman au sein du film de sSi. Une relaxation de la contrainte initiale de 1,34 GPa du film de sSi est donc provoquée. Cette relaxation est certainement à relier à la rupture du film de sSi.



*scan 120µm*90µm*

Figure 112 : Interférométrie optique de la surface d'un film de Si précontraint de 14 nm d'épaisseur transféré sur polymère caoutchoutique

Le report de films ultra-fins de Si, impliquant une contrainte de l'ordre du GPa, sur polymère caoutchoutique implique une fissuration de la couche transférée. De telles contraintes apparaissent donc rédhibitoires pour les transferts de films intacts que nous souhaitons réaliser.

4 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons dans un premier temps présenté les différentes méthodes de transfert de films monocristallins sur polymère reportées dans la littérature. Les comportements mécaniques d'hétérostructures de base, impliquant des polymères vitreux et caoutchoutiques, ont ensuite été étudiés à l'aide de modèles en loi d'échelle. Ces modèles apparaissent comme relativement bien adaptés aux systèmes étudiés, impliquant différents ordres de grandeur sur les dimensions et les propriétés. Ainsi, des hétérostructures, comportant des couches de polymère et impliquant des matériaux inorganiques massifs collés ou des films monocristallins transférés, ont été analysées. L'effet des contraintes d'origine thermique sur la déformation de ces structures a notamment été mis en avant.

Dans les deux chapitres suivants nous nous attacherons à développer et analyser différentes méthodes de transfert de film de Si sur polymère. Les différentes configurations étudiées au cours de ce chapitre (assemblage de matériaux de différentes natures par polymère et transfert de films de Si sur polymère) nous permettront de mener au mieux ces études de transfert. L'effet de contraintes, principalement d'origine thermique, par exemple sur la courbure macroscopique d'une structure ou sur l'ondulation à l'échelle microscopique d'un film de Si transféré, sera notamment être pris en considération.

Berge'03	Berge C., Wagner T. A., Brendle W., Craff-Castillo C., Schubert M. B., Werner J. H. (**2003**) Flexible monocrystalline Si films for thin film devices from transfer processes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 769:53-58
Bergmann'01	Bergmann R. B., Berge C., Rinke T. J., Werner J. H. (**2001**) Monocrystalline Si films from transfer processes for thin film devices, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 685
Biswas'06	Biswas K., Kal S. (**2006**) Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon**,** *Microelectronics Journal*, 37:519-525
Bordel'07	Bordel D. (**2007**) Développement de nouveaux substrats compliants pour l'hétéroépitaxie de semiconducteurs, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon
Borofloat	Fiche technique - Plan Optik AG Borofloat© 33
Bowden'98	Bowden N., Brittain S., Evans A. G., Hutchinson J. W., Whitesides G. M. (**1998**) Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer, *Nature*, 393:146-149
Bruel'91	Bruel M. (CEA-Léti), *Procédé de fabrication de films minces de matériau semiconducteur*, FR9111491 (**1991**)
Bruel'95	Bruel M. (**1995**) Silicon on insulator material technology, *Electronics Letters*, 31(14):1201-1202
Byun'10	Byun K. Y., Ferain I., Song S., Holl S., Colinge C. (**2010**) Single-crystalline silicon layer transfer to a flexible substrate using wafer bonding, *Journal of Electronic Materials*, 39(10):2233-2236
Carlotti'97	Carlotti G., Doucet L., Dupeux M. (**1997**) Elastic properties of silicon dioxide films deposited by chemical vapour deposition from tetraethylorthosilicate, *Thin Solid Films*, 296:102-105
Corning	Fiche technique - HPFS® Fused Silica Standard Grade
Cyclotene#1	Fiche technique - Processing Procedures for CYCLOTENE 3000 Series Advanced Electronic Resins
Feng'83	Feng Z., Liu H. (**1983**) Generalized formula for curvature radius and layer stresses caused by thermal strain in semiconductor multilayer structures, *J. Appl. Phys.*, 54(1):83-85
Ghaffari'10	Ghaffari A., Hosseini A., Xu X., Kwong D., Subbaraman H., Chen R. T. (**2010**) Transfer of micro and nano-photonic silicon nanomembranes waveguide devices on flexible substrates, *Optics Express*, 18(19):20086-20095
Haapalinna'04	Haapalinna A., Nevas S., Pähler D. (**2004**) Rotational grinding of silicon wafers: sub-surface damage inspection, *Materials Science and Engineering B*, 107:321-331
Huang'05	Huang Z. Y., Hong W., Suo Z. (**2005**) Nonlinear analyses of wrinkles in a film bonded to a compliant substrate, *J. Mech. Phys. Solids*, 53:2101-2118
Huang'07	Huang R., Stafford C. M., Vogt B. D. (**2007**) Effect of surface properties on wrinkling of ultrathin films, *Journal of Aerospace Engineering*, 20(1):38-44
Jiang'08	Jiang H., Khang D.-Y., Fei H., Kim H., Huang Y., Xiao J., Rogers J. A. (**2008**) Finite width effect of thin-films buckling on compliant substrate: Experimental and theoretical studies, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:2585-2598
Kapton	Fiche technique - DuPont™ Kapton® VN
Khang'06	Khang D.-Y., Jiang H., Huang Y., Rogers J. A. (**2006**) A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates, *Science*, 311(208)
Ko'06	Ko H. C., Baca A. J., Rogers J. A. (**2006**) Bulk quantities of single-crystal silicon micro-/nanoribbons generated from bulk wafers, *Nano Lett.*, 6:2318-2324
Kostrzewa'03	Kostrzewa M. (**2003**) Vers le développement de nouveaux substrats compliants et paramorphiques pour l'hétéroépitaxie de matériaux désaccordés en maille, Ecole Centrale de Lyon
Liu'07	Liu J. H., Pei Z. J., Fisher G. R. (**2007**) Grinding wheels for manufacturing of silicon wafers: A literature review, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 47:1-13
Liu'09	Liu M., Sun J., Chen Q. (**2009**) Influences of heating temperature on mechanical properties of polydimethylsiloxane, *Sensors and Actuators A*, 151:42-45
Loryuenyong'06	Loryuenyong V., Cheung N. W. (**2006**) Si and SiO_2 layer transfer induced by mechanical residual stress, *Appl. Phys. Lett.*, 88(132103):1-3
Ma'09	Ma Z., Sun L. (**2009**) Will future RFIC be flexible?, *Proc. of WAMICON'09*, 1-5

Mack'06	Mack S., Meitl M. A., Baca A. J., Zhu Z. T., Rogers J. A. (**2006**) Mechanically flexible thin-film transistors that use ultrthin ribbons of silicon derived from bulk wafers, *Appl. Phys. Lett.*, 88(213101)
Meitl'06	Meitl M. A., Zhu Z.-T., Kumar V., Lee K. J., Feng X., Huang Y.Y., Adesida I., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2006**) Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp, *Nature Materials*, 5:33-38
Menard'05	Menard E., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2005**) Bendable single crystal silicon thin film transistors formed by printing on plastic subtrates, *Applied Physics Letters*, 86(093507)
Okada'84	Okada Y., Tokumaru Y. (**1984**) Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K, *J. Appl. Phys.*, 56(2):314-320
Park'10	Park J.-Y., Chae H. Y., Chung C.-H., Sim S. J., Park J., Lee H. H., Yoo P. J. (**2010**) Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), *Soft Matter*, 6:677-684
Pei'99	Pei Z. J., Billingsley S. R., Miura S. (**1999**) Grinding induced subsurface cracks in silicon wafers, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 39:1103-1116
Pei'01	Pei Z. J., Strasbaugh A. (**2001**) Fine grinding of silicon wafers, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 41:659-672
Rogers'10	Rogers J. A., Someya T., Huang Y. (**2010**) Materials and mechanics for stretchable electronics, *Science*, 327:1603-1607
Seidel'87	Seidel H. (**1987**) The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachining, *Proc. of Transducers '87*, 120-125
Seidel'90	Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H. (**1990**) Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions - I. Orientation dependence and behaviour of passivation layers, *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3612-3626
Senawiratne'11	Senawiratne J., Usenko A. (**2011**) Single crystal silicon thin film on polymer substrate by double layer transfer , *ECS Transactions*, 35(5):123-128
Shikida'99	Shikida M., Sato K., Tokoro K., Uchikawa D. (**1999**) Comparison of anisotropic etching properties between KOH and TMAH solutions, *Proc. of MEMS 1999*, 315-320
Soitec'12	http://www.soitec.com/fr/, Site web de l'entreprise Soitec (**2012**)
Sun'07	Sun Y., Rogers J. A. (**2007**) Inorganic semiconductor for flexible electronics, *Adv. Mater.*, 19:1897-1916
Timoshenko'34	Timoshenko S. P., Goodier J. N., *Theory of Elasticity*, Mc Graw-Hill Book Company, New-York (**1934**)
Turner'08	Turner K. T., Spearing S. M (**2008**) Accurate characterization of wafer bond toughness with the double cantilever specimen, *J. Appl. Phys.*, 103(13514):1-7
Vertec	Fiche technique - Schott Vertec
Yonehara'94	Yonehara T., Sakaguchi K., Sato N. (**1994**) Epitaxial layer transfer by bond and etch back of porous Si, *Appl. Phys. Lett.*, 64(16):2108-2110
Yonehara'01	Yonehara T., Sakaguchi K. (**2001**) ELTRAN® ; Novel SOI wafer technology, *JSAP International*, 4:10-16
Yoon'08	Yoon J., Baca A. J., Park S.-I., Elvikis P., Geddes J., B., Li L., Kim R. H., Xiao J., Wang S., Kim T.-H., Motala M. J., Ahn B. Y., Duoss E. B., Lewis J. A., Nuzzo R. G., Ferreira P. M., Huang Y., Rockett A., Rogers J. A. (**2008**) Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs, *Nature Materials*, 7:907-915
Yuan'06	Yuan H.-C., Ma Z. (**2006**) Microwave thin-film transistors using Si nanomembranes on flexible polymer substrate, *Applied Physics Letters*, 89(212105)
Zhang'07	Zhang Y., Kang R., Guo D., Jin Z. (**2007**) Microstructure studies of the grinding damage in monocrystalline silicon wafers, *Rare Materials*, 26(1):13-18
Zhu'05	Zhu Z.-T., Menard E., Hurley K., Nuzzo R. G., Rogers J. A. (**2005**) Spin on dopants for high-performance single-crystal silicon transistors on flexible plastic substrates, *Applied Physics Letters*, 86(133507)

Chapitre IV : Transfert de couches monocristallines sur polymère par implantation ionique et fracture

1 Introduction 136

2 Etat de l'art sur le transfert de couches monocristallines par implantation et fracture 137
2.1 Elaboration de substrats SOI : du SIMOX à la technologie Smart Cut™ 137
2.2 Mécanismes induits par l'effet raidisseur 142
2.3 Transfert sur polymère par implantation et fracture 144

3 Etude exploratoire 148
3.1 Elaboration de substrats SOP par implantation ionique et fracture 148
3.2 Première appréciation de l'effet raidisseur : cas d'un polymère épais 150
3.3 Mise en place d'un effet raidisseur 154

4 Mécanismes de transfert 162
4.1 Méthodes en lois d'échelle 162
4.2 Modèle avec un milieu 163
4.3 Effet d'un milieu supplémentaire sur les développements latéral et vertical de la cavité 174
4.4 Conclusion sur les modèles proposés 180

5 Applications particulières des modèles proposés 181
5.1 Transfert sur substrat épais de polymère vitreux : compensation de contraintes par double transfert 181
5.2 Une approche originale : prise en compte d'une couche de polymère ultra-fine 183

6 Caractérisation des films de silicium transférés 191
6.1 Spectroscopie Raman 191
6.2 Diffraction des rayons X 193
6.3 Conclusion sur les contraintes dans les couches de silicium transférées 195

7 Prospectives vers d'autres matériaux 196
7.1 Procédé de transfert sur polymère 196
7.2 Résultats 197

8 Conclusion 202

1 Introduction

Dans cette partie nous étudions le transfert de couches monocristallines, principalement du silicium, sur polymère par implantation ionique et fracture.

Tout d'abord les étapes constitutives de la technologie Smart Cut™, transfert par implantation ionique et fracture appliqué à la fabrication de substrats SOI (s*ilicon on insulator* / silicium sur isolant), seront détaillées. Nous dresserons ensuite un état de l'art du transfert de couches monocristallines sur polymère par l'adaptation de ce procédé original.

Nous présenterons ensuite une étude exploratoire sur le transfert de silicium sur polymère par l'association du transfert par implantation ionique et fracture et des méthodes de collage par polymère que nous avons développées précédemment. Nous aurons alors une vision plus claire sur ce type de systèmes et plus particulièrement de l'effet raidisseur en présence d'une couche de polymère. Des modèles simples, élaborés à partir de lois d'échelle, seront alors proposés pour mettre en lumière les mécanismes de transfert spécifiques en présence d'un matériau polymère. Ces modèles nous permettrons de dégager deux voies originales de transfert pour la réalisation de structures innovantes de type SOP (s*ilicon on polymer* / silicium sur polymère).

La qualité cristalline des films de silicium transférés sur polymère sera évaluée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, puis comparée à des structures SOI de référence. Enfin des perspectives de transfert d'autres matériaux monocristallins, du tantalate de lithium (LT) et du niobate de lithium (LN), sur polymère seront exposées.

2 Etat de l'art sur le transfert de couches monocristallines par implantation et fracture

Après avoir donné un aperçu de la technologie Smart Cut™ et de ses étapes clefs, nous présenterons un état de l'art des transferts de couches monocristallines sur polymère par adaptation de ce procédé.

2.1 Elaboration de substrats SOI : du SIMOX à la technologie Smart Cut™

Les substrats de silicium utilisés en microélectronique sont classiquement des matériaux dits massifs car entièrement constitué de ce matériau cristallin. Une autre catégorie de substrats, dits de type SOI, est constituée d'une couche de silicium monocristallin (de 10 nm à 2 µm) séparée du substrat par une couche de matériau isolant (généralement du SiO_2 d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres à 2 µm) comme présenté sur la Figure 113 . La géométrie des structures SOI permet principalement d'isoler verticalement la couche active des circuits réalisés en surface des substrats (typiquement sur quelques centaines de nanomètres) et de limiter les effets parasites induits par la présence d'un substrat de type massif. Les épaisseurs de silicium et d'oxyde sont adaptées selon l'application visée.



Figure 113 : Architecture d'un substrat SOI

Le procédé SIMOX (séparation par implantation d'oxygène) a d'abord été développé pour mettre en œuvre les premiers substrats SOI [Watanabe'66] [Izumi'78]. Une implantation d'ions oxygène à forte dose suivie d'un recuit haute température (> 1000 °C) sont utilisés pour définir la couche de SiO_2 enterrée. Par la suite le procédé BSOI (*bonded* SOI) [Lasky'85], a permis d'obtenir des substrats SOI à moindre coût. Une plaque de silicium est assemblée par collage direct à une autre plaque de silicium oxydée en surface, puis une étape d'amincissement d'une des deux plaques de silicium conduit à l'obtention d'un substrat SOI. Cependant la limite d'épaisseur (~5 µm) et son inhomogénéité, inhérentes au procédé d'amincissement, constituent la limite du procédé BSOI. Dans les années 90 deux méthodes innovantes de réalisation de substrats SOI ont vu le jour : le procédé ELTRAN® (*epitaxial layer transfer*) [Yonehara'94] [Yonehara'01] et la technologie Smart Cut™ [Bruel'91] [Bruel'95]. Le procédé ELTRAN® est basé sur la formation sur substrat massif d'une couche de silicium poreux sur laquelle une couche de silicium monocristallin est reprise par épitaxie, après un collage direct sur un substrat d'accueil, une séparation au niveau de cette couche poreuse enterrée mène à l'obtention d'un substrat SOI. Pour sa part la technologie Smart Cut™, exclusivité technologique du groupe Soitec, a rapidement supplanté les autres technologies (plus de 90 % des substrats SOI vendus sur le marché mondial) par son coût et par sa flexibilité de mise en œuvre (contrôle des épaisseurs des différentes couches et adaptation à de nombreux matériaux monocristallins).

La technologie Smart Cut™ est présentée en Figure 114. Un substrat de silicium massif A, dit **substrat donneur**, est thermiquement oxydé en surface pour former le futur oxyde enterré. Des ions légers (généralement hydrogène) sont ensuite introduits par **implantation ionique**

dans la matrice silicium du substrat A pour former en profondeur une zone fortement concentrée en hydrogène. Le substrat donneur est ensuite assemblé par **collage direct** à un autre substrat de silicium massif B, dit **substrat récepteur**. Un traitement thermique appliqué à la structure collée provoque une **fracture** latérale au niveau de la zone concentrée en hydrogène. Il en résulte une structure de type SOI et le substrat donneur diminué de la couche de silicium transférée. Le substrat donneur pourra être recyclé pour un nouveau transfert. Enfin l'extrême surface du silicium transféré est soumise à un traitement de surface afin d'améliorer sa rugosité et d'éliminer les zones en endommagée par l'étape de fracture.

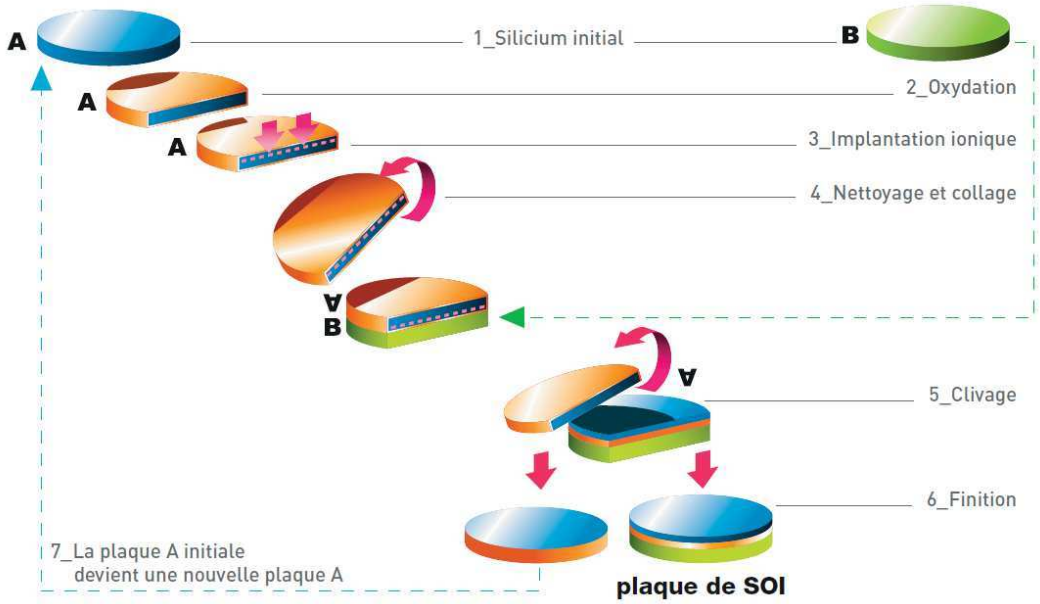


Figure 114 : Schéma de principe de la technologie Smart Cut^{TM} [Soitec'12]

Les trois étapes clefs de la technologie Smart Cut^{TM}, implantation ionique, collage direct et fracture vont maintenant être détaillées dans le cas de l'application à la fabrication d'un substrat type SOI.

Implantation ionique

L'implantation ionique est généralement utilisée en microélectronique pour le dopage des matériaux semi-conducteurs. Dans notre cas elle a pour but de créer en profondeur une zone sursaturée en hydrogène. Le substrat cible est bombardé par un faisceau d'ions accélérés selon une énergie variant de quelques keV à quelques MeV. Cette énergie, appelée énergie d'implantation, permet de définir une **profondeur d'implantation** parallèle à la surface du substrat. Comme le montre la Figure 115, après implantation, la concentration en hydrogène dans la matrice du silicium est repartie selon un profil Gaussien : la profondeur d'implantation correspond au maximum en hydrogène. La Figure 115 souligne le contrôle de la profondeur d'implantation par l'énergie d'implantation appliquée. La quantité d'hydrogène introduite dans le silicium, qui dépend du courant ionique appliqué et de la durée d'exposition au faisceau, est définie par la **dose d'implantation**.

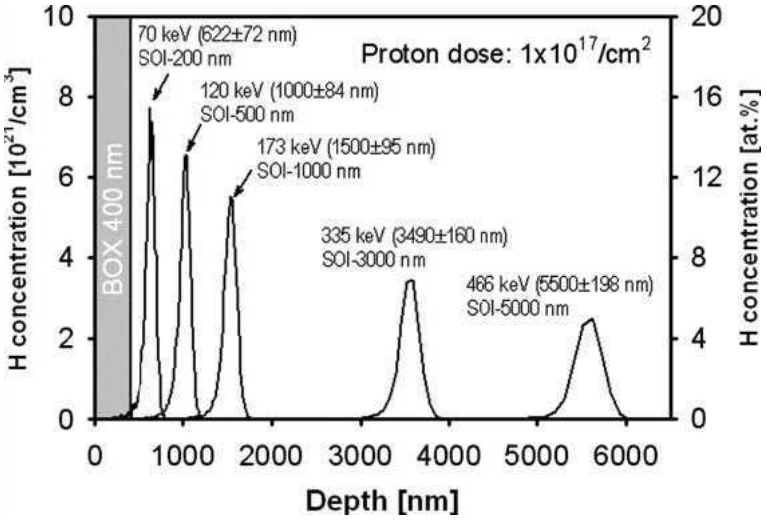


Figure 115 : Exemples de profils d'implantation dans le silicium simulés par le logiciel SRIM pour différentes énergies d'implantation [Woo'05]

Collage direct

Le substrat de silicium implanté est assemblé au substrat récepteur par collage direct. Dans le cas du procédé Smart Cut™ classique la nature des surfaces mises en jeu sont du dioxyde de silicium pour le substrat donneur et du silicium pour le substrat récepteur. Comme expliqué dans le chapitre I, le collage direct est réalisé sans apport de matière et met en jeu dans notre cas des liaisons hydrogène entre les terminaisons Si-OH du substrat donneur et les terminaisons Si-OH du substrat récepteur dans un premier temps. Pour mener à leur adhésion et s'affranchir de défauts de collage, les surfaces mises en contact doivent répondre à des critères de planéité et de propreté. Ceux-ci sont généralement atteints par des étapes de polissage et de nettoyages chimiques. Par la suite (après l'étape de fracture) un traitement thermique haute température (> 1000 °C) est éventuellement appliqué pour renforcer l'interface de collage par création de liaisons covalentes.

Fracture

Après le collage des substrats donneur et récepteur, l'application d'un traitement thermique va provoquer une fracture latérale au niveau de la zone implantée précédemment. Outre une zone concentrée en hydrogène, cette étape d'implantation engendre l'apparition de défauts (de type lacunaires ou interstitiels) au niveau de cette zone. Ces défauts qui peuvent se développer sur différents plans cristallins et adopter diverses formes sont appelés ***platelets***. Ces *platelets*, dont un exemple d'observation MET (microscopie électronique à transmission) est présentée en Figure 116, ont une dimension initiale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [Grisolia'00] [Personnic'08]. L'effet de la température va provoquer une évolution de la population des *platelets* par mûrissement d'Ostwald : croissance des plus gros objets au détriment des petits. Il y a alors apparition de **microfissures**, dont un exemple d'observation MET est présentée en Figure 117, d'une dimension de quelques centaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

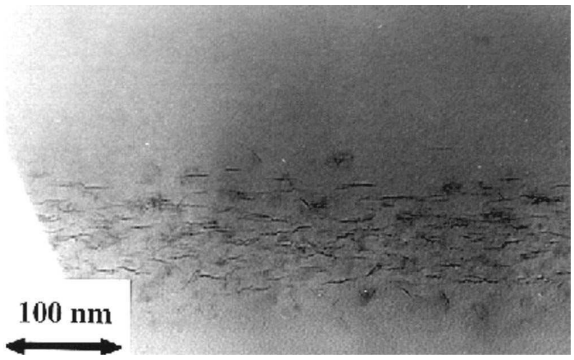


Figure 116 : Exemple d'une observation MET de *platelets* [Aspar'01]

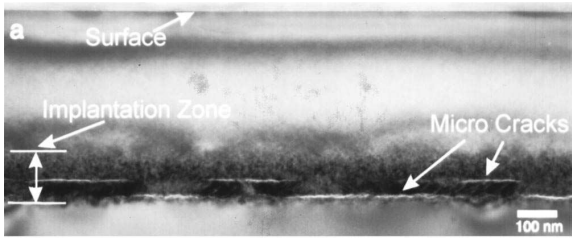


Figure 117 : Exemple d'une observation MET de microfissures [Höchbauer'02]

Sous l'effet de la température, l'hydrogène implanté en sursaturation dans la matrice silicium précipite sous forme gazeuse au sein de ces cavités. La pression de ces cavités, estimée entre une dizaine et une centaine de MPa, en constante augmentation, provoque une coalescence progressive des cavités jusqu'à une rupture catastrophique, au niveau de la zone implantée, sur la totalité du substrat. Une illustration de la coalescence est présentée en Figure 118 : dans ce cas le substrat implanté n'a pas été assemblé au substrat récepteur et recuit immédiatement. Les cavités se développent alors verticalement et latéralement sous forme de bulles et coalescent (dans le cas d'un assemblage à un substrat récepteur les microfissures sont confinées et se développent uniquement latéralement). Il est probable que les phénomènes de mûrissement d'Ostwald et de coalescence se produisent en parallèle [Penot'10].

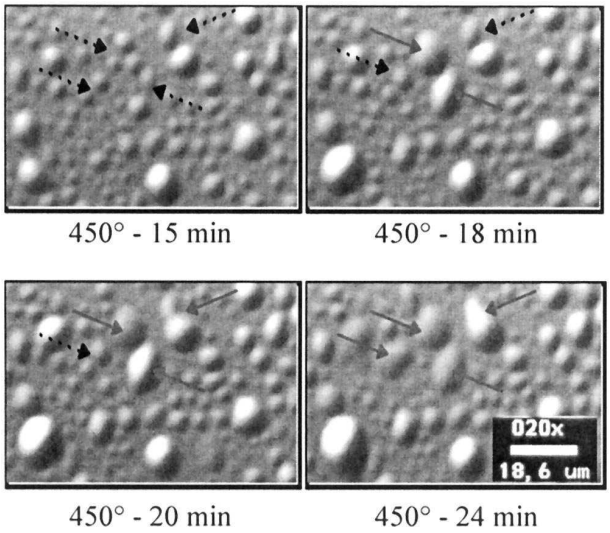
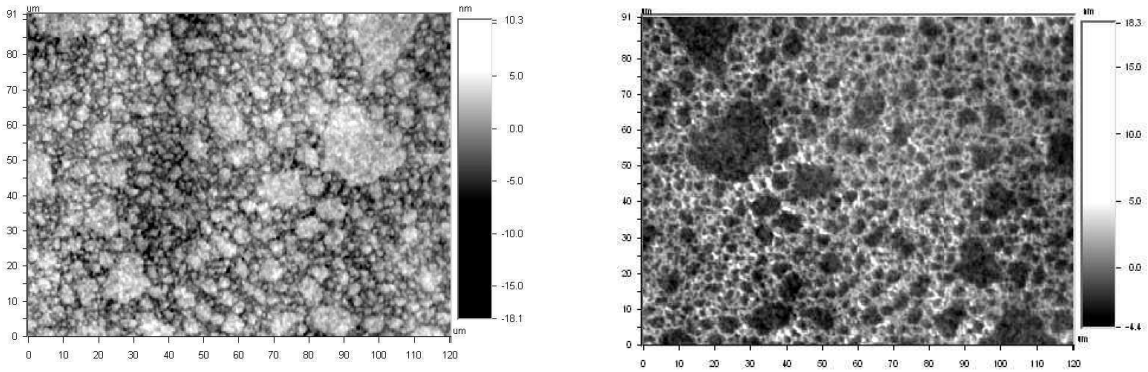


Figure 118 : Observation par microscopie optique de la surface d'une plaque implantée soumise à un recuit progressif : un phénomène de coalescence de cloques est mis en évidence [Aspar'01]

En présence d'un raidisseur suffisant la fracture se provoque au niveau de la profondeur d'implantation et permet le transfert d'une couche monocristalline continue. Les deux surfaces séparées présentent alors un faciès complémentaire qui garde l'historique de l'évolution des microfissures. Un faciès de surface après fracture est présenté à titre d'exemple en Figure 119 : on peut observer des marbrures, empreintes des microfissures. Ici ces marbrures sont de type « bosses » pour le substrat donneur et de type « creux » pour le

substrat récepteur. Ce faciès de rupture va dépendre des paramètres d'implantation, du budget thermique appliqué et des propriétés mécaniques de matériaux mis en jeu [Penot'10].



surface substrat donneur *surface substrat récepteur*

Figure 119 : Exemples d'observations par microscopie optique de faciès de rupture complémentaires de substrats donneur et récepteur dans le cas d'une implantation d'hydrogène [Tauzin'08a]

Le recuit doit durer un temps minimum, si la dose d'implantation est suffisante, pour que la fracture soit provoquée à une température donnée. Ce couple temps-température peut être reporté dans un diagramme pour plusieurs températures afin de connaître plus précisément la cinétique de fracture pour des conditions d'implantation données (dose et énergie d'implantation). La Figure 120 présente un exemple de diagramme temps-température : la cinétique de fracture peut être modélisée par une loi d'Arrhenius ayant une énergie d'activation de l'ordre de 2 eV. Cette cinétique serait associée à une diffusion d'hydrogène limitée par des mécanismes de piégeage [Lagahe'00].

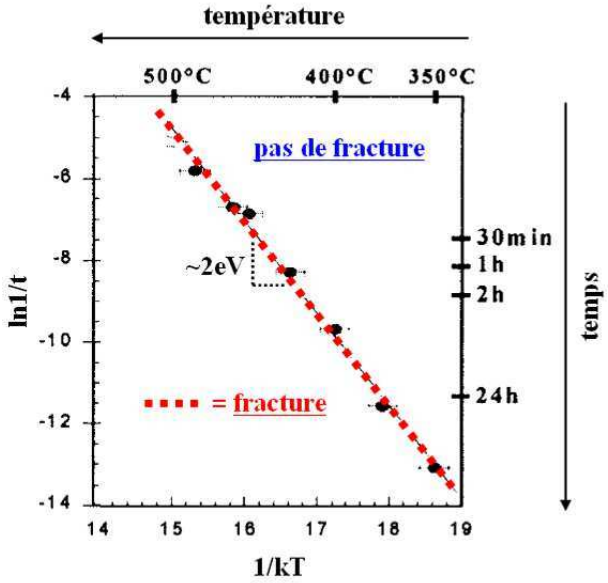


Figure 120 : Exemple d'une courbe de cinétique de fracture du silicium représentée dans un diagramme temps-température [Aspar'01]

2.2 Mécanismes induits par l'effet raidisseur

Lors de l'étape séparation nous avons vu que des microfissures se développent latéralement sous l'effet de la température pour mener à une fracture pleine plaque. La Figure 118 met en évidence un phénomène de **cloquage**, qui peut se produire, par exemple, lorsque que le substrat donneur n'est pas assemblé à un substrat récepteur : les microfissures se développent latéralement et verticalement. Les propriétés mécaniques du substrat récepteur semblent donc être un paramètre clef pour la réalisation d'un transfert : un **effet raidisseur** de celui-ci est nécessaire. La Figure 121 illustre l'effet raidisseur : d'une manière générale si la raideur du système n'est pas suffisante les microfissures se développent sous forme de cloques pressurisées voire exfoliées. Ce phénomène de cloquage est souvent utilisé pour déterminer la cinétique de fracture : le temps d'apparition des cloques est rapproché de la durée nécessaire à provoquer la fracture à une température donnée.

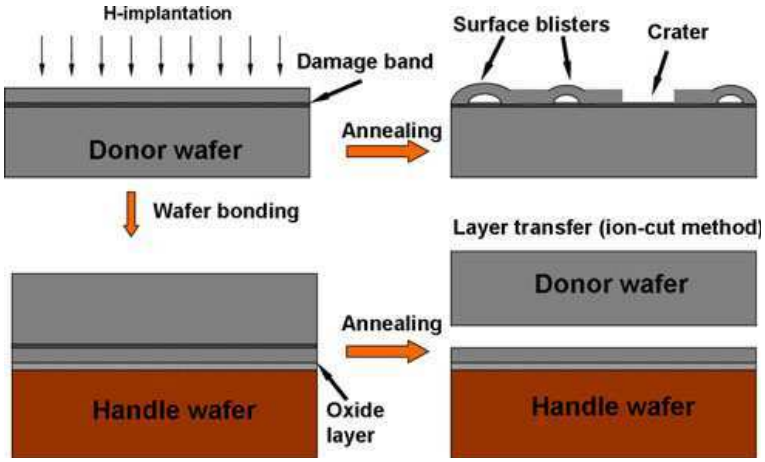


Figure 121 : Illustration de l'effet raidisseur [Singh'10]

Dans le cas d'un système de faible raideur et après un développement maximal des microfissures, la géométrie et, notamment, le diamètre des cloques qui se sont développées dépendent de nombreux paramètres [Huang'99] [Terreault'07]. On peut citer la profondeur ou la dose d'implantation comme mis en évidence en Figure 122.

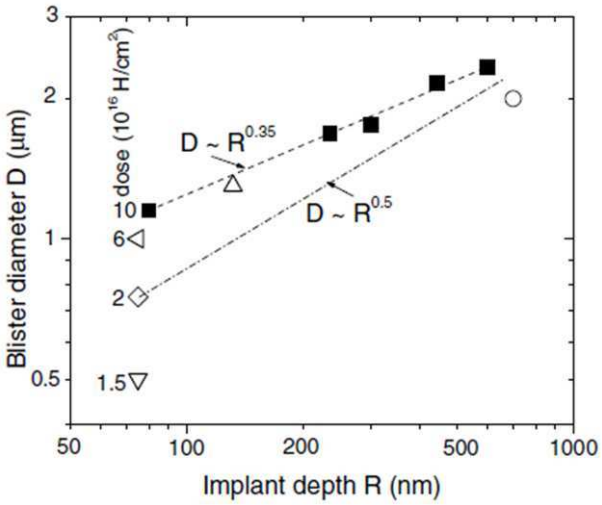


Figure 122 : Diamètre de cloques en fonction de la profondeur d'implantation dans le cas d'une implantation d'ions hydrogène dans du silicium [Terreault'07]

La profondeur d'implantation peut être « artificiellement » augmentée par l'ajout, par exemple, d'une couche déposée sur le substrat donneur. Si sa raideur est suffisante, cette couche peut même remplacer le substrat récepteur, et autoriser le détachement d'un film dit « autoportée » [Bruel'91].

La Figure 123 met en évidence une épaisseur critique de raidisseur entre transfert (effet raidisseur suffisant) et cloquage (effet raidisseur insuffisant) [Lagahe'00]. Une couche d'oxyde d'épaisseur variable (dans la gamme [2-10] µm) a été déposée sur un substrat implanté en hydrogène. Selon l'isotherme appliquée l'épaisseur critique de raidisseur menant à un transfert évolue : celle-ci dépend donc de la cinétique de fracture.

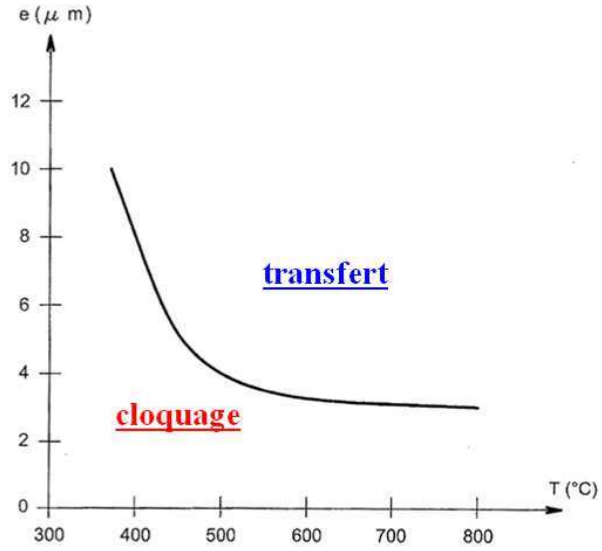


Figure 123 : Diagramme explicatif de transfert ou de cloquage sur des structures implantées en hydrogène (profondeur 675 nm à travers 400 nm de SiO_2) comportant en surface un dépôt d'oxyde d'épaisseur variable [Moriceau'03]

Si on considère un système ayant une raideur suffisante pour mener au transfert, les propriétés mécaniques de ce système devraient avoir un impact sur l'évolution des microfissures et donc sur le faciès de rupture. Lagahe montre qu'une variation d'épaisseur d'oxyde à proximité des microfissures a une influence sur le développement de celles-ci [Lagahe'00]. La Figure 124 permet d'apprécier cette dépendance : dans le cas d'un système silicium, plus il y a un milieu de faible rigidité (par exemple de l'oxyde de silicium, ayant un module de Young environ deux fois moins élevé que le silicium) à proximité des microfissures, plus celles-ci ont une tendance à se développer verticalement.

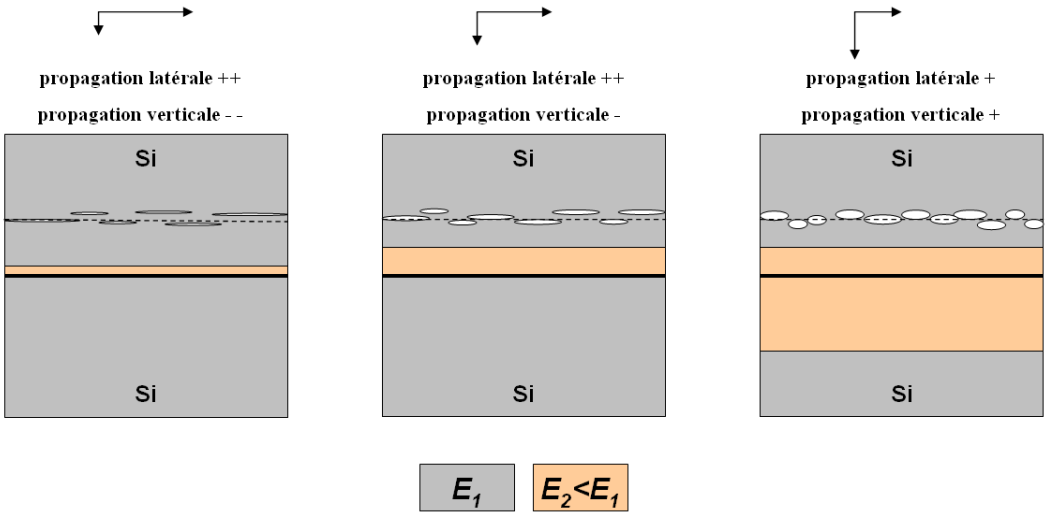


Figure 124 : Illustration de l'effet d'une couche moins rigide que le silicium sur le développement de microfissures

Par la suite nous allons appliquer la méthode de transfert par implantation ionique et fracture à un report sur substrat polymère. La technologie Smart Cut^{TM} a été adaptée depuis une dizaine d'années au transfert de nombreux matériaux semi-conducteurs (par exemple au germanium, au phosphure d'indium, à l'arséniure de gallium… [Tong'97] [Singh'10]) vers un substrat de nature identique possédant un module de Young de l'ordre de la centaine de gigapascal. Un substrat polymère est plus complaisant que le silicium et les matériaux cités précédemment : son module de Young est de l'ordre du mégapascal pour un polymère caoutchoutique et du gigapascal pour un polymère vitreux.

2.3 Transfert sur polymère par implantation et fracture

Dans le brevet initial de la technologie Smart-Cut^{TM}, Bruel met en particulier en avant un assemblage des substrats donneurs et récepteurs par collage direct [Bruel'91]. Il souligne surtout la nécessité d'un effet raidisseur pour réaliser le transfert d'une couche monocristalline continue, et s'affranchir de phénomènes de cloquage. Cette rigidité peut par exemple être atteinte par le dépôt d'une couche inorganique de type oxyde de silicium sur le substrat donneur, ce qui permet le détachement de films dits « autoportés » d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Il mentionne également brièvement le collage à un raidisseur par « une substance adhésive » sans description d'un éventuel effet de celle-ci sur le développement des microfissures. L'utilisation d'un substrat récepteur de type polymère n'est quant à elle pas abordée.

Les études concernant le transfert par implantation et fracture de couches monocristallines sur polymère sont à ce jour très limitées. Dans une première partie nous allons voir les quelques matériaux monocristallins qui ont été transférés sur polymère puis nous nous focaliserons sur le cas du silicium.

Couches monocristallines

Des transferts de phosphure d'indium (InP) sur polymère ont été reportés par Chen et al. [Chen'07] [Chen'08]. Les premiers résultats exposent un transfert d'InP, par implantation hydrogène, sur un polymère vitreux photosensible de type polyépoxyde (EP) étalé sur un substrat verre. Une coupe MEB de ce transfert est reportée en Figure 125. La méthode a ensuite été appliquée à un transfert sur substrat polymère vitreux de polyéthylène naphtalate (PEN) collée par de l'EP, comme illustré en Figure 126. Le Tableau 20 récapitule la nature et les épaisseurs des diverses couches mises en jeu lors du transfert.

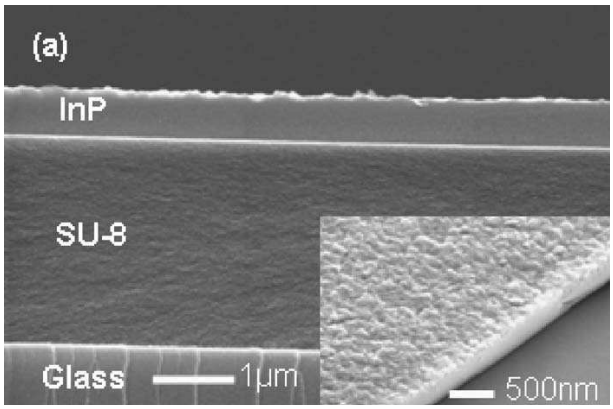


Figure 125 : Coupe MEB d'un transfert d'InP sur EP [Chen'07]

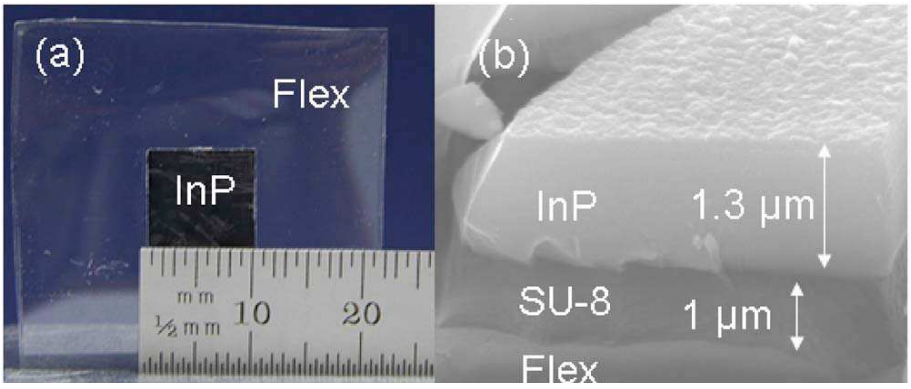


Figure 126 : Photo (a) et coupe MEB (b) d'un transfert d'InP sur substrat polymère composite EP-PEN [Chen'08]

Le transfert de niobate de lithium ($LiNbO_3$) a également été mentionné dans la littérature. Le substrat donneur de $LiNbO_3$ est implanté en hélium, puis le recuit de fracture permet un transfert d'un film de 670 nm d'épaisseur sur une couche de BCB comprise entre 1 et 2,5 µm étalée sur un substrat de $LiNbO_3$ [Guarino'07] [Poberaj'09]. La Figure 127 montre une coupe MEB de l'empilement réalisé, après un amincissement du $LiNbO_3$.

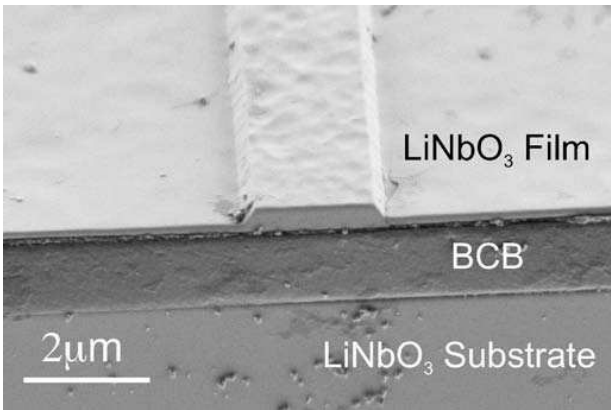
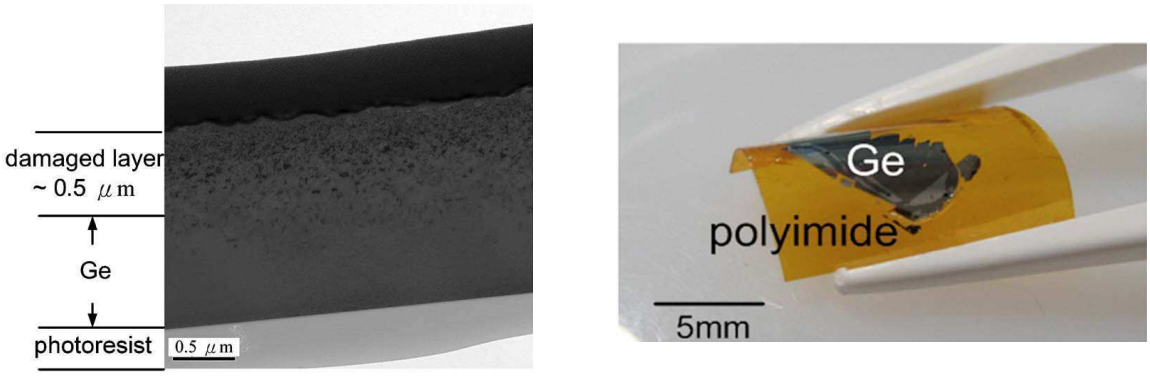


Figure 127 : Coupe MEB d'un transfert de $LiNbO_3$ sur BCB après amincissement du $LiNbO_3$ [Poberaj'09]

Enfin le transfert de germanium (Ge) sur polyimide (PI) après un assemblage par de l'EP a été réalisé par Ho et al.. De l'hydrogène est implanté à une profondeur de 1,6 µm dans la matrice germanium. Après fracture, comme le montre la Figure 128, une structure flexible de type *germanium on polyimide* (GOP) est réalisée [Ho'09] [Hsu'10].



coupe MET *photo*

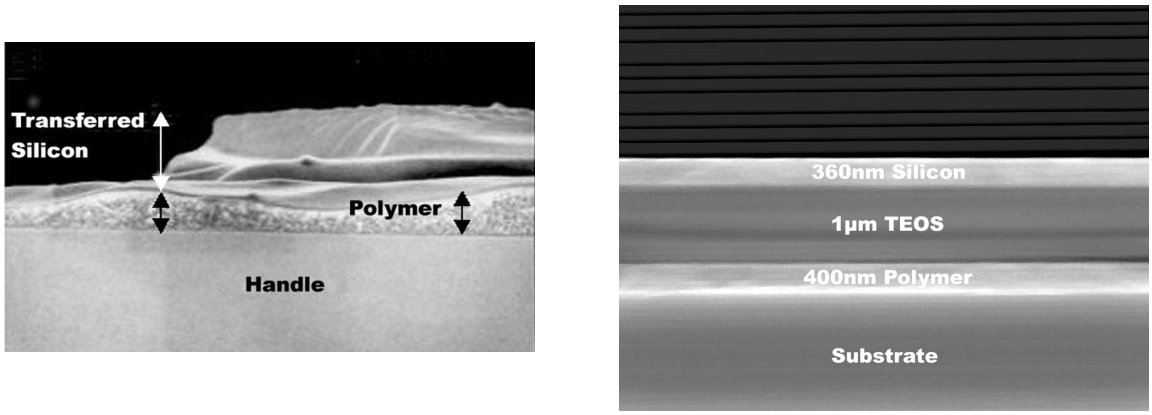
Figure 128 : Photo et coupe MET d'un transfert de Ge sur polymère composite EP-PI [Ho'09]

Ces différentes démonstrations du transfert de matériaux monocristallins sur polymère (exclusivement vitreux) ne proposent pas de compréhension des mécanismes de transfert impliqués dans ce type de système. D'autre part la morphologie des microfissures impliquées lors de l'étape de fracture n'est pas renseignée.

Cas du silicium

Dans la littérature seuls Colinge et al. rendent compte de l'étude d'un transfert de silicium sur polymère (**SOP - *silicon on polymer***) par implantation et fracture [Colinge'01], ces résultats ont par la suite été repris par Holl et al. [Holl'06]. De l'hydrogène est implanté dans la matrice silicium à une profondeur de 360 nm. Ce substrat donneur est ensuite assemblé via une couche de polymère vitreux (d'une épaisseur de l'ordre de la profondeur d'implantation) à un substrat récepteur. Pour un recuit isotherme de 1 h à 400 °C, les auteurs rendent compte d'un manque d'effet raidisseur menant à un cloquage comme montré en Figure 129 a). Par contre lorsqu'une couche d'oxyde de silicium est déposée par PECVD sur le substrat donneur

le transfert devient possible, comme illustré en Figure 129 b). Deux couples d'épaisseurs polymère - oxyde de silicium ont été définis pour mener au transfert (Tableau 20). Les auteurs mentionnent également une impossibilité de transfert direct sur polymère sans ajout d'un film raidisseur, pour les conditions d'implantation utilisées.



a) pas d'oxyde raidisseur - cloquage *b) oxyde raidisseur - transfert*

Figure 129 : Essais de transfert de film de silicium de 360 nm d'épaisseur sur polymère par implantation et fracture sans ou avec oxyde raidisseur : sans film raidisseur le polymère apparaît trop complaisant pour permettre un transfert [Colinge'01]

Le Tableau 20 présente un récapitulatif des transferts par implantation et fracture de films monocristallins qui ont réalisés dans la littérature.

matériaux monocristallin transféré	matériaux raidisseur	polymère de liaison	matériaux substrat récepteur	référence
InP (500 nm)	/	EP (2,8 µm)	verre	[Chen'07]
InP (720 nm)	/	EP (2,8 µm)	verre	[Chen'07]
InP (1,3 µm)	/	EP (1 µm)	PEN	[Chen'08]
$LiNbO_3$ (670 nm)	/	BCB ([1-2,5] µm)	$LiNbO_3$	[Guarino'07]
Ge (1,6 µm)	/	EP	PI	[Ho'09]
Ge (1,6 µm)	/	EP	PI	[Hsu'10]
Si (360 nm)	TEOS (1 µm)	vitreux (500 nm)	Si	[Colinge'01]
Si (360 nm)	TEOS (4 µm)	vitreux (750 nm)	Si	[Colinge'01]

Tableau 20 : Récapitulatif des transferts par implantation ionique et fracture de matériaux monocristallins sur polymère

Nous avons vu que peu d'études concernant le transfert par implantation ionique et fracture de couches monocristallines sur polymère ont été menées. La morphologie des microfissures impliquées dans l'étape de fracture n'est pas prise en compte et les notions de raideur des systèmes mis en jeu très peu abordées. Dans la suite de cette partie nous allons réaliser des transferts de silicium sur polymère et chercher à comprendre les mécanismes impliqués.

3 Etude exploratoire

Dans un premier temps nous allons détailler les paramètres du procédé de transfert de silicium sur polymère par implantation ionique et fracture que nous avons développé pour réaliser des structures d'étude de type SOP (*silicon on polymer*). Ce procédé générique va nous permettre d'étudier ce type de transfert pour des systèmes de base. Ces études nous mèneront notamment à une compréhension plus claire de l'effet raidisseur et du développement des microfissures en présence d'un matériau complaisant type polymère. Nous pourrons alors par la suite proposer des modèles de transfert dans le cas de systèmes comportant une couche de polymère.

3.1 Elaboration de substrats SOP par implantation ionique et fracture

Nous avons adapté la technologie Smart Cut^{TM} au transfert de silicium sur polymère comme schématisé en Figure 130. Le substrat récepteur, habituellement proche en termes de propriétés mécaniques du substrat donneur, est remplacé par un polymère de type vitreux ou caoutchoutique épandu par *spin coating* sur un substrat support (silicium ou verre à coefficient de dilatation proche du silicium). Le substrat donneur et le polymère sont ensuite assemblés par thermocompression et le budget de fracture appliqué pour mener à l'obtention d'une structure SOP. Nous allons maintenant détailler les étapes d'implantation du substrat donneur et l'assemblage de celui-ci au polymère.

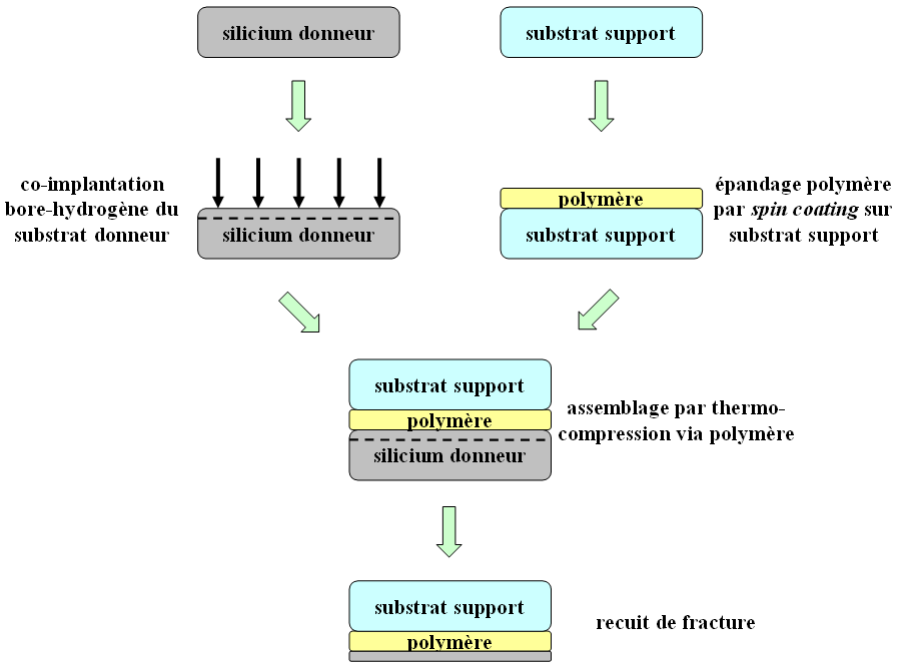


Figure 130 : Schéma du procédé de transfert de silicium sur polymère par implantation-fracture : réalisation d'une structure de type SOP

Nous utilisons une implantation de deux espèces ioniques, bore et hydrogène. L'incorporation de bore, en plus de l'hydrogène, dans la matrice silicium permet d'atteindre des températures de fracture inférieures à 300 °C [Tong'98], une gamme qui est compatible avec les budgets de dégradation des polymères que nous utilisons. Nous avons déterminé différents budgets thermiques de fracture dans le cas d'un SOI classique (sans polymère), pour les utiliser comme référence. Un oxyde thermique de protection d'une épaisseur de 100 nm est

préalablement généré en surface du substrat silicium donneur. Ce substrat est alors implanté en bore puis en hydrogène.

Deux couples d'énergies d'implantation ont été déterminés par simulation de type Monte Carlo (logiciel *TRIM*) pour atteindre des profondeurs d'implantation de 350 nm et 675 nm. Pour une profondeur d'implantation donnée, les maxima des profils d'implantation liés à chaque élément sont superposés. Ces deux couples d'énergies sont récapitulées dans le Tableau 21.

énergie d'implantation (keV)		**profondeur d'implantation (nm)**
bore	**hydrogène**	
80	27	350
250	70	675

Tableau 21 : Couples d'énergies d'implantation déterminés par simulation pour des profondeurs d'implantation de 350 nm et 675 nm

Le substrat est ensuite nettoyé afin d'éliminer des hydrocarbures générés en surface pendant l'étape d'implantation puis il est assemblé à un substrat récepteur silicium par collage direct. Le temps de fracture pour une température donnée est déterminé in-situ grâce à un capteur qui permet de détecter la vibration associée à l'étape de fracture [Sanchez'06]. Le Tableau 22 récapitule par exemple les budgets de fracture mesurés pour une co-implantation bore-hydrogène à 350 nm de profondeur.

température (°C)	200	250	300
temps	15 j	14 h	1 h 45 min

Tableau 22 : Budgets de fracture pour une co-implantation bore (énergie 80 keV) et hydrogène (énergie 27 keV)

L'utilisation de matériaux de type polymère impose des restrictions vis-à-vis du budget théorique de fracture : ce budget doit être compris entre ceux de réticulation et de dégradation du polymère. Il est souvent considéré que les cavités à l'origine de la fracture commencent à se développer, à une température donnée, pour environ 10 % du temps de fracture. Afin que le polymère reste stable en termes de propriétés mécaniques lors du développement de ces cavités, le budget de réticulation du polymère devra rester inférieur à cette limite. La Figure 131 donne un récapitulatif des budgets thermiques de réticulation des polymères modèles utilisés (BCB et PMDS) et de fracture pour la co-implantation bore-hydrogène utilisée. On en tire des fenêtres de mise en œuvre possibles pour chaque polymère. Dans le cas du BCB un collage par réticulation in-situ à 250 °C et une fracture à 300 °C seront utilisés par la suite, pour le PDMS un collage en réticulation in-situ à 100 °C et une fracture à 220 °C.

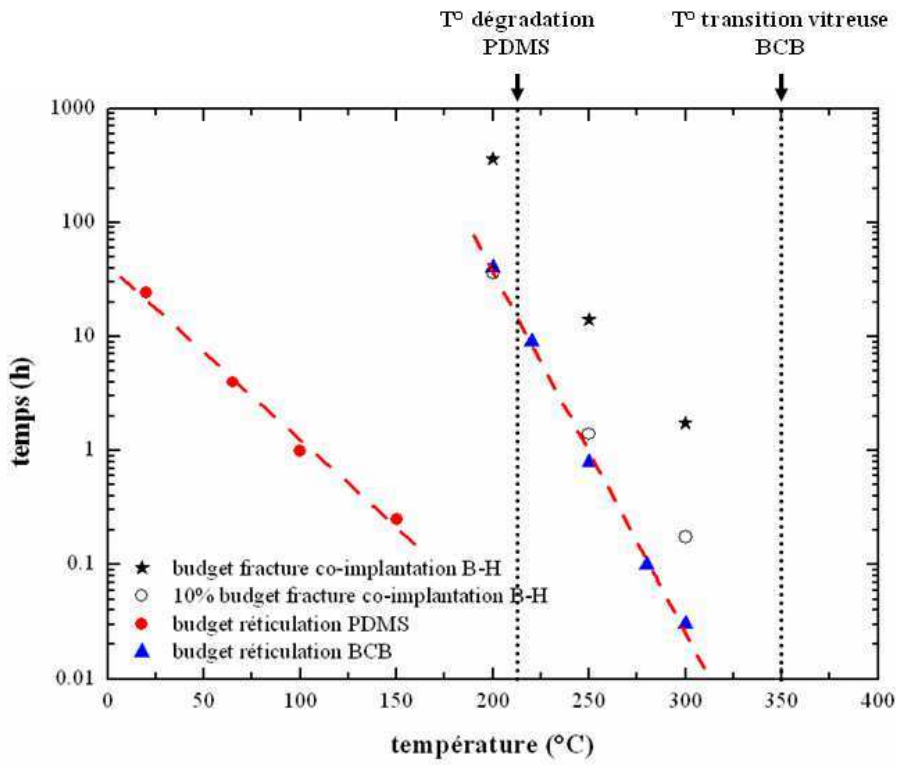


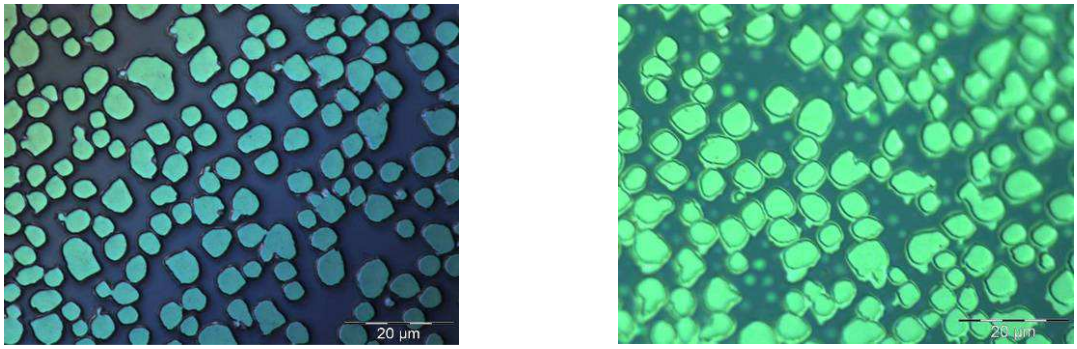
Figure 131 : Récapitulatif des budgets thermiques de réticulation du BCB et du PDMS et de fracture pour une co-implantation bore-hydrogène

3.2 Première appréciation de l'effet raidisseur : cas d'un polymère épais

Nous nous intérdessons dans un premier temps au transfert de silicium sur un polymère « épais » vitreux ou caoutchoutique, typiquement d'une épaisseur proche de 10 µm. Les ions bore et hydrogène sont implantés à une profondeur de 350 nm. Nous voulons ici apprécier l'effet raidisseur que peut induire une couche de polymère relativement épaisse.

3.2.1 Polymère vitreux

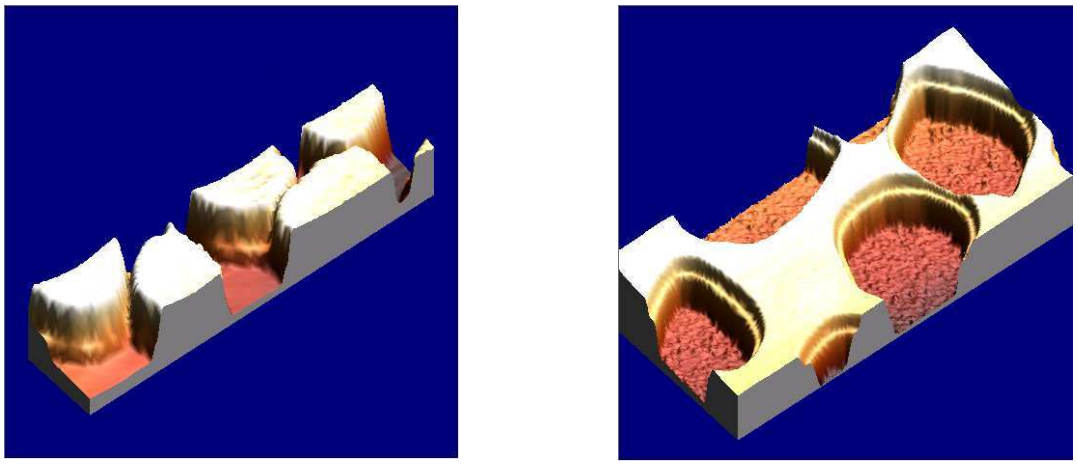
Dans le cas du polymère vitreux (BCB), pour un assemblage en réticulation in-situ à 250 °C et un recuit de fracture à 300 °C un **transfert partiel** de silicium est observé sur le polymère. La Figure 132 montre l'état de surface des substrats récepteur et donneur observés par microscopie optique. Des îlots circulaires d'un diamètre d'environ 5 µm sont transférés sur le substrat récepteur. Le substrat donneur présente quant à lui un état de surface complémentaire avec la trace des îlots transférés. Le pourcentage de silicium transféré est d'environ 50 %.



substrat récepteur *substrat donneur*

Figure 132 : Observation par microscopie optique de la surface des substrats récepteur et donneur sur après recuit de fracture dans le cas d'une couche de BCB de 10 µm

Nous avons observé l'état de surface des substrats récepteur et donneur plus précisément par microscopie à force atomique comme montré en Figure 133. Il apparaît que les îlots transférés présentent un faciès de surface concave avec une flèche d'environ 20 nm. Le faciès du substrat donneur, au niveau des traces laissées par les îlots détachés, ne présente quant à lui aucune concavité ou convexité. Le rayon de courbure des îlots transférés est de l'ordre de 100 µm. Un calcul en loi d'échelle, pour une relaxation de contrainte thermique par courbure sur un bilame silicium-oxyde de silicium thermique, donne également un rayon de courbure de l'ordre de 100 µm (en considérant une oxydation à 1000 °C). La concavité des îlots semble donc être reliée à un effet de dilatation thermique.



*substrat récepteur (scan 20 µm * 5 µm)* *substrat donneur (scan 20 µm * 10 µm)*

Figure 133 : Observation par microscopie à force atomique de la surface des substrats récepteur et donneur sur après recuit de fracture dans le cas d'une couche de BCB de 10 µm

La Figure 134 présente un schéma en coupe du faciès de rupture déduit des observations par microscopie à force atomique. On observe, pour ce qui concerne les parties du substrat donneur où le transfert n'a pas eu lieu, une rupture entre le polymère et l'oxyde thermique de protection. D'autre part on remarque une légère déviation de la ligne de rupture au niveau de l'interface entre l'oxyde thermique et le silicium du substrat donneur, en périphérie des îlots transférés, sur une distance de quelques centaines de nanomètres.

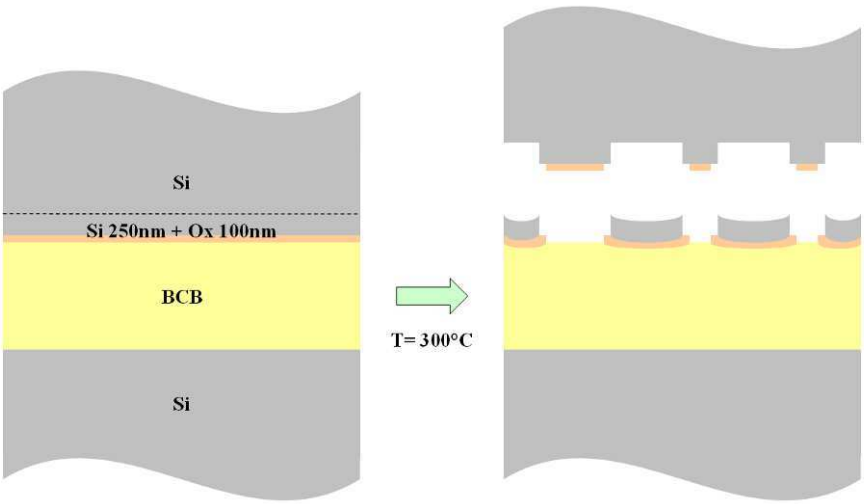


Figure 134 : Schéma en coupe d'un transfert partiel dans le cas d'une couche de BCB épaisse

Dans le cas d'un **polymère vitreux** nous observons qu'un **transfert partiel** de silicium se produit. La rupture latérale des microfissures semble donc perturbée par la présence d'un polymère, beaucoup plus complaisant (module de Young de l'ordre du GPa) que du silicium (module de Young de l'ordre de 100 GPa), et semble impliquer un développement vertical de celles-ci. On remarquera que la proximité des îlots transférés semble indiquer un **mécanisme de transfert avec un faible effet coopératif de ces îlots**.

3.2.2 Polymère caoutchoutique

Dans le cas du polymère caoutchoutique (PDMS), pour un assemblage en réticulation in-situ à 100 °C et un recuit de fracture à 220 °C nous n'observons aucun transfert de silicium. Le substrat support à été retiré mécaniquement laissant à nu le PDMS sur le substrat donneur afin d'en observer l'état de surface. La Figure 135 montre une observation par microscopie optique de celle-ci : un cloquage est observé, les microfissures sont visibles mais n'ont pas mené à une rupture latérale. Un gonflement vertical de ces microcavités n'autorise pas une rupture latérale. La dimension latérale des microfissures, de quelques micromètres, est comparable à celle observée pour un substrat donneur recuit sans raidisseur en surface comme montré en Figure 136. Cette comparaison indique un effet nul du PDMS sur le développement des microfissures. On peut remarquer qu'il n'y a pas d'exfoliation des cloques dans le cas du PDMS épais. La Figure 137 présente un schéma en coupe du phénomène de cloquage dans le cas d'une couche de PDMS épaisse.

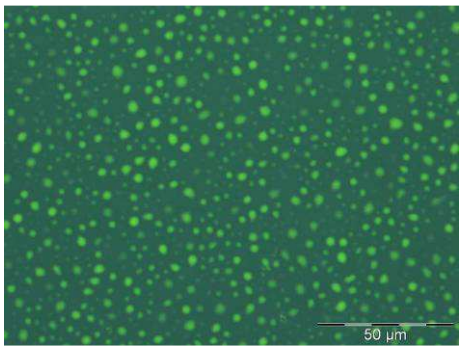


Figure 135 : Observation par microscopie optique du substrat donneur après recuit de fracture, détaché mécaniquement au niveau de l'interface entre le PDMS et le substrat support dans le cas d'une couche de PDMS de 10 µm

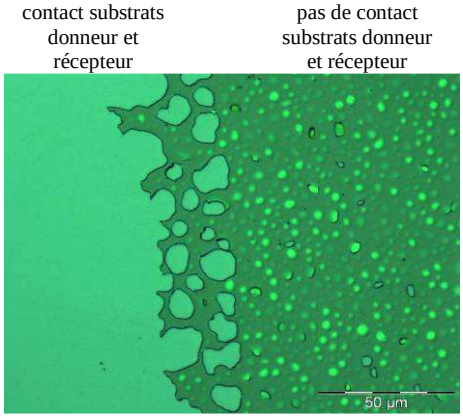


Figure 136 : Observation par microscopie optique de la surface d'un substrat donneur après recuit de fracture dans le cas d'un transfert sans polymère
A gauche : le substrat donneur était en contact avec le substrat récepteur (une couche continue de silicium s'est détachée)
A droite : le substrat donneur n'était pas en contact avec le substrat récepteur (un cloquage avec exfoliation est observé)

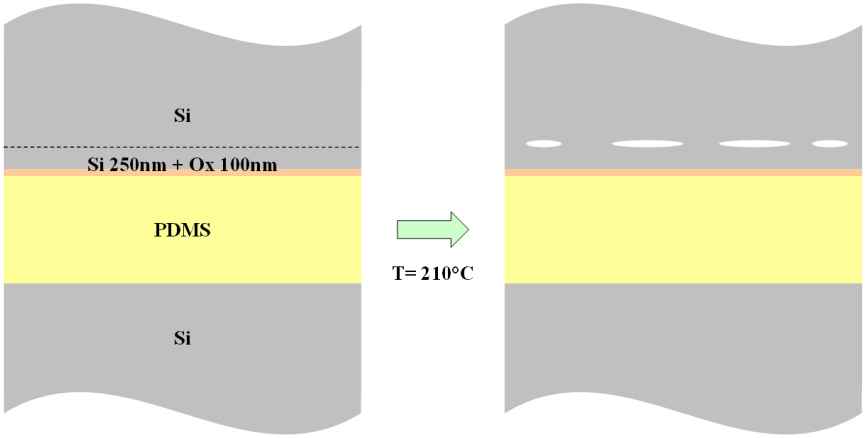


Figure 137 : Schéma en coupe d'un cloquage dans le cas d'une couche de PMDS épaisse

Dans le cas d'un polymère **caoutchoutique** nous observons un **cloquage** des microfissures ne permettant pas un transfert de silicium. La rupture latérale de ces microfissures n'est pas suffisante et similaire à une situation sans raidisseur. Le PDMS représente un milieu trop complaisant (module de Young de l'ordre du MPa), n'ayant pas ou peu d'effet sur le développement des microfissures.

Nous venons de voir que des polymères vitreux ou caoutchoutique, de par leur complaisance, ont des effets très différents sur le développement des microfissures impliquées dans le transfert par implantation et fracture. Pour une profondeur d'implantation de 350 nm, un polymère caoutchoutique n'a pas d'effet sur ce développement. Par contre un polymère vitreux semble induire une raideur plus forte, favorisant ainsi un développement latéral, et menant à un transfert partiel. Néanmoins, pour la profondeur d'implantation utilisée, le transfert d'une couche continue de silicium (transfert total) n'est pas obtenu. Dans le but de

réaliser un transfert total il semble donc opportun d'étudier plus en détail l'effet raidisseur lié à la couche à transférer.

3.3 Mise en place d'un effet raidisseur

Pour nos conditions d'implantation nous venons de montrer qu'un transfert total direct de silicium sur polymère vitreux ou caoutchoutique, d'une épaisseur de 10 µm, n'a pas été possible. Un manque d'effet raidisseur est mis en avant provoquant un développement vertical des microfissures. Nous allons augmenter « artificiellement » la raideur de la couche à transférer par un ajout d'une couche d'oxyde de silicium (relativement proche du silicium en termes de propriétés mécaniques). Cet oxyde est déposé sur le substrat donneur, après implantation ionique à 350 nm de profondeur, par PECVD (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*) à une température de 150 °C, le budget thermique théorique de fracture est donc très peu consommé (le risque de développement des microfissures est donc limité). Le procédé de transfert standard présenté en Figure 130 est alors modifié et précisé en Figure 138.

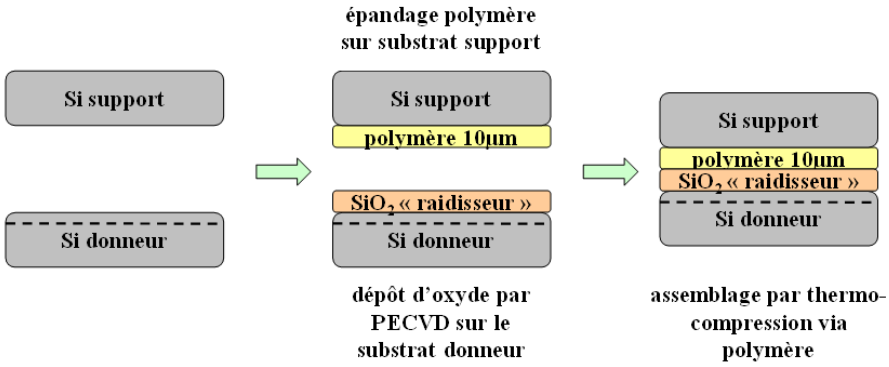


Figure 138 : Augmentation de la raideur du système par ajout d'une couche d'oxyde de silicium

Epaisseurs fixes de raidisseur

Nous avons dans un premier temps utilisé un oxyde d'une épaisseur de 6 µm. Un assemblage par du BCB (d'une épaisseur de 10 µm, en réticulation in-situ) au substrat support est ensuite effectué. Après le recuit de fracture suivi d'un très léger effort mécanique sur la structure une rupture au niveau de la profondeur d'implantation est observée. Un **transfert total** « pleine plaque » (*wafer* d'un diamètre 200 mm) de silicium sur BCB est ainsi réalisé, comme présenté en Figure 139.

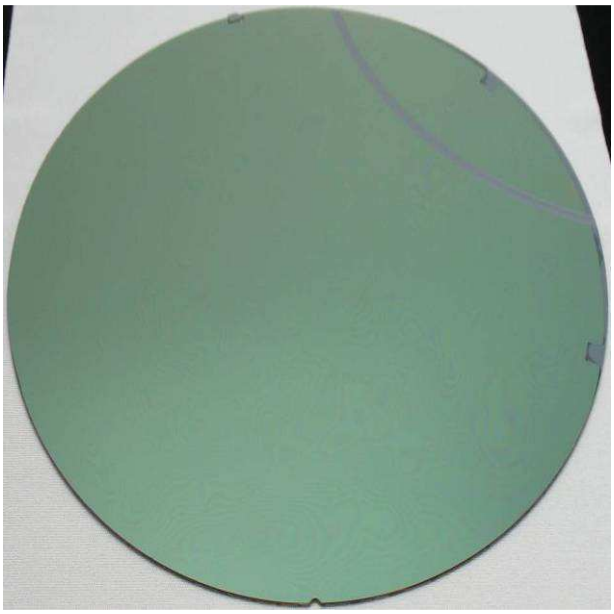
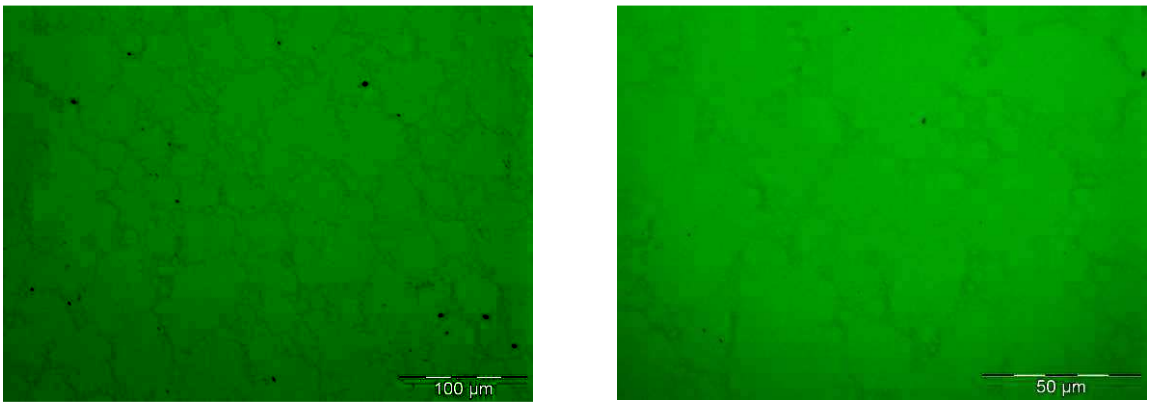


Figure 139 : Transfert de silicium sur BCB pleine plaque sur *wafer* 200 mm pour une profondeur d'implantation de 350 nm et un oxyde de silicium de 6 µm ajouté sur le substrat donneur

Nous avons observé la surface du silicium transféré par microscopie optique. La Figure 140 montre une surface de silicium **marbrée**. Ces marbrures correspondent à la réunion de nombreuses microfissures (d'environ 5 µm de diamètre comme observé précédemment) par rupture latérale et sont de forme relativement circulaire d'un diamètre d'environ 30 µm. La raideur plus forte que dans le cas d'un structure sans ajout d'oxyde a certainement favorisé une rupture latérale des microfissures puis des marbrures.

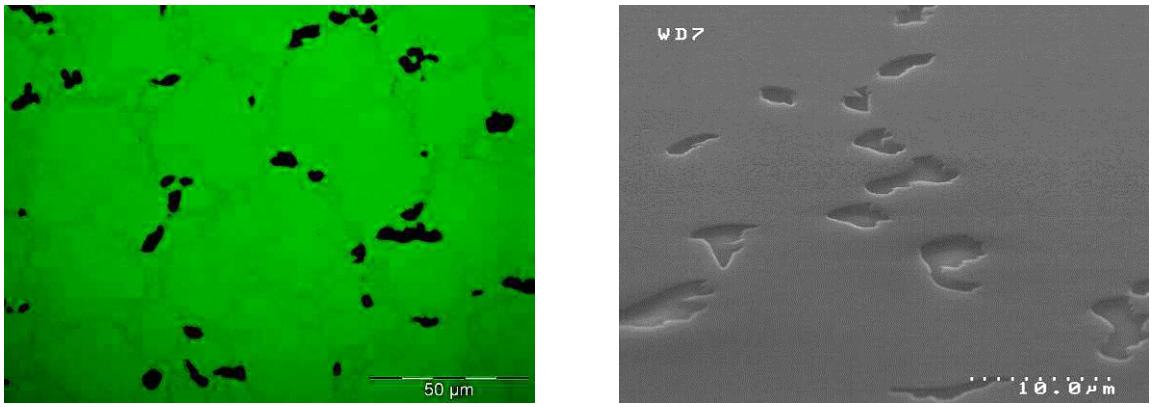


grossissement ×20 *grossissement ×50*

Figure 140 : Observation par microscopie optique de la surface du substrat récepteur après recuit de fracture dans les cas d'un oxyde de silicium de 6 µm ajouté sur le substrat donneur pour une couche de BCB de 10 µm

Il est à noter que certaines zones de la surface présentent des défauts de transfert comme montré en Figure 141. Ces défauts sont localisés en périphérie des regroupements de marbrures. Ils forment des trous dans la couche transférée à une profondeur proche de l'interface entre le silicium et son oxyde thermique. La présence de ces défauts pourrait être

reliée au léger effort mécanique appliqué pour séparer la structure après l'étape de fracture thermique.



observation par microscopie optique *observation par MEB*

Figure 141 : Observation de défauts de transfert sur la surface du substrat récepteur dans les cas d'un oxyde de silicium de 6 µm ajouté sur le substrat donneur et d'une couche de BCB de 10 µm

Le même essai, avec ajout de 6 µm d'oxyde, a été effectué pour une structure empilée avec une couche de PDMS. Dans ce cas un **cloquage** est observé comme montré en Figure 142. La raideur du système semble ici être suffisante pour autoriser une rupture latérale de certaines microfissures et donc former des marbrures, mais insuffisante pour réunir ces marbrures. La dimension latérale des marbrures, d'un diamètre d'environ 30µm, est comparable au cas du BCB.

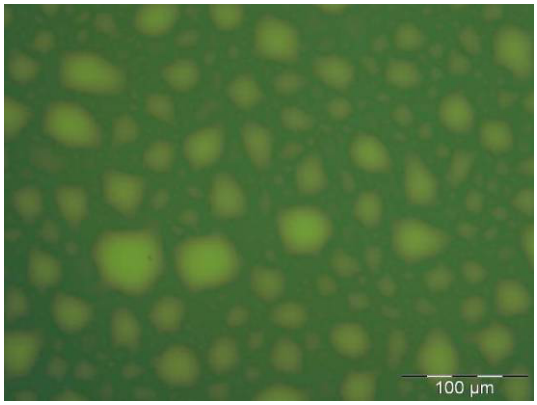
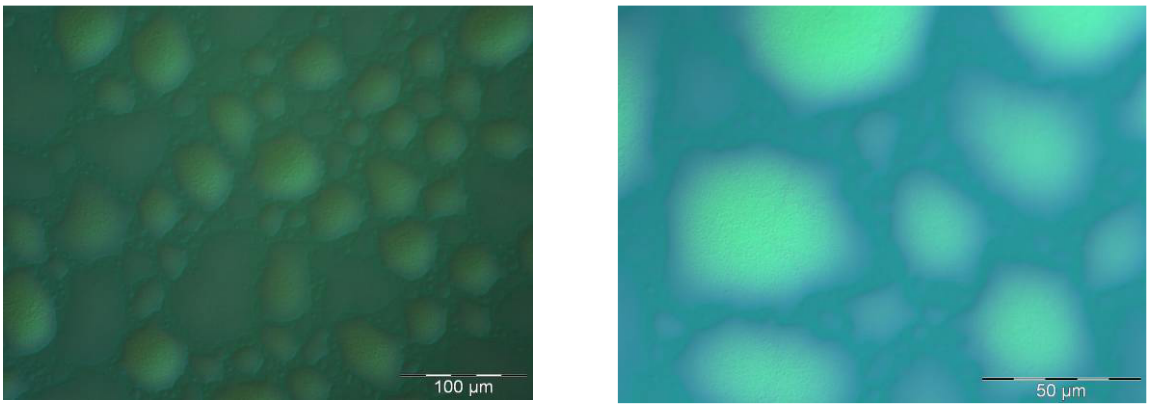


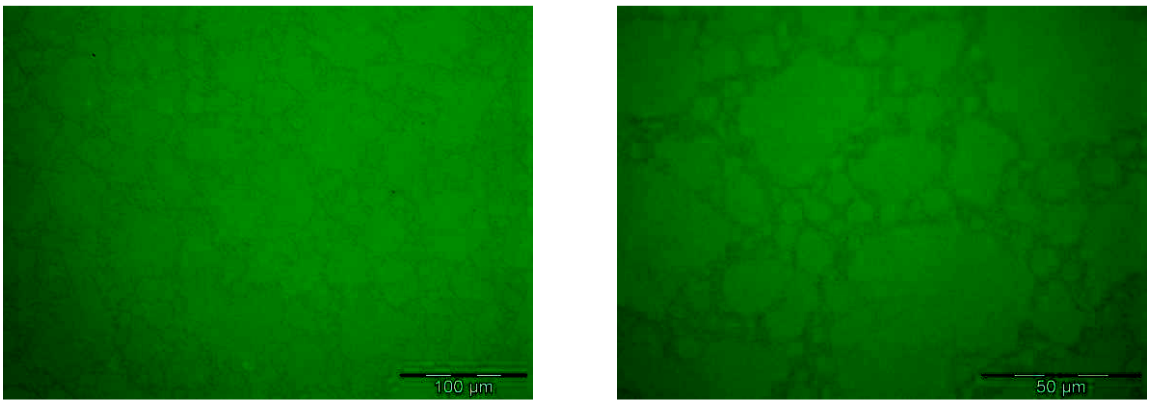
Figure 142 : Observation par microscopie optique de la surface du substrat récepteur après recuit de fracture dans les cas d'un oxyde de silicium de 6 µm ajouté sur le substrat donneur recouvert d'une couche de PDMS

Nous avons également appliqué le recuit de fracture théorique sur des plaques implantées avec un oxyde déposé sans assemblage à un polymère. Comme illustré en Figure 143 une épaisseur de **6 µm d'oxyde** engendre un **cloquage**. Par contre une épaisseur de **12 µm d'oxyde** autorise un **transfert** et on obtient un film transféré extrêmement fin et fragile (dit « autoporté »). Des marbrures et microfissures sont encore une fois observées. La dimension latérale des marbrures impliquées (diamètre de l'ordre de 30 µm) reste identique aux deux cas précédents. Il est reporté dans la littérature que, pour une implantation type hydrogène et pour un recuit à 400 °C, une couche d'oxyde d'une épaisseur d'une dizaine de micromètres est

nécessaire pour mener à un transfert [Lagahe'00]. Dans notre cas cette limite est donc comprise entre 6 µm et 12 µm.



***cloquage** - 6 µm d'oxyde de silicium*



***transfert** - 12 µm d'oxyde de silicium*

Figure 143 : Observation par microscopie optique de la surface d'un substrat donneur recouvert d'une couche d'oxyde de silicium (sans assemblage à un polymère) après application du recuit de fracture théorique

On constate, pour nos conditions d'implantation ionique et dans le cas d'un oxyde déposé de 6 µm d'épaisseur, qu'un transfert sur polymère vitreux est possible alors qu'il ne l'est pas sans polymère ou avec un polymère caouchoutique. La raideur du système est globalement suffisante pour permettre la coalescence de marbrures (d'environ 30 µm de diamètre) dont l'origine est la réunion de microfissures par rupture latérale. Un polymère vitreux semble augmenter la raideur du système que nous avons considéré et favoriser une rupture latérale des marbrures pour mener à un transfert total. Par contre, comme mentionné dans nos premières expériences, un polymère caoutchoutique semble n'avoir pas ou peu d'effet sur la rupture latérale de ces marbrures.

Afin de mieux comprendre cet effet de raideur induit par un polymère vitreux, nous allons maintenant étudier l'effet de la variation d'épaisseur de l'oxyde déposé sur le transfert dans le cas du polymère vitreux.

Vers un raidisseur plus fin

Nous venons de voir que l'ajout d'une couche d'oxyde sur le substrat donneur augmente la raideur du système et permet un transfert de silicium sur polymère vitreux. Pour nos conditions d'implantation il apparaît qu'une épaisseur de 6 µm d'oxyde est suffisante pour autoriser un transfert. On sait aussi que sans cette couche d'oxyde un transfert partiel est observé. Une **épaisseur critique** de cette couche d'oxyde, en dessus de laquelle un transfert total devient possible, existe donc probablement. Nous allons ici essayer d'évaluer cette épaisseur critique.

Nous avons réalisé un gradient d'épaisseur sur un oxyde d'une épaisseur de 12 µm déposé sur le substrat donneur. Ce gradient d'épaisseur a été réalisé sur un quart de *wafer* 200 mm par amincissement mécanique (*grinding*) à différentes hauteurs. La surface a ensuite été polie par CMP (polissage mécano-chimique) afin d'éliminer la zone de surface endommagée par l'amincissement mécanique. L'épaisseur d'oxyde restante a été évaluée par elliposmétrie pour réaliser une cartographie en épaisseur d'oxyde du quart de plaque : la gamme d'épaisseur d'oxyde [0-12] µm est bien atteinte. Le substrat donneur a ensuite été assemblé à un substrat support en verre via une couche de BCB de 10 µm. Le substrat de verre, transparent, va nous permettre une observation visuelle directe de la surface du substrat silicium implanté (étant donné que l'oxyde déposé est également transparent). Le recuit théorique de fracture est finalement appliqué.

La Figure 144 présente une vue à travers le substrat de verre après recuit de fracture. Un transfert de silicium est observé pour les fortes épaisseurs d'oxyde. La limite d'épaisseur d'oxyde pour permettre ce transfert est évaluée à environ 2,5 µm. Une observation par microscopie optique à travers le substrat de verre montre un cloquage pour des faibles épaisseurs d'oxyde, comme montré en Figure 145. Une évolution du diamètre des cloques est constatée : plus l'épaisseur d'oxyde est forte plus ce diamètre de cloque est grand. L'effet raidisseur progressif de la couche d'oxyde est ici mis en évidence.

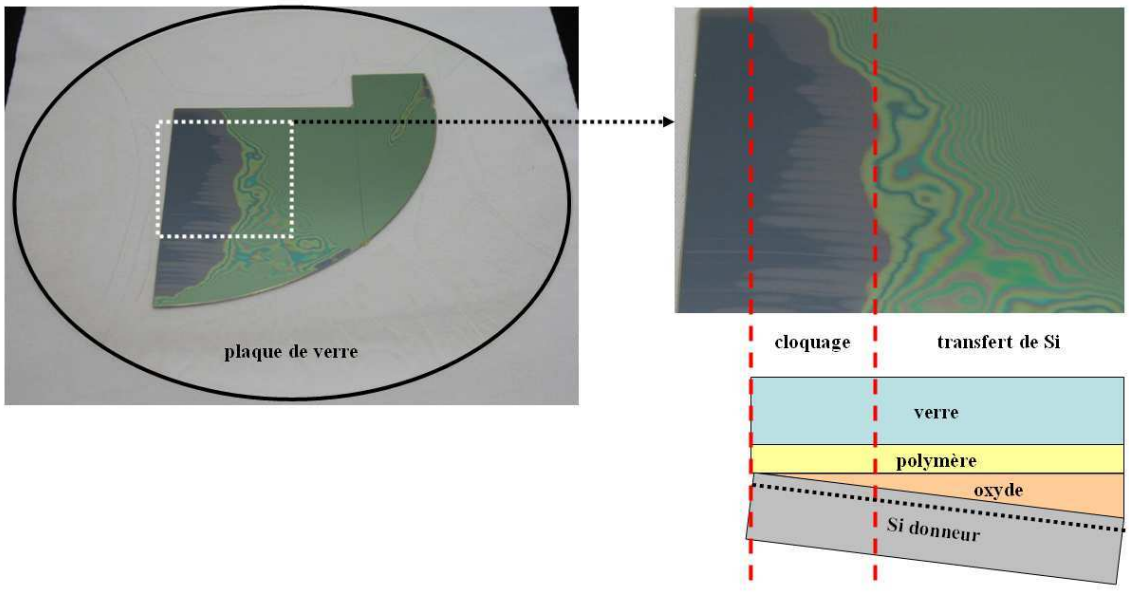


Figure 144 : Vue à travers le substrat support de verre : transfert total de silicium pour les fortes épaisseurs d'oxyde et cloquage pour les faibles épaisseurs

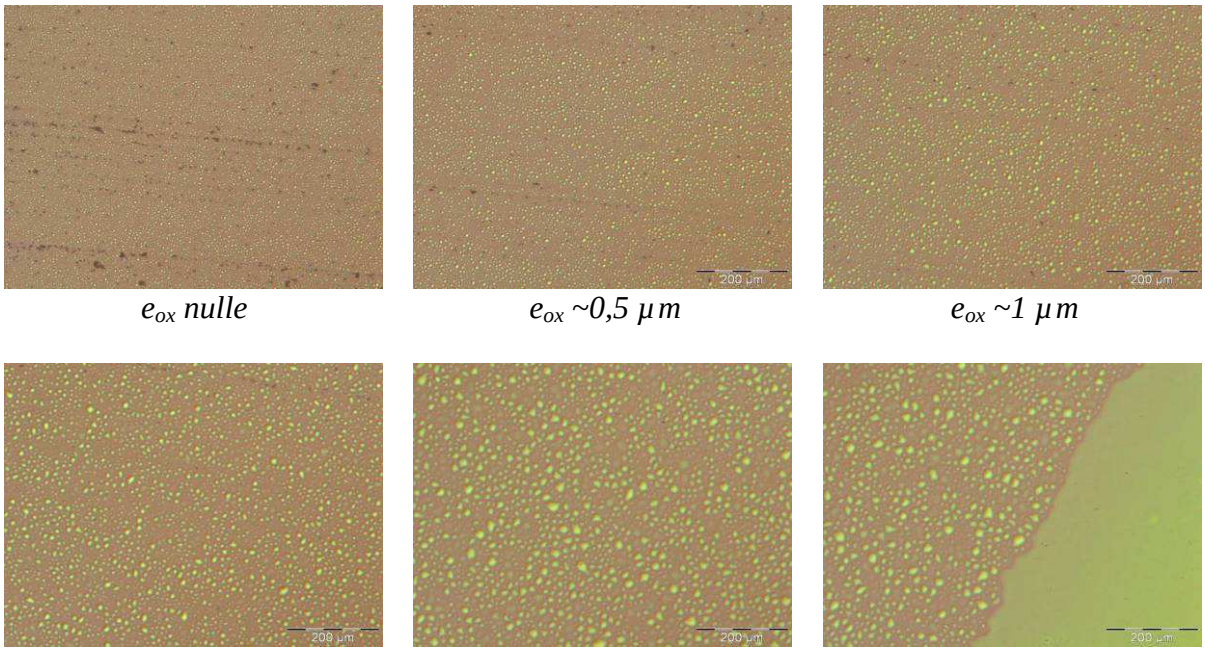


Figure 145 : Observation par microscopie optique à travers le substrat de verre pour différentes épaisseurs d'oxyde : pour une épaisseur d'oxyde d'environ 2,5 µm un transfert total de silicium est observé

Un léger effort mécanique appliqué au substrat donneur provoque une séparation de ce celui-ci du substrat récepteur. La Figure 146 présente une photo du substrat récepteur. Comme précédemment un transfert total est constaté pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à environ 2 µm. Concernant les plus faibles épaisseurs un transfert partiel de silicium est observé : pour une épaisseur nulle d'oxyde des îlots d'un diamètre d'environ 5 µm sont transférés (l'état de surface est similaire au cas du transfert partiel décrit au paragraphe 3.2). A mesure que l'épaisseur d'oxyde augmente on observe une coalescence progressive de ces îlots jusqu'à un transfert total. La coalescence des îlots primitifs (d'un diamètre d'environ 5 µm) mène au transfert d'agrégats d'îlots d'un diamètre augmentant avec l'épaisseur d'oxyde.

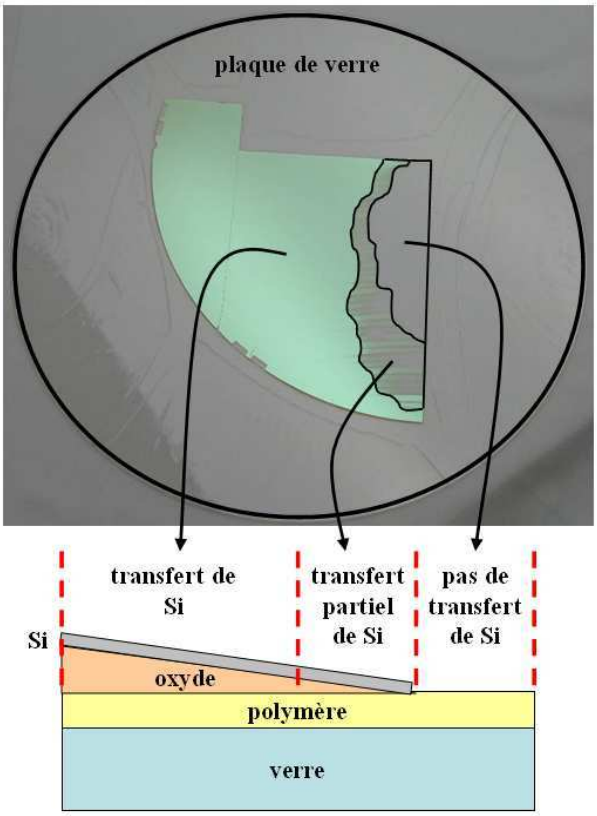
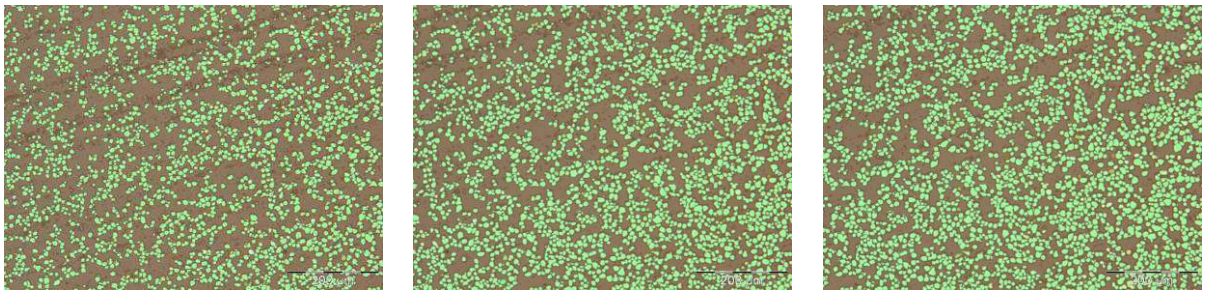
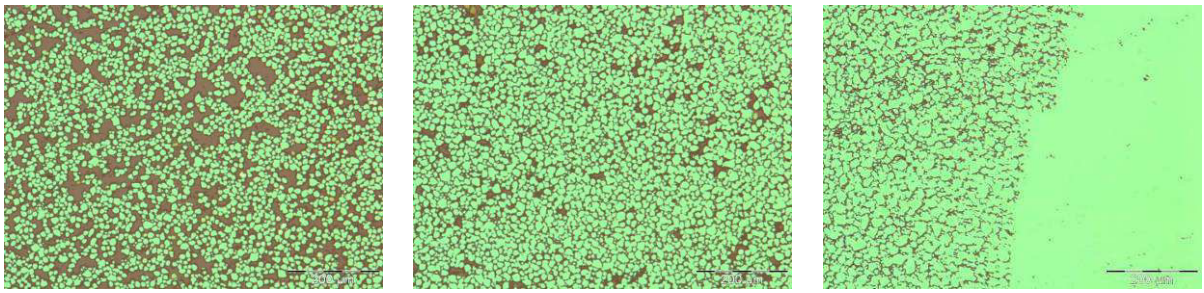


Figure 146 : Transfert de silicium sur polymère vitreux de 10 µm d'épaisseur étalé sur un substrat support en verre après application d'un léger effort mécanique : transfert total pour les fortes épaisseurs d'oxyde et transfert partiel pour les faibles épaisseurs



e_{ox} nulle | *e_{ox} ~0,5 µm* | *e_{ox} ~1 µm*



e_{ox} ~1,5 µm | *e_{ox} ~2 µm* | *e_{ox} ~2,5 µm*

Figure 147 : Observation par microscopie optique de la surface du substrat récepteur pour différentes épaisseurs d'oxyde : pour une épaisseur d'oxyde d'environ 2,5 µm un transfert total de silicium est observé

La même expérience a été réalisée pour certaines épaisseurs fixes d'oxyde (pas de gradient d'épaisseur). La Figure 148 présente le pourcentage de surface transférée en fonction d'une épaisseur fixe d'oxyde. L'épaisseur critique pour mener à un transfert total est ici comprise entre 2,5 µm et 3 µm. Cette gamme est en accord avec l'épaisseur critique de 2,5 µm trouvée précédemment, dans le cas d'un gradient d'épaisseur d'oxyde. Notre étude montre qu'il est possible d'optimiser l'épaisseur de raidisseur à ajouter pour permettre un transfert total sur polymère.

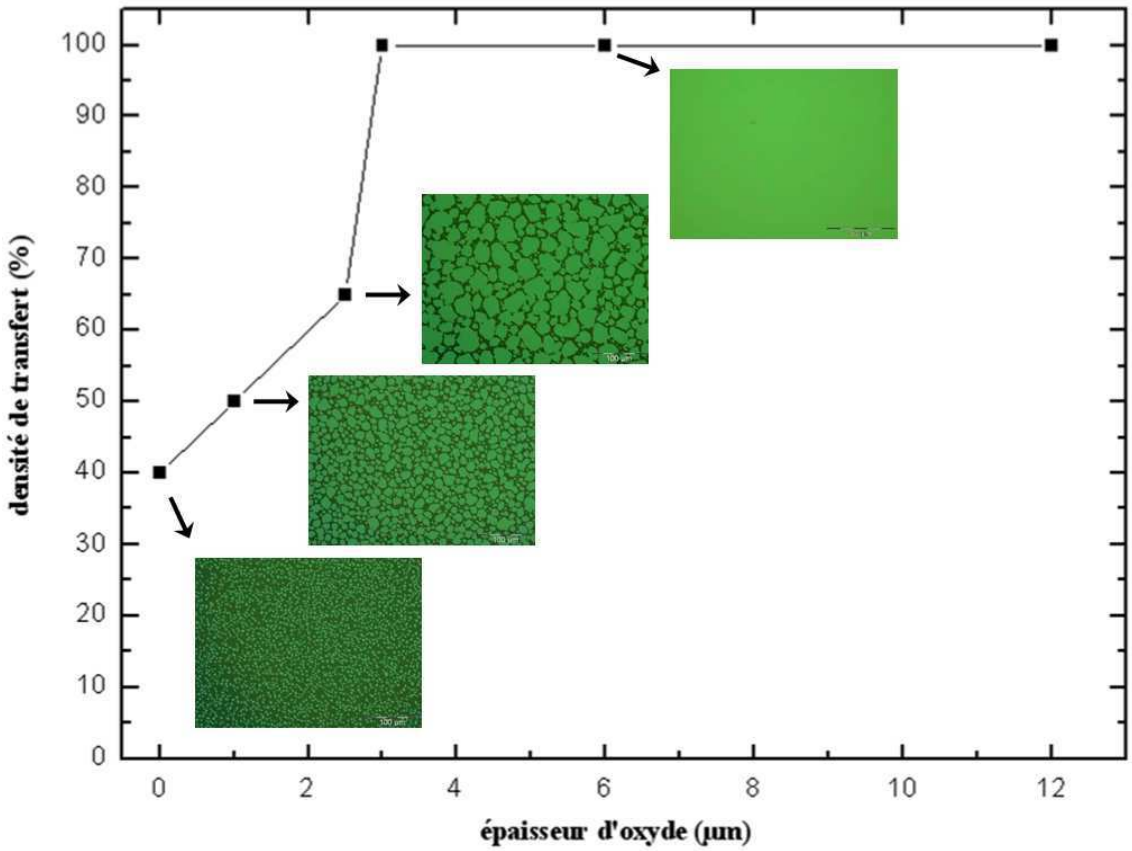


Figure 148 : Densité de transfert en fonction de l'épaisseur d'oxyde ajouté en surface du substrat donneur

Nous venons de déterminer **une épaisseur critique de raidisseur** (oxyde de silicium dans notre cas) à ajouter sur le substrat donneur afin d'augmenter la raideur du système et permettre un transfert total de silicium sur polymère vitreux. En dessous de cette épaisseur critique, après application d'un léger effort mécanique, un transfert partiel est constaté : plus l'épaisseur de raidisseur augmente plus les microfissures ont la capacité de se développer latéralement et de coalescer. Maintenant que nous avons déterminé une épaisseur critique de raidisseur à ajouter au système pour permettre un transfert nous avons la capacité de réaliser un transfert directement sur substrat polymère vitreux.

Notre étude exploratoire portant sur l'étude du transfert de silicium sur polymère par implantation-fracture nous permet d'avoir une meilleure compréhension de l'effet raidisseur pour des systèmes particuliers comprenant une couche de polymère. Un polymère caoutchoutique semble n'avoir aucun effet sur le développement des microfissures : il est trop complaisant (module de Young de l'ordre du MPa) et ne favorise pas un développement latéral des microfissures. Par contre un polymère vitreux, dont l'ordre de grandeur du module

de Young est cent fois plus faible que le silicium ou l'oxyde de silicium, augmente fortement la raideur du système. Nous avons par exemple montré que l'épaisseur critique permettant le détachement d'une couche continue (d'un module de Young proche de 100 MPa) peut alors être diminuée d'un ordre de grandeur. Deux types de raideur sont donc à prendre en considération : celle induite par la couche à transférer et celle induite par le polymère. Nous allons maintenant proposer un modèle semi-quantitatif à partir de lois d'échelle permettant de valider ces résultats expérimentaux.

4 Mécanismes de transfert

Nous avons montré que le transfert de silicium par implantation ionique et fracture sur polymère est envisageable lorsque la raideur de la couche à transférer est suffisante. Il apparaît aussi qu'un polymère vitreux augmente la raideur du système. Après avoir donné un aperçu des méthodes de calculs en lois d'échelle et dimensionné le problème, nous allons proposer des modèles simples de transfert pour valider la tendance de nos résultats expérimentaux. Ce type d'approche originale par lois d'échelle est particulièrement bien adapté à des systèmes pour lesquels de fortes variations de propriétés sont observées (dans notre cas les propriétés mécaniques des polymères et du silicium). Dans le cas du Smart-Cut™ standard seul Varma considère un modèle en lois d'échelle [Varma'97].

Nous nous intéresserons d'abord au cas du développement d'une cavité isolée, pour une profondeur d'implantation donnée dans un milieu homogène semi-infini. Nous verrons que différents types de déformations (compression, traction et flexion) devront être considérées selon le développement latéral et vertical de la cavité. Nous étudierons ensuite l'influence de l'ajout de milieux plus ou moins complaisants et d'épaisseur variable sur le développement de ces cavités. Des cas particuliers de modèles prenant en compte deux milieux seront par la suite exposés. Ces différentes approches nous permettront de discuter des résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude exploratoire. Nous proposerons et validerons expérimentalement enfin des solutions originales de transfert sur polymère pour obtenir des substrats innovants type SOP.

4.1 Méthodes en lois d'échelle

Etablir une loi d'échelle permet de donner une idée de la variation d'un phénomène en fonction des facteurs dont il dépend. Celle-ci permet de prévoir qualitativement les conséquences d'un changement d'échelle sur un phénomène donné, dans notre cas le développement de cavités selon la raideur du système. Décrire précisément les champs de contraintes et de déformation hétérogènes de certains problèmes est toujours possible mais bien souvent compliqué et fastidieux. Les méthodes en lois d'échelle permettent d'accéder au comportement en loi de puissance des différents paramètres qui décrivent l'état mécanique du problème. Pour notre problème les changements d'échelle concernent le module élastique des matériaux mis en jeu (de quelques MPa à des centaines de GPa) et leur épaisseur (de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres). Dans cette méthode les préfacteurs numériques des expressions ne sont pas pris en compte et un comportement semi-quantitatif du phénomène étudié peut être dégagé. Nous travaillerons sur les déplacements mis en jeu dans le problème car les approximations sur ceux-ci sont généralement plus simples que sur les contraintes.

Pour notre étude la géométrie des déplacements est évaluée par une représentation approchée du problème (compression, flexion, traction, taille du domaine perturbé…). Les déformations

qui contribuent le plus à l'énergie élastique du système sont identifiées et les autres composantes négligées. Les champs hétérogènes, par exemple de contrainte, sont remplacés par des valeurs uniques des grandeurs qui s'appliqueraient sur des domaines de dimension finies. Pour exprimer l'énergie du système on peut alors remplacer les intégrales des grandeurs distribuées sur tout l'espace par le produit d'une valeur représentative de ces grandeurs sur un volume typique.

4.2 Modèle avec un milieu

Dimensionnement du problème

Dans un premier temps nous considérons une fissure préexistante en forme de disque de rayon a_0 dans un milieu infini de module élastique E (dans notre problème du silicium monocristallin). Cette fissure se pressurise peu à peu sous une pression P sous l'effet de l'introduction d'un gaz (de l'hydrogène dans notre cas d'étude) et va se déformer verticalement. La cavité prend alors la forme d'un ellipsoïde oblate (cavité de très grande ellipticité) dont les grands et petits axes sont notés a_0 et b (on suppose donc que a_0 est très grand devant b). Sous l'effet de la pression, une fracture peut facilement se propager dans le plan de la fissure initiale. La Figure 149 présente un schéma de la géométrie. On appelle G_c l'énergie nécessaire pour déclencher cette fracture.

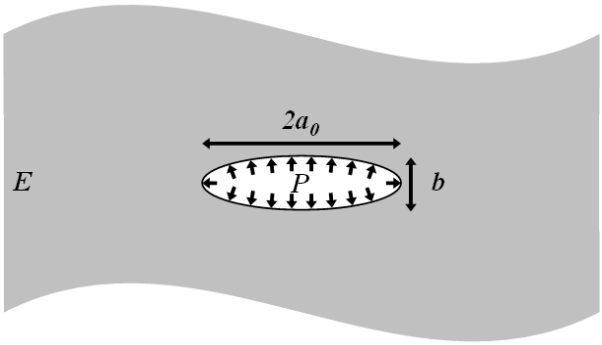


Figure 149 : Cavité ellipsoïdale dans un milieu élastique de module E pressurisée sous une pression P

Pour notre problème réel de fracture, les fissures initiales sont à une certaine profondeur (la profondeur d'implantation), que l'on notera h, de la surface d'un milieu semi-infini. La Figure 150 présente un schéma de cette géométrie. Notre raisonnement supposera négligeables les interactions mécaniques entre cavités voisines pour ce stade de développement de la fissure, et nous considérerons le cas d'une fissure initiale unique par la suite.

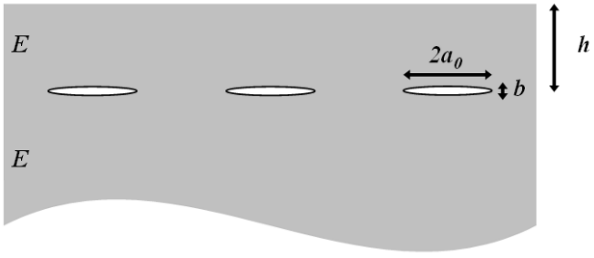


Figure 150 : Géométrie réelle du problème

Dans le cas de la technologie Smart-Cut^{TM} standard, la littérature décrit qu'au cours de son évolution cette « fissure », passe d'abord par le stade de *platelet* (parallèle au plan cristallographique (100) du silicium) pour aboutir à la formation de microcavités (par mûrissement d'Ostwald puis par coalescence comme précisé dans le paragraphe 2.1) [Grisolia'00] [Personnic'08]. En outre il semblerait que différentes populations de cavité de dimensions variable coexistent dans le temps durant tout le processus menant à une fracture totale [Personnic'08]. Le graphique présenté Figure 151 montre un exemple d'évolution de la dimension et de la densité de *platelets* selon le pourcentage du temps nécessaire à la fracture. Un exemple d'évolution de la dimension de microfissures, pour un système sans polymère, selon le temps nécessaire à la fracture totale est présenté en Figure 152. Pour notre part nous considérerons par la suite un rayon initial a_0 de fissure égal à 10 nm.

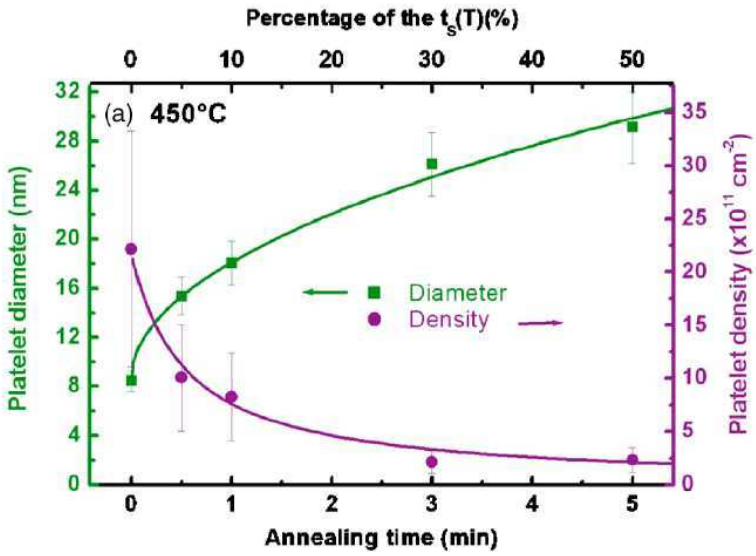


Figure 151 : Dimension et densité de *platelets* selon le temps nécessaire à une fracture macroscopique à 450°C pour une implantation d'ions hydrogène dans un système silicium [Personnic'08]

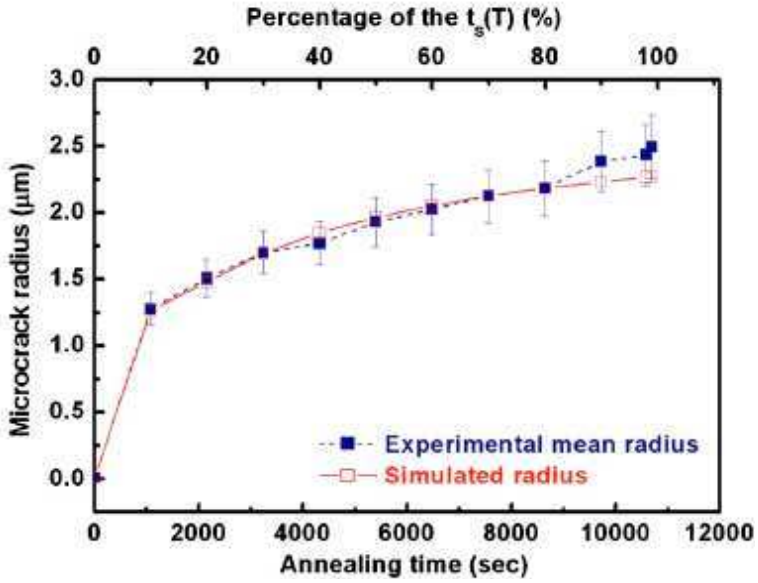


Figure 152 : Dimension de microcavités selon le temps nécessaire à une fracture macroscopique à 400°C pour une implantation d'ions hydrogène dans un système silicium [Personnic'08]

Par ailleurs on sait que l'étape d'implantation ionique dégrade le réseau cristallin du silicium. La valeur de G_c à considérer est donc celle d'un réseau cristallin relativement détérioré (au niveau de la profondeur d'implantation). Feng estime, dans le cas d'une implantation en hydrogène et en se basant sur des résultats expérimentaux, que cette valeur de G_c est environ réduite d'un facteur 10 [Feng'04]. La valeur théorique de G_c d'un cristal de silicium dans le plan (100) est d'environ 5 J/m^2 [Ericson'88]. Pour notre part nous considérerons dans la suite de notre développement un ordre de grandeur de G_c de 1 J/m^2 (dans la littérature Huang considère également cet ordre de grandeur [Huang'99]).

Nous allons maintenant proposer un modèle en loi d'échelle qui va permettre d'évaluer le développement d'une cavité pressurisée au sein d'un milieu de module élastique E. Nous considérerons comme prépondérantes certaines déformations selon diverses géométries.

$a_0 << h$: milieu en compression

Dans le cas où la fissure est suffisamment éloignée de la surface libre, c'est-à-dire lorsque $a_0 << h$, on peut considérer la cavité comme isolée dans un milieu infini tridimensionnel. La forte anisotropie de forme de l'ellipse considérée induit une compression du milieu environnant la cavité perpendiculairement au plan de cette cavité.

On peut définir en loi d'échelle l'ouverture verticale b en fonction de la pression P, dont le calcul est détaillé en annexe I.A :

$$b = \frac{a_0 P}{E} \tag{59}$$

On définit également le seuil de pression P_0 à partir duquel la fissure se propage dans le plan à partir du critère de Griffith :

$$P_0 = \sqrt{\frac{G_c E}{a_0}} \tag{60}$$

Cette relation est similaire, au facteur numérique près, à celle donnée par Sneddon [Sneddon'46] ou plus récemment pour le cas de transfert par implantation et fracture par Lagahe [Lagahe'00] et Penot [Penot'10]. On peut estimer un ordre de grandeur de la pression seuil P_0 pour un système proche du silicium, avec a_0 = 10 nm, G_c = 1 J/m² et E = 100 GPa. On trouve que cette pression est de l'ordre de quelques centaines de mégapascals ce qui est en bon accord avec des valeurs estimées expérimentalement [Lagahe'00].

a_0 >> h : membrane en flexion ou en traction

Si la fissure initiale est proche de la surface, c'est-à-dire lorsque $a_0 >> h$, la déformation prépondérante n'est plus en compression. La région située au-dessus peut notamment se trouver en flexion ou en traction. Cette membrane d'épaisseur h présente alors une déflexion comme schématisé en Figure 153.

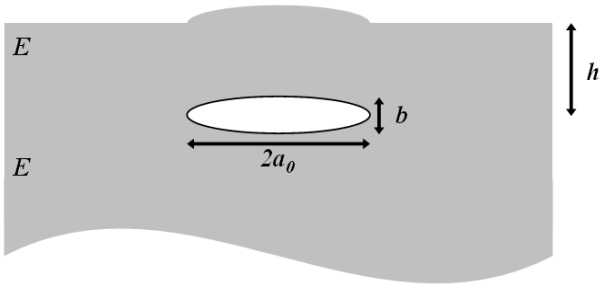


Figure 153 : Membrane en flexion ou en traction lorsque la dimension latérale de la cavité est grande devant la profondeur d'implantation

Si on néglige les déformations de la région vers le milieu infini située sous la cavité on peut définir les énergies élastiques de flexion, $U_{fl.}$, et de traction, $U_{tr.}$, correspondantes à ces deux modes de déformation, comme détaillé en annexe I.A :

$$U_{fl.} = \frac{Eh^3 b^2}{a^2} \tag{61}$$

$$U_{tr.} = \frac{Ehb^4}{a^2} \tag{62}$$

L'expression de l'énergie de flexion est similaire, au facteur numérique près, à celles que l'on peut trouver dans la littérature [Lagahe'00] [Terreault'07] [Coupeau'10]. Il est à noter que l'expression de l'énergie de flexion proposée par Varma est inexacte [Varma'97]. Cet auteur a également développé un modèle en lois d'échelle (seule publication traitant d'un modèle en lois d'échelle relatif au transfert par implantation-fracture), qui est similaire au nôtre dans le cas de la compression : ce modèle ne vise pas à étudier l'effet de milieux complaisants et reste dans le cas du Smart-Cut™ standard.

On constate que le terme d'énergie de traction n'est jamais pris en considération dans la littérature. Il semble donc opportun d'analyser plus en détail son éventuel impact sur le développement des cavités. On peut comparer les énergies élastiques de flexion et de traction en définissant le rapport :

$$\frac{U_{fl.}}{U_{tr.}} = \frac{h^2}{b^2} \tag{63}$$

Ce rapport montre que lorsque $b << h$ on peut considérer que la déformation prépondérante est en flexion, et que lorsque $b >> h$ elle est en traction. Ainsi lorsque $a_0 >> h$ la fissure commence toujours par déformer en flexion le milieu au-dessus de la fissure.

Les résultats de l'annexe I.A nous donnent également l'ouverture b en flexion :

$$b = \frac{a_0^4 P}{Eh^3} \tag{64}$$

Si au seuil d'ouverture b_0 est inférieur à h alors la déformation prépondérante reste en flexion. Cette condition peut être réécrite selon la valeur d'un rapport α sous la forme suivante :

$$\alpha = \frac{G_c a_0^4}{Eh^5} < 1 \tag{65}$$

Si cette condition n'est pas remplie ($\alpha > 1$), une transition entre les deux modes principaux se produit (flexion vers traction) et la pression seuil devient alors caractéristique de la traction. Le calcul des différentes pressions seuil est présenté en l'annexe I.A. La Figure 154 présente les diverses déformations envisagées et les pressions seuil d'ouverture associées selon le rayon de cavité initiale et la valeur du rapport α.

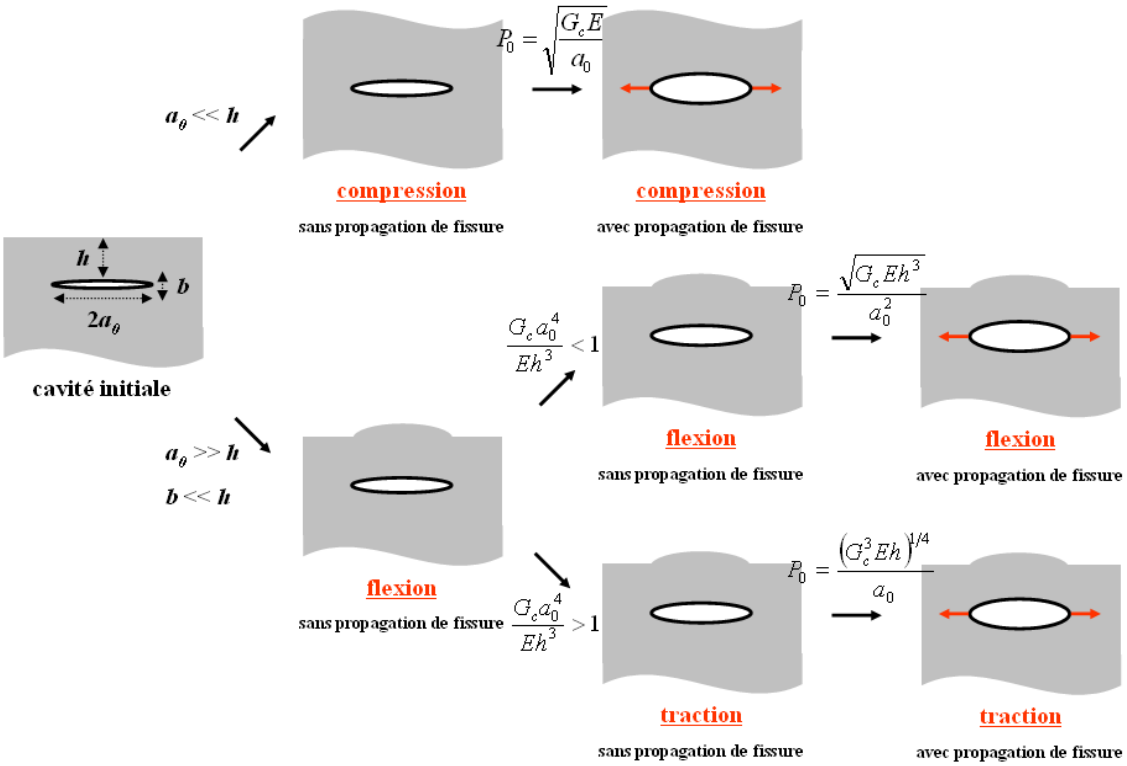


Figure 154 : Déformations mises en jeu et pression seuil de propagation de fissure selon le rayon de cavité initiale et la valeur du rapport $\alpha = \frac{G_c a_0^4}{Eh^5}$ pour un modèle à pression imposée

Si on calcule la valeur du rapport α dans le cas du silicium, pour G_c = 1 J/m², E = 100 GPa, pour une taille de cavité initiale d'une dizaine de nanomètres et pour une profondeur d'implantation de quelques centaines de nanomètres on trouve qu'il reste toujours très inférieur à 1. Il semblerait donc que dans le cas du silicium, et pour les dimensions considérées, une transition de mode de déformation soit à exclure. Pour ces mêmes paramètres la pression seuil P_0 en flexion est d'une centaine de gigapascals.

Discussion sur le modèle à pression imposée

Dans le modèle que nous proposons dans un premier temps la pressurisation de la cavité est supposée à pression imposée. **L'ouverture de la cavité à pression imposée est instable** : au seuil, cette ouverture provoque une augmentation du volume disponible. Pour maintenir la pression il est donc nécessaire de continuellement introduire du gaz dans la cavité. Pourtant, expérimentalement des fissures de taille croissante sont observées en fonction du temps. A une température donnée on estime généralement que les cavités apparaissent pour environ 10 % du temps nécessaire à la fracture macroscopique. Le seuil d'ouverture à pression imposée, instable, ne serait donc pas le seuil de fracture macroscopique. Il serait donc plus réaliste de supposer que la cinétique de pénétration du gaz dans les cavités limite leur croissance. Il paraît donc nécessaire d'étudier la croissance des cavités à quantité de gaz imposée.

Croissance des cavités à quantité de gaz imposée

On peut reprendre le raisonnement en loi d'échelle à pression imposée et le transposer à quantité de gaz imposée comme montré en annexe I.B. Le principal changement réside dans l'expression du travail. On suppose une introduction progressive et isotherme de l'hydrogène. Si on considère un gaz parfait la quantité de gaz introduite peut être représentée par la variable Γ, telle qu'à chaque instant $PV = nRT = \Gamma$. On introduit la notation $\Gamma = g\Gamma_0$, avec Γ_0 la quantité de gaz nécessaire pour propager une fissure latéralement. Jusqu'au seuil d'ouverture, pour $g < 1$, comme un seul paramètre varie (l'ouverture verticale b), les résultats (pressions seuil et évolution de l'ouverture verticale) restent identiques à ceux proposés dans le cas de la pression imposée. Au-delà, pour $g > 1$, l'avancée de la fissure provoque une augmentation du volume de la cavité et la pression à quantité de gaz imposée diminue. Le mécanisme de propagation de fissure à quantité de gaz imposée est donc stable.

Dans l'annexe I.B on retrouve les expressions de a, b et de la pression en fonction du facteur g, relatif à la quantité de gaz introduit, à une température supposée constante, pour les trois modes de déformation avant et après propagation d'une fissure.

Lorsque a est petit devant h, sous l'effet de l'introduction d'un gaz, la cavité initiale s'ouvre d'abord verticalement. Puis la fissure s'ouvre latéralement lorsque la pression seuil (qui correspond à une quantité de gaz seuil) est atteinte en déformant le milieu en compression. La dimension latérale peut croître jusqu'à devenir de l'ordre de la profondeur d'implantation h. Le mode de déformation majoritaire passe alors en flexion. Pour de plus grandes ouvertures, lorsque b devient grand devant h, on peut en principe passer dans un régime de traction. Ce scénario est illustré en Figure 155 pour une situation typique du silicium (G_c = 1 J/m², E = 100 GPa), pour h = 100 nm et pour un rayon initial de cavité a_0 = 10 nm.

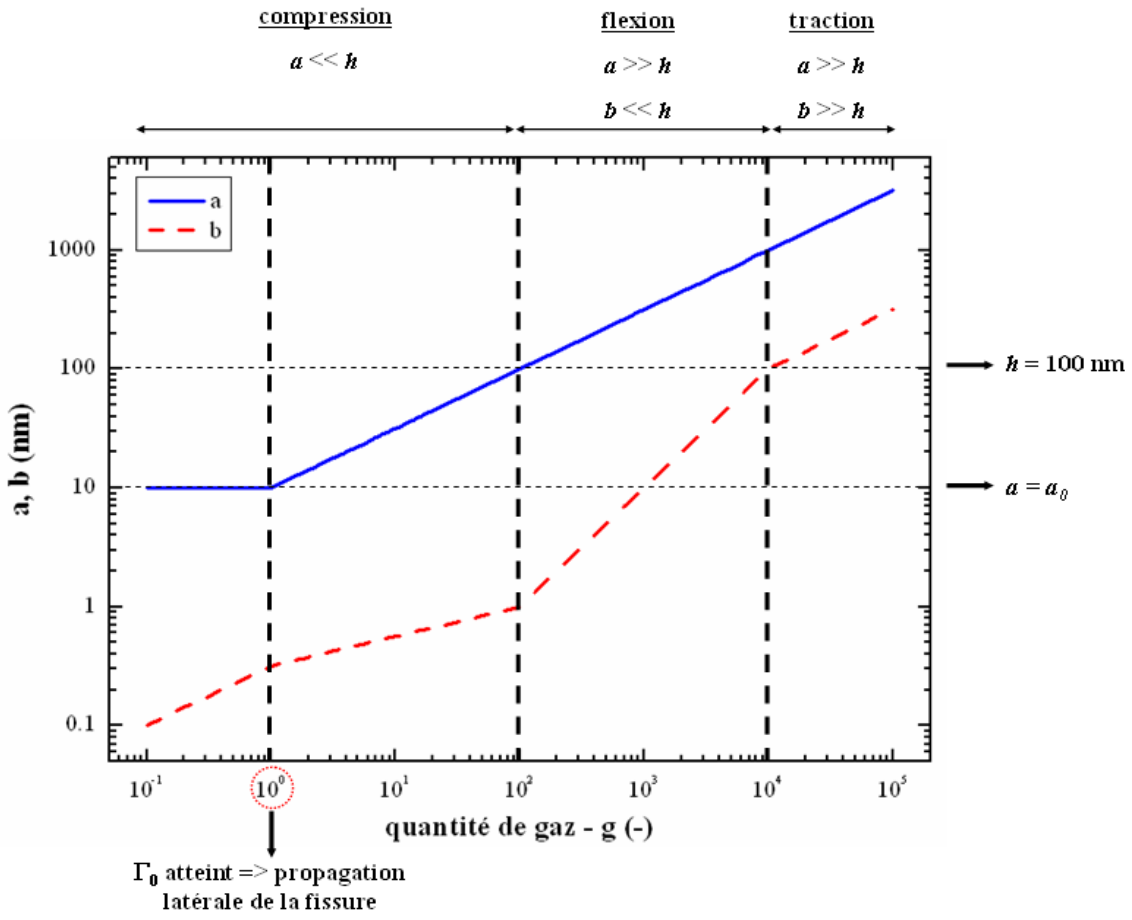


Figure 155 : Evolution des ouvertures verticale et horizontale d'une cavité d'un rayon initial de 10 nm selon un modèle à quantité de gaz imposée

Discussion sur le modèle à quantité de gaz imposée

Les calculs montrent que la loi de croissance latérale de la cavité est indépendante du mode de déformation. On peut supposer que le transfert macroscopique se produit lorsque la dimension latérale des cavités atteint une valeur a^* liée à la densité σ des fissures initiales (a^* dépendrait donc de la distance moyenne entre fissures initiales $\sigma^{-1/2}$). Il serait donc nécessaire d'atteindre cette dimension de cavité critique avant que la flexion de la couche au-dessus des cavités provoque éventuellement une rupture de la membrane sollicitée (exfoliation). Cette hypothèse de rupture en flexion est par ailleurs proposée par Feng [Feng'04]. En flexion, on connaît la déformation typique $\varepsilon_{flexion}$ de cette couche, définie en annexe I.A :

$$\varepsilon_{flexion} = \frac{bh}{a^2} \tag{66}$$

Ce qui revient à :

$$\varepsilon_{flexion} = \sqrt{\frac{G_c}{Eh}} \tag{67}$$

On voit tout d'abord que la déformation en flexion ne varie pas avec la quantité de gaz introduite. D'autre part la déformation est indépendante de la dimension latérale de la cavité initiale : la statistique des dimensions initiales n'a donc pas d'influence sur cette déformation.

Dans le cas du silicium (G_c = 1 J/m², E = 100 GPa) et pour h = 100 nm, la relation (67) donne une déformation de 1 %. Expérimentalement, après application d'un budget thermique adéquat, cette configuration provoque une exfoliation. Des essais de flexion « macroscopiques » réalisés sur des éprouvettes de silicium (épaisseur ~500 µm, longueur 5 cm et largeur 8 mm) montrent une déformation à la rupture, que l'on appellera $\varepsilon_{rupture}$, proche de 0,5 % [Taïbi'11]. Il semblerait donc que l'origine de l'exfoliation soit liée au dépassement de la déformation à la rupture du silicium ($\varepsilon_{flexion} > \varepsilon_{rupture}$). Par la suite nous considérerons un $\varepsilon_{rupture}$ de l'ordre de 0,1 %.

Il est possible de déterminer un ordre d'épaisseur de membrane critique au dessus duquel le transfert macroscopique est possible et au dessous duquel il y a rupture en flexion. A partir de l'équation (67) on trouve :

$$h_{critique} = \frac{G_c}{E\varepsilon_{rupture}^2} \tag{68}$$

En prenant G_c = 1 J/m², E = 100 GPa et $\varepsilon_{rupture}$ = 0,1 % on trouve une profondeur d'implantation critique d'environ 10 µm. Cette ordre de grandeur est tout à fait similaire à nos résultats expérimentaux (dans le paragraphe 3.3 nous avons vu qu'un système avec 350 nm de silicium et 6 µm d'oxyde entraîne un cloquage alors que pour 12 µm d'oxyde il y a transfert macroscopique).

D'une manière générale, lors de la transition entre compression et flexion, la déformation en flexion est donc proche de la déformation à la rupture du silicium. Il y a donc un risque d'exfoliation, avant que l'ouverture latérale ne puisse atteindre la valeur critique a^* et permettre un transfert macroscopique (transfert d'une couche continue). La Figure 156 présente d'une manière schématique ce mécanisme.

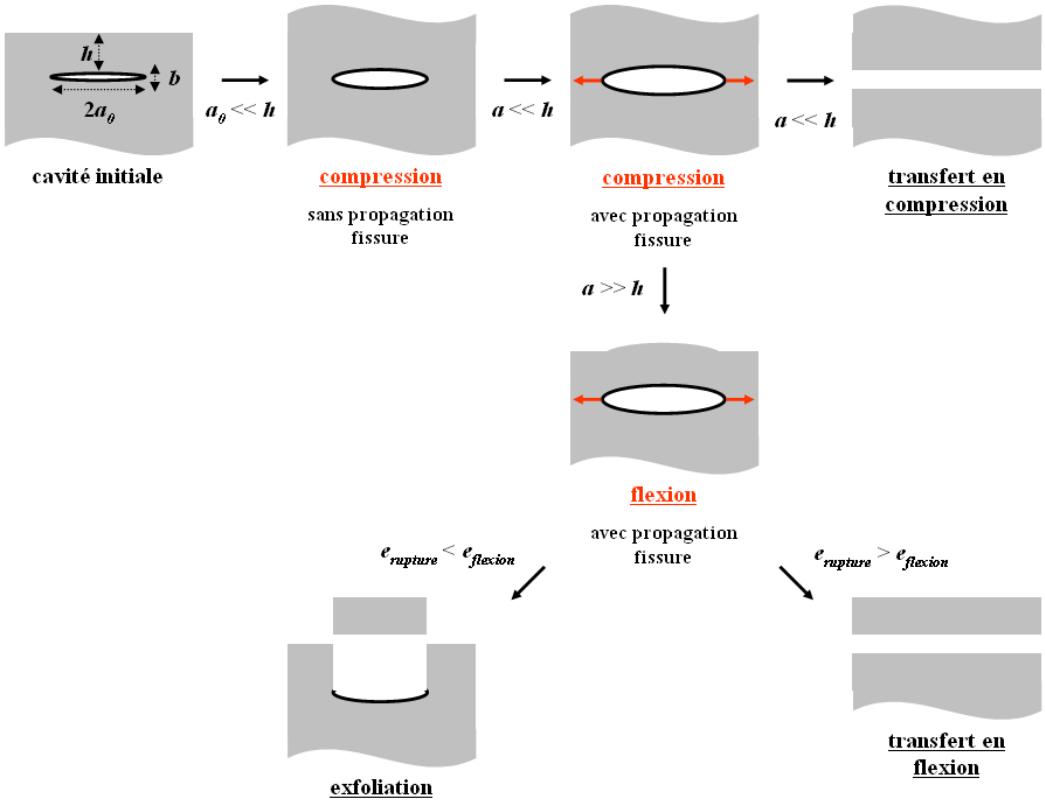


Figure 156 : Mécanisme de développement d'une cavité menant à un transfert macroscopique ou à un phénomène d'exfoliation

La transition entre les régimes de compression et de flexion serait donc à l'origine de l'exfoliation (lorsque $\varepsilon_{flexion} > \varepsilon_{rupture}$). Nous faisons par ailleurs l'hypothèse que cette transition se produit lorsque la dimension latérale de la cavité *a* devient du même ordre de grandeur que la profondeur d'implantation *h*. Nous avons récapitulé sur le graphique de la Figure 157 la profondeur d'implantation en fonction du rayon moyen auquel se produit l'exfoliation selon diverses études (dans le cas de systèmes Si) ainsi que quelques-unes de nos valeurs expérimentales. Il apparaît un décalage de quelques unités des données expérimentales récapitulées par rapport à la droite $a = h$. Notre hypothèse d'exfoliation lors de la transition entre les régimes de compression et de flexion est donc plausible. Etant donné que nous considérons un modèle en loi d'échelle le léger décalage ne devrait pas perturber la tendance des effets que l'on souhaite démontrer.

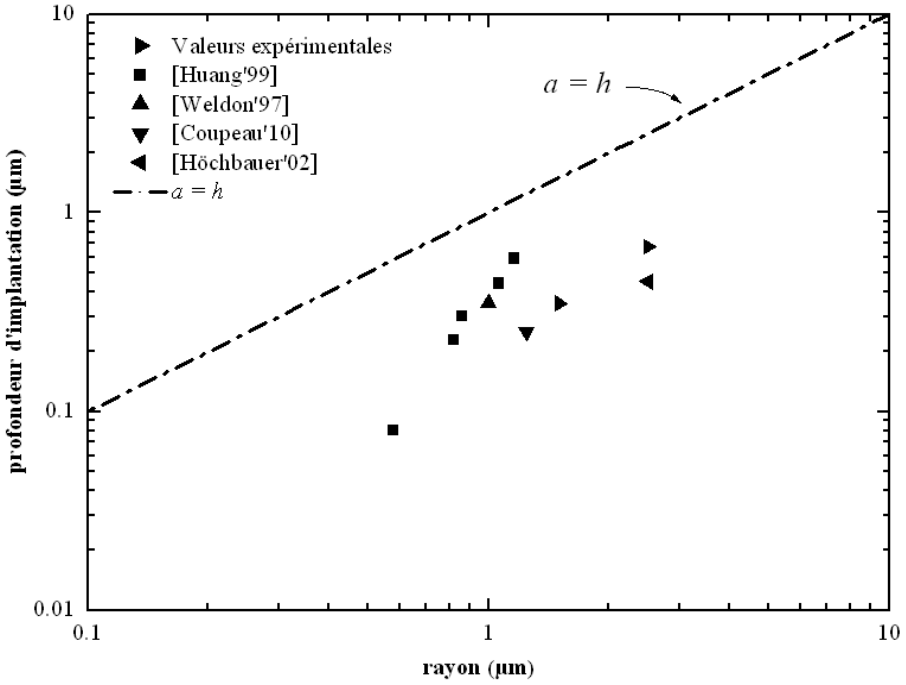


Figure 157 : Profondeur d'implantation *h* en fonction du rayon *a* auquel se produit l'exfoliation dans le cas d'un système Si selon différentes études

Nous venons d'étudier le développement d'une cavité au sein d'un milieu homogène semi-infini. Il apparaît que pour autoriser une fracture macroscopique (détacher d'une manière continue la couche comprise entre la cavité et la surface d'implantation) il est nécessaire de permettre à la cavité d'atteindre une dimension latérale critique a^*. Si la zone située entre la cavité et la surface implantée est déformée en flexion, nous avons montré qu'il y a risque d'exfoliation.

Dans le cas du procédé Smart-Cut™ standard, la dimension latérale des fissures reste toujours faible devant l'épaisseur des milieux environnants (on est dans situation équivalente à un milieu infini avec un régime uniquement en compression). Un facteur limitant pourra être une alimentation en hydrogène insuffisante, stoppant ainsi le développement des cavités : la quantité d'hydrogène implanté est insuffisante, on parle alors de « sous-dose ».

Dans le cadre de notre étude nous cherchons à reporter le film compris entre la cavité et l'espace semi-infini sur polymère. Nous allons donc ajouter un milieu supplémentaire en dessus de la cavité. Cette configuration semble plutôt favorable pour s'affranchir d'une éventuelle exfoliation : le développement vertical des cavités devrait être diminué et le régime de flexion décalé à des quantités de gaz plus importantes (on retarde alors le régime de flexion).

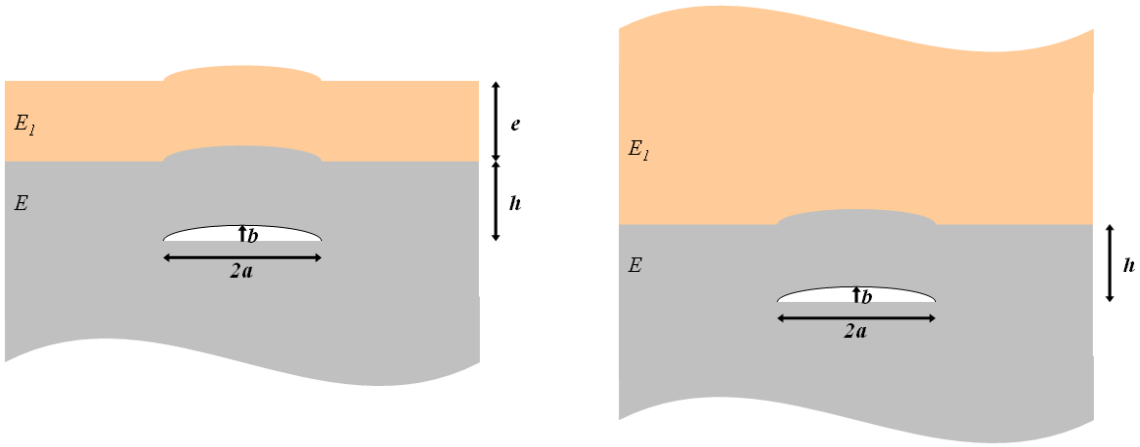
Dans une situation où l'apport de ce second milieu de type polymère ne permettrait pas de diminuer suffisamment $\varepsilon_{flexion}$, une rupture en flexion peut se produire et la fracture peut atteindre l'interface de collage entre le premier et le second milieu et se propager le long de cette interface « faible ». Le transfert serait alors au mieux partiel. Expérimentalement nous avons observé effectivement ce type de transfert sur polymère vitreux infini comme détaillé dans le paragraphe 3.2. Dans ce cas pour permettre un transfert continu il est nécessaire

d'augmenter la rigidité de la couche à transférer (par exemple en augmentant la profondeur d'implantation ou en ajoutant un autre milieu d'une rigidité supérieure au polymère).

Cette analyse met en évidence que pour accéder à une compréhension plus complète du transfert sur polymère vitreux ou caoutchoutique, il est nécessaire de développer un modèle prenant en compte un ou des milieux supplémentaires en surface de la couche à transférer. Nous pourrons alors connaître plus précisément les régimes de déformation (compression / flexion / traction) auxquels est soumis le milieu à transférer. Nous accéderons ainsi aux développements vertical et latéral des cavités et nous pourrons donc voir l'effet du ou des milieux supplémentaires sur la déformation en flexion.

4.3 Effet d'un milieu supplémentaire sur les développements latéral et vertical de la cavité

Nous allons dans cette partie étudier l'effet de l'ajout de divers milieux sur les développements latéral et vertical de la cavité. La Figure 158 précise les deux types de configuration auxquelles nous allons nous intéresser. Ces situations sont proches des cas expérimentaux étudiés précédemment (paragraphes 3.2 et 3.3). En comparaison du cas à un seul milieu, nous étudions l'effet de l'ajout d'un second milieu de module élastique E_1 d'épaisseur e ou infini.



un milieu supplémentaire d'épaisseur finie *un milieu supplémentaire infini*

Figure 158 : Configurations étudiées : un milieu supplémentaire d'épaisseur finie ou infinie

Un milieu fini supplémentaire

Vis-à-vis de nos résultats expérimentaux nous cherchons ici à nous rapprocher de la situation dans laquelle nous ajoutons une couche d'oxyde d'épaisseur finie (paragraphe 3.3). Les propriétés mécaniques de cette couche d'oxyde sont du même ordre de grandeur que le silicium c'est-à-dire un module de Young de l'ordre de 100 GPa. Cette situation est donc équivalente au modèle précédent à un milieu dans lequel la valeur de h serait la somme de la profondeur d'implantation et de l'épaisseur de la couche d'oxyde ajoutée.

L'annexe I.B renseigne sur l'évolution des dimensions latérales et verticales de la cavité. Le graphique de la Figure 155 nous présentait ces évolutions pour une profondeur d'implantation de l'ordre de 100 nm. On sait que l'évolution de a n'est pas modifiée par une variation de l'épaisseur de la membrane. Par contre, comme l'illustre la Figure 159, l'évolution de b est

fortement influencée (pour $G_c = 1$ J/m² et $E = 100$ GPa). D'une manière générale l'augmentation de h entraîne une diminution de b pour une même valeur de a (pour les fortes valeur de g). D'autre part l'augmentation de h provoque clairement un décalage du régime de flexion vers les fortes valeurs de g (le régime de compression est « prolongé »).

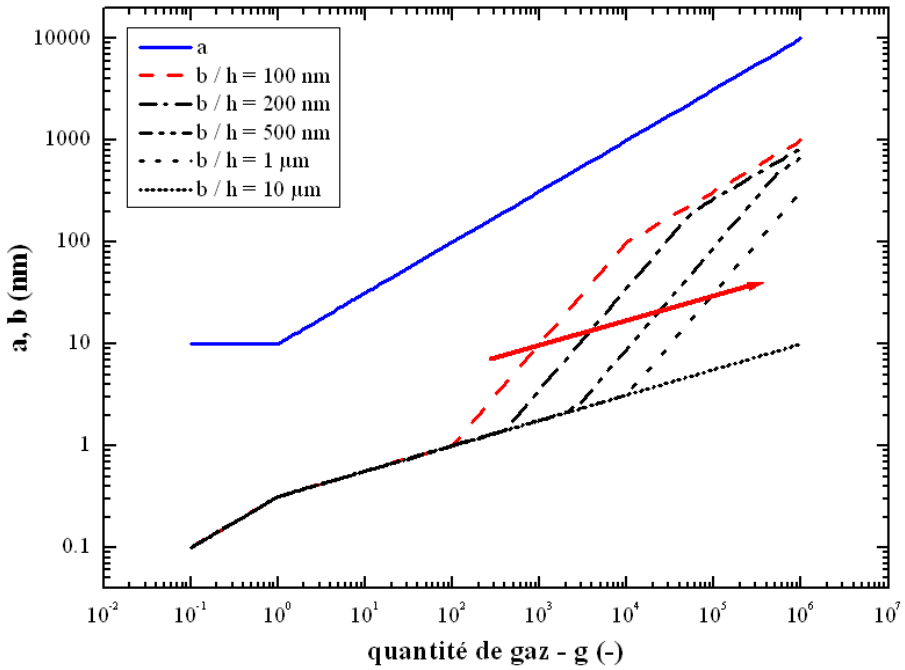


Figure 159 : Evolution des ouvertures latérale et verticale de cavité selon la quantité de gaz introduite pour différentes épaisseurs de membrane

L'expression de la déformation en flexion de la membrane est donnée par la relation (66). Dans le cas d'un modèle à un milieu on sait également que cette déformation reste constante pour un système donné, comme le montre la relation (67). Nous avons tracé en Figure 160, pour $G_c = 1$ J/m² et $E = 100$ GPa, l'évolution de la déformation en flexion en fonction de l'épaisseur de membrane. Cette déformation diminue clairement lorsque l'épaisseur de membrane augmente. Nous avions évoqué un risque de rupture de la membrane déformée pour une valeur critique $\varepsilon_{rupture}$ de l'ordre de 0,1 %. Pour une épaisseur de membrane inférieure à un ordre de grandeur de 10µm il y a donc un risque d'exfoliation. Cette épaisseur critique est consistante avec nos observations expérimentales : un système impliquant une couche de silicium de 350 nm recouverte de 6 µm d'oxyde engendre un cloquage alors qu'un transfert macroscopique est observé pour 12 µm d'oxyde (paragraphe 3.3).

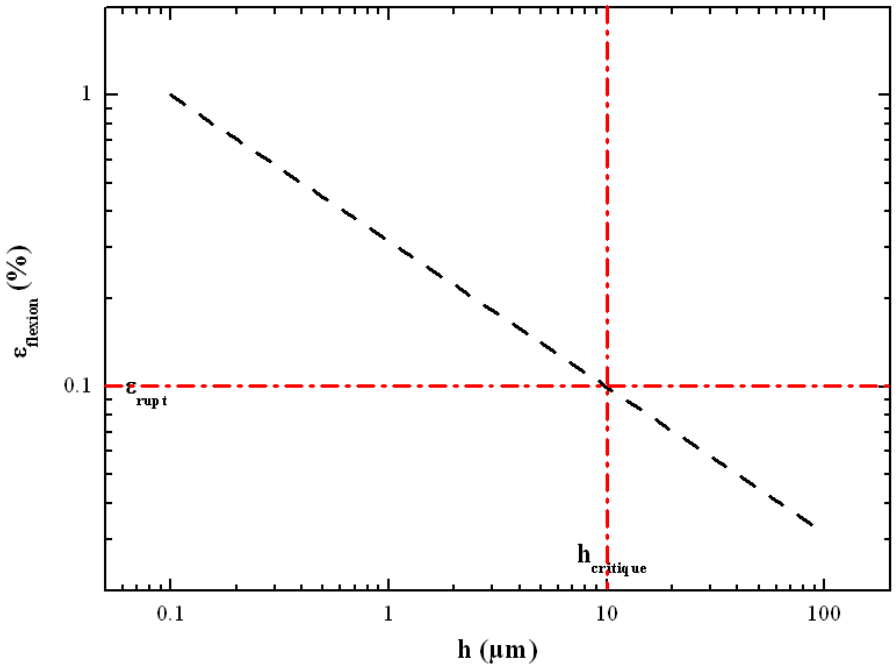


Figure 160 : Déformation en flexion en fonction de l'épaisseur de membrane

L'ajout d'une couche de rigidité équivalente au silicium provoque deux effets distincts. D'une part plus l'épaisseur de cette couche augmente et plus la valeur de la déformation en flexion, qui serait à l'origine de l'exfoliation, diminue. D'autre part l'augmentation d'épaisseur entraîne également un décalage du régime de flexion vers de plus fortes valeurs d'ouverture latérale.

Un milieu infini supplémentaire

La situation impliquant un milieu supplémentaire infini, comme schématisé en Figure 158, est particulièrement attrayante pour notre étude. En effet, nous cherchons à évaluer l'effet de milieux relativement complaisant, type polymère, sur le développement des cavités. Le calcul donnant l'évolution des ouvertures latérale et verticale est présenté en annexe I.C

On peut d'abord considérer une membrane de silicium (G_c = 1 J/m² et E = 100 GPa) de l'ordre de 100 nm recouverte d'un polymère. Dans le cas d'un polymère caoutchoutique, de module de l'ordre de 1 MPa, on constate que l'ouverture verticale n'est pas modifiée (jusqu'à une ouverture latérale supérieure à 100 µm). Comme pour nos observations expérimentales (paragraphe 3.2) il apparaît qu'un polymère caoutchoutique est trop complaisant pour autoriser un transfert. Le cas d'un polymère vitreux est différent. La Figure 161 présente l'évolution des dimensions latérale et verticale d'une cavité en présence ou non d'un milieu vitreux infini en surface (module de l'ordre de 1 GPa). Pour ce milieu, relativement complaisant par rapport au silicium, la croissance verticale de la cavité est fortement limitée lorsque la dimension latérale dépasse une centaine de nanomètres. On distingue trois régimes de déformation successifs dans le cas de l'ajout d'un polymère vitreux infini. Un premier régime (régime 1) de déformation en compression du milieu de module E. Un second régime (régime 2) de déformation en flexion du milieu de module E. Et enfin un troisième régime (régime 3) de déformation en compression du milieu de module E_1. Ce troisième régime montre clairement l'effet raidisseur d'un polymère vitreux. Expérimentalement nous avons montré (paragraphe 3.2) que cette situation (350 nm de Si recouvert par du BCB) entraîne un

transfert partiel: la raideur du système n'est pas encore suffisante pour permettre un transfert macroscopique.

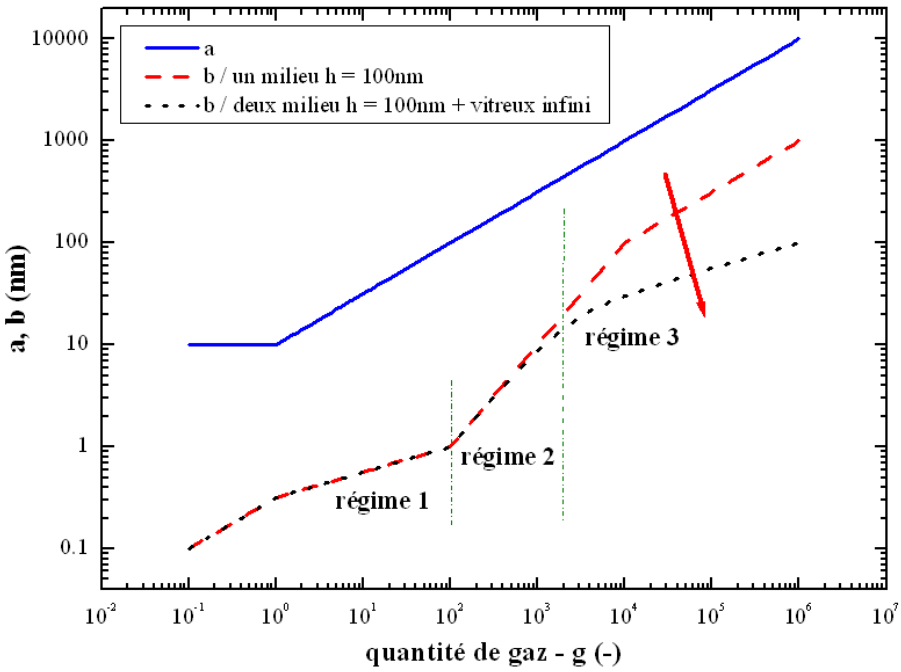


Figure 161 : Evolution des ouvertures latérale et verticale de cavité selon la quantité de gaz introduite pour une membrane de Si de 100 nm d'épaisseur avec ajout ou non d'un polymère vitreux

Il semble également nécessaire de suivre la déformation en flexion de la membrane déformée. On sait que dans le cas sans milieu supplémentaire cette déformation reste constante, comme le montre l'expression (67). Dans le cas d'un milieu supplémentaire infini cette déformation en flexion n'est plus constante (en appliquant la relation (66) aux expressions de *a* et *b* déterminées en annexe I.C). La Figure 162 présente la déformation en flexion de la membrane avec ou sans polymère vitreux en surface. Nous constatons que dans le cas de l'ajout d'un polymère vitreux la déformation diminue d'autant plus que la quantité de gaz introduite augmente. En comparaison à la situation sans milieu infini, la déformation est du même ordre de grandeur pour de faibles quantités de gaz puis devient négligeable pour de fortes quantités de gaz. Pour ces deux situations une exfoliation ou un transfert partiel sont observés expérimentalement. Il semblerait donc que la déformation de rupture soit dépassée dans les deux cas.

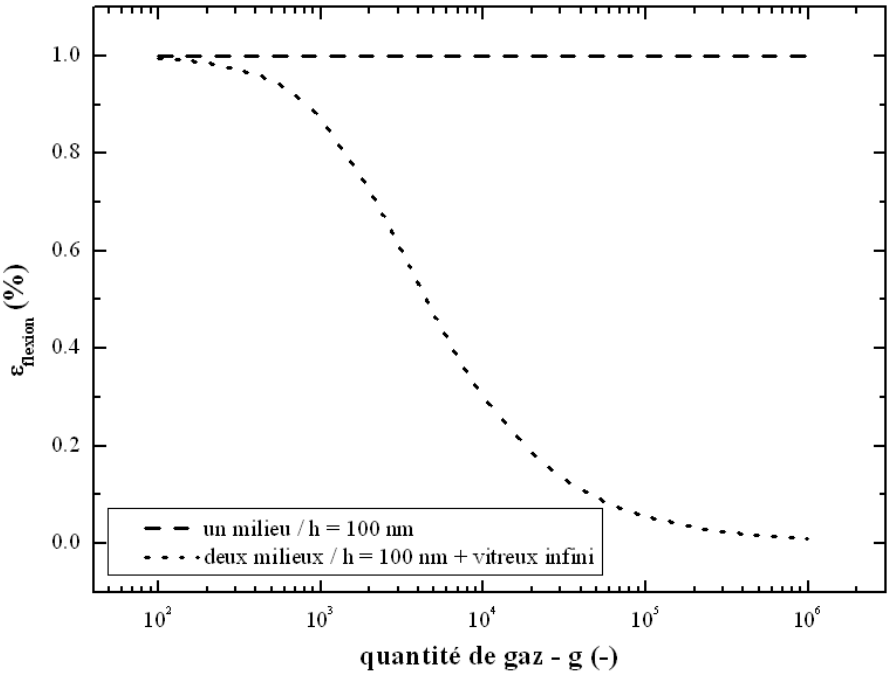


Figure 162 : Déformation en flexion de la cavité selon la quantité de gaz introduite pour une membrane de Si de 100 nm d'épaisseur avec ajout ou non d'un polymère vitreux

Pour permettre un transfert il nous faudrait donc augmenter la rigidité de la membrane à transférer. Etudions le cas d'une membrane de l'ordre de 1 µm d'épaisseur. Le graphique de la Figure 163 présente l'évolution des dimensions latérale et verticale pour cette épaisseur de membrane, recouverte ou non d'un polymère vitreux. L'effet du polymère vitreux est similaire au cas précédent, à savoir une diminution de l'ouverture verticale pour les fortes valeurs de *g*. Expérimentalement l'ajout du polymère permet un transfert macroscopique. Il semblerait donc que l'ouverture verticale soit suffisamment limitée pour s'affranchir d'une rupture en flexion.

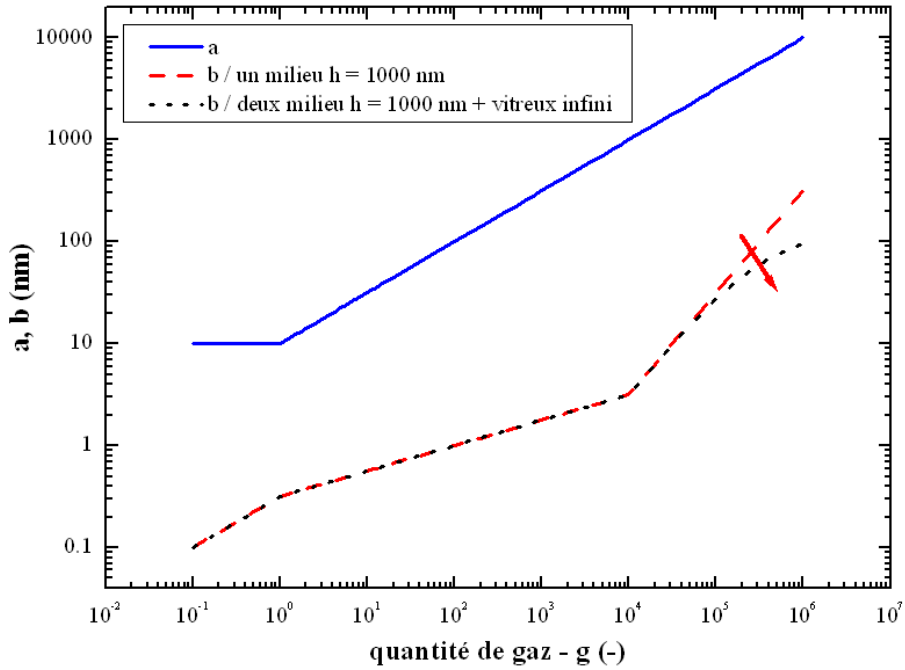


Figure 163 : Evolution des ouvertures latérale et verticale de cavité selon la quantité de gaz introduite pour une membrane de Si de 1 µm d'épaisseur avec ajout ou non d'un polymère vitreux

La Figure 164 présente la déformation en flexion, en fonction de la quantité de gaz introduite, de la membrane de 1 µm recouverte ou non d'un polymère vitreux. On constate comme dans le cas précédent que cette contrainte diminue fortement pour les fortes quantités de gaz. Expérimentalement l'ajout du polymère sur une membrane d'une épaisseur de l'ordre de 1 µm permet un transfert macroscopique. La diminution de la déformation en flexion de la membrane semble être à l'origine du transfert macroscopique. Cependant, pour de faibles quantités de gaz, cette contrainte est identique avec ou sans polymère en surface. Il y aurait donc, même dans le cas de l'ajout d'un polymère vitreux, un risque de rupture en flexion que nous ne retrouvons pas expérimentalement. Un phénomène de retard à la propagation de la fissure pourrait être à l'origine de la non rupture en flexion de la membrane.

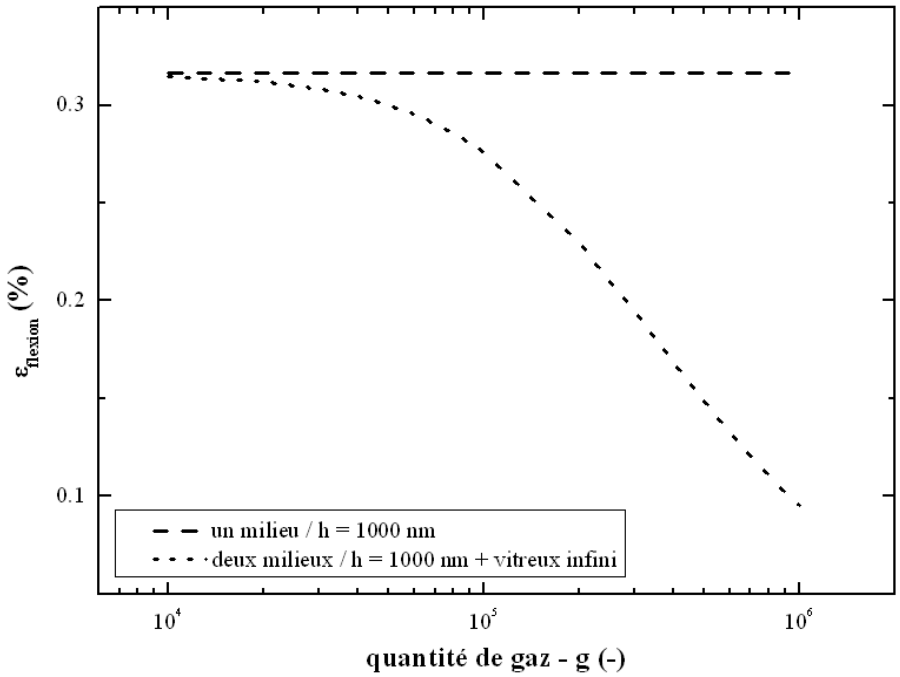


Figure 164 : Déformation en flexion de la cavité selon la quantité de gaz introduite pour une membrane de Si de 1 µm d'épaisseur avec ajout ou non d'un polymère vitreux

4.4 Conclusion sur les modèles proposés

Nous avons établi un modèle en loi d'échelle permettant d'évaluer l'effet d'un polymère recouvrant un milieu rigide au sein duquel se développe une cavité pressurisée à quantité de gaz imposée. Il apparaît qu'un polymère caoutchoutique est trop complaisant (module de Young de l'ordre du MPa) pour influer sur la croissance de cette cavité. Par contre nous avons mis en évidence qu'un polymère vitreux (module de Young de l'ordre du GPa) limite la croissance verticale de ces cavités. Un polymère vitreux exerce donc un effet raidisseur bien qu'ayant un module élastique de deux ordres de grandeur inférieur au milieu que l'on souhaite transférer. Nous pensons que le transfert macroscopique est autorisé lorsque la déformation en flexion de la couche déformée par la cavité ne dépasse pas une valeur critique. Notre modèle met en évidence une nette diminution de cette déformation en présence d'un polymère vitreux. Cependant une zone d'ombre persiste concernant le début du régime de flexion (faible quantité de gaz) où cette déformation est peu diminuée. L'hypothèse d'un retard à la propagation de la fissure pourrait expliquer la possibilité du transfert dans ce cas particulier. Nous allons maintenant présenter deux applications.

5 Applications particulières des modèles proposés

Nous présentons ici deux applications particulières de transfert de silicium sur polymère pour l'obtention de structures innovantes de type SOP (silicium sur polymère).

5.1 Transfert sur substrat épais de polymère vitreux : compensation de contraintes par double transfert

Nous avons déterminé précédemment une épaisseur critique de raidisseur à ajouter sur le substrat donneur pour permettre un transfert sur polymère vitreux d'une épaisseur d'environ 10 µm (que l'on a considérée comme infini pour notre problème). L'ordre de grandeur de cette épaisseur critique a par la suite été confirmé par un modèle en loi d'échelle. Nous allons valider cette épaisseur critique pour un substrat polymère souple « épais ». Cette épaisseur a été évaluée à environ 2,5 µm, par mesure de précaution nous utilisons des épaisseurs d'oxyde de 3 µm.

Nous procédons à un **double transfert** : c'est-à-dire un transfert sur les deux faces d'un substrat polymère. Les premiers essais expérimentaux effectués sur une seule face du substrat polymère ont mené à une structure « enroulée » à cause des contraintes thermiques de l'oxyde raidisseur (nous expliquons plus en détail ce phénomène dans le chapitre III). Un double transfert de silicium permet donc d'équilibrer la structure en termes de contraintes thermiques.

La Figure 165 schématise le procédé de double transfert. Un oxyde raidisseur de 3 µm est déposé sur deux plaques implantées à une profondeur de 350 nm. Ces deux plaques sont ensuite collées par du BCB d'une épaisseur de 10 µm sur un substrat de PI (Kapton®) d'une épaisseur de 125 µm. Puis le recuit de fracture est appliqué pour obtenir une structure de type SOFLEX (*Silicon On Flexible Substrate*) : du silicium transféré sur un substrat polymère globalement vitreux (composite PI et BCB). Une photo de la structure SOFLEX obtenue par cet enchaînement est présentée en Figure 166 : une structure flexible et transparente est obtenue. Au repos cette structure est plane et ne présente pas de courbure : elle est équilibrée en termes de contraintes thermiques.

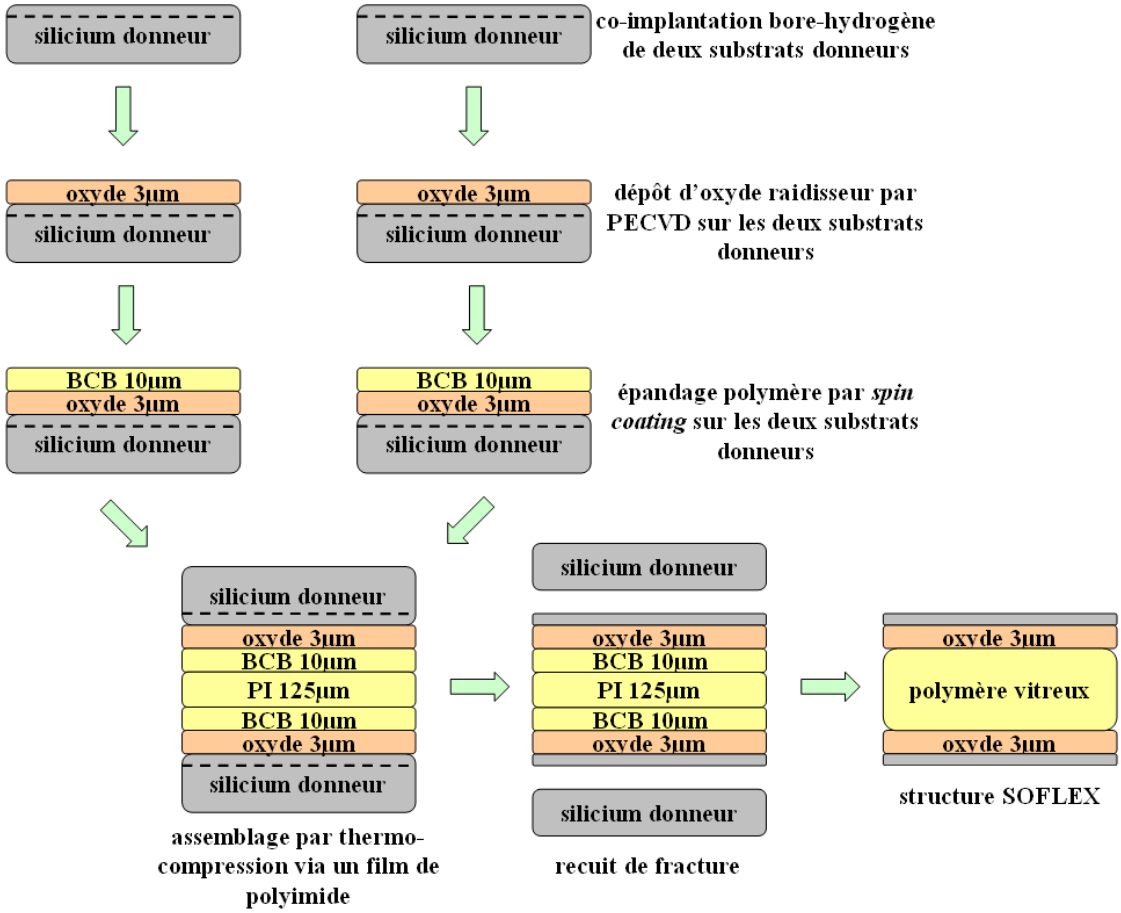


Figure 165 : Double transfert de silicium sur un substrat polymère

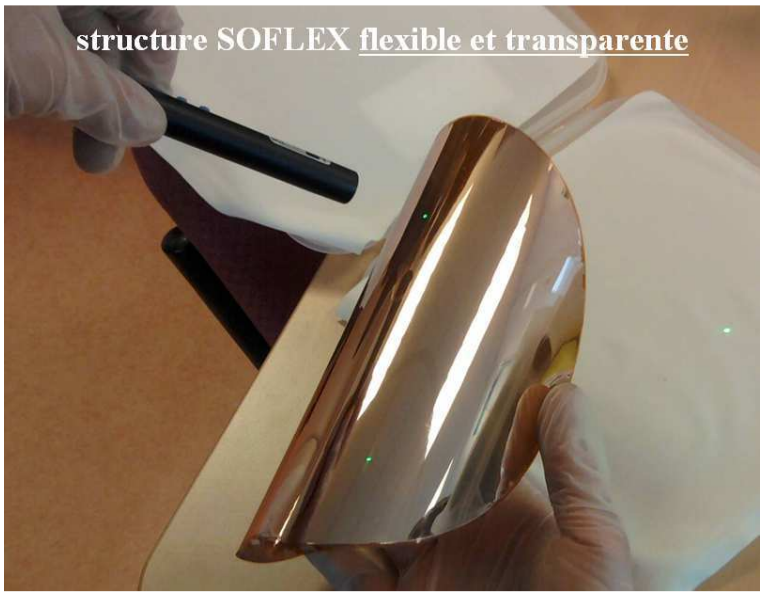
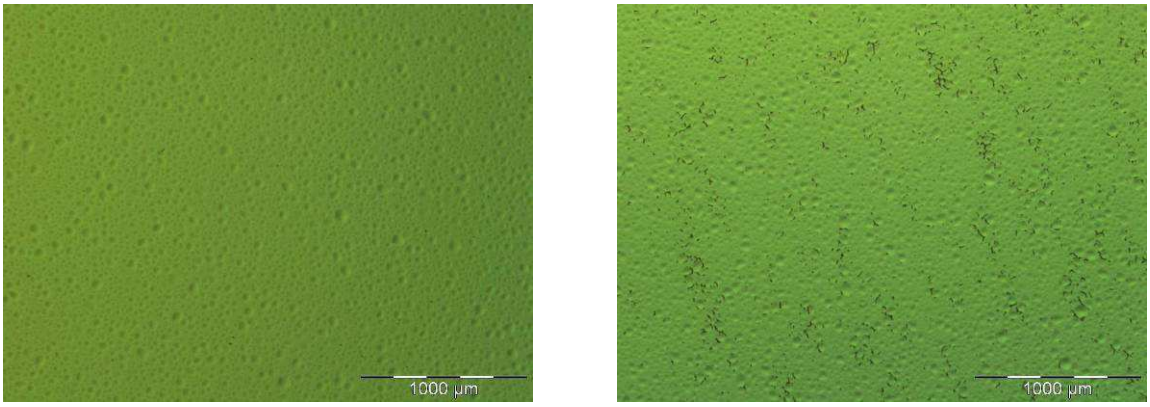


Figure 166 : Photo d'un double transfert de silicium (350 nm) sur un substrat polymère vitreux (~150 µm) avec ajout d'une couche d'oxyde (3 µm) : la structure est flexible et transparente

La Figure 167 présente une vue par microscopie optique de l'état de surface du silicium après transfert. Environ la moitié de la surface présente un faciès sans défauts de transfert, on peut par ailleurs distinguer la présence de marbrures d'un diamètre d'environ 30 µm (comme précédemment). Pour l'autre moitié des défauts de transfert sont observés entre ces marbrures : la ligne de fracture dévie en ces zones au sein du silicium pour des raisons inexpliquées.



sans défauts de transfert *avec défauts de transfert*

Figure 167 : Observation par microscopie optique de l'état de surface de la structure SOFLEX

Nous venons de valider, par un double transfert de silicium monocristallin sur un substrat polymère vitreux souple, l'épaisseur critique de raidisseur que nous avions déterminée précédemment (paragraphe 3.3). Une structure innovante de type SOFLEX a ainsi été réalisée par double transfert. Ce procédé de réalisation innovant a par ailleurs fait l'objet d'un brevet [Moriceau'11].

Nous allons, dans le paragraphe suivant, étudier une seconde approche de transfert ne nécessitant pas d'ajout de raidisseur.

5.2 Une approche originale : prise en compte d'une couche de polymère ultra-fine

Nous avons vu dans le paragraphe 3.2, dans le cas d'un polymère d'une épaisseur d'environ 10 µm et pour nos conditions d'implantation (profondeur d'implantation de 350 nm), qu'un transfert total de silicium directement sur polymère n'est pas possible. Que ce soit pour des polymères vitreux ou caoutchoutique, la complaisance du polymère implique un développement vertical des microfissures engendrant un transfert partiel ou un phénomène de cloquage. Pour une profondeur d'implantation d'une centaine de nanomètres la raideur globale du système doit être augmentée pour autoriser un transfert macroscopique.

Il est possible, comme nous l'avons montré expérimentalement puis expliqué par un modèle en loi d'échelle, d'augmenter la rigidité de la couche à transférer, en déposant par exemple un oxyde (de module élastique de l'ordre de celui du Si). Pour une couche d'une épaisseur de l'ordre du micromètre un polymère vitreux permet alors de bénéficier d'un effet raidisseur suffisant. Nous allons ici présenter une autre solution originale de transfert sur polymère.

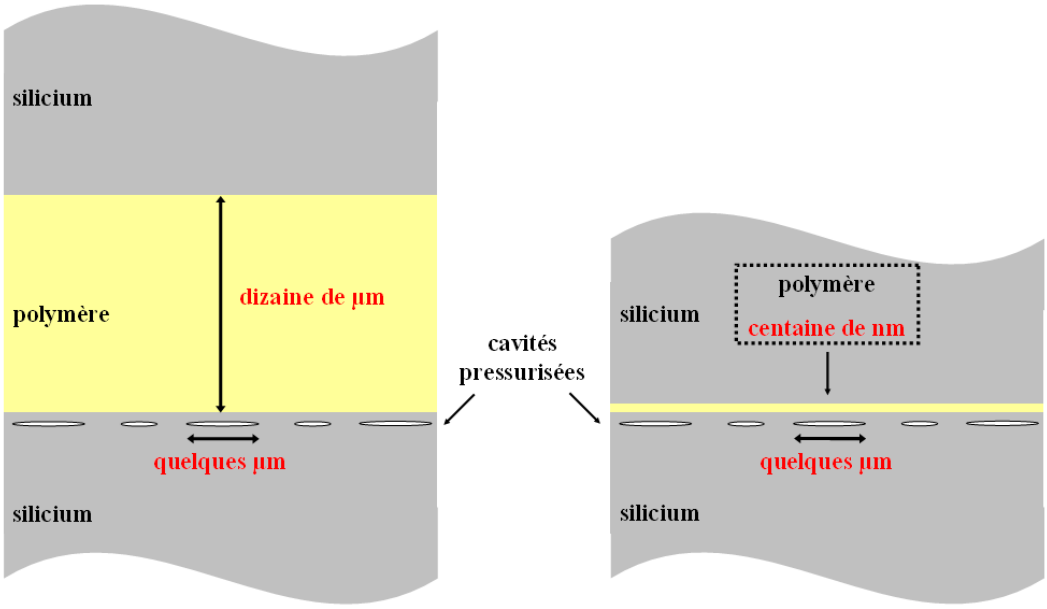
Polymère en compression quasi-œdométrique

Une autre vision consiste à considérer directement la couche de polymère, et à prendre en compte sa déformation. Nous considérions jusqu'à présent une couche de polymère complaisante (très déformable), car d'une épaisseur infinie devant les dimensions des cavités pressurisées impliquées dans le mécanisme de transfert. Dans certaines conditions de sollicitation, un polymère, au même titre que d'autres milieux, peut se trouver dans une situation pour laquelle il ne se déforme pas. Prenons l'exemple d'un piston métallique comprimant un milieu type polymère. Si l'épaisseur du polymère est grande devant la dimension du point d'appui du piston, le polymère se déforme. Imaginons maintenant que le polymère repose sur une plaque métallique et que son épaisseur soit très faible devant la dimension du point d'appui : le polymère ne peut alors plus se déformer, on dit qu'il est en **compression quasi-œdométrique** [Gacoin'06]. La rigidité vue par le piston est dans ce cas particulier celle de plaque métallique. D'autre part, le module lié au polymère, qu'il soit vitreux ou caoutchoutique, est alors le module de compressibilité, de l'ordre du gigapascal.

Dans notre cas ce sont des cavités pressurisées, se développant jusqu'à une dimension de l'ordre de quelques micromètres, qui sollicitent le polymère. Comme illustré sur la Figure 168, si le polymère repose sur un substrat de même nature (silicium pour notre étude) que le milieu que l'on souhaite transférer, le polymère peut se trouver dans deux configurations.

Si l'épaisseur du polymère est grande devant la dimension latérale des cavités pressurisées il se déforme en compression. Dans ce cas la complaisance induite par le polymère provoque un phénomène d'exfoliation des cavités.

Par contre si cette épaisseur est faible devant la dimension latérale des cavités il ne se déforme plus : le polymère est alors en compression quasi-œdométrique. Dans cette situation, valable pour un polymère vitreux ou caoutchoutique, la rigidité vue par la cavité n'est plus celle du polymère mais celle du substrat en vis-à-vis. On se retrouve alors dans la situation d'un modèle à un milieu exposé dans le paragraphe 4.2, pour lequel la cavité pressurisée se développe préférentiellement latéralement, entraînant à un transfert macroscopique.



milieu infini de polymère à l'échelle des cavités

couche de polymère en compression quasi-œdométrique vis-à-vis des cavités

Figure 168 : Configuration mécanique des cavités selon l'épaisseur de polymère

Nous allons maintenant valider expérimentalement cette méthode de transfert originale dans le cas d'un polymère vitreux.

Variation d'épaisseur de la couche de polymère

On s'intéresse donc ici à une configuration pour laquelle le substrat silicium implanté est collé à un autre substrat silicium par une couche de polymère d'épaisseur *e* comme schématisé en Figure 169. Si *e* est grand devant *a* nous sommes alors dans une situation où la couche de polymère est considérée comme un milieu semi-infini, le substrat silicium collé n'a alors aucun effet sur le développement des cavités (on se retrouve dans le cas à deux milieux du paragraphe 4.3). Lorsque *e* devient petit devant *a* la couche de polymère est alors en compression quasi-œdométrique et l'on se retrouve alors dans un cas ou la rigidité du substrat silicium collé est à prendre en compte (cas à un milieu du paragraphe 4.2).

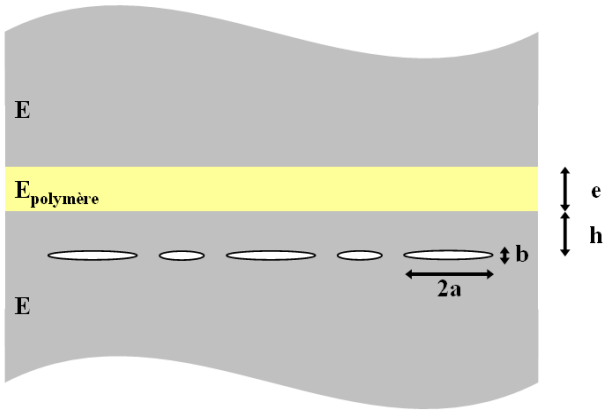
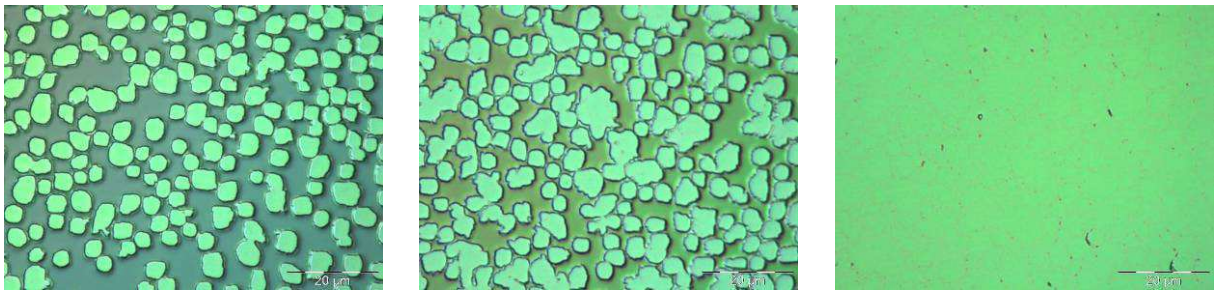


Figure 169 : Cas d'un milieu silicium implanté à une profondeur *h* recouvert d'un film de polymère d'épaisseur *e* et d'un milieu semi-infini de silicium

On sait que dans le cas d'un polymère d'épaisseur « infinie » le rayon des cavités pressurisées atteint quelques micromètres avant qu'une exfoliation de celles-ci se produise. Avant d'atteindre cette dimension, proche de quelques micromètres, la rigidité du système est donc suffisante pour ne pas mener à une exfoliation. Pour que le polymère soit dans une situation de compression quasi-œdométrique il semble alors raisonnable de considérer une couche de polymère d'une épaisseur d'un ordre de grandeur inférieure au rayon des cavités qui ont atteint un stade d'exfoliation, c'est à dire de quelques centaines de nanomètres.

Des couches de BCB d'épaisseur variable d'environ 1 µm à 100 nm sont épandues par *spin-coating* sur des substrats récepteurs (*wafer* silicium). Ces substrats récepteurs sont ensuite assemblés par réticulation in-situ du BCB à un substrat silicium donneur co-implanté en bore-hydrogène à une profondeur de 350 nm. Le recuit théorique de fracture est ensuite appliqué au système.

La Figure 170 présente l'état de surface du substrat récepteur pour différentes épaisseurs de polymère, observé par microscopie optique. Pour une épaisseur d'environ 1 µm de BCB des îlots de silicium sont transférés sur le polymère. Cet état de surface est similaire à celui observé pour une épaisseur de BCB de 10 µm, on est donc toujours dans une situation ou la couche de polymère apparaît comme un milieu infini vis-à-vis des cavités. Pour une épaisseur proche de 500 nm une **coalescence des îlots** est mise en évidence : la raideur du système augmente et autorise une densité de transfert de silicium plus forte que dans le cas précédent. Pour une épaisseur d'environ 100 nm un transfert total de silicium est observé. Une **épaisseur critique de polymère** pour permettre un transfert total est ici clairement mise en évidence.



1080 nm *550 nm* *130 nm*

Figure 170 : Observation par microscopie optique de l'état de surface du substrat récepteur selon différentes épaisseurs de BCB

Les expériences ont été renouvelées pour une autre épaisseur de film de silicium, en jouant sur la profondeur d'implantation. La Figure 171 présente la densité de transfert (% de surface transférée) en fonction de l'épaisseur de polymère pour les deux profondeurs d'implantation considérées. Pour ces deux profondeurs d'implantation nous observons une épaisseur critique de polymère, pour permettre un transfert total de silicium, comprise dans la gamme [100-500] nm. Le diamètre des microfissures de base développées dans le cas d'une épaisseur de polymère d'environ 1µm est sensiblement plus grand (~8 µm) pour la profondeur d'implantation 675 nm que pour 350 nm (~5 µm) : la raideur liée à la couche de silicium est augmentée et autorise un développement latéral des microfissures plus étendu. Le phénomène de coalescence des îlots est observé pour les deux profondeurs d'implantation.

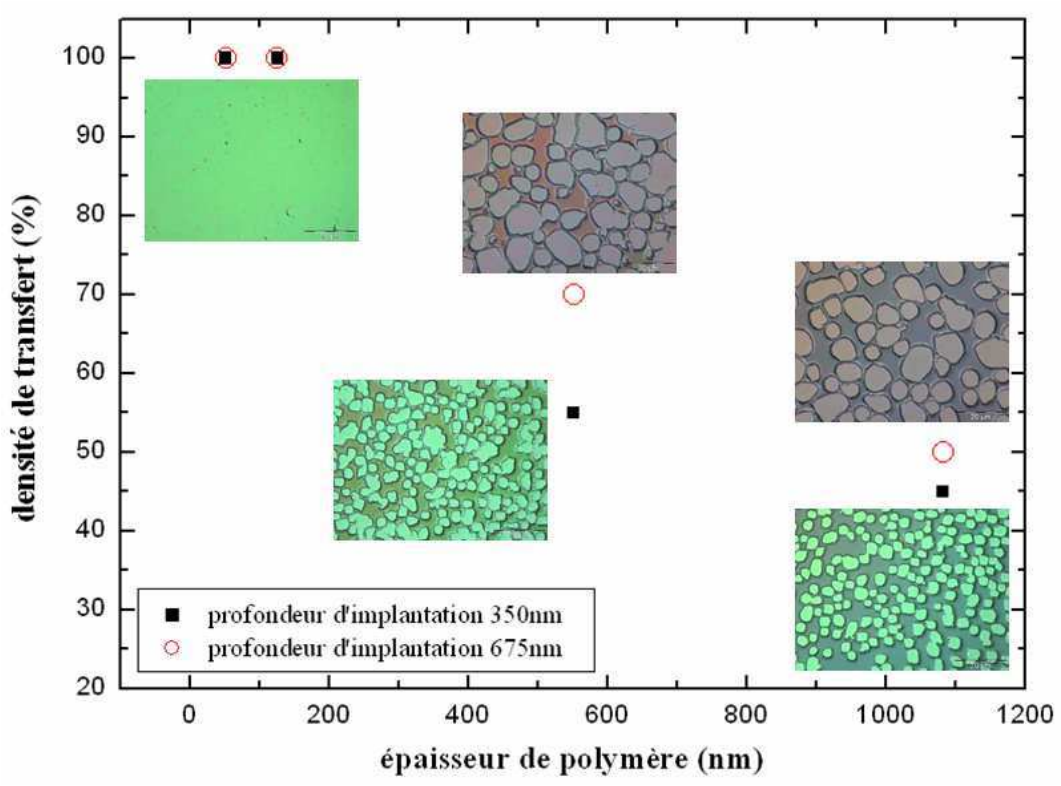


Figure 171 : Densité de transfert en fonction de l'épaisseur de polymère pour deux profondeurs d'implantation

Pour des épaisseurs de BCB proches de 100 nm un transfert total est donc possible. La Figure 172 présente une photo d'un transfert pleine plaque pour une couche de BCB d'environ 60 nm. Quelques zones circulaires non transférées sont visibles à l'échelle macroscopique. Des défauts de collage liés au procédé d'assemblage en sont à l'origine. Ces défauts sont engendrés par la présence de quelques particules de dimension micrométriques à l'interface de collage.

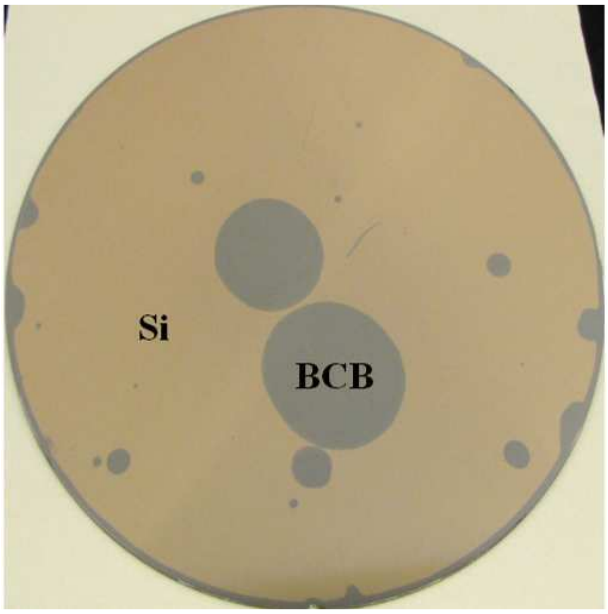


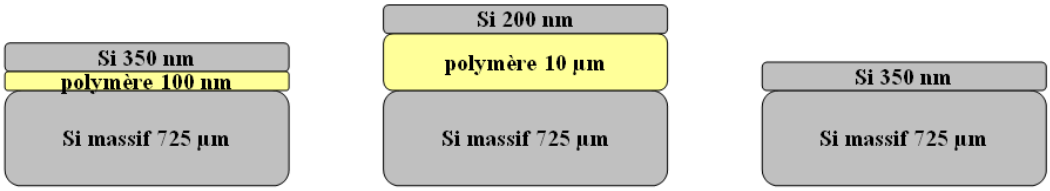
Figure 172 : Transfert pleine plaque de silicium sur *wafer* 200 mm pour une épaisseur de BCB de 60 nm et une profondeur d'implantation de 350 nm

Nous venons de valider une approche originale de transfert de silicium sur polymère par implantation et fracture par l'utilisation d'une couche de polymère vitreuse très fine devant le diamètre des cavités pressurisées mise en jeu lors de ce transfert. La couche de polymère est sollicitée de façon quasi-œdométrique [Gacoin'06] et permet d'augmenter artificiellement la raideur du système. Le module de compressibilité de la couche de polymère est alors à considérer, de l'ordre du GPa pour un polymère vitreux ou caoutchoutique [Mott'08]. Une augmentation progressive de la raideur en fonction de la diminution de l'épaisseur de la couche de polymère est mise en évidence par l'augmentation de la densité de transfert. Cette densité de transfert est intimement liée à la coalescence d'îlots de silicium. Ce procédé de réalisation original a par ailleurs fait l'objet d'un brevet [Argoud'10]. Dans le paragraphe suivant nous allons valider l'hypothèse de mise en compression quasi-œdométrique de la couche de polymère vitreuse par une évaluation de la raideur du système par nano-indentation.

Validation par nano-indentation

Nous évaluons ici la raideur de contact de différents systèmes par des essais d'indentation. Nous simulons l'effet du développement vertical d'une microfissure par l'intermédiaire d'un indenteur à pointe sphérique de 5 µm de diamètre. La dimension du contact indenteur-substrat est ici du même ordre de grandeur que le diamètre des microfissures observées.

Trois échantillons sont sollicités par indentation comme schématisé en Figure 173 :
- un échantillon de type SOP avec une couche de BCB proche de 100 nm d'épaisseur (transfert du silicium par implantation et fracture avec sollicitation en compression quasi-œdométrique de la couche de polymère).
- un échantillon de type SOP avec une couche de BCB proche de 10 µm d'épaisseur (transfert du silicium à partir d'un SOI classique par retrait du silicium massif et de l'oxyde enterré de celui-ci comme expliqué dans le chapitre III).
- un échantillon référence de type SOI (transfert du silicium par implantation et fracture pour les mêmes conditions d'implantation que le SOP).



type SOP BCB 100 nm *type SOP BCB 10 µm* *type SOI*

Figure 173 : Schéma des différentes structures sollicitées par nano-indentation

La raideur de contact des différents échantillons est dans un premier temps évaluée pour une profondeur maximale d'indentation de 100 nm. Au cours de l'indentation, la charge est mesurée en fonction de la profondeur d'indentation lors du chargement et du déchargement de la structure. La courbe de chargement-déchargement de l'échantillon SOP avec une épaisseur de polymère de 100 nm est présentée en Figure 174. La raideur de contact du système est alors égale à la pente de la tangente à la courbe de déchargement (qui correspond au retour élastique du système) [Oliver'92] [Rodriguez'07].

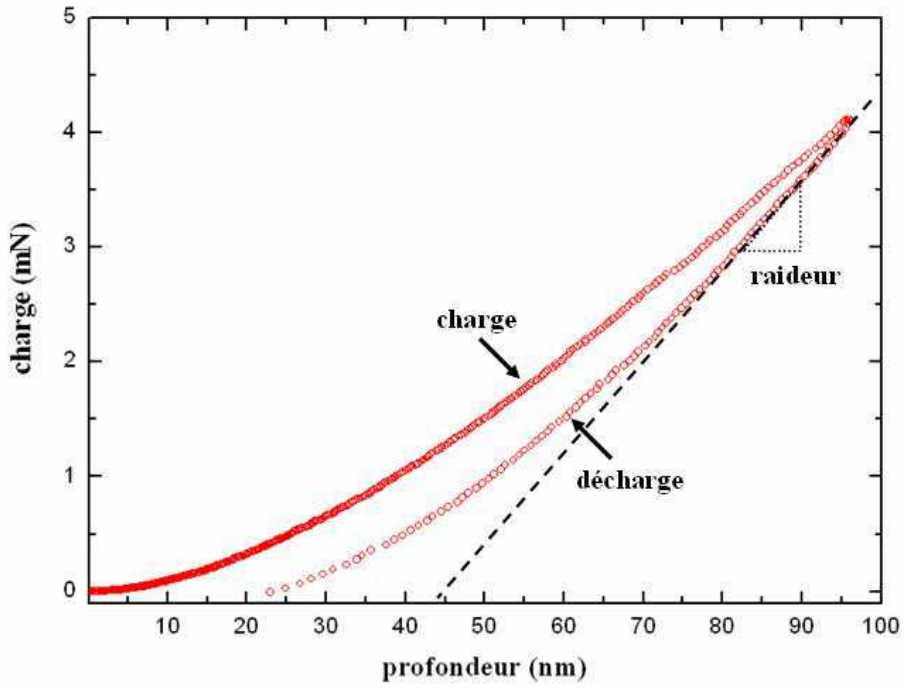


Figure 174 : Courbe charge-décharge pour l'échantillon SOP avec une couche de BCB de 100 nm

Le Tableau 23 présente la raideur de contact évaluée pour les trois échantillons décrits précédemment. On constate que celle-ci est similaire dans le cas du SOI référence et du SOP avec une couche de BCB de 100 nm d'épaisseur. Par contre, dans le cas du SOP avec une couche de BCB de 10 µm, cette raideur s'écroule. **Ce résultat valide l'hypothèse de la compression quasi-œdométrique de la couche de polymère** conduisant à une raideur du système proche d'une situation sans polymère.

échantillon	raideur de contact (N/m)
SOI	83310
SOP BCB 100 nm	83290
SOP BCB 10 µm	3270

Tableau 23 : Raideur de contact des différents échantillons pour une profondeur d'indentation de 100 nm

La raideur de contact a également été mesurée dans en mode dit en « continu » : celle-ci est extraite de la courbe charge-décharge pour différentes profondeurs d'indentation. La Figure 175 présente la raideur de contact en fonction de la profondeur d'indentation pour les différents échantillons. Là encore le SOI référence et le SOP avec une épaisseur de BCB de 100 nm ont un comportement mécanique similaire à la différence du SOP avec une épaisseur de BCB de 10 µm dont la raideur est beaucoup plus faible.

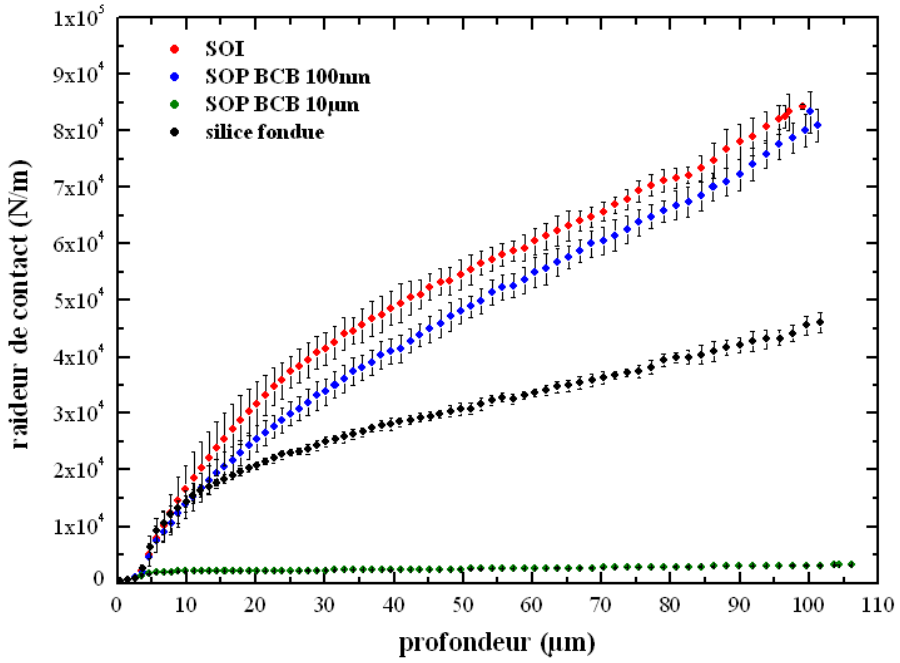


Figure 175 : Raideur de contact en fonction de la profondeur d'implantation

Par comparaison de la raideur de contact évaluée par nano-indentation de différents échantillons, **nous avons confirmé une mise en compression quasi-œdométrique** d'une couche de polymère vitreuse, lorsque celle-ci est très fine devant la dimension des cavités impliquée dans le procédé de transfert par implantation et fracture. Ce type de mesure est particulièrement attrayant car il offre un outil de prédiction de transfert par implantation et fracture sur une couche de polymère. Dans le paragraphe suivant nous allons nous intéresser à

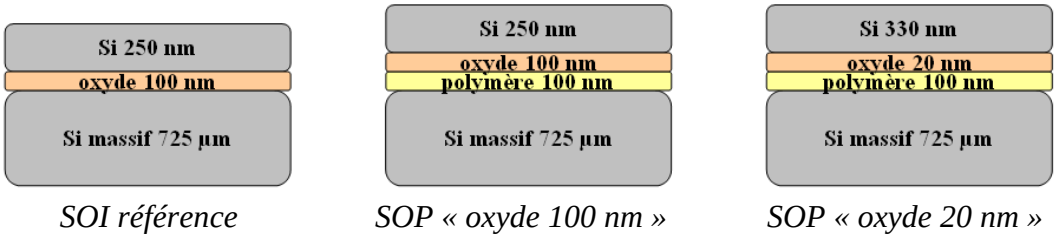
la qualité cristalline des films de silicium transférés par mise en compression quasi-œdométrique de la couche de polymère.

6 Caractérisation des films de silicium transférés

Nous avons précédemment transféré des films de silicium par implantation et fracture. Nous allons ici évaluer la qualité de ces films par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X. Ces deux méthodes complémentaires nous permettront d'évaluer l'état de contrainte et la qualité cristalline des films transférés.

6.1 Spectroscopie Raman

Nous avons évalué la contrainte biaxiale dans le plan par spectroscopie Raman de certains films transférés (collaboration avec Denis Rouchon (CEA-Léti) / principe de mesure est détaillé en annexe III). Trois types d'empilement, présentés en Figure 176, ont été analysés.



SOI référence *SOP « oxyde 100 nm »* *SOP « oxyde 20 nm »*

Figure 176 : Schéma des différentes structures analysées pas spectrosocpie Raman

Les spectres Raman, mesurés pour une longueur d'onde de 514 nm, du silicium massif (qui constitue le pic de référence), des deux SOP (obtenus par mise en compression quasi-œdométrique du polymère et avec deux épaisseurs d'oxyde de protection différentes) et du SOI référence (réalisé dans les mêmes conditions d'implantation que les deux SOP) sont présentés en Figure 177. Les pics associés à la couche de silicium transférée des trois échantillons présentent un très faible décalage vers les faibles nombres d'onde par rapport à la raie du silicium référence. La résolution spectrale de l'analyse est de 0,05 cm^{-1} ce qui correspond à une limite de détection de ± 10 MPa. Le décalage en fréquence correspond à une faible contrainte en tension proche de 50 MPa comme récapitulé dans le Tableau 24. **Ces résultats montrent qu'un transfert de silicium sur polymère n'induit pas un niveau de contrainte différent de celui d'un transfert classique**. La variation d'épaisseur de l'oxyde de protection pour un transfert sur polymère ne modifie également pas la contrainte. Une analyse pour une longueur d'onde de 458 nm donne des résultats semblables en termes de décalage de pics.

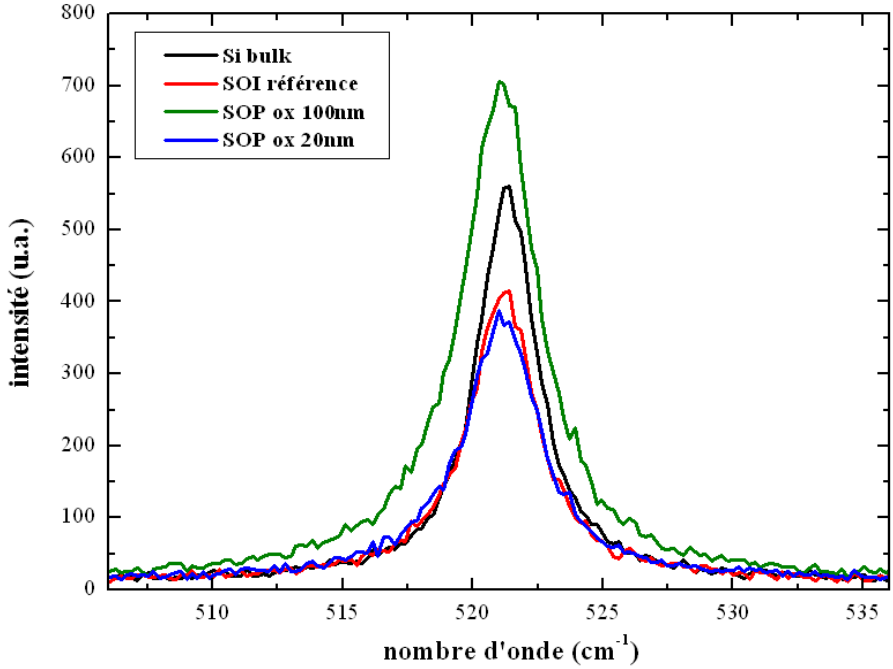


Figure 177 : Spectre Raman des diverses structures analysées pour à une longueur d'onde d'analyse de 514 nm

échantillon	**épaisseur oxyde (nm)**	**épaisseur silicium (nm)**	**contrainte (MPa)**
SOI référence	100	250	35
SOP « oxyde 100nm »	100	250	58
SOP « oxyde 20nm »	20	330	44

Tableau 24 : Contrainte dans le plan du film silicium transféré par implantation et fracture mesurées par spectroscopie Raman pour diverses structures

Le profil des pics mesurés par spectroscopie Raman donne une information qualitative sur la qualité cristalline du film de silicium. Pour les trois échantillons analysés à 514 nm, la largeur à mi-hauteur des pics est identique et égale à 3,6 cm^{-1}, plus large que le pic référence du silicium massif d'une largeur de 2,8 cm^{-1}. Cet élargissement est la trace d'une légère perte de qualité cristalline du film de silicium. Cette perte de qualité cristalline est identique pour un transfert sur polymère ou directement sur un *wafer* de silicium

Il est également opportun de sonder le film de silicium pour différentes profondeurs d'analyse afin d'étudier une éventuel impact de la couche de polymère sur la qualité cristalline du film de Si transféré. Pour chaque profondeur d'analyse la position des pics associés au Si indiquent, comme précédemment, un état de contrainte identique pour les structures SOI et SOP. Les largeurs à mi-hauteur du silicium référence et des films transférés pour trois profondeurs de pénétration sont récapitulées dans le Tableau 25. Ici encore les résultats sont identiques pour les structures type SOI et SOP, ce qui confirme qu'un transfert sur polymère n'induit pas un niveau de contrainte différent de celui d'un transfert classique. On observe le même élargissement du pic associé au film de silicium transféré lorsque la profondeur d'analyse diminue. Ce résultat traduit une légère dégradation cristalline du film plus forte en extrême surface, c'est-à-dire proche du lieu de la fracture. Un décalage en fréquence plus fort en surface est également détecté. Deux hypothèses peuvent expliquer cette diminution de

qualité cristalline en surface : une dégradation lors de la fracture ou un effet d'implantation ionique.

longueur d'onde d'analyse (nm)	**profondeur de pénétration**	**largeur à mi-hauteur pic Si référence (cm^{-1})**	**largeur à mi-hauteur pic Si des SOI ou SOP (cm^{-1})**
514	~ 1 µm	2,8	3,6
458	~ 400 nm	3,3	6,5
364	~ 15 nm	3,0	8,0

Tableau 25 : Largeur à mi-hauteur des pics Raman en fonction pour deux longueurs d'onde d'analyse

Le niveau de contrainte d'un film de silicium d'une structure de type SOFLEX obtenue par double transfert (paragraphe 5.1) a également été analysé par spectroscopie Raman. Le contrainte mesurée est la encore de type compressive et proche de 50 MPa.

6.2 Diffraction des rayons X

Nous avons évalué la contrainte hors plan par diffraction des rayons X (DRX) de certains films transférés (collaboration avec Patrice Gergaud (CEA-Léti) / principe de mesure est détaillé en annexe II). La DRX va nous permettre d'accéder à des informations sur la structure cristalline des couches de silicium transférées. Nous analysons ici les mêmes structures de type SOP et SOI que précédemment. Un exemple de diffractogramme lié à une structure de type SOP est présenté en Figure 178. On distingue les pics associés au plan (100) du film de silicium et du silicium massif. Le décalage de leur angle de Bragg est lié à un changement de la distance interréticulaire moyenne des plans (100). Cette évolution est la trace d'une modification du réseau cristallin de silicium transféré par rapport au silicium massif. On peut donc accéder à une contrainte hors plan (en considérant une maille élémentaire cubique) en calculant la variation de la distance interréticulaire avec les angles de Bragg mesurés. Les contraintes hors plan de la couche de silicium transférée des trois échantillons considérés sont récapitulées dans la Tableau 26. Cette contrainte moyenne est de type compressive et proche de 200 MPa pour tous les échantillons. La complaisance liée au polymère ne semble donc pas avoir d'influence sur la contrainte du film transféré.

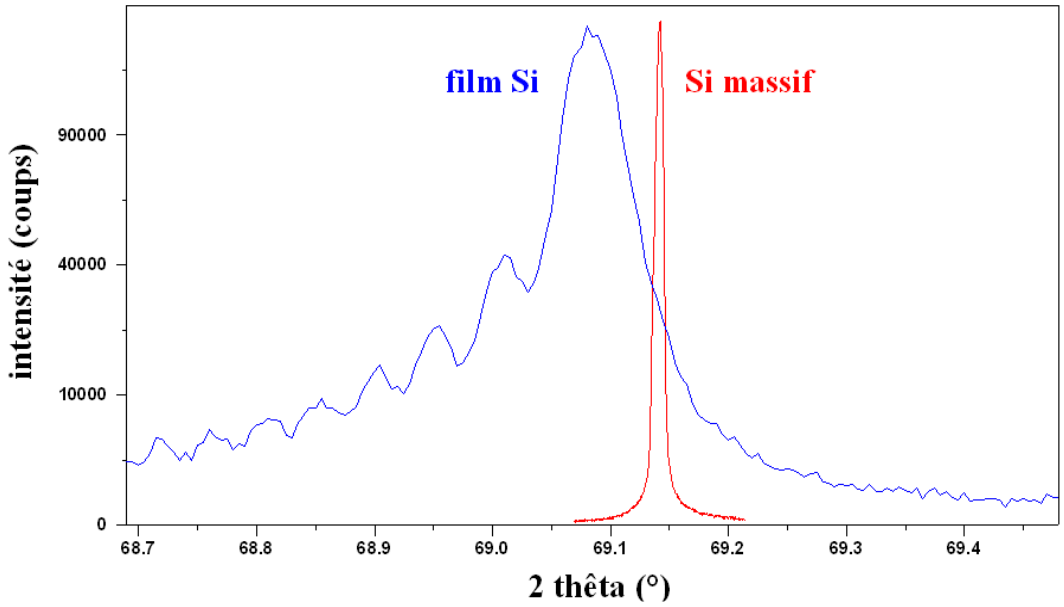


Figure 178 : Diffractogramme d'une structure type SOP

échantillon	épaisseur oxyde (nm)	épaisseur silicium (nm)	contrainte (MPa)	largeur à mi-hauteur pics (°)
Si massif	/	/	/	0,004
SOI référence	100	250	-262	0,036
SOP « oxyde 100 nm »	100	250	-260	0,036
SOP « oxyde 20 nm »	20	330	-175	0,011

Tableau 26 : Contrainte moyenne et largeur à mi-hauteur des différentes couches de silicium analysées par diffraction des rayons X

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet aussi de donner une information qualitative sur la mosaïcité du film. Cette largeur, reportée dans le Tableau 26, est de même ordre de grandeur pour les trois échantillons analysés et plus forte que celle du silicium massif. Cette évolution indique une légère distorsion du réseau cristallin, dont l'origine peut être relié à l'implantation ionique ou / et à la fracture thermique. Par contre nous n'observons pas d'évolution importante pour un transfert sur polymère ou non.

La raie associée au film de silicium de la Figure 178 présente une ondulation périodique vers les faibles angles. Habituellement ces ondulations sont des interférences liées à l'épaisseur du film analysé et sont observées symétriquement des deux côtés du pic. Dans notre cas il semblerait plutôt que cela soit relié à un gradient de contrainte dans l'épaisseur du film. Une cartographie du réseau réciproque, dont un exemple est présenté en Figure 179, permet d'observer la signature du plan (100) sous forme de « tache allongée ». Cette morphologie pourrait indiquer un gradient de contrainte dans l'épaisseur du film de silicium. Nous avons observé le même phénomène pour les trois échantillons considérés.

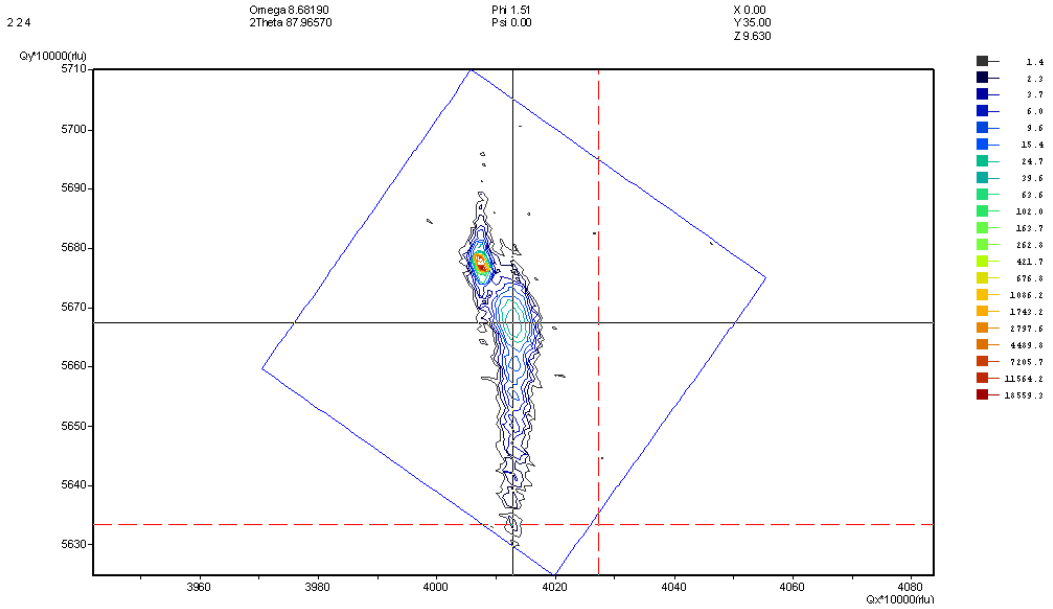


Figure 179 : Cartographie du réseau réciproque lié à la couche de silicium

6.3 Conclusion sur les contraintes dans les couches de silicium transférées

La spectroscopie Raman et la DRX n'ont pas montré de différence dans les contraintes et la qualité cristalline des films de silicium transférés ou non sur polymère. Pour le procédé de transfert avec mise en compression quasi-œdométrique de la couche de polymère, la présence de celle-ci ne semble donc pas avoir d'effet particulier, ce qui tendrait à penser que le développement des microfissures n'est pas modifié.

La spectroscopie Raman nous a permis d'une part de conclure à une contrainte, biaxiale tensive dans le plan, proche de 50 MPa et d'autre part à une modification de la qualité cristalline en extrême surface du film. La DRX nous permet de déterminer une contrainte, uniaxiale compressive hors plan, d'environ 200 MPa et semble également indiquer un gradient de contrainte dans l'épaisseur du film de silicium. La Figure 180 donne un schéma de la distorsion du réseau cristallin d'une couche de silicium transférée ou non sur polymère. Le gradient de contrainte pourrait être relié soit à la fracture soit à un effet d'implantation ionique.

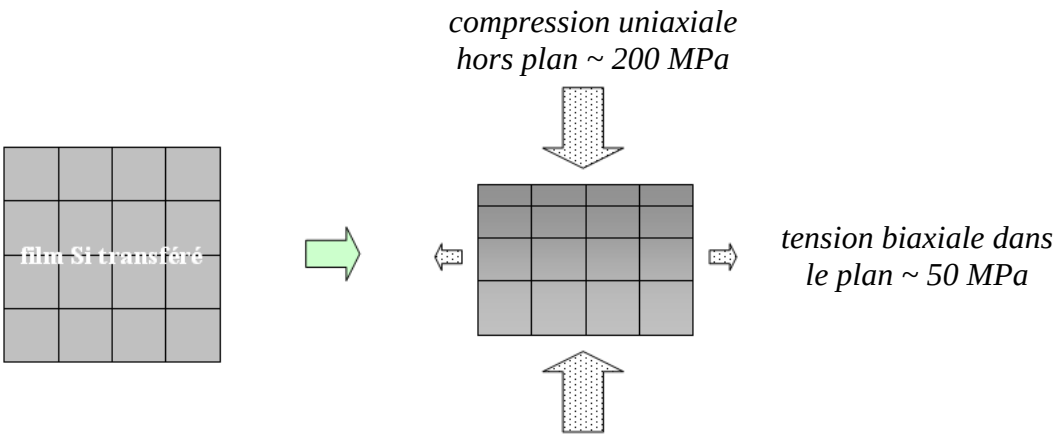


Figure 180 : Schéma de la distorsion du réseau cristallin d'une couche de silicium transférée ou non sur polymère

7 Prospectives vers d'autres matériaux

Nous avons jusqu'à présent étudié le transfert de silicium monocristallin par implantation ionique et fracture. L'étude d'autres matériaux monocristallins est nécessaire afin de valider les hypothèses que nous avons formulées relatives au transfert sur polymère, et de transposer notre modèle en loi d'échelle. Nous avons choisi deux matériaux piézoélectriques : le tantalate de lithium ($LiTaO_3$ = LT) et le niobate de lithium ($LiNbO_3$ = LN). Une attention particulière sera portée à la morphologie des cavités au sein de ces deux matériaux lors de la fracture thermique.

7.1 Procédé de transfert sur polymère

La Figure 181 présente le procédé de transfert par implantation et fracture que nous avons développé. Il est similaire à celui du transfert de silicium à la différence que la couche de polymère est déposée sur un substrat support monocristallin de nature différente que le substrat donneur : une hétérostructure est ainsi réalisée. Deux matériaux, du LT ou du LN, sont utilisés comme substrat donneur. Dans la littérature, le transfert du LT [Liu'08] [Tauzin'08b] et le LN [Rabiei'04] [Park'06] [Moulet'08] directement sur un matériau monocristallin a été étudié. Des conditions d'implantation (LT implanté pas des ions hydrogènes à une profondeur de 400 nm et LN par des ions hélium à une profondeur de 800 nm) pour mener au transfert des ces deux matériaux sur substrat monocristallin ont été développé dans des travaux au sein du laboratoire [Moulet'10]. Outre des propriétés mécaniques (anisotropes) proche du silicium (module de Young de l'ordre de la centaine de MPa), la transparence dans le visible des ces deux matériaux permet une observation directe du développement des microfissures.

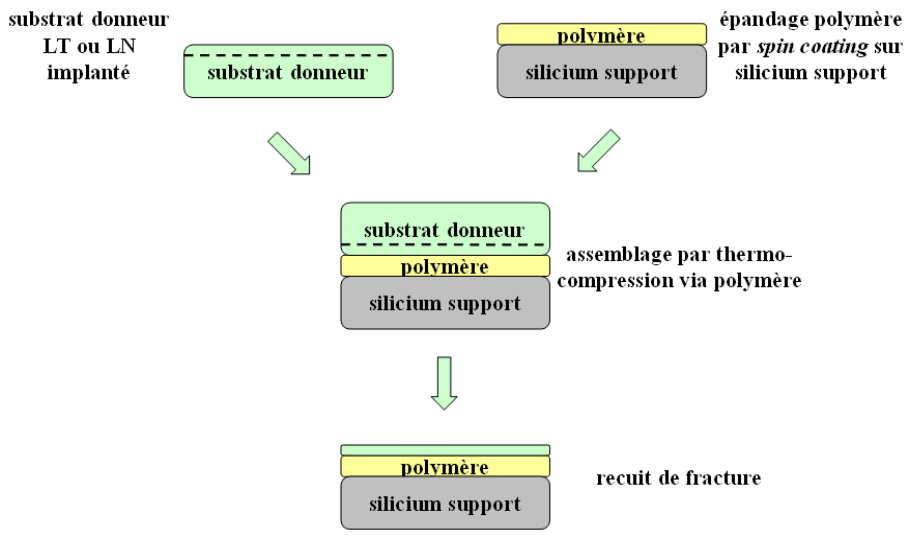


Figure 181 : Schéma du procédé de transfert de LN ou LT sur polymère par implantation-fracture

La Figure 182 présente les budgets thermiques de réticulation du BCB et du PDMS ainsi que des budgets de fracture théoriques du LT et du LN en homostructure (film LT sur substrat LT et film LN sur substrat LN). Pour nos conditions d'implantation, le transfert de LT sur BCB n'a pas été possible car le BCB n'est pas réticulé (propriétés instables) sur la plage de

température considérée. Nous allons étudier le transfert de LT sur PDMS puis de LN sur PDMS et BCB, les différents budgets thermiques appliqués sont détaillés dans le Tableau 27.

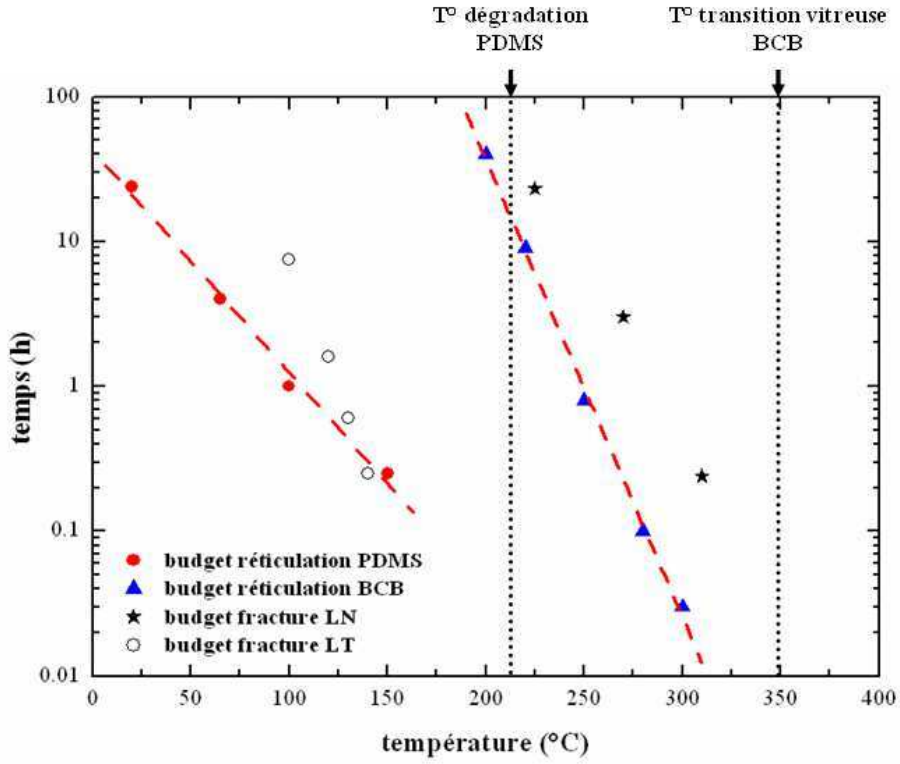


Figure 182 : Récapitulatif des budgets thermiques de fracture du LT et le LN et de réticulation du BCB et du PDMS

matériau transféré	profondeur d'implantation (nm)	budget thermique de fracture	polymère	épaisseur polymère (µm)	budget réticulation polymère
LT	400	150 °C / 10 min	PDMS	10	20 °C / 24 h
LN	800	200 °C / 100 h	PDMS	10	20 °C / 24 h
LN	800	250 °C / 7 h	BCB	5	250 °C / 1 h

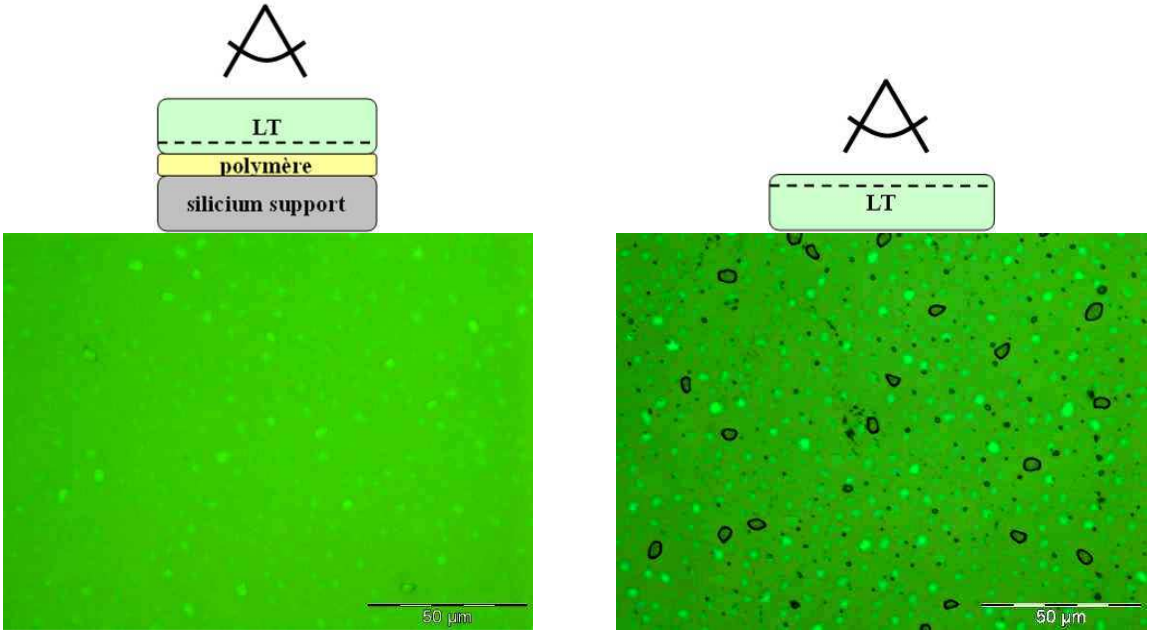
Tableau 27 : Etude du transfert de LT ou LN sur polymère : budget thermiques de réticulation et de transfert appliqués

7.2 Résultats

Cas du transfert de LT sur PDMS

La Figure 183 présente des observations par microscopie optique de l'essai de transfert de LT sur PDMS. Un phénomène de **cloquage** est observé. Les cloques observées sont d'une dimension proche de celles observées après un recuit sur un substrat LN implanté sans polymère : comme dans le cas du silicium, le PDMS, polymère au comportement caoutchoutique, ne semble pas avoir d'effet sur le développement des microfissures. Le diamètre de ces cloques, d'environ 4 µm (pour une profondeur d'implantation de 400 nm) est similaire à celui observé pour le silicium (profondeur d'implantation 350 nm). Nous sommes donc apparemment ici dans une situation de développement de microfissures très proche du

cas du silicium. Une mise en compression quasi-œdométrique de la couche de polymère (épaisseur du même ordre de grandeur que dans le cas du Si, c'est à dire une centaine de nanomètres) devrait permettre un transfert total.



à travers LT *sans polymère*

Figure 183 : Observation par microscopie optique après recuit de fracture sur un empilement LT implanté / PDMS / silicium et un substrat LT implanté

Cas du transfert de LN sur PDMS

La Figure 184 présente des observations par microscopie optique de l'essai de transfert de LN sur PDMS après application du recuit de fracture. Comme dans le cas du LT un phénomène de **cloquage** est dans un premier temps observé.

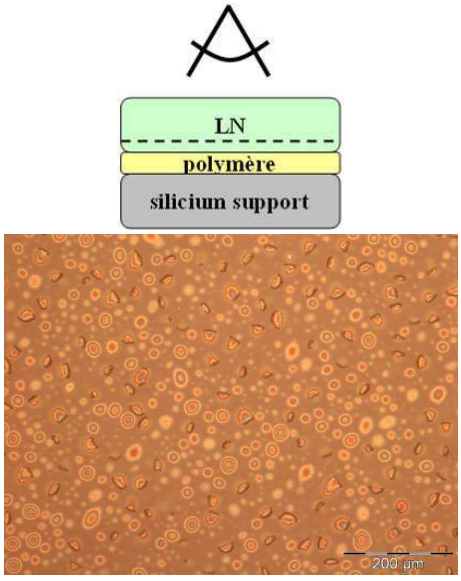
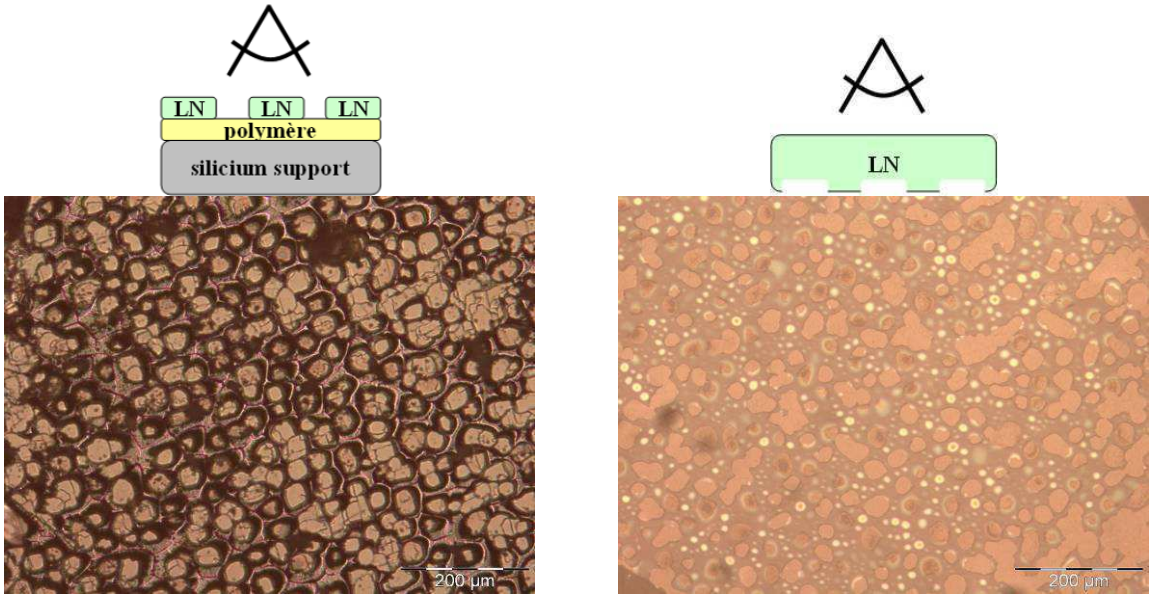


Figure 184 : Observation par microscopie optique après recuit de fracture sur un empilement LN implanté / PDMS / silicium

L'application d'un faible effort mécanique permet une séparation et le **transfert partiel** de LN sur PDMS sous forme d'îlots comme montré en Figure 185. La rigidité globale du système semblerait donc proche d'autoriser un transfert total de LN. On constate que le diamètre des îlots transférés est d'environ 20µm, un ordre de grandeur au dessus de celui des cloques et des îlots observés jusqu'à présent dans le cas du Si et du LT pour des profondeurs d'implantation sub-micrométriques. Différents facteurs peuvent expliquer ce changement de dimension : espèce ionique implantée, propriétés mécaniques et réseau cristallin du matériau implanté, profondeur d'implantation…



substrat récepteur *substrat donneur*

Figure 185 : Observation par microscopie optique des substrats récepteur et donneur obtenus après recuit de fracture sur un empilement LN implanté / PDMS / silicium après application d'un effort mécanique

L'observation d'un transfert partiel de « larges » îlots de LN conduit à l'hypothèse d'une situation proche d'une compression quasi-œdométrique de la couche de polymère. Pour vérifier cette hypothèse, une couche de polymère plus fine (BCB d'épaisseur proche de 5 µm au lieu des 10 µm de PDMS) est utilisée dans l'expérience suivante. En théorie, l'utilisation d'un polymère vitreux ou caoutchoutique ne devrait pas modifier l'épaisseur critique de polymère permettant à une mise en compression quasi-œdométrique (module de compressibilité de l'ordre de GPa pour un polymère vitreux ou caoutchoutique).

Cas du transfert de LN sur BCB

L'utilisation d'une couche de BCB de 5 µm d'épaisseur permet effectivement à un **transfert total** de LN sur polymère, comme illustré en Figure 186. On serait donc bien dans une situation de **compression quasi-œdométrique** de la couche de polymère. L'épaisseur critique de polymère serait ici proche de 5 µm. Un changement d'échelle sur l'épaisseur critique de polymère, d'un ordre de grandeur en comparaison du Si, est constaté expérimentalement. Ce changement d'échelle est directement relié au diamètre des cloques développées, également d'un ordre de grandeur supérieur au cas du Si.

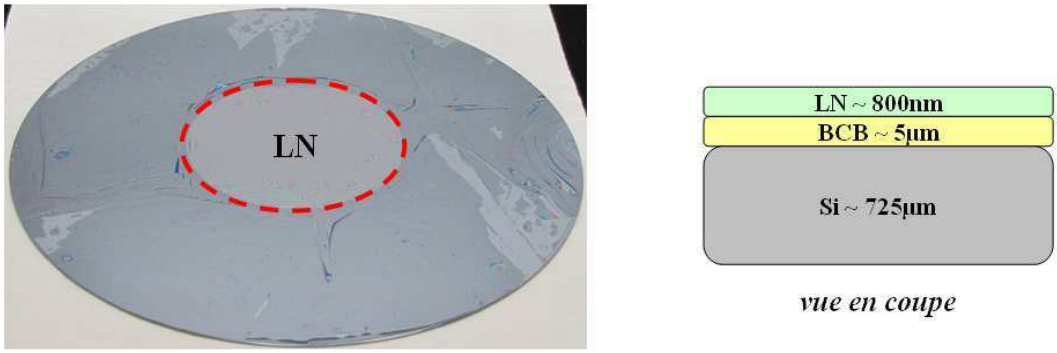
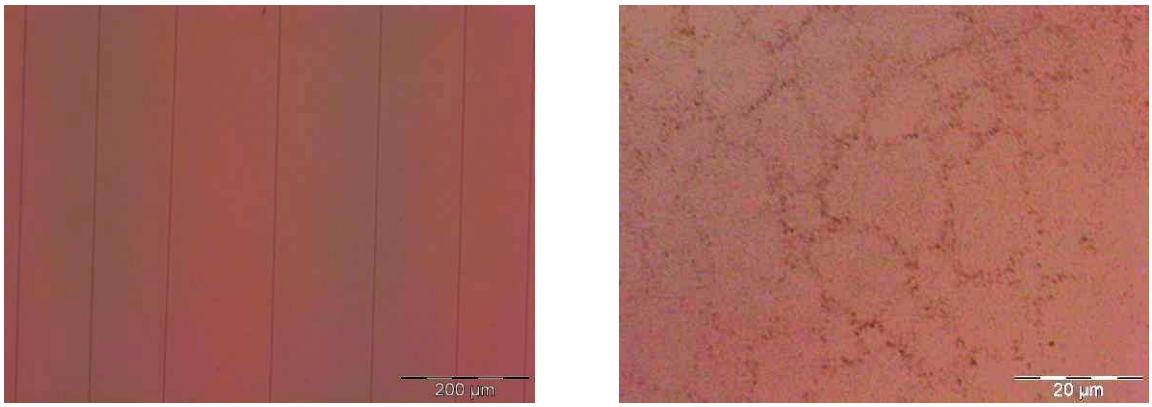


Figure 186 : Photographie d'un transfert d'une couche de LN de 800 nm d'épaisseur (détachée d'un substrat LN de 75 mm de diamètre) transférée sur une couche de BCB (étalée sur un substrat silicium de 200 mm de diamètre)

L'observation par microscopie optique de la surface des substrats récepteurs et donneurs est présentée en Figure 187. Les traces des microfissures de base sont visibles sur le substrat donneur. Le substrat récepteur présente des fissures parallèles espacées d'environ 100 µm. Ces fissures sont certainement dues à l'effet de la contrainte thermique (assemblage 250 °C) sur le cristal de LN. Le LN présente en effet des propriétés anisotropes, dont un coefficient de dilatation thermique différent selon la direction cristalline : un en accord avec le silicium (~3 ppm/°C) et un en désaccord (~15 ppm/°C) [Xu'04] [Ponson'09].



substrat récepteur *substrat donneur*

Figure 187 : Observation par microscopie optique de la surface des substrats récepteur et donneur obtenus après recuit de fracture sur un empilement LN implanté / BCB / silicium

Le transfert de LN, par implantation hélium et fracture, sur BCB a été étudié dans la littérature pour des épaisseurs de BCB proche de 2 µm [Guarino'07] [Poberaj'09] [Sulser'09]. Une compression quasi-œdométrique du polymère est certainement mise en jeu, mais ces études ne mentionnent pas d'effet de cloquage ou d'épaisseur critique de polymère pour permettre un transfert. L'apparition de fissures n'est également pas mentionné : en effet les empilements réalisés sont des homostructures de type LN / BCB / LN, il n'y a donc pas de désaccord cristallin entre la couche transférée et le substrat.

Nous avons étudié le transfert par implantation et fracture de LT et de LN sur polymère afin de confirmer certaines hypothèses formulées pour le cas du silicium. Il apparaît que la morphologie des microfissures impliquées dans le transfert de LT est similaire au cas du silicium. Dans le cas du LN les microfissures développées ont une dimension supérieure au

cas du silicium. Expérimentalement, dans le cas de la compression quasi-œdométrique, cette augmentation de diamètre autorise un transfert impliquant une épaisseur critique de polymère supérieure au cas du silicium. Ce changement d'échelle confirme notre hypothèse de compression quasi-œdométrique de la couche de polymère. Une étude plus poussée du transfert de LT et de LN sur polymère permettrait d'affiner la compréhension du transfert de films monocristallins sur polymère par implantation-fracture.

8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le transfert de films monocristallins sur polymère par implantation ionique et fracture. Nous avons dans un premier temps dressé un état de l'art du transfert par implantation et fracture appliqué à la fabrication de substrats type SOI, méthode connue sous le nom de technologie Smart Cut^{TM}. Les différentes étapes de cette technologie (implantation ionique, collage direct et fracture) ont été détaillées, puis nous avons introduit des notions sur l'effet raidisseur. Nous avons ensuite présenté une étude bibliographique de cette technique appliquée au transfert de couches monocristallines sur polymère, puis nous nous sommes focalisé sur le cas du silicium.

Nous avons ensuite détaillé une étude exploratoire portant sur le transfert de silicium monocristallin sur polymère vitreux ou caoutchoutique. L'importance de l'effet raidisseur vis-à-vis de la complaisance d'une couche de polymère a notamment été mise en évidence au cours de cette investigation. Dans le cas du transfert sur polymère vitreux nous avons d'une part démontré un effet raidisseur lié à ce type de polymère (module de l'ordre du GPa), et d'autre part évalué une épaisseur critique de la couche à transférer pour autoriser un transfert total du film de silicium.

Nous avons par la suite établi des modèles simples, élaborés à partir de lois d'échelle, qui nous ont permis de proposer un regard original sur les mécanismes de transfert par implantation et fracture sur polymère. Ce type de raisonnement apparaît particulièrement bien adapté au système étudié, impliquant des matériaux aux propriétés variant sur plusieurs ordres de grandeurs (silicium et polymère vitreux et caoutchoutique). Ainsi, nous avons notamment proposé des schémas d'évolution sur les dimensions latérales et verticales d'une cavité pressurisée impliquant différents régimes de déformation (compression, flexion et traction). L'impact de couches de différentes épaisseurs et de diverses natures (type silicium ou polymère) sur l'évolution de cette cavité a également été évalué. Nos modèles sont cohérents avec les résultats expérimentaux et nous ont permis de dégager des voies originales de transfert pour la réalisation de structures innovantes type SOP.

Deux structures type SOP ont donc ensuite été présentées. D'une part, un substrat SOFLEX, structure flexible et transparente, réalisée par double transfert de Si sur substrat polymère. D'autre part une structure proche du SOI classique, mais présentant une couche ultra-fine de polymère à proximité de l'oxyde enterré, réalisée par mise en compression quasi-œdométrique de cette couche de polymère.

Enfin, les films de silicium transférés sur polymère ont été analysés par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X. Ces analyses n'ont pas indiqué de différence sur les contraintes et la qualité cristalline des films de silicium transférés ou non sur polymère. Nous avons enfin présenté en perspective des transferts d'autres matériaux monocristallins (LN et LT) sur polymère, confirmant par ailleurs certaines hypothèses, notamment sur la compression quasi-œdométrique, proposées dans le cas du silicium.

Argoud'10 Argoud M., Moriceau H., Frétigy C. (CEA-Léti / CNRS) *Procédé de réalisation d'une couche mince de silicium monocristallin sur une couche de polymère*, WO2011161122 / FR1054969 (**2010**)

Aspar'01 Aspar B., Moriceau H., Jalaguier E., Lagahe C., Soubie A., Biasse B., Papon A. M., Claverie A., Grisolia J., Benassayag G., Letertre F., Rayssac O., Barge T. Maleville C., Ghyselen B. (**2001**) The generic nature of the Smart-Cut® process for film transfer, *Journal of Electronic Materials*, 30(7):834-840

Bruel'91 Bruel M. (CEA-Léti), *Procédé de fabrication de films minces de matériau semiconducteur*, FR9111491 (**1991**)

Bruel'95 Bruel M. (**1995**) Silicon on insulator material technology, *Electronics Letters*, 31(14):1201-1202

Chen'07 Chen W., Chen P., Jing Y., Lau S. S. (**2007**) Double-flip transfer of indium phosphide layers via adhesive wafer bonding and ion-cutting process, *Appl. Phys. Lett.*, 90(52114):1-3

Chen'08 Chen W., Chen P., Pulsifer J.E., Alford T.L., Kuech T.F., Lau S. S. (**2008**) Integration of thin layers of single-crystalline InP with flexible substrates, *Applied Physics Letters*, 92(212109)

Colinge'01 Colinge C., Roberds B., Doyle B. (**2001**) Silicon layer transfer using wafer bonding and debonding, *J. Electron. Mater.*, 30(7):841-844

Coupeau'10 Coupeau C., Dion E., David M.-L., Colin J., Grilhé J. (**2010**) Effect of pressure and stress on blistering induced by hydrogen implantation in silicon, *EPL*, 92(16001):1-5

Ericson'88 Ericson F., Johansson S., Schweitz J.-A. (**1988**) Hardness and fracture toughness of semiconducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A*, 105-106:131-141

Feng'04 Feng X.-Q., Huang Y. (**2004**) Mechanics of Smart-Cut® technology, *International Journal of Solids and Structures*, 41:4299-4320

Gacoin'06 Gacoin E., Fretigny C., Chateauminois A., Perriot A., Barthel E. (**2006**) Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts, *Tribology Letters*, 21(3):245-252

Grisolia'00 Grisolia J. (**2000**) Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans le silicium et le carbure de silicium, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse

Guarino'07 Guarino A., Poberaj G., Rezzonico D., Degl'Innocenti R., Günter P. (**2007**) Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate, *Nature Photonics*, 1:407-410

Ho'09 Ho W. S., Dai Y.-H, Deng Y., Lin C.-H., Chen Y.-Y., Lee C.-H., Liu C. W. (**2009**) Flexible Ge-on-polyimide detectors, *Appl. Phys. Lett.*, 94(261107)

Höchbauer'02 Höchbauer T., Misra A., Nastasi M., Mayer J. W. (**2002**) Physical mechanisms behind the ion-cut in hydrogen implanted silicon, *Journal of Applied Physics*, 92(5):2335-2342

Holl'06 Holl S. L., Colinge C. A., Song S., Varasala R., Hobart K., Kub F. (**2006**) Fabrication techniques for thin-film silicon layer transfer, *ECS Transactions*, 3(6):67-73

Hsu'10 Hsu W., Peng C.-Y., Lin C.-M., Chen Y.-Y., Chen Y.-T., Ho W.-S., Liu C. W. (**2010**) Flexible single-crystalline Ge p-channel thin-film transistors with schottky-barrier source/drain on polyimide substrates, *IEEE Electron Device Letters*, 31(5):422-424

Huang'99 Huang L.-J., Tong Q.-Y., Chao Y.-L., Lee T.-H., Martini T., Gösele U. (**1999**) Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 74(7):982-984

Izumi'78 Izumi K., Doken M., Ariyoshi H. (**1978**) C.M.O.S. devices fabricated on buried SiO_2 layers formed by oxygen implantation into silicon, *Electronics Letters*, 14(1):593-594

Lagahe'00 Lagahe C. (**2000**) Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart-Cut® : application a matériaux SOI, Thèse de doctorat, INPG

Lasky'85 Lasky J. B. (**1985**) Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies, *Applied Physics Letters*, 48

Liu '08 Liu W., Zhan D., Ma X., Song Z., Feng S. (**2008**) Fabrication of single-crystalline $LiTaO_3$ film on silicon substrate using thin film transfer technology, *J. Vac. Sci. Technol.*, B26(1):206-208

Moriceau'03 Moriceau H., Lagahe C, Bataillou B. (CEA-Léti), *Procédé d'obtention d'une couche très mince par amincissement par auto-portage provoqué*, FR0350207 (**2003**)

Moriceau'11 Moriceau H., Argoud M., Fournel F., Mazen F., Morales C. (CEA-Léti) *Fabrication d'une structure souple par transfert de couches*, FR1162086 (**2011**)

Mott'08 — Mott P. H., Dorgan J. R., Roland C. M. (**2008**) The bulk modulus and poisson's ration of "incompressible" materials, *Journal of Sound and Vibration*, 312:572-575

Moulet'08 — Moulet J.-S., Pijolat M., Dechamp J., Mazen F., Tauzin A., Rieutord F., Reinhardt A., Defaÿ E., Deguet C., Ghyselen B., Clavelier L., Aïd M., Ballandras S., Mazuré C. (**2008**) High piezoelectric properties in $LiNbO_3$ transferred layer by the Smart Cut™ technology for ultra wide band BAW filter applications, *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, pp.1-4

Moulet'10 — Moulet J.-S. (**2010**) Transfert de couches minces de $LiTaO_3$ et $LiNbO_3$ par application de la technologie Smart Cut™, Thèse de doctorat, Université de Grenoble

Oliver'92 — Oliver W. C., Pharr G. M. (**1992**) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, 7(6):1564-1583

Park'06 — Park Y.-B., Min B., Vahala K. J., Atwater A. (**2006**) Integration of single-crystal $LiNbO_3$ thin film on silicon by laser irradiation and ion implantation-induced layer transfer, *Adv. Mater.*, 18:1533-1536

Penot'10 — Penot J.-D. (**2010**) Fragilisation et dynamique de la rupture du silicium implanté, Thèse de doctorat, Université de Grenoble

Personnic'08 — Personnic S., Bourdell K.K., Letertre F., Tauzin A., Cherkashin N., Claverie A., Fortunier R., Klocker H. (**2008**) Impact of the transient formation of molecular hydrogen on the microcrack nucleation and evolution in H-implanted Si (001), *J. Appl. Phys.*, 103(023508):1-9

Poberaj'09 — Poberaj G., Koechlin M., Sulser F., Guarino A., Hajfler J., Günter P. (**2009**) Ion-sliced lithium niobate thin films for active photonic devices, *Opt. Mater.*, 31:1054-1058

Ponson'09 — Ponson L., Diest K., Atwater A., Ravichandran G., Bhattacharya K. (**2009**) Competing failure mechanisms in thin films: application to layer transfer, *Journal of applied Physics*, 105(073514):1-9

Rabiei'04 — Rabiei P., Gunter P. (**2004**) Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding, *Applied Physics Letters*, 85(20)

Rodriguez'07 — Rodriguez J., Garrido Maneiro M. A. (**2007**) A procedure to prevent pile up effects on the analysis of spherical indentation data in elastic-plastic materials, *Mechanics of Materials*, 39:987-997

Sanchez'06 — Sanchez L. (CEA-Léti) *Procédé et dispositif de suivi d'un traitement thermique d'un substrat microtechnologique*, WO2007147956 / FR0605620 (**2006**)

Singh'10 — Singh R., Christiansen S. H., Moutanabbir O., Gösele U. (**2010**) The phenomenology of ion implantation-induced blistering and thin-layer splitting in compound semiconductors, *Journal of Electronic Materials*, 39(10):2177-2189

Sneddon'46 — Sneddon I. N. (**1946**) The distribution of stress in the neighbourhood of a crack in an elastic solid, *Proc. R. Lond. A*, 187(1009):229-260

Soitec'12 — http://www.soitec.com/fr/, Site de l'entreprise Soitec (**2012**)

Sulser'09 — Sulser F., Poberaj G., Koechlin M., Günter P. (**2009**) Photonic crystal strucures in ion-sliced lithium niobate thin films, *Optics Express*, 17(22):20291-20300

Taïbi'11 — Taïbi R. (**2011**) Intégration 3D haute densité, Thèse de doctorat, Université de Grenoble

Tauzin'08a — Tauzin A. (**2008**) Présentation interne CEA-Léti

Tauzin'08b — Tauzin A., Dechamp J., Madeira F., Mazen F., Zussy M., Deguet C., Clavelier L., Moulet J.-S., Richtarch C., Akatsu T., Yoshimi M., Rigny A. (**2008**) 3-inch single-crystal $LiTaO_3$ films onto metallic electrode using Smart Cut™ technology, *Electronics Letters*, 44(13)

Terreault'07 — Terreault B. (**2007**) Hydrogen blistering of silicon: progress in fundamental understanding, *Phys. Stat. Sol.*, 204(7):2129-2184

Tong'97 — Tong Q.-Y., Gutjahr K., Hopfe S., Gösele U., Lee T.-H. (**1997**) Layer splitting process in hydrogen-implanted Si, Ge, SiC, and diamond substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 70(11):1390-1392

Tong'98 — Tong Q.-Y., Scholz R., Gösele U., Lee T. H., Huang L.-J., Chao Y.-L., Tan T. Y. (**1998**) A "smarter-cut" approach to low temperature silicon layer transfer, *Appl. Phys. Lett.*, 72(1):49-51

Varma'97 — Varma C. M. (**1997**) Hydrogen-imlant induced exfoliation of silicon and other crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 71(24):3519-3521

Watanabe'66 — Watanabe M., Tooi A. (**1966**) Formation of SiO_2 films by oxygen-ion bombardment, *Japan. J. Appl. Phys.*, 5:737-738

Woo'05 Woo H. J., Choi H. W., kim J. K., Kim G. D., Hong W., Choi W. B., Bae Y. H. (**2005**) Thick Si-on-insultor wafers formation by ion-cut process, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 241:531-535

Xu'04 Xu X., Chong T.-C., Solanki S., Liang X., Yuan S. (**2004**) Anisotropic thermal expansion of stoichiometric lithium niobate crystal grown along the normal direction of facets, *Optical Materials*, 26:489-494

Yonehara'94 Yonehara T., Sakaguchi K., Sato N. (**1994**) Epitaxial layer transfer by bond and etch back of porous Si, *Appl. Phys. Lett.*, 64(16):2108-2110

Yonehara'01 Yonehara T., Sakaguchi K. (**2001**) ELTRAN® ; Novel SOI wafer technology, *JSAP International*, 4:10-16

Chapitre V : Du substrat flexible vers les microtechnologies

1 Introduction _____ **207**

2 Elaboration d'une membrane mince de silicium monocristallin sur un support flexible _ **208**
2.1 Méthodes standards _____ 208
2.2 Clés du problème : le procédé Taiko et le collage direct _____ 209
2.3 Procédé d'élaboration innovant _____ 211
2.4 Caractérisation de la membrane silicium _____ 214
2.5 Tenue mécanique de la structure et compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies _____ 216

3 Application à l'élaboration de jauges résistives sur membrane silicium _____ **222**
3.1 Principe d'une jauge résistive _____ 222
3.2 Compatibilité de la structure avec des équipements standards de microtechnologies _____ 224
3.3 Réalisation des jauges résistives _____ 226

4 Evaluation préliminaire des jauges résistives _____ **231**

5 Conclusion _____ **235**

1 Introduction

Nous avons exposé dans les chapitres précédents différentes méthodes de réalisation de films minces sur polymère. Des **substrats innovants de type SOFLEX** (*silicon on flexible substrate*) ont notamment été réalisés par transfert de silicium monocristallin sur substrat polymère (>100 µm d'épaisseur). D'un point de vue applicatif, il est important de démontrer la faisabilité d'étapes microtechnologiques standards sur la membrane silicium ainsi transférée. La réalisation de telles étapes implique plusieurs problématiques.

Premièrement la structure de type SOFLEX doit être manipulable, notamment lors des diverses étapes de transport qu'impliquent les équipements standards de microtechnlogies. De plus les contraintes du film transféré doivent être gérées de telle sorte que le film de silicium n'implique pas de déformation de la structure. Enfin l'environnement contrôlé en particules des différents équipements ne doit pas être contaminé par le polymère utilisé comme substrat.

Au cours de ce chapitre nous allons d'abord proposer une technique alternative et innovante de réalisation de structure SOFLEX (épaisseur du film de Si proche de 5 µm d'épaisseur) répondant aux critères de manipulation et de gestion de contrainte. Le procédé proposé présentera en outre un caractère **générique** et impliquera des étapes de réalisation relativement économiques. Nous présenterons ensuite deux méthodes de caractérisation de base de la membrane transférée. L'épaisseur de cette membrane sera évaluée par des mesures d'interférences en lumière infra-rouge et sa qualité cristalline par spectroscopie Raman. La compatibilité, en termes de transport, de la structure vis-à-vis d'équipements standards de microtechnologies sera démontrée.

Dans une seconde partie nous nous attacherons à réaliser des « objets » microélectroniques simples, type **jauge résistive**, sur ou dans ces membranes silicium, afin de valider la compatibilité de la structure avec des équipements standards de microélectronique. La compatibilité spécifique du polymère utilisé avec un environnement « salle blanche », c'est-à-dire contrôlé en particules, sera notamment prise en compte. Enfin une première caractérisation des jauges résistives sera présentée. Ces jauges résistives permettront en outre de mettre en avant les fortes déformations (et donc la flexibilité) d'une structure type SOFLEX et d'ouvrir des voies vers **l'électronique flexible**.

2 Elaboration d'une membrane mince de silicium monocristallin sur un support flexible

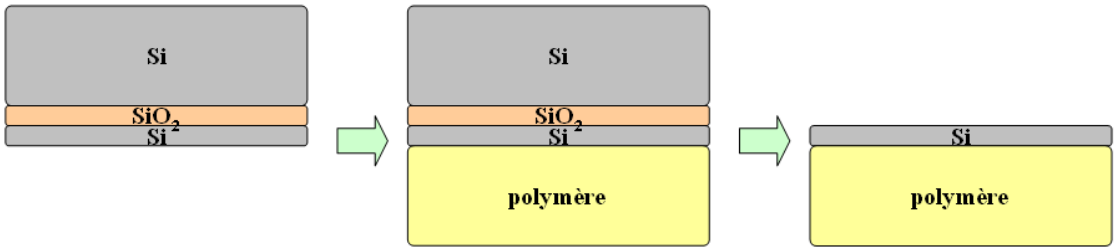
Nous souhaitons disposer d'une structure de type SOFLEX générique qui permettrait de réaliser des étapes microtechnologiques sur la couche de silicium transférée. La structure doit donc présenter une tenue mécanique de « transport » et une planéité adéquates.

2.1 Méthodes standards

Nous avons dans un premier temps développé plusieurs méthodes de transfert de silicium sur polymère par des méthodes simplifiées. Par exemple il est possible d'assembler directement un polymère à un substrat standard silicium et d'amincir mécaniquement (*grinding* en anglais) puis chimiquement le silicium. Comme nous l'avons vu au chapitre III, dans le cas de polymères vitreux ou caoutchoutique, le silicium peut être aminci mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'une centaine de micromètres. Expérimentalement il est difficile d'atteindre des épaisseurs plus fines sous peine de cliver le silicium : le polymère est trop complaisant (surtout le polymère caoutchoutique). Une attaque chimique (TMAH) peut ensuite permettre de diminuer l'épaisseur de Si jusqu'à une dizaine de micromètres (et d'éliminer la zone écrouie en surface du Si engendrée par l'amincissement mécanique). Cependant, en raison de la forte épaisseur de Si éliminée par voie chimique, l'uniformité de la couche silicium sur tout le substrat n'est pas satisfaisante (> 1µm). De plus ce substrat n'est plus manipulable car paradoxalement trop flexible.

Afin d'obtenir une meilleure uniformité en épaisseur de la couche silicium une alternative consiste à utiliser un substrat type BSOI (*bonded* SOI). Ce type de substrat est réalisé par assemblage d'une plaque de silicium par collage direct à une autre plaque de silicium oxydée en surface, une étape d'amincissement (mécanique puis chimique) d'une des deux plaques de silicium conduit à l'obtention d'un substrat de type SOI (couche de Si transférée de quelques micromètres) [Lasky'85]. Etant donnée la rigidité du système, l'amincissement mécanique du Si peut être effectué jusqu'à quelques micromètres d'épaisseur. L'uniformité en épaisseur, sur la totalité du substrat, de la couche silicium transférée est alors de l'ordre de ± 1 µm après amincissement chimique.

On peut imaginer le transfert de la couche de Si monocristalline sur un substrat polymère par retrait du silicium massif et de l'oxyde thermique (par voie mécanique puis chimique) comme schématisé en Figure 188 (cette méthode de transfert est par ailleurs décrite au chapitre III).



substrat type BSOI — *assemblage substrat polymère puis retrait Si massif et SiO_2* — *substrat type SOFLEX*

Figure 188 : Transfert de silicium sur polymère par retrait du silicium massif et de l'oxyde thermique d'un substrat type BSOI

Nous avons réalisé ce type de transfert sur substrat caoutchoutique, pour obtenir un substrat de type SOFLEX, dont une photographie est présentée en Figure 189 (la structure est courbée intentionnellement pour monter la souplesse effective du substrat). Sur cette image on peut observer la présence de fissures dans le silicium : une courbure du substrat polymère lors de l'amincissement par voie chimique du silicium est probablement à l'origine de ce clivage. De plus la manipulation ultérieure d'un tel substrat semble peu aisée. Un support « rigide » apparaît donc nécessaire pour la réalisation ultérieure d'étapes technologiques sur une telle structure.

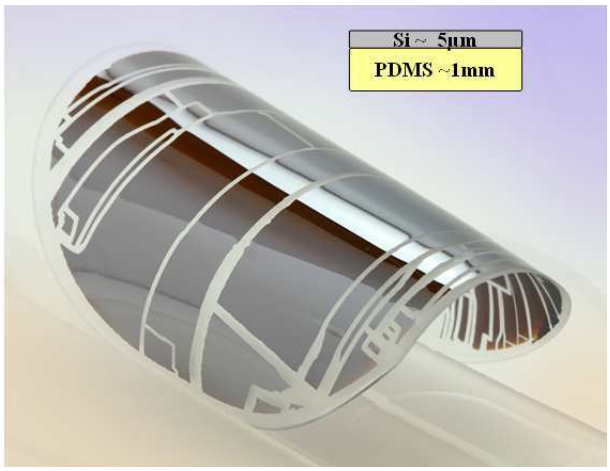


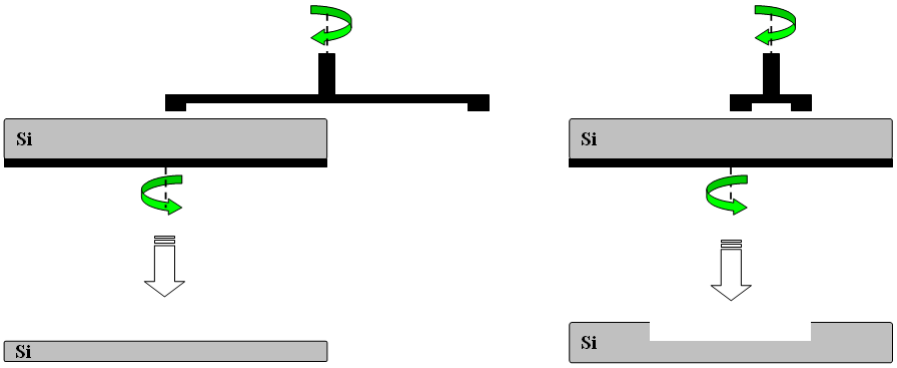
Figure 189 : Substrat type SOFLEX (silicium monocristallin d'épaisseur 5 µm sur substrat PDMS) - Transfert via démontage d'un substrat BSOI

Ces quelques exemples nous amènent à considérer deux pré-requis pour obtenir une structure de type SOFLEX manipulable et disposant d'une couche de silicium d'une épaisseur uniforme. D'une part il semble judicieux d'effectuer l'amincissement mécanique du silicium avant le transfert sur polymère et sur un système rigide type silicium (de sorte à diminuer au maximum son épaisseur et obtenir une couche uniforme en épaisseur après amincissement chimique). D'autre part un support de « transport » est indispensable pour pouvoir manipuler la structure.

2.2 Clés du problème : le procédé Taiko et le collage direct

Nous venons de voir que l'élaboration de structures type SOFLEX, pour des membranes de silicium de quelques micromètres d'épaisseur, nécessite un amincissement du silicium sur une embase rigide type Si, avant transfert sur polymère, et un support rigide pour sa manipulation ultérieure.

Au sein du laboratoire nous disposons d'une technique d'amincissement dérivée de l'abrasion mécanique standard (présenté plus en détail dans le chapitre III) qui permet d'amincir un *wafer* silicium sur sa partie centrale, et de générer ainsi une cavité profonde dont le fond pourrait constituer une membrane de silicium. Ce procédé d'amincissement, connu sous le nom de « Taiko », et qui a été développé par la société Disco est schématisé en Figure 190. Une meule d'abrasion mécanique de diamètre inférieur aux meules classiquement utilisées permet un amincissement central du *wafer*. Le mot « Taiko » signifie d'ailleurs en japonais « peau de tambour » : une membrane « tendue », maintenue par un anneau « rigide », est réalisée au centre du *wafer*.

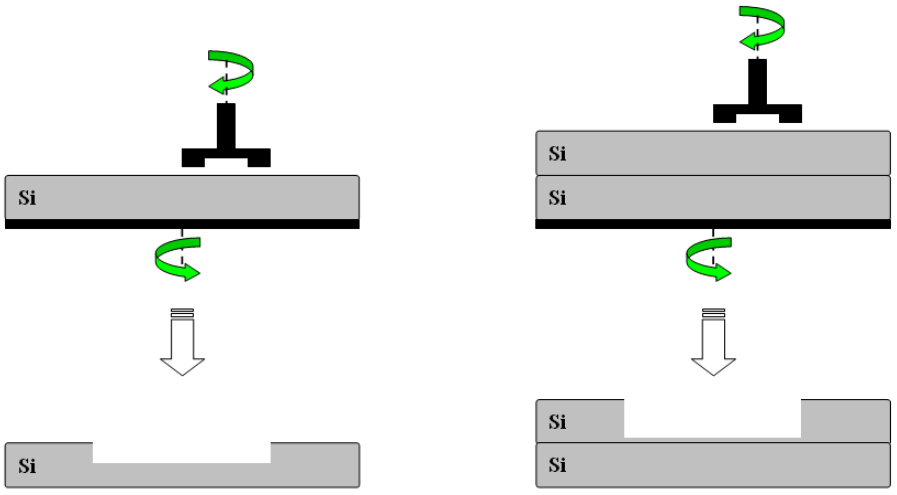


(a) abrasion mécanique standard

(b) abrasion mécanique par procédé Taiko

Figure 190 : Amincissement par abrasion mécanique (a) standard et (b) avec le procédé Taiko

Nous disposons donc d'une méthode permettant de maintenir mécaniquement une membrane de silicium et offrant une solution de transport. Cependant le procédé Taiko classique ne permet pas d'atteindre des épaisseurs de membrane de Si inférieure à une centaine de micromètres sur un *wafer* standard (par exemple le système d'aspiration qui maintient le substrat provoque un clivage de la membrane lors de son arrêt). Une solution consiste à coller un autre substrat sur le substrat à amincir afin de rigidifier l'ensemble comme présenté en Figure 191. Le substrat additionnel est ensuite décollé après l'amincissement. Diverses techniques de collage peuvent être envisagées : nous présentons ici le cas du **collage direct**. Cette méthode permet d'amincir le substrat Si concerné jusqu'à une dizaine de micromètres. L'épaisseur de la membrane pourra être réduite ensuite, par exemple par attaque chimique. En outre dans le cas d'un collage direct de faible énergie d'adhérence (c'est-à-dire qu'aucun traitement thermique n'est appliqué après le collage direct) il sera aisé de séparer le substrat support par la suite.



(a) ***directement sur wafer Si*** *épaisseur membrane Si jusqu'à ~100 µm*

(b) ***sur un collage direct Si-Si*** *épaisseur membrane Si jusqu'à ~10 µm*

Figure 191 : Amincissement par application du procédé Taiko (a) de façon classique directement sur un *wafer* Si ou (b) selon notre amélioration sur une structure empilée par collage, direct Si-Si par exemple

Nous sommes donc à ce stade en capacité de réaliser une membrane fine de silicium (quelques micromètres) maintenue mécaniquement par un anneau rigide. Nous allons maintenant décrire les étapes successives du procédé d'élaboration d'une membrane Si sur polymère.

2.3 Procédé d'élaboration innovant

Nous détaillons ici le procédé innovant que nous avons développé afin de réaliser un substrat SOFLEX manipulable et offrant une membrane de silicium monocristallin de qualité. Nous venons de voir précédemment les clés qui nous permettent la réalisation d'une membrane Si de quelques micromètres et transportable. Notre procédé d'élaboration permet un transfert sur polymère de cette membrane Si. La Figure 192 décrit de manière schématique le procédé que nous avons mis au point, dont nous allons détailler chaque étape dans le cadre du collage direct.

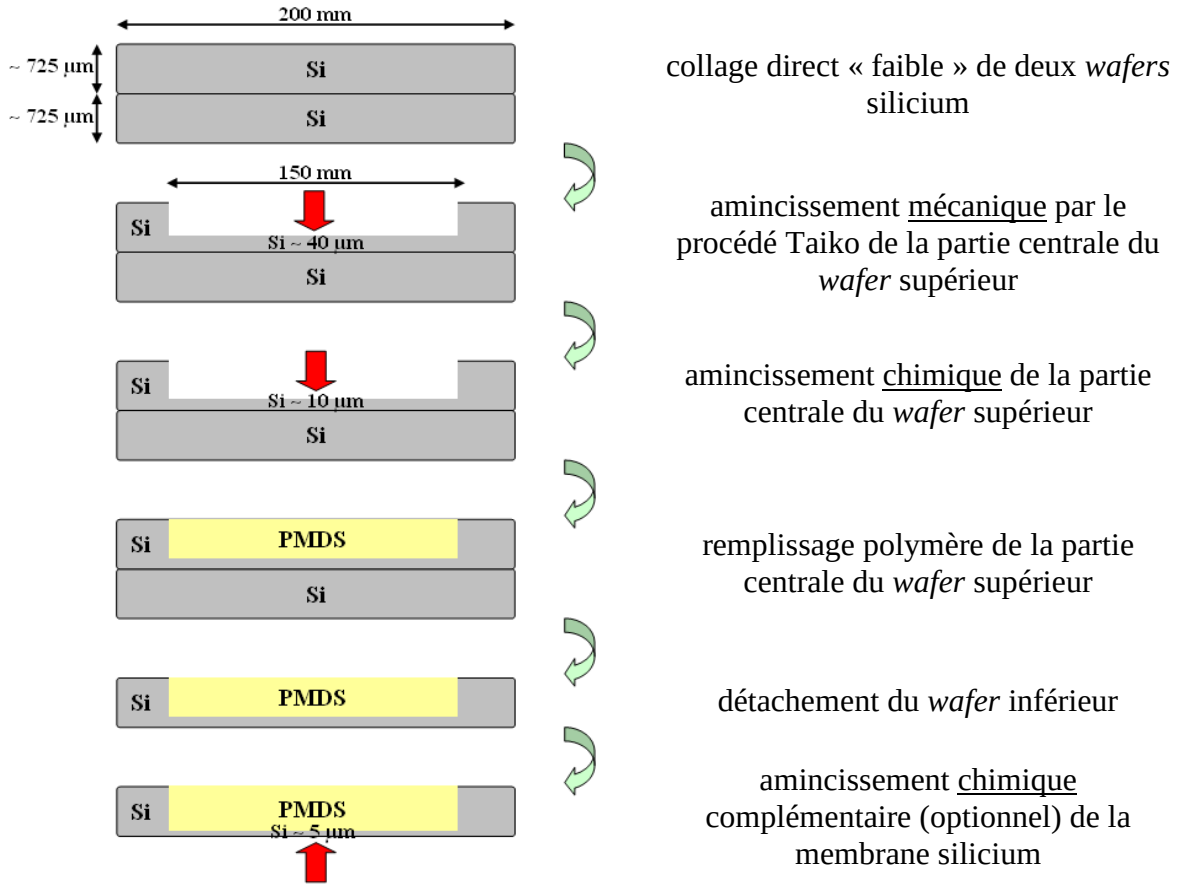


Figure 192 : Procédé de réalisation alternatif d'une structure SOFLEX par amincissement mécanique et chimique

Dans un premier temps deux *wafers* silicium 200 mm de qualité microélectronique, polis sur au moins une de leur face, sont oxydés thermiquement sur une épaisseur de 50 nm. Ils sont ensuite assemblés par collage direct hydrophile de « faible » énergie. On entend par faible une énergie de collage de l'ordre de 300 mJ/m². Un collage direct de faible énergie est nécessaire pour permettre un démontage ultérieur des deux substrats.

Le *wafer* supérieur est ensuite aminci sur sa partie centrale jusqu'à une épaisseur d'environ 40 µm, par un amincissement mécanique type abrasion avec une roue de meulage suivant le procédé Taiko. Le *wafer* inférieur est ici utilisé comme support raide mécanique : un tel procédé sur un *wafer* seul ne permet pas d'atteindre des épaisseurs de membrane inférieure à environ 100 µm sans clivage de celle-ci.

L'amincissement de la partie centrale est ensuite poursuivi par voie chimique (par exemple par une attaque TMAH, telle que décrite au chapitre III), pour atteindre une épaisseur de membrane d'environ 10 µm. L'attaque du silicium se produit uniquement sur la partie mise à nue par abrasion mécanique : le reste de la structure (anneau et *wafer* inférieur) bénéficie d'une « protection » par l'oxyde thermique (réalisé en première étape et dont la sélectivité avec le Si lors de l'attaque par TMAH est moindre que 1:1000). Cet amincissement par voie chimique permet l'élimination de la sub-surface écrouie (en fond et bord de cavité) engendrée par l'amincissement mécanique (plus de détail sur cette sub-surface dégradée en chapitre III) et une adaptation fine de l'épaisseur finale visée. La suppression de la zone écrouie est nécessaire pour deux raisons. D'une part sa qualité cristalline fortement détériorée dégrade les propriétés du film silicium. D'autre part elle engendre une contrainte de surface pouvant être à l'origine d'une déformation voire d'un clivage de la membrane silicium.

La cavité ainsi créée est ensuite remplie par un polymère. Pour ce faire, le substrat silicium est placé sur une platine, équipée de trois verniers de contrôle de planéité, puis un polymère (par exemple un polymère caoutchoutique de type PDMS) est versé sous forme visqueuse non-réticulée dans la cavité. La réticulation de celui-ci est préférentiellement réalisée à température ambiante afin de s'affranchir de contraintes thermiques dans la structure finale. Le contrôle en masse de la quantité de PDMS versée permet un remplissage au même niveau que l'anneau de silicium extérieur. Après réticulation du PDMS on obtient une membrane de silicium d'épaisseur par exemple inférieure à 10 µm, maintenue par un substrat polymère PDMS. On soulignera que le polymère est mis en œuvre avant détachement du substrat support car il permet un maintien mécanique de la membrane Si.

Le *wafer* inférieur est ensuite décollé par exemple par l'insertion d'un coin. Ce détachement est facilité par la faible énergie de collage des deux plaques de silicium. Deux fronts de décollement distincts sont observés lors de cette séparation comme montré en Figure 193. Le front de décollement localisé sur la couronne correspond à la sollicitation de deux plaques de silicium d'environ 700 µm d'épaisseur. L'autre front est influencé par la fine épaisseur de la membrane Si et par les propriétés mécaniques du substrat polymère (PDMS de module élastique de l'ordre du mégapascal). L'utilisation d'un coin de quelques millimètres d'épaisseur permet la séparation totale de la plaque inférieure de silicium et du substrat type SOFLEX.

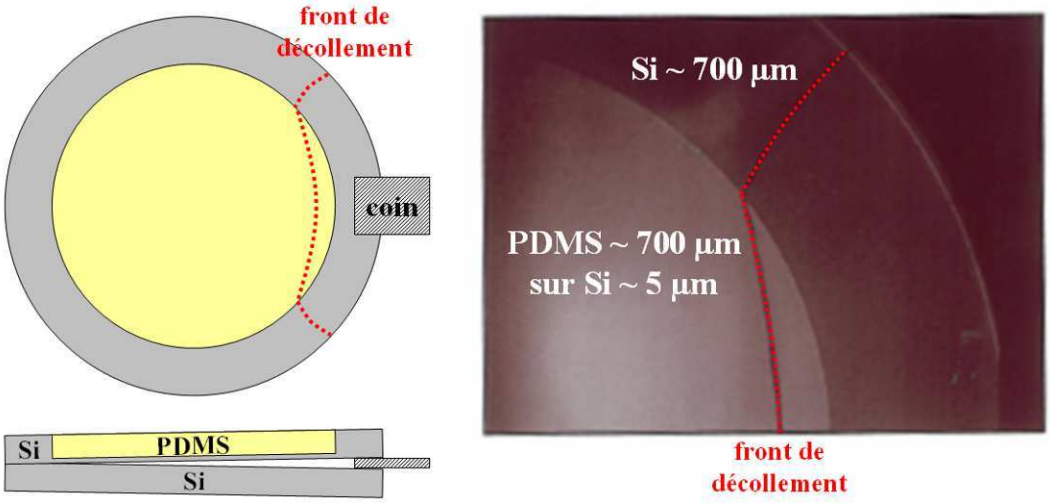


schéma *observation par transmission IR*

Figure 193 : Séparation des substrats supérieurs et inférieurs : prise en compte de deux fronts de décollement

L'épaisseur de la membrane de silicium du substrat SOFLEX ainsi réalisé est d'environ 10 µm. Un ultime amincissement par voie chimique de l'autre face de la membrane peut être alors effectué par TMAH après retrait de l'oxyde thermique par HF. Il permet d'une part de nettoyer la surface et d'autre part de diminuer l'épaisseur de la membrane à quelques micromètres. Nous avons ainsi réalisé des membranes aussi fines que 5 µm sur un diamètre de 150 mm. Une photographie du substrat à la fin du procédé de réalisation est présentée en Figure 194 : une couronne « rigide » de silicium permet de maintenir mécaniquement la membrane de silicium monocristallin d'environ 5 µm liée à un substrat polymère caoutchoutique. La structure est transparente, flexible au niveau de la membrane silicium et aisément manipulable grâce à la présence de l'anneau. On peut apprécier cette flexibilité par l'application d'un faible effort mécanique, au niveau du centre de la structure, perpendiculairement à la membrane : celui-ci provoque une déflexion de plusieurs millimètres.

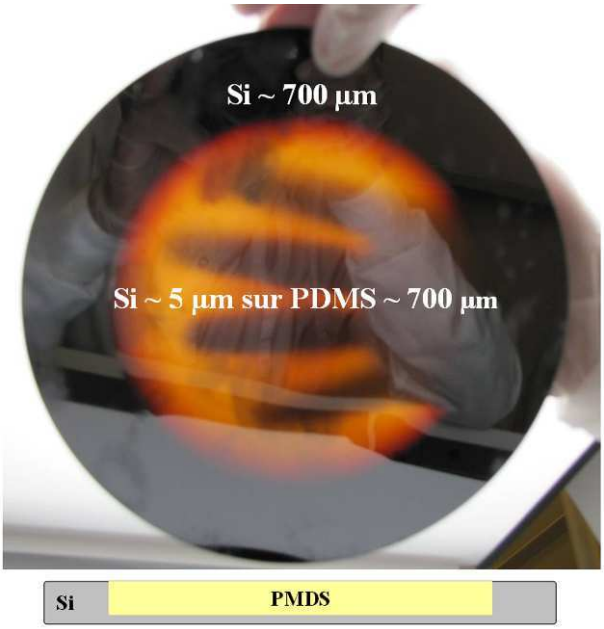


Figure 194 : Photographie du substrat SOFLEX à la fin du procédé de réalisation

Nous venons de présenter un procédé d'élaboration innovant de membrane silicium sur polymère. Ce procédé alternatif se compose d'une combinaison de trois techniques : collage direct réversible, amincissement mécanique par procédé Taiko et transfert sur polymère. Le substrat SOFLEX ainsi réalisé est transportable et suppose des étapes de réalisation standard (coût de fabrication relativement peu onéreux). Ce procédé générique est en outre transposable à de nombreux polymères et à d'autres matériaux monocristallins. Ce procédé de réalisation a par ailleurs fait l'objet d'un brevet [Moriceau'11].

Nous allons maintenant évaluer l'épaisseur et la qualité cristalline de la membrane silicium transférée, par des mesures d'interférences en lumière infra-rouge et par spectroscopie Raman, avant de montrer son comportement dans des équipements de procédés de microélectronique ou de microtechnologies

2.4 Caractérisation de la membrane silicium

Détermination de l'épaisseur de la membrane par mesure d'interférences en lumière infra-rouge

L'épaisseur de la membrane de silicium de la structure SOFLEX a été évaluée par interférométrie infra-rouge en réflexion (collaboration avec Névine Rochat (CEA-Léti)). Nous travaillons dans le proche et le moyen infra-rouge et le diamètre du faisceau utilisé est d'environ 5 mm. Le spectre infra-rouge obtenu lié à la membrane silicium est présenté en Figure 195.

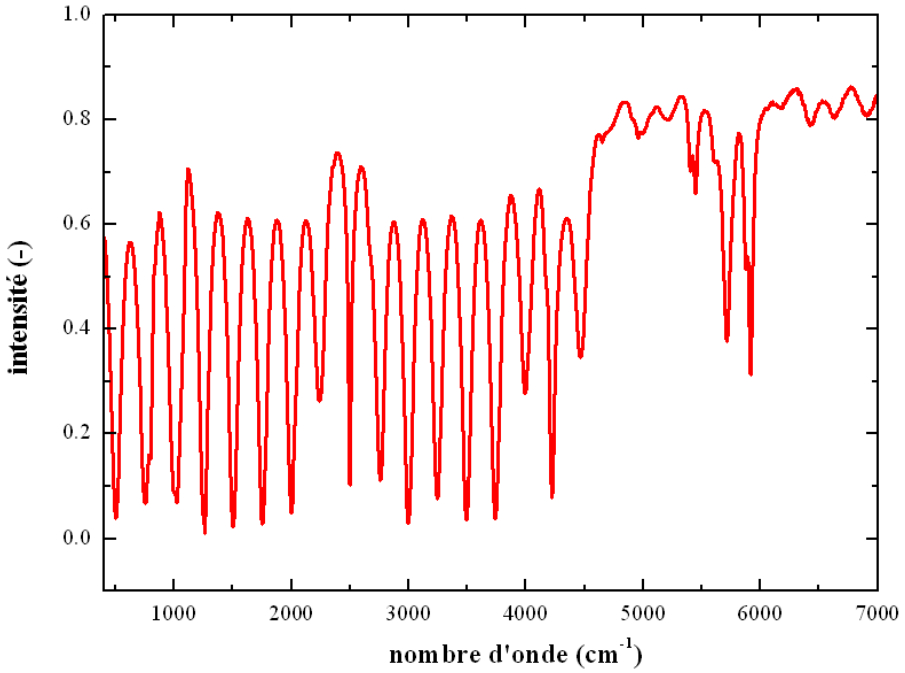


Figure 195 : Spectre infra-rouge en réflexion sur la membrane de silicium de la structure SOFLEX

Dans la gamme de nombre d'onde [500-4500] cm^{-1} de nombreuses franges d'interférence sont observées. Ces interférences sont directement reliées à l'épaisseur du film de silicium. En effet, dans notre gamme d'épaisseur, l'épaisseur *e* de la membrane de silicium est reliée au nombre de franges par la relation suivante :

$$e = \frac{1}{2n \times \Delta\nu \times \cos\theta} \qquad (69)$$

Où θ est l'angle de réflexion, *n* est l'indice optique du silicium et $\Delta\nu$ la largeur moyenne en nombre d'onde des interférences. Pour nos conditions expérimentales $\theta = 7°$, $n = 3{,}42$ pour le silicium et $\Delta\nu$ moyen = 244 cm^{-1} (déterminé à partir du spectre infra-rouge). On trouve alors une épaisseur de $6{,}0 \pm 0{,}1$ µm proche de l'épaisseur de 5 µm initialement visée. Cette méthode de mesure est très intéressante car elle offre un moyen de contrôle rapide d'épaisseur de membrane silicium.

Evaluation de la qualité du silicium par spectroscopie Raman

La qualité cristalline de la membrane silicium ainsi que son éventuelle contrainte biaxiale dans le plan peuvent être évaluées par spectroscopie Raman (collaboration avec Denis Rouchon (CEA-Léti) / le principe de cette technique de mesure est détaillé en annexe III). La surface libre de la membrane a été sondée avec une longueur d'onde d'analyse de 514 nm, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 1 µm dans le silicium. En comparaison à un échantillon de silicium référence, un très léger décalage en fréquence du pic associé à la membrane silicium est détecté. Ce décalage en fréquence correspond à une faible contrainte compressive biaxiale dans le plan d'environ 80 MPa, comme reporté dans le Tableau 28. La précision de cette mesure est de ± 20 MPa. On remarque aussi que la largeur à mi-hauteur du pic Raman associé à la membrane évolue très peu en comparaison à celle du

silicium référence, ce qui indique que la qualité cristalline du silicium transféré est peu dégradée. Cette analyse porte sur une profondeur d'environ 1 µm de la surface libre, dans une zone relativement éloignée de l'interface résultant de l'amincissement mécanique puis chimique. L'analyse par spectroscopie Raman de ce premier micromètre met en évidence un silicium monocristallin peu contraint et peu dégradé.

échantillon	**largeur à mi-hauteur pic Si (cm^{-1})**	**contrainte (MPa) ± 20 MPa**
Si référence	2,8	/
membrane Si	3,1	-80

Tableau 28 : Largeur à mi-hauteur des pics Raman du silicium référence et de la membrane Si et contrainte dans le plan de la membrane Si mesurées par spectroscopie Raman

Dans le paragraphe suivant nous allons évaluer la compatibilité mécanique de la structure vis-à-vis d'équipements standards de microtechnologies.

2.5 Tenue mécanique de la structure et compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies

Le substrat SOFLEX qui a été développé permet de supporter une membrane de quelques micromètres sur support polymère (PDMS). La couronne extérieure « rigide » permet le transport de cette membrane. La majorité des équipements de microélectronique ont un chargement automatisé de substrats type *wafer*. Ce chargement est réalisé par des robots avec une préhension du substrat sur sa face arrière au niveau de sa partie centrale. Les équipements sont également très souvent dotés de platines aspirantes afin de maintenir le substrat lors d'opérations technologiques diverses. La membrane de silicium flexible, supportée par du PDMS et localisée sur la partie centrale du substrat SOFLEX, présente donc de forts risques de clivage lors du passage dans ce type d'équipements. D'autre part la surface PDMS est naturellement très adhérente vis-à-vis des matériaux avec lesquels elle pourrait être mise en contact, ce qui augmente le risque de clivage de la membrane Si.

Afin de permettre un passage dans ces équipements il est donc nécessaire de rigidifier et de rendre « anti-adhérente » (temporairement ou non) la structure SOFLEX sur sa partie centrale comme présenté en Figure 196.

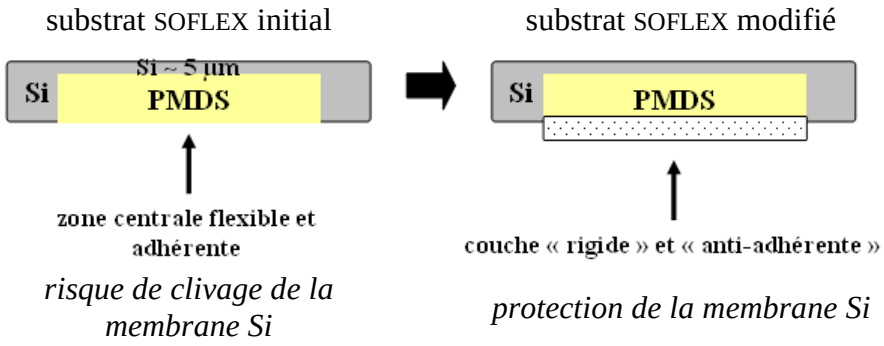


Figure 196 : Modification de la rigidité et de l'adhérence d'une structure SOFLEX

Une première solution consiste à venir traiter directement la surface du polymère (dans notre cas du PDMS) pour générer une couche plus « rigide » (module de Young supérieur à

quelques dizaines de GPa) et « anti-adhérente ». Une seconde solution consiste à bénéficier de l'adhérence du PDMS en collant temporairement une « contreplaque rigide » sur la surface PDMS.

Traitement de la surface PDMS

Dans le cas spécifique du PDMS il est par exemple possible d'oxyder la surface par des traitements **ultraviolet-ozone** (UV-O_3) [Ouyang'00] [Egitto'06] [Matienzo'06] ou de **plasma oxygène** (plasma-O_2) [Chua'00] [Hillborg'00] [Bodas'06] [Tsougeni'07]. Dans les deux cas une couche à base d'oxyde de silicium (plus ou moins stoechiométrique) est obtenue en surface du PDMS. En outre il serait aisé de retirer cette couche par la suite par des traitements chimiques type HF. Nous allons appliquer ces deux traitements à des échantillons de PDMS réticulés à température ambiante afin de voir si ils peuvent constituer une solution pour augmenter la rigidité et diminuer l'adhérence du système étudié.

Traitement UV-O_3 oblique

Un échantillon de PDMS massif est soumis à un traitement type UV-O_3. Comme présenté en Figure 197, les UV (longueur d'onde 185 nm) permettent de générer de l'ozone qui va dégrader les groupements organiques du PDMS sous UV (longueur d'onde 254 nm). Un oxyde plus ou moins stoechiométrique est alors produit en surface du PDMS.

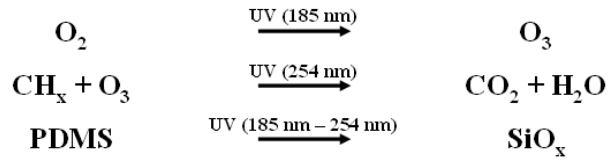


Figure 197 : Mécanisme d'oxydation du PDMS sous traitement UV-O_3

Pour des traitements de quelques minutes nous n'observons pas de changement d'aspect de la surface du polymère par microscopie optique. La rugosité du PDMS, évaluée par interférométrie optique (scan 120µm*90µm), reste inférieure au nanomètre. Pour un traitement d'environ 100 minutes on constate l'apparition de fissures, comme montré en Figure 198. La répartition de ces fissures est anisotrope et leur largeur est d'une dizaine de micromètres. Ces fissures sont probablement dues à une contrainte en tension de la couche d'oxyde générée en surface du PDMS. D'un point de vue macroscopique la rigidité de la structure n'est pas ou peu modifiée. La littérature précise que la couche d'oxyde générée en surface n'excède pas une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres [Ouyang'00].

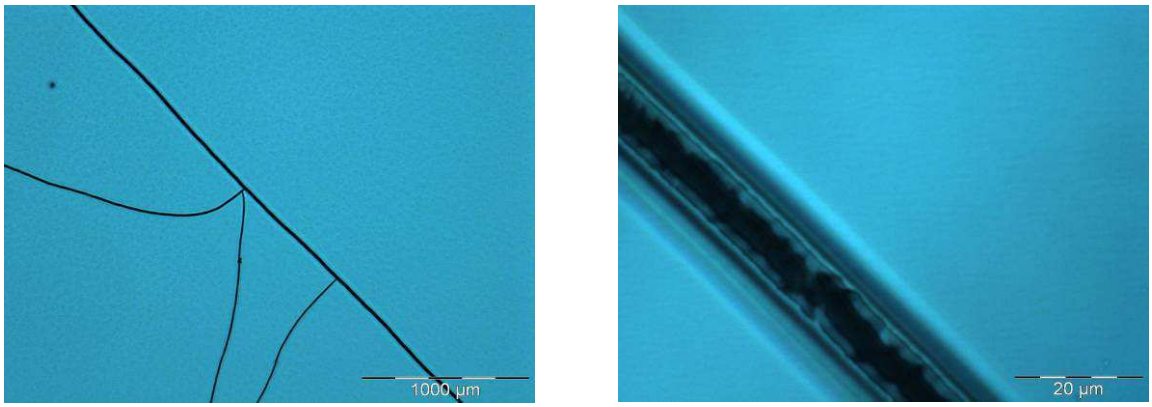


Figure 198 : Différents grossissement en microscopie optique de la surface d'un échantillon de PDMS après un traitement UV-O_3 de 100 min

Il est aussi important de mesurer la mouillabilité vis-à-vis de l'eau de la surface traitée. En effet, pour la surface de PDMS étudiée cette mouillabilité est représentative de son adhérence (expérimentalement plus l'angle de goutte est faible plus l'adhérence de la surface traitée diminue). La Figure 199 présente l'angle de contact mesuré selon le temps de traitement appliqué (l'angle de contact est mesuré immédiatement après le traitement). Dans un premier temps plus le traitement est long plus la surface devient hydrophile, puis au bout d'environ vingt minutes l'angle de contact se stabilise : la surface traitée est alors très hydrophile. L'hydrophobicité de base du PDMS est à relier à la présence de groupements méthyle (Si-CH_3) en surface. Plus le temps de traitement est long plus ces groupements sont dégradés. L'augmentation de la proportion de groupements silanols (Si-OH) est alors la cause du caractère hydrophile de la surface [Lee'03].

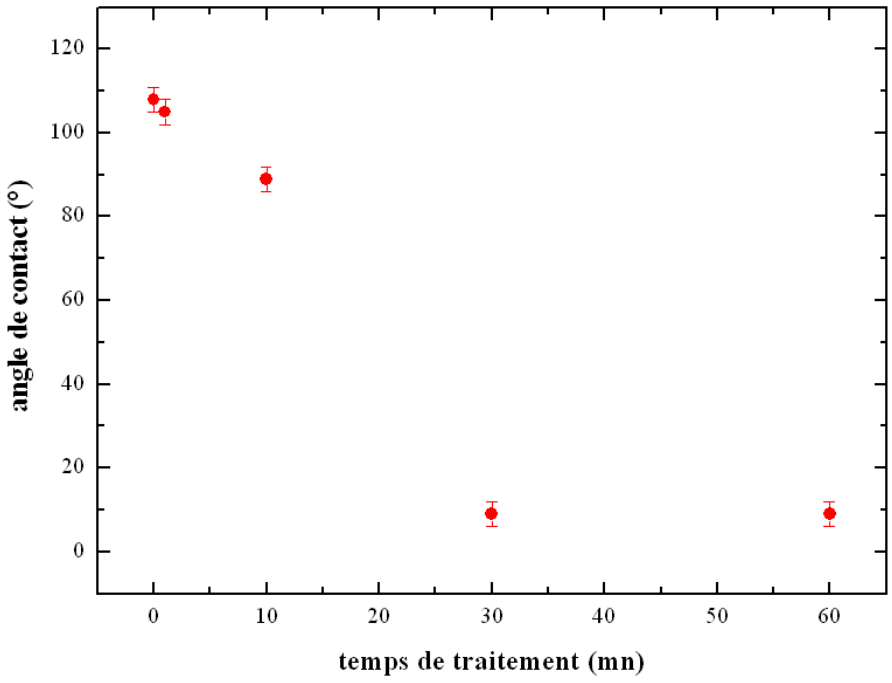


Figure 199 : Mesure de la mouillabilité de l'eau par l'angle de contact à la surface d'un échantillon de PDMS selon la durée du traitement UV-O_3 appliqué

Dans le cas du PDMS un traitement UV-O_3 est efficace pour fortement diminuer l'adhérence de la surface de ce polymère (la surface devient anti-adhérente). En revanche ce type de traitement ne permet pas d'augmenter suffisamment la rigidité de la surface traitée. L'épaisseur de la couche d'oxyde générée, de quelques dizaines de nanomètres, est trop faible pour permettre une tenue mécanique macroscopique d'une structure type SOFLEX.

Traitement plasma-O_2 oblique

Les espèces réactives générées par un plasma-O_2 permettent également d'oxyder la surface du PDMS. Nous avons immergé dans un plasma-O_2 un échantillon de PDMS réticulé à température ambiante. Pour un temps d'immersion de 1 minute et une puissance du plasma de 100 W nous observons une ondulation de la surface du PDMS comme montré en Figure 200. Cette ondulation de surface est probablement reliée à une contrainte en compression du film d'oxyde généré en surface.

Un échauffement de l'échantillon pourrait être la cause de cette contrainte (génération de l'oxyde à une température supérieure à l'ambiante et coefficient de dilation thermique du PDMS deux ordres de grandeur supérieur à celui de l'oxyde). La longueur d'onde des ondulations est d'environ un micromètre. Pour des puissances de 200 et 300 W et pour un temps de traitement identique cette longueur reste identique. Contrairement aux ondulations observées dans le cas du transfert d'un Si contraint d'une centaine de nanomètre sur PDMS (chapitre III), ces ondulations ont une distribution totalement anisotrope (l'oxyde n'a pas d'ordre particulier).

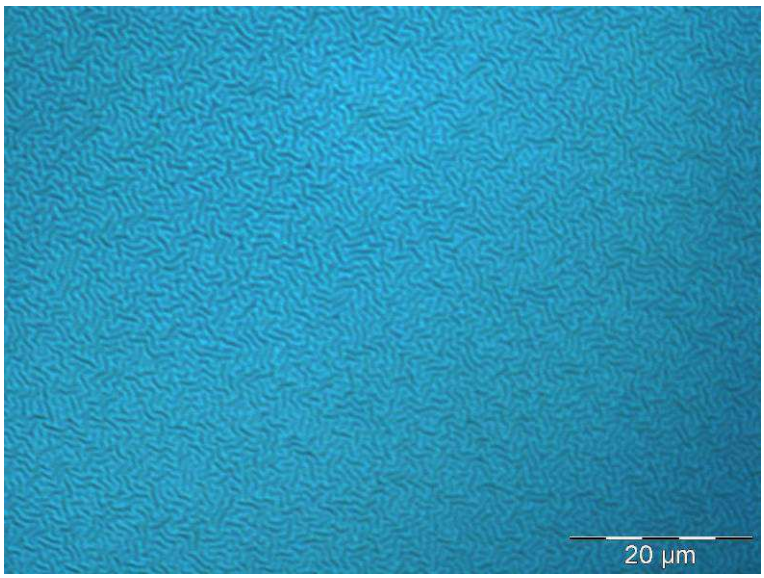


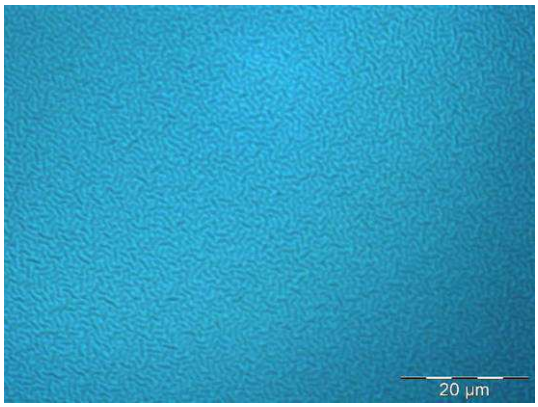
Figure 200 : Observation par microscopie optique de la surface du PDMS après un traitement plasma-O_2 de 1 min pour une puissance de 100 W

Dans le chapitre III nous avons vu que la longueur d'onde moyenne observée dépend directement de l'épaisseur du film ondulé. Notre calcul en loi d'échelle permet en effet de relier la longueur d'onde λ observée à l'épaisseur h du film par le rapport des modules élastiques E_1 du film en surface et E_2 du substrat élevé à la puissance 1/3 :

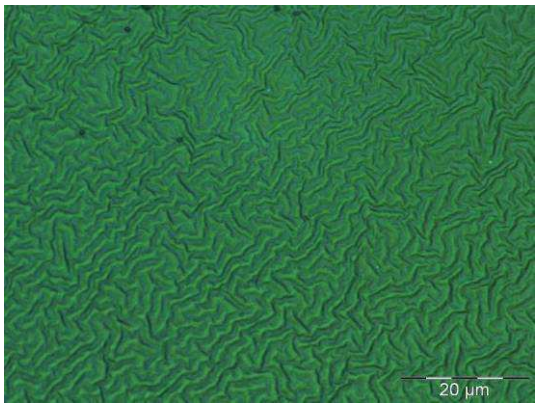
$$\lambda = h\left(\frac{E_1}{E_2}\right)^{1/3} \tag{70}$$

A partir de la longueur d'onde observée du film on peut donc remonter à l'épaisseur du film. Dans notre cas on considère un module de Young de l'ordre de 1 MPa pour le PDMS et de l'ordre de 10 GPa pour l'oxyde (le module considéré est relativement faible car sa qualité n'est certainement pas optimale). Pour une longueur d'onde d'environ 1 µm on trouve une épaisseur proche de 50 nm.

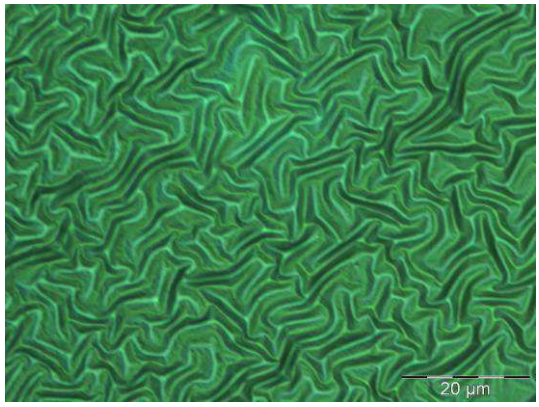
Nous avons également fait varier le temps de traitement pour une puissance fixe de 300 W. Comme montré sur les observation par microscopie optique de la Figure 201, la longueur d'onde de la surface ondulée augmente avec le temps de traitement. Selon l'expression (70) l'épaisseur du film d'oxyde augmente donc aussi. Pour des temps de traitement supérieurs à 8 minutes la longueur d'onde n'évolue plus : une épaisseur limite du film d'oxyde est certainement atteinte. En procédant comme précédemment avec le calcul en loi d'échelle de la relation (70) on évalue l'épaisseur d'oxyde à environ 100 nm pour le traitement de 3 min et à 200 nm pour le traitement de 8 min. Cet ordre de grandeur de l'épaisseur maximale d'oxyde est en accord avec la littérature [Hillborg'00] [Park'10].



λ ~ 1 µm
1min@300W



λ ~ 2 µm
3min@300W



λ ~ 4 µm
8min@300W

Figure 201 : Observation par microscopie optique de la surface du PDMS pour différents temps de traitements plasma-O_2 à une puissance de 300 W

Expérimentalement nous constatons que lorsque des ondulations apparaissent sur la surface du PDMS son adhérence diminue fortement. Un traitement plasma-O_2 est donc une solution efficace pour rendre l'extrême surface du PDMS anti-adhérente (développement d'un oxyde et ondulation de la surface). D'un point de vue macroscopique, étant donnée la faible épaisseur de la couche d'oxyde engendrée, la rigidité du PDMS n'est en revanche pas modifiée.

Nous venons de voir que des traitements UV-O_3 et plasma-O_2 d'une surface type PDMS permettent de générer un oxyde de surface. La surface est modifiée de telle sorte que son adhérence diminue fortement, ce qui était l'un des effets recherchés. Cependant, pour les deux traitements, la faible épaisseur de cet oxyde ne permet pas de modifier suffisamment le PDMS pour rigidifier d'un point de vue macroscopique une structure type SOFLEX.

Utilisation d'une contreplaque

Une seconde solution pour rigidifier la structure SOFLEX, ne nécessitant pas de traitement de surface, consiste à venir mettre en contact un substrat « épais et rigide » (d'une épaisseur de quelques centaines de micromètres et d'un module élastique de plusieurs dizaines de GPa) avec la face PDMS du substrat SOFLEX comme présenté en Figure 202. Nous avons montré qu'une surface PDMS réticulée adhère sur une surface silicium avec une énergie d'adhérence d'environ 1 J/m² pour une sollicitation en traction (chapitre II). Un substrat type *wafer* silicium standard (épaisseur d'environ 725 µm) pourrait donc être facilement collé au PDMS, pour constituer une embase rigide lors de diverses opérations technologiques, puis retiré par la suite.

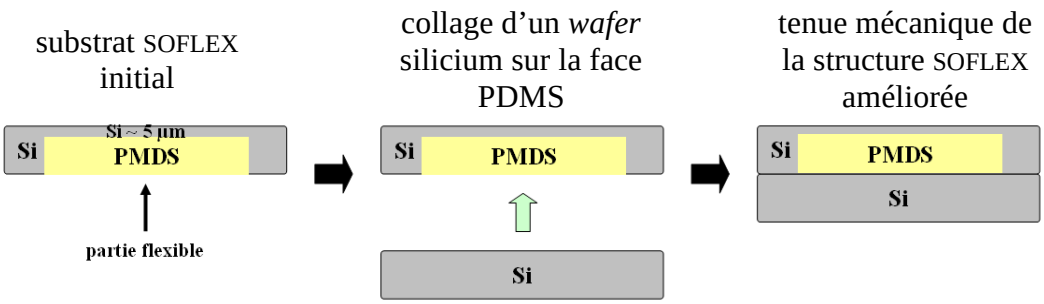


Figure 202 : Augmentation de la tenue mécanique d'une structure SOFLEX par collage d'un *wafer* silicium sur la face PDMS

Dans un premier temps, nous avons démontré par de nombreux essais, que la tenue entre ce substrat et la face PDMS est suffisante pour permettre un passage sans clivage de la membrane silicium dans de nombreux équipements standards de microtechnologies impliquant une préhension du substrat sur sa partie centrale. De plus la structure ainsi réalisée admet une mise en rotation jusqu'à 2000 tours par minute pendant plusieurs minutes sans dommage (par exemple pour des dépôts de polymère ou pour des étapes de gravure). En plus de la tenue mécanique, le substrat silicium permet une protection de la face PDMS aux diverses solutions chimiques lors d'étapes humides telles que la gravure ou le retrait de résine photosensible.

Etant donné que l'énergie d'adhérence en traction entre le silicium et le PDMS réticulé en surface est relativement faible le retrait du substrat de protection après réalisation d'étapes technologiques est aisé. Pour ce faire un coin de quelques millimètres d'épaisseur est inséré

au niveau de l'interface de collage et permet de détacher le substrat SOFLEX de son substrat temporaire. Cette solution s'est avérée très satisfaisante et a été choisie pour être appliquée dans la réalisation d'un procédé d'élaboration de jauges résistives que nous présenterons par la suite.

Nous avons développé un procédé générique permettant la réalisation de structures type SOFLEX manipulables. La membrane de silicium transférée, d'une épaisseur de quelques micromètres, présente une qualité cristalline proche d'un substrat Si. Le collage d'une contreplaque sur le substrat SOFLEX permet par ailleurs l'introduction de la structure dans de nombreux équipements standards de microfabrication. Nous allons maintenant proposer un procédé d'intégration d'objet « simples », de type jauge résistive, afin de démontrer la compatibilité de la structure vis-à-vis d'étapes microtechnologiques standards.

3 Application à l'élaboration de jauges résistives sur membrane silicium

Nous allons dans cette partie détailler la réalisation d'objet microélectroniques « simples » (collaboration avec Caroline Coutier (CEA-Léti)), de type jauge résistive, sur le substrat SOFLEX que nous venons de présenter. Cet exemple d'application, impliquant des étapes microtechnologiques de base, permettra de démontrer la compatibilité de la structure vis-à-vis d'un procédé standard. Nous présenterons tout d'abord le principe de fonctionnement d'une jauge résistive. Nous aborderons ensuite la problématique de compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies puis nous décrirons le procédé d'intégration des jauges, type silicium et métal, que nous avons développé sur substrat SOFLEX. Dans une dernière partie nous présenterons les premiers résultats obtenus avec les jauges réalisées.

3.1 Principe d'une jauge résistive

Nous présentons ici le principe de fonctionnement d'une jauge résistive. Considérons le cas d'un matériau homogène et isotrope de résistivité ρ. La jauge est définie géométriquement par sa longueur *l*, et sa section rectangulaire *S*, de dimensions *a* par *b* comme illustré en Figure 203.

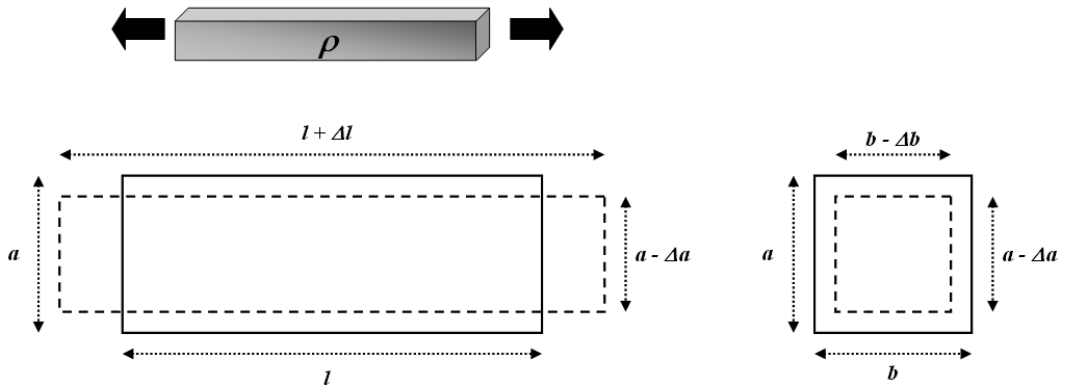


Figure 203 : Jauge en traction

La résistance électrique *R* de la jauge s'écrit alors :

$$R = \frac{\rho l}{S} = \frac{\rho l}{ab} \qquad (71)$$

Considérerons que la jauge est soumise à une contrainte en tension comme illustré en Figure 203. La déformation longitudinale de la poutre s'accompagne d'une modification de ses dimensions transversales par effet Poisson, de sa résistivité et donc d'une variation de sa résistance qui peut s'écrire dans le cas de faibles variations de résistance et de déformations :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} - \frac{\Delta b}{b} \right) \tag{72}$$

Le premier terme de cette expression correspond à l'effet piézorésistif et le second à la variation de géométrie de la jauge. En considérant une déformation élastique de la jauge et en introduisant le coefficient de Poisson ν du matériau considéré on peut écrire :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + (1 + 2\nu)\frac{\Delta l}{l} \tag{73}$$

Pour un matériau piézorésistif isotrope, la variation de résistivité dépend des déformations et s'écrit [Plantier'92] :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = M(1 - 2\upsilon)\frac{\Delta l}{l} \tag{74}$$

Avec *M* le coefficient d'élastorésistance. En reportant cette expression dans l'équation (73) on trouve :

$$\frac{\Delta R}{R} = K\frac{\Delta l}{l} = K\varepsilon \tag{75}$$

Avec *K* le facteur de jauge donné par l'expression :

$$K = M(1 - 2\upsilon) + (1 + 2\upsilon) \tag{76}$$

L'expression (75) montre une réponse linéaire de $\Delta R/R$ en fonction de la déformation longitudinale ε. D'un point de vue pratique la jauge résistive est généralement solidarisée à une structure dont on veut connaître la contrainte à tout instant. Une mesure directe de $\Delta R/R$ permet d'évaluer la déformation de la jauge et donc la contrainte que subit cette structure. Dans le cas de matériaux métalliques le facteur de jauge est généralement de l'ordre de 2. Le cas du silicium monocristallin est plus complexe de par ses propriétés anisotropes mais le principe reste identique [Plantier'92]. Pour les matériaux semi-conducteurs l'effet piézorésistif est de plus forte amplitude que pour les métaux et permet d'atteindre des facteurs de jauge supérieurs à 100 [Greenwood'88]. On retiendra que des paramètres tels que l'orientation cristalline, le dopage ou la température ont de fortes répercutions sur le facteur de jauge.

Les matériaux à propriétés piézorésistives ont commencé à être étudiés dans les années 30 puis commercialisés dans les années 50. De très nombreux matériaux ont été abordés dans la littérature. Dans le cas de jauges résistives sur support flexible on peut citer par exemple, les métaux déposés [Thaysen'02] [Yang'07] [Lee'10], le silicium polycristallin [Hwang'04] ou

les polymères conducteurs chargés [Martinez'10]. Pour le silicium monocristallin une étude reporte le cas d'une membrane de 50 µm transférée sur substrat aluminium [Kim'09]. A notre connaissance aucune publication ne traite de jauges résistives en silicium monocristallin d'une part d'une épaisseur inférieure à 50 µm et d'autre part transférées sur polymère.

Dans le paragraphe suivant nous allons aborder des points clefs de compatibilité (spécifiques au polymère utilisé) de la structure SOFLEX développée vis-à-vis du procédé d'intégration des jauges résistives. Cette compatibilité prend en compte deux critères : d'une part l'environnement contrôlé des équipements standards de microtechnologies et d'autre part les diverses solutions chimiques utilisées dans notre procédé d'intégration. Après validation de cette compatibilité nous décrirons le procédé de réalisation de jauges résistives que nous avons développé.

3.2 Compatibilité de la structure avec des équipements standards de microtechnologies

Compatibilité avec un environnement contrôlé

L'environnement des équipements utilisés nécessite un contrôle drastique afin de s'affranchir de problèmes liés à la contamination particulaire pouvant entraîner des dysfonctionnements des dispositifs réalisés. Le PDMS qui supporte la membrane silicium de la structure SOFLEX présente un risque de contamination de type organique des équipements lors de rampes en température. De plus le charbon actif des pompes cryogéniques utilisées pour atteindre un vide secondaire ou un ultravide (par exemple dans des bâtis de dépôt par PECVD ou PVD) peut être dégradé.

Il apparaît donc nécessaire d'évaluer la nature et la quantité des espèces potentiellement dégagées par le PDMS lors de rampes de température. Nous utilisons une analyse par GCMS (*gas chromatography mass spectrometry* / chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse) qui nous permet d'accéder à ces deux critères. La température maximum atteinte pour le procédé d'intégration des jauges résistives est de 240 °C. Nous avons donc sélectionné trois températures successives d'analyse (180 °C / 200 °C / 240 °C). Deux échantillons de PDMS, réticulés à température ambiante, d'une épaisseur d'environ 1 mm et d'une masse d'environ 10 mg ont été analysés : le premier a directement été analysé et le second après un recuit d'une heure à 240 °C.

L'analyse des spectres de masse pour les différents temps de rétention a permis d'identifier un dégazage de molécules, ayant des liaisons de type siloxane, sous l'influence de la température. Ces molécules, constituées de deux à huit atomes de silicium, présentent un fort risque de contamination de par leur affinité avec des surfaces de type silicium. L'analyse de l'aire de l'ensemble des pics détectés par chromatographie en phase gazeuse permet une évaluation semi-quantitative (avec une incertitude d'environ 20 %) de la quantité globale de siloxanes thermodésorbée (en considérant le n-hexadécane comme composé étalon). Le pourcentage de la masse initiale dégazée pour les deux échantillons et selon les températures considérées est récapitulé dans le Tableau 29. Il apparaît clairement qu'un recuit après réticulation diminue de trois ordres de grandeur le pourcentage de siloxanes dégazés. Sans recuit préalable, la quantité de siloxanes dégazée par le PDMS (rapportée à un substrat circulaire de diamètre 150 mm et d'épaisseur 500 µm) est incompatible avec les taux de contamination admis dans les équipements que nous avons utilisés. Le recuit appliqué permet de satisfaire à ce critère.

température d'analyse (°C)		180	200	240
% dégazé de la masse initiale en cumul	échantillon non recuit	0,06	0,08	0,14
	échantillon recuit 1 h à 240 °C	0,00016	0,00024	0,00048

Tableau 29 : Pourcentage dégazé de la masse initiale de PDMS quantifiée par GCMS pour diverses températures

Nous avons montré que l'application d'un recuit permet diminuer significativement la quantité d'espèces dégazées par le PDMS et de satisfaire aux critères de contamination des équipements que nous utilisons. Cette méthode d'évaluation de contamination par GCMS pourra être appliquée de manière systématique dans le cas de polymères de nature différente que le PDMS.

Compatibilité vis-à-vis des solutions chimiques

Les étapes de gravure et de retrait de résine lithographique nécessitent l'immersion de la structure SOFLEX dans des solutions chimiques. Le PDMS de la structure peut être en contact avec ces solutions, la compatibilité du PDMS avec ces solutions a donc dû être validée. Au contact d'une solution chimique on peut envisager une diminution (dégradation ou dissolution selon les paramètres de solubilité [Lee'03] par exemple), une augmentation (infiltration par exemple) ou aucun effet sur la masse du polymère [Mata'05]. Ces solutions pourraient en outre avoir un impact sur les propriétés mécaniques du PDMS.

Afin d'évaluer l'effet des différentes solutions utilisées nous avons immergé des échantillons (1 mm de PDMS étalé sur un *wafer* silicium 200 mm ou bloc de PDMS pour l'essai de la solution de gravure silicium) dans les solutions utilisées pour le procédé de fabrication développé (pour une durée de traitement). L'éventuelle variation de masse de PDMS est reportée dans le Tableau 30. Les différentes solutions testées montrent une faible variation de masse du PDMS ($\leq$ 0,1 %) qui ne devrait pas avoir d'impact sur son intégrité ni sur ses propriétés mécaniques. La compatibilité du PDMS avec les traitements chimiques utilisés est donc validée. Dans le cas de choix de polymères autres que le PDMS ce type de contrôle pourra être reproduit.

fonction de la solution chimique	**temps d'immersion**	**variation de masse du PDMS (%) ± 0,001 %**
gravure oxyde de silicium	120 s	- 0,005
gravure chrome	180 s	0
gravure or	300 s	0
retrait résine lithographie	10 min	- 0,103
gravure silicium	1 h	0

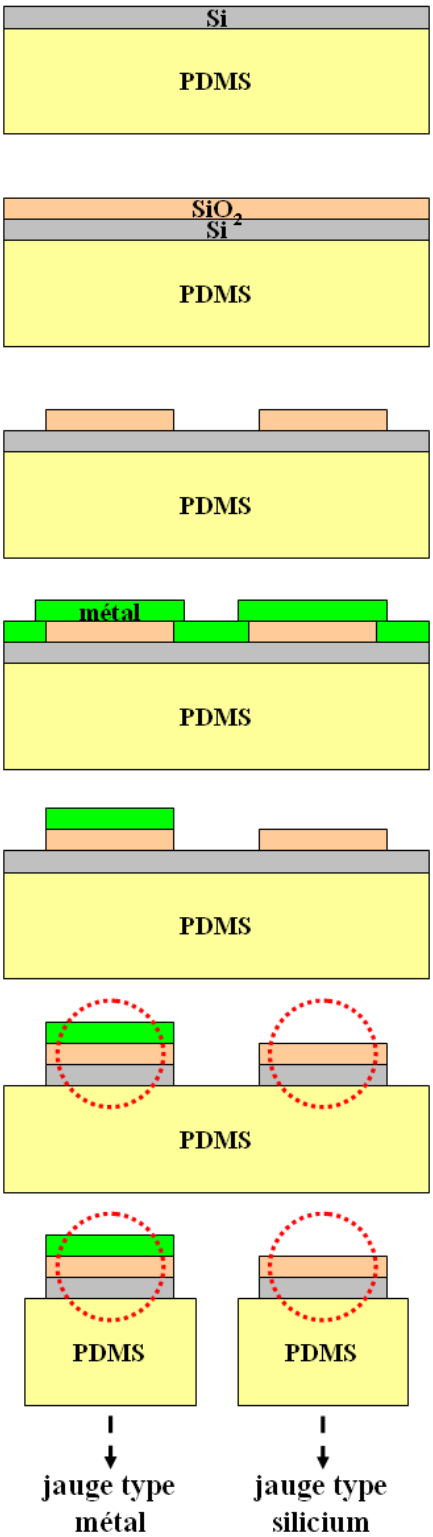
Tableau 30 : Variation de masse du PDMS sous divers traitements de solutions chimiques

Nous venons de valider la compatibilité spécifique du polymère utilisé (PDMS) avec l'environnement contrôlé d'équipements standards et diverses solutions chimiques utilisées pour des opérations technologiques standards. Nous allons maintenant décrire le procédé de réalisation de jauges résistives modèles sur substrat polymère flexible que nous avons développé. Deux types de jauges vont être considérés : type semi-conducteur et type métal.

3.3 Réalisation des jauges résistives

Deux types de jauges ont été réalisés sur substrat SOFLEX. La première est une jauge de « **type métal** » (bicouche chrome-or), réalisée sur la membrane silicium et électriquement isolée de celle-ci par un oxyde de silicium. Elle permettra de mettre en avant les propriétés mécaniques de la membrane silicium reportée sur polymère.Une autre de « **type silicium** » (silicium monocristallin) réalisée directement dans la membrane silicium, permettant l'étude des propriétés du silicium monocristallin en couche mince. Les deux types de jauge sont réalisés en parallèle sur un même substrat SOFLEX comme schématisé en Figure 204. Toutes les étapes d'intégration sont mises en œuvre sur des équipements automatiques ou semi-automatiques standards 200 mm, moyennant quelques adaptations de paramètres machine.

Deux niveaux de matériaux doivent être déposés pour réaliser les jauges (deux masques pour la photolithographie). **Un premier niveau d'oxyde de silicium** (PECVD) permet une isolation électrique des jauges métal et sert de masque de gravure chimique pour définir les jauges silicium. **Le second niveau est un bicouche Cr-Au** (le chrome est connu pour être un très bonne couche d'accroche de l'or sur le silicium et l'oxyde de silicium). Il constitue le matériau de la jauge métal et la reprise de contact pour des mesures électriques ultérieures sur les jauges silicium.



(a) substrat SOFLEX initial
épaisseur membrane Si ~ 5 µm

(b) dépôt SiO_2 PECVD 240°C
épaisseur SiO_2 = 500 nm

(c) photolithographie #1
gravure humide SiO_2
stripping résine #1

(d) dépôt Cr PVD 150 °C
épaisseur Cr = 30 nm
dépôt Au PVD 150 °C
épaisseur Au = 110 nm

(e) photolithographie #2
gravure Cr-Au
stripping résine #2

(f) gravure Si par TMAH 80 °C

(g) séparation des jauges par découpe du substrat PDMS avec un scalpel à ultrason

Figure 204 : Schéma d'intégration de jauges résistives type métal ou silicium sur substrat SOFLEX

Des exemples de motifs des jauges type métal et silicium réalisées sont présentés en Figure 205. Pour les jauges type métal la portion utile est un « serpentin » Cr-Au reposant sur un empilement SiO_2/Si/PDMS. Concernant les jauges type semi-conducteur la portion utile est une « ligne » de silicium reposant directement sur PDMS et isolée par du SiO_2 sur l'autre interface. Des variantes en longueur et largeur de portion utile ont été opérées.

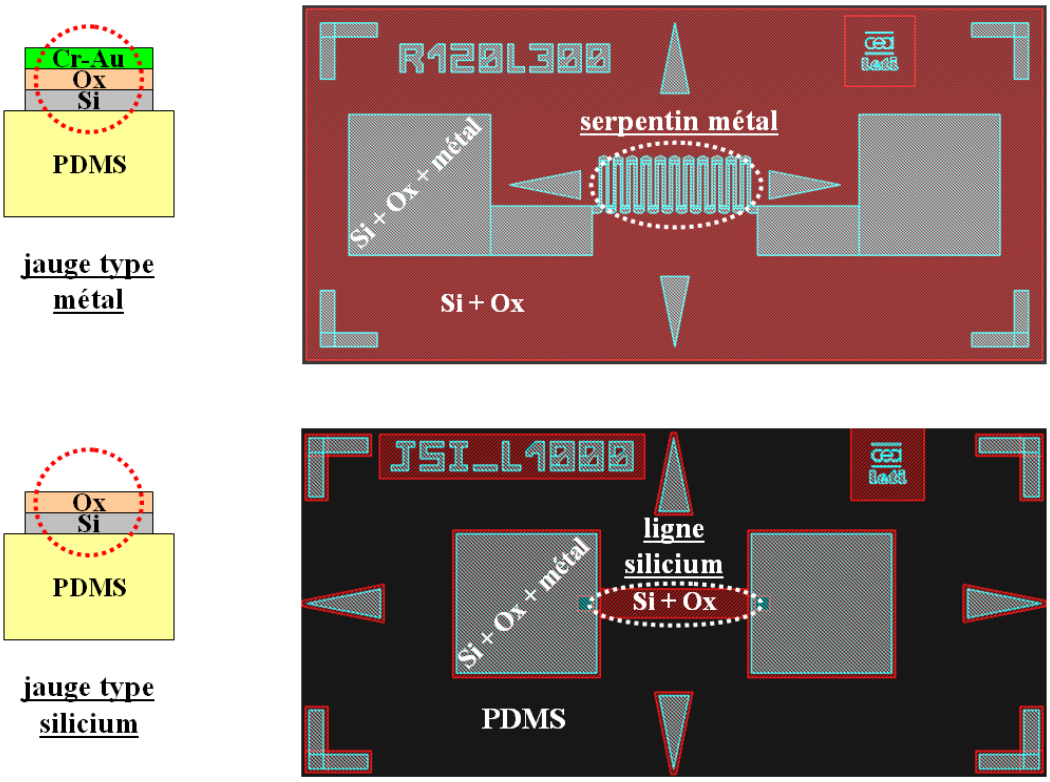
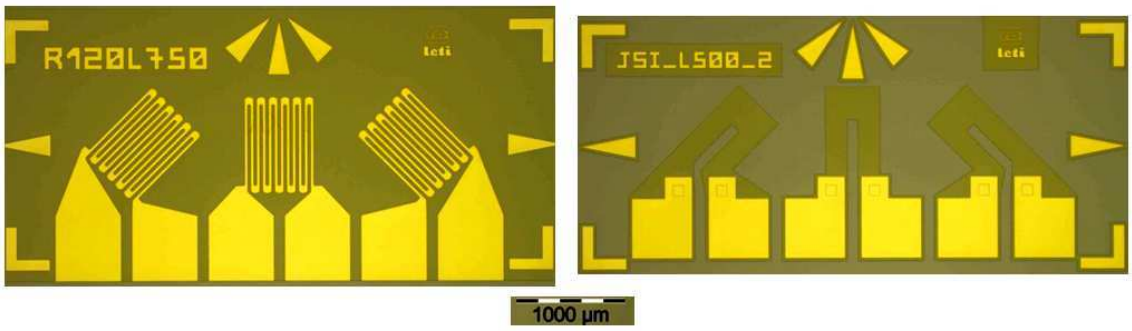


Figure 205 : Exemple de motifs des jauges type métal et silicium

La Figure 206 présente une observation de certains motifs des jauges type métal et type silicium avant gravure chimique de la membrane Si. Ces jauges particulières permettent la mesure de déformations dans trois directions.



jauge type métal *jauge type silicium*

Figure 206 : Observation par microscopie optique d'une jauge type métal et d'une jauge type silicium avant gravure du silicium

La Figure 207 présente une vue macroscopique de la structure SOFLEX après définition des jauges par gravure TMAH du silicium. Les jauges types métal et silicium reposent sur le PDMS, mis à nu par l'attaque TMAH sur le reste du substrat.

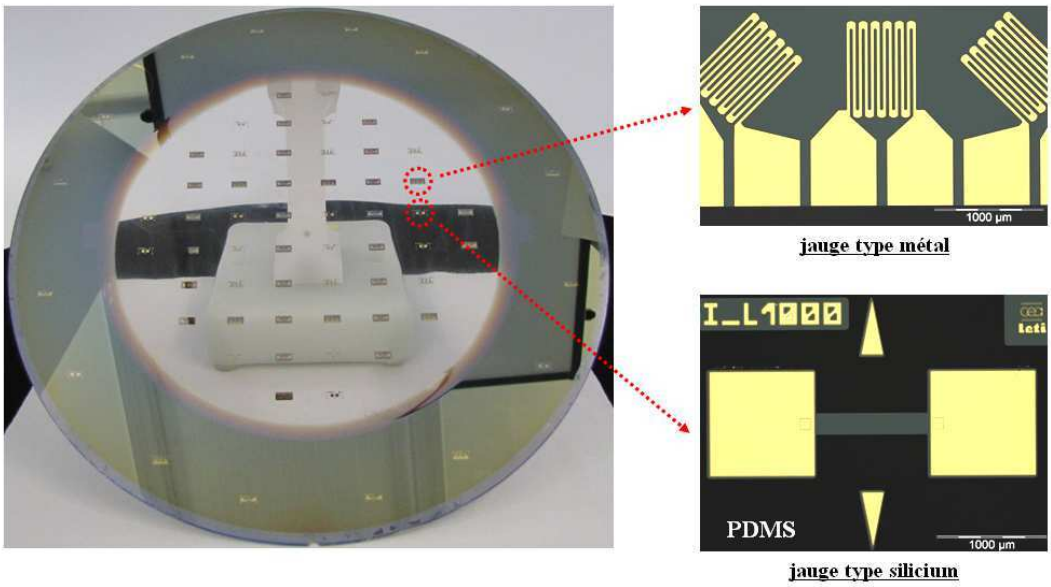
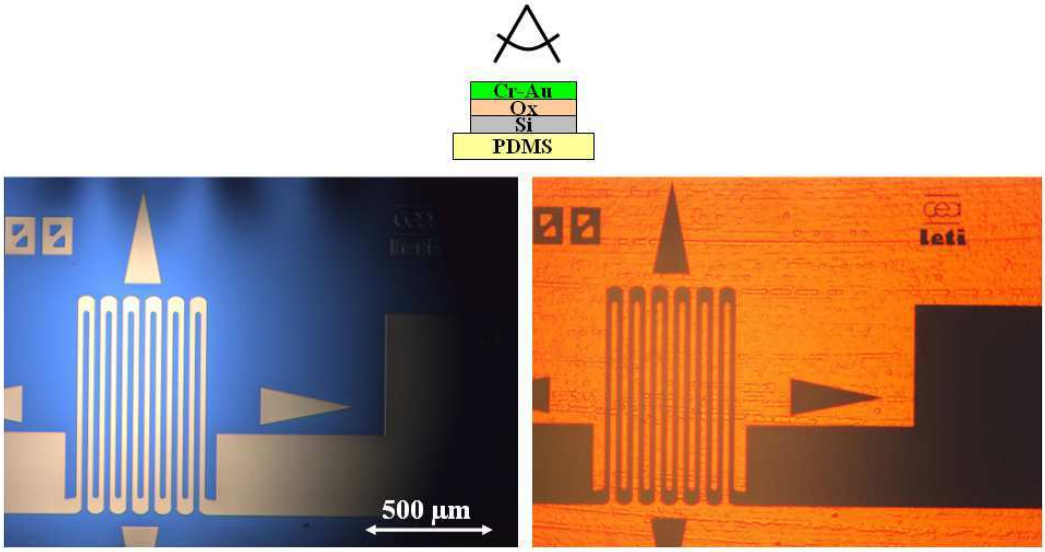


Figure 207 : Photographie de la structure SOFLEX après définition des jauges par gravure chimique du silicium et observation par microscopie optique des jauges

Les jauges sont ensuite séparées individuellement du substrat PDMS. Cette découpe est exécutée à l'aide d'un scalpel mis en vibration par ultrason. Au contact du scalpel le substrat PDMS est ainsi immédiatement clivé et donc soumis à une faible courbure, ce qui limite le risque de clivage des jauges. La Figure 208 présente une observation par microscopie optique d'une jauge type métal découpée. En réflexion la surface observée ne présente pas de défauts ni de traces de clivage. En transmission on distingue des « sillons » parallèles, dont la direction change selon la localisation de la jauge sur le substrat. Ces traces sont un reliquat de l'amincissement mécanique par procédé Taiko (voir paragraphe 2.3).



réflexion *transmission*

Figure 208 : Observation par microscopie optique en réflexion ou en transmission d'une jauge type métal découpée

Lorsque l'on observe la face arrière du Si de la jauge, à travers le PDMS transparent dans le visible, comme montré en Figure 209, les sillons dus à l'amincissement mécanique par procédé Taiko sont directement visibles. Ces sillons ont plus précisément été « transférés » sur la surface de Si lors de l'étape d'amincissement chimique (voir paragraphe 2.3), qui a permis d'éliminer, sur quelques micromètres d'épaisseur, la sub-surface écrouie, engendrée lors de l'amincissement mécanique. Bien que la surface du Si soit fortement rugueuse, les sillons ne sont pas des « germes » de plans de clivage au sein du Si permettant de conserver une couche de Si monocristalline intacte.

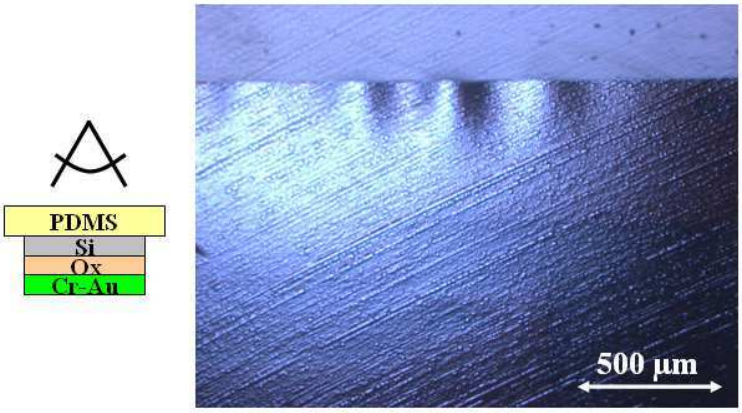


Figure 209 : Observation par microscopie optique en réflexion de la face arrière d'une jauge type métal découpée (vue du Si à travers le PDMS)

La Figure 210 présente une image par microscopie optique de la partie centrale d'une jauge type métal après découpe. La jauge métal (Cr-Au de 140 nm épaisseur) est isolée par une couche de SiO_2 de 500 nm de la membrane de Si monocristalline d'environ 6 µm d'épaisseur. On distingue en périphérie de la puce des ondulations d'une période proche de 500 µm. Ces ondulations sont certainement à rapprocher d'une relaxation de contrainte au sein de

l'empilement, que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer précisément (origine thermique?). La portée de ces ondulations ne semble pas déformer la partie « utile » (« serpentin » métallique Cr-Au) de la jauge, ce qui ne devrait pas perturber les mesures électriques que nous allons réaliser par la suite.

D'un point de vue macroscopique les objets réalisés présentent effectivement une forte capacité à pouvoir être déformés pour l'application visée. Les puces découpées peuvent par exemple être volontairement enroulées selon un rayon de courbure de quelques millimètres.

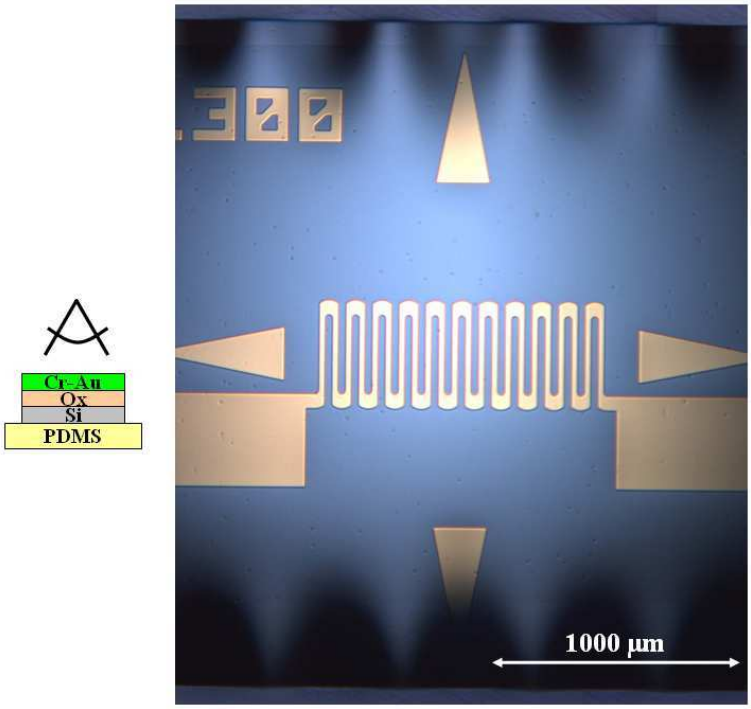


Figure 210 : Observation par microscopie optique en réflexion d'une jauge type métal découpée

Nous avons développé un procédé de réalisation d'objets microtechnologiques, type jauges résistives, supportées par un substrat flexible polymère type SOFLEX. Ce procédé d'intégration démontre que des étapes microtechnologiques standards (dépôt, lithographie, gravure…) sont applicables sur la structure innovante SOFLEX que nous avons développée. D'une manière plus générale, le procédé présenté ici ouvre des perspectives de passerelle entre le domaine des polymères au sens large et celui des microtechnologies. Une caractérisation préliminaire des jauges résistives réalisées va être présentée dans le paragraphe suivant.

4 Evaluation préliminaire des jauges résistives

Comme expliqué dans le paragraphe 3.1, une jauge résistive permet classiquement d'évaluer la déformation (ou la contrainte) d'une structure quelconque, par la mesure de sa variation de résistance. Généralement plusieurs jauges sont placées sur la structure étudiée et le suivi simultané de leur variation de résistance permet d'accéder à un suivi de la contrainte plus détaillé. Les jauges peuvent aussi par exemple être montées dans un pont de Wheatstone afin de convertir les éventuels changements de résistance en un changement de tension.

Dans le cadre de cette étude, seules les jauges de type métal, réalisées précédemment, sont caractérisées. Il s'agit surtout de vérifier si ces jauges sont en accord avec les spécifications

prévues (résistance visée notamment), et d'évaluer, leur capacité à subir une déformation (et donc de montrer la flexibilité de la membrane de Si monocristallin de quelques micromètres d'épaisseur supportant la jauge métal Cr-Au) et l'intérêt du support complaisant caoutchoutique (PDMS).

Dans un premier temps la résistance de jauges de référence a été mesurée. Ces jauges de références ont été réalisées en même temps que les jauges « flexibles », directement sur la couronne rigide de la structure SOFLEX (voir Figure 207). Le dimensionnement des serpentins (largeur et longueur) a été prévu de manière à obtenir des résistances de122 Ω. La résistance mesurée de diverses jauges de référence est en accord avec la valeur visée, légèrement supérieure de quelques ohms.

Nous nous focalisons ici sur la caractérisation préliminaire d'une jauge flexible type métal en configuration « rosette » (puce composée de trois jauges en serpentin, comme montré en Figure 211). Cette configuration permet en théorie la mesure de la déformation dans les trois directions des serpentins. Les dimensions de cette jauge sont d'environ 5 mm sur 2 mm.

vue de dessus par microscopie optique

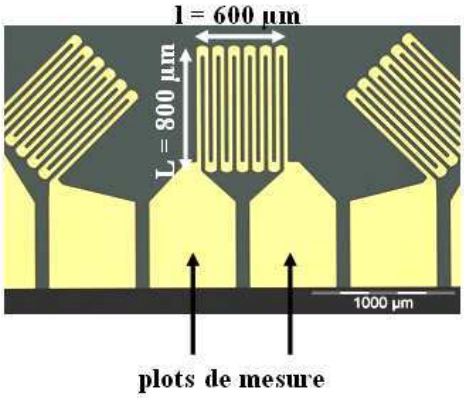


schéma du profil



Figure 211 : Jauge de type métal en « rosette »

Dans un premier temps des pointes reliées à un ohmmètre on été mises en contact avec les plots reliés aux serpentins (voir Figure 211). Une résistance proche des 122 Ω attendus est alors mesurée. Une déformation est alors appliquée à la structure par l'intermédiaire d'un stylet dont le déplacement est contrôlé. Il apparaît alors extrêmement compliqué de conserver le contact électrique entre les pointes et les plots de mesure. Lorsque le contact est conservé on mesure une variation de résistance proche d'une centaine de mΩ. Dans cette configuration il est ici impossible de décorréler l'effet du stylet et des pointes de mesures afin de tirer une tendance. Il apparaît nécessaire de réaliser un contact électrique permanent au niveau des plots de mesure.

Les techniques standard de câblage des plots de mesure (*wirebonding*) ne sont pas compatibles pour une telle structure (détérioration de l'empilement). Le câblage est donc réalisé par l'intermédiaire de laque d'argent. Comme présenté en Figure 212 la jauge est placée en porte-à-faux sur un support de mesure et chaque serpentin est relié à un ohmmètre.

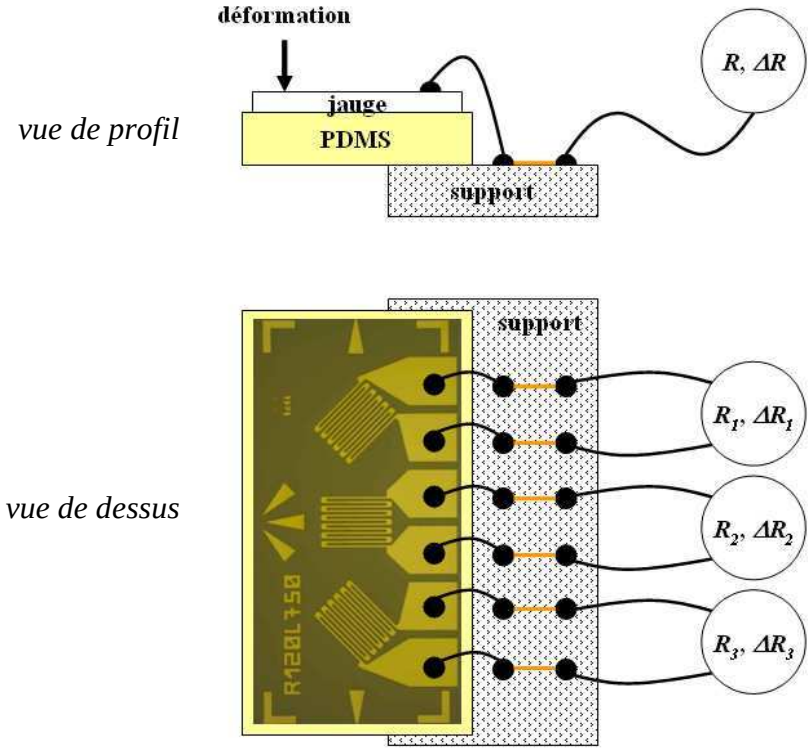


Figure 212 : Schéma du montage réalisé pour les mesures de résistance et de variation de résistance de la jauge de type métal en « rosette »

Au repos des résistances respectives R_1 = 122,803 Ω, R_2 = 122,865 Ω et R_3 = 123,306 Ω sont mesurées. On remarque par ailleurs une très forte sensibilité de la jauge à la température. Une variation de quelques degrés à proximité de la jauge provoque une variation de résistance de l'ordre de l'ohm. Le fort coefficient de dilatation thermique du PDMS (ordre de grandeur de la centaine de ppm/°C) est certainement à relier à cette sensibilité.

Une déformation en flexion est alors appliquée sur la partie de la jauge en porte-à-faux, au niveau du serpentin central (un déplacement en hauteur d'environ 1 mm de l'extrémité de la puce). Une variation immédiate de résistance du serpentin central ΔR_2 d'environ 80 mΩ est alors mesurée. Les variations ΔR_1 et ΔR_3 sont quant à elles d'environ 40 mΩ. La variation de résistance des jauges périphériques est inférieure à celle de la jauge centrale probablement en raison d'une déformation appliquée moindre.

Reprenons l'équation (75) :

$$\frac{\Delta R}{R} = K\varepsilon \qquad (77)$$

Dans le cas d'un métal on sait que K est proche de 2. Pour notre cas pratique la valeur de $\Delta R/R$ est proche de 10^{-3}. La « déformation » subie par la jauge est donc de l'ordre de 0,1 % (on est ici dans le cas d'une flexion de la jauge difficile à analyser à partir de montage expérimental).

L'évaluation préliminaire que nous venons de présenter montre que les jauges de type métal que nous avons réalisées sont dans les spécifications prévues et fonctionnelles. Ces jauges, supportées par un substrat polymère PDMS, sont fortement déformables et présentent par ailleurs une forte sensibilité à la température. Un protocole expérimental optimisé permettrait de caractériser plus finement la réponse de ces jauges à une sollicitation. Les résultats obtenus sur jauge type métal prouvent l'intérêt d'un point de vue « mécanique » d'une membrane de silicium transférée sur polymère. Pour aller plus loin, et valoriser les propriétés semi-conductrices du silicium, la caractérisation des jauges type silicium devra être menée.

5 Conclusion

Ce dernier chapitre technologique comportait un double enjeu. D'une part nous voulions démontrer que des structures comportant une couche de Si monocristalline transférée sur polymère pouvaient satisfaire à tous les requis d'équipements et de procédés microtechnologiques. D'autre part il s'agissait de valider la réalisation d'étapes de mircrofabrication (dépôt, lithographie, gravure) sur cette structure.

Nous avons dans un premier temps présenté un **procédé d'élaboration innovant d'une structure flexible de type SOFLEX**. Ce procédé original, qui combine des étapes technologiques telles que le collage direct et l'amincissement mécanique type Taiko, permet le transfert de membranes de Si de quelques micromètres d'épaisseur sur une large surface flexible en polymère caoutchoutique de 150 mm de diamètre. Ces étapes technologiques de base ainsi que les matériaux utilisés permettent la mise en œuvre d'une structure ayant un coût relativement bas. Ce **procédé générique** permet par ailleurs d'envisager l'utilisation d'autres polymères que le PDMS, caoutchoutiques ou vitreux. La tenue mécanique de la structure SOFLEX ainsi que sa compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies ont notamment été démontrées.

Nous avons dans un second temps exposé un exemple d'application par l'élaboration de jauges résistives sur et dans la membrane Si transférée sur polymère. Le procédé d'intégration que nous avons développé a permis de démontrer la totale compatibilité de la structure SOFLEX avec des étapes microtechnologiques de base, réalisées sur des équipements de microfabrication standards 200 mm (dépôt, lithographie, gravure…). Une évaluation préliminaire des jauges résistives ainsi réalisées a permis de valider le procédé de microfabrication et de donner un aperçu sur la flexibilité de ce type de structure. Cette démonstration sur des jauges résistives ouvre un panel d'applications, par exemple dans les domaines des MEMS et des NEMS.

D'une manière plus générale, notre démarche, pionnière dans le domaine de l'**électronique flexible** à partir de membranes de Si monocristallines, ouvre des perspectives de nombreuses passerelles entre le domaine des polymères au sens large et celui des microtechnologies.

Bodas'06	Bodas D., Khan-Malek C. (**2006**) Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment - An SEM investigation, *Sensors and Actuators B*, 123:368-373
Chua'00	Chua B. H., Ng H. T., Li S. F. Y. (**2000**) Spontaneous formation of complex and ordered structures on oxygen-plasma-treated elastomeric polydimethylsiloxane, *Appl. Phys. Lett.*, 76(6):721-724
Egitto'06	Egitto F. D., Matienzo L. J. (2006) Transformation of poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiO_x by UV/ozone treatment. Part I: Factors affecting modification, *J. Mater. Sci.*, 41:6362-6373
Greenwood'88	Greenwook J. C. (**1988**) Silicon in mechanical sensors, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, 21:1114-1128
Hillborg'00	Hillborg H., Ankner J. F., Gedde U. W., Smith G. D., Yasuda H. K., Wilkström K. (**2000**) Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques, *Polymer*, 41(18):6851-6863
Hwang'04	Hwang E.-S., Kim Y.J., Ju B.-K. (**2004**) Flexible polysilicon sensor array modules using "etch-release" packaging scheme, *Sensors and Actuators A*, 111:135-141
Kim'09	Kim Y. D., Lee C. S., Kwon S. J. (**2009**) Novel 3D force sensor using ultra-thin silicon strain gauge bonded on metal membrane, *Proceedings of Transducers 2009*, 1920-1923
Lasky'85	Lasky J. B. (**1985**) Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies, *Applied Physics Letters*, 48
Lee'03	Lee J. N., Park C., Whitesides G. M. (**2003**) Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, *Anal. Chem.*, 75:65446554
Lee'10	Lee J.-C., Lee D;-W. (**2010**) Flexible and tactile sensor based on a photosensitive polymer, *Microelectronic Engineering*, 87-14001403
Martinez'10	Martinez F., Obieta G., Uribe I., Sikora T., Ochoteco E. (**2010**) Polymer-based self-standing flexible strain sensor, *Journal of Sensors*, 659571
Mata'05	Mata A., Fleischman A. J., Roy S. (**2005**) Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems, *Biomedical Microdevices*, 7(4):281-293
Matienzo'06	Matienzo L. J., Egitto F. D. (**2006**) Transformation of poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiO_x by UV/ozone treatment. Part II: segregation and modification of doped polymer blends, *J. Mater. Sci.*, 41:6374-6384
Moriceau'11	Moriceau H., Argoud M., Zussy M., Morales C. (CEA-Léti) *Procédé de réalisation d'un film monocristallin sur un support en polymère*, brevet en cours de dépôt (**2011**)
Ouyang'00	Ouyang M., Yuan C., Muisener R. J., Boulares A., Koberstein J. T. (**2000**) Conversion of some siloxane polymers to silicon oxide by UV/Ozone photochemical processes, *Chem. Mater.*, 12(6):1591-1596
Park'10	Park J.-Y., Chae H. Y., Chung C.-H., Sim S. J., Park J., Lee H. H., Yoo P. J. (**2010**) Controlled wavelength reduction in surface wrinkling of poly(dimethylsiloxane), *Soft Matter*, 6:677-684
Plantier'92	Plantier C. (**1992**) Etude de faisabilité de capteurs de pression piézorésistifs à jauges en silicium polycristallin, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse
Thaysen'02	Thaysen J., Yalçinkaya A. D., Vettiger P., Menon A. (**2002**) Polymer-based stress sensor with integrated readout, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 169335:2698-2703
Tsougeni'07	Tsougeni K., Tserepi A., Boulousis G., Constantoudis V., Gogolides E. (**2007**) Tunable poly(dimethylsiloxane) topography in O_2 and Ar plasmas for controlling surface wetting properties and their ageing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(2):744-750
Yang'07	Yang G. Y., Johnson G., Tang W. T., Keyak J. H. (**2007**) Parylene-based strain sensors for bone, *IEEE Sensors Journal*, 7(12):1693-1697

Conclusion générale

Ce travail portait d'une manière générale sur l'étude de structures multicouches comportant des couches de polymères, et des films monocristallins type silicium, pour des applications dans le domaine des microtechnologies. Plus précisément deux thématiques ont été examinées :

- les mécanismes de collage dans des structures à couches de polymères
- les mécanismes de transfert de films de silicium monocristallins sur polymère

Traditionnellement, les matériaux polymères sont peu employés dans le domaine particulier de la microfabrication. Les polymères présentent pourtant des propriétés remarquables, telles que leur déformabilité et leur légèreté, qui permettent, par exemple, d'envisager une fonction de support flexible pour des composants électroniques élaborés à partir de silicium monocristallin. Ils permettent également d'assembler des matériaux de diverses natures.
Notre étude se situe donc à la croisée des deux vastes domaines, la microélectronique et les matériaux polymères. Plus précisément, le collage puis le transfert de films de silicium monocristallins, d'une épaisseur de quelques micromètres jusqu'à une centaine de nanomètres, constitue la trame de notre étude. Le sujet apparaît comme novateur : la littérature renseigne très peu d'études, technologiques ou théoriques, sur ce type de structures flexibles.
Les propriétés mécaniques des matériaux considérés, principalement du silicium monocristallin et des polymères de type vitreux et caoutchoutique, ainsi que leurs épaisseurs, peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur selon la configuration considérée. L'originalité de l'étude est de déterminer et d'aborder des configurations expérimentalement favorables, par des modèles mécaniques simples, élaborés à partir de lois d'échelle.

Dans un premier chapitre, nous avons tout d'abord donné un aperçu des matériaux polymères sous divers aspects. Deux comportements distincts d'un polymère, vitreux et caoutchoutique, délimités par la transition vitreuse, ont alors été identifiés. Les propriétés, notamment mécaniques, de ces deux comportements peuvent différer d'un à plusieurs ordres de grandeur. Dans la suite de notre développement, ces deux comportements ont donc été considérés dans nos structures.
Les structures multicouches de notre étude nécessitaient des étapes d'assemblage. Nous avons donc passé en revue les différentes méthodes d'assemblage utilisées en microélectronique. L'assemblage par polymère apparaît comme avantageux sous divers aspects en comparaison des autres méthodes : température de mise en œuvre compatible avec des matériaux organiques ainsi que des étapes de préparation de surface et de nettoyage simplifiées.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressé à la fonction adhésive que peut assurer un polymère. Nous avons présenté divers procédés de collage polymère, développés au cours de nos travaux, permettant l'assemblage de substrats type silicium. Des polymères vitreux (BCB) et caoutchoutique (PDMS), aux propriétés mécaniques très différentes, ont été considérés.
Des techniques d'analyse des collages et des interfaces de collage, sous différentes échelles d'observation, ont été présentées et nous ont permis d'optimiser et de faire des choix sur les procédés d'assemblage développés. La quantité d'éventuels défauts de collage ainsi que l'uniformité des couches de polymère ont notamment été considérées. Par ailleurs, un contact intime du polymère et du substrat collé a été mis en évidence. Nous avons également évalué la tenue des structures pour deux modes de sollicitation (insertion de coin et flexion quatre points) en prenant en compte différents paramètres expérimentaux. Il apparaît que l'énergie

d'adhérence varie selon le système considéré, et qu'elle est aisément modulable selon l'application visée.

Dans un troisième chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de transfert de films monocristallins sur polymère reportées dans la littérature. Les comportements mécaniques d'hétérostructures de base, impliquant des polymères vitreux et caoutchoutiques, ont ensuite été analysés à l'aide de modèles en lois d'échelle. Ces modèles, adaptés aux différents ordres de grandeur des systèmes étudiés, apparaissent en accord avec les résultats obtenus expérimentalement.
L'effet de contraintes, principalement d'origine thermique, par exemple sur la courbure macroscopique d'une structure ou sur l'ondulation à l'échelle microscopique d'un film de silicium transféré, a notamment été mis en évidence.
Les différentes configurations étudiées au cours de ce chapitre (assemblage de matériaux de différentes natures par collage polymère et transfert de films de silicium sur polymère) nous ont permis de nous placer directement dans des conditions de transfert favorables dans la suite de l'étude (transfert par implantation ionique et fracture au chapitre IV puis exemple applicatif au chapitre V).

Au cours d'un quatrième chapitre, cœur de notre étude, nous avons étudié le transfert de films monocristallins sur polymère par implantation ionique et fracture. Nous avons dressé un état de l'art du transfert par implantation et fracture, appliqué à la fabrication de substrats type SOI (*Silicon On Insulator*), méthode connue sous le nom de technologie Smart Cut^{TM}. Les différentes étapes de cette technologie (implantation ionique, collage direct et fracture) ont été détaillées, puis nous avons introduit des notions sur l'effet raidisseur. Nous avons ensuite présenté une étude bibliographique de cette technique appliquée au transfert de couches monocristallines sur polymère, pour nous focaliser sur le cas du silicium.
Une étude exploratoire portant sur le transfert de silicium monocristallin sur polymère vitreux ou caoutchoutique a été détaillée. L'importance de l'effet raidisseur vis-à-vis de la complaisance d'une couche de polymère a notamment été mise en évidence au cours de cette investigation. Dans le cas du transfert sur polymère vitreux, nous avons d'une part démontré un effet raidisseur lié à ce type de polymère (module de l'ordre du GPa), et d'autre part évalué une épaisseur critique de la couche à transférer pour autoriser un transfert total du film de silicium.
Nous avons par la suite établi des modèles simples, élaborés à partir de lois d'échelle, qui nous ont permis de proposer un regard original sur ces mécanismes de transfert, par implantation et fracture, sur polymère. Le transfert par implantation et fracture implique la formation de cavités, et ce type de raisonnement nous a notamment permis de proposer des schémas d'évolution sur les dimensions latérales et verticales de ces cavités pressurisées impliquant différents régimes de déformation (compression, flexion et traction). L'impact de couches de différentes épaisseurs et de diverses natures (type silicium ou polymère) sur l'évolution de ces cavités a également été évalué. Des gammes de travail, par exemple sur le module de Young ou les épaisseurs des couches considérées, ont en outre pu être déterminées. Nos modèles, cohérents avec les résultats expérimentaux, nous ont permis de dégager des voies originales de transfert pour la réalisation de structures innovantes type SOP (*Silicon On Polymer*).
A titre d'exemples d'application, deux structures type SOP ont donc ensuite été présentées. D'une part, un substrat SOFLEX (*Silicon On FLEXible substrate*), structure flexible et transparente, réalisée par double transfert de silicium sur substrat polymère. D'autre part, une

structure proche du SOI classique, mais présentant une couche ultra-fine de polymère à proximité de l'oxyde enterré, réalisée par mise en compression quasi-œdométrique de cette couche de polymère. Les films de silicium transférés de ces deux structures ont été analysés par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X. Ces analyses n'ont pas indiqué de différence sur les contraintes et la qualité cristalline des films de silicium transférés ou non sur polymère.
Nous avons enfin présenté, en perspective, des transferts d'autres matériaux monocristallins (niobate de lithium et tantalate de lithium) sur polymère, confirmant par ailleurs certaines hypothèses, notamment sur la compression quasi-œdométrique, proposées dans le cas du silicium.

Dans une dernière partie technologique nous avons satisfait un double objectif. D'une part, nous voulions démontrer que des structures comportant une couche de silicium monocristalline transférée sur polymère pouvaient satisfaire à tous les requis d'équipements et de procédés microtechnologiques. D'autre part, il s'agissait de valider la réalisation d'étapes de mircrofabrication (dépôt, lithographie, gravure) sur cette structure.
Nous avons donc présenté un procédé d'élaboration innovant d'une structure flexible de type SOFLEX. Ce procédé original, qui combine des étapes technologiques telles que le collage direct et l'amincissement mécanique type Taiko, a permis le transfert de membranes de silicium de quelques micromètres d'épaisseur sur une large surface flexible en polymère caoutchoutique de 150 mm de diamètre. Ces étapes technologiques de base ainsi que les matériaux utilisés permettent la mise en œuvre d'une structure ayant un coût relativement bas. Ce procédé générique permet par ailleurs d'envisager l'utilisation d'autres polymères que le PDMS, caoutchoutiques ou vitreux. La tenue mécanique de la structure SOFLEX ainsi que sa compatibilité avec des équipements standards de microtechnologies ont notamment été démontrées.
Nous avons par ailleurs exposé un exemple d'application concret par l'élaboration de jauges résistives sur et dans la membrane silicium transférée sur polymère. Le procédé d'intégration que nous avons développé a permis de démontrer la totale compatibilité de la structure SOFLEX avec des étapes microtechnologiques de base, réalisées sur des équipements de microfabrication standards 200 mm (dépôt, lithographie, gravure…). Une évaluation préliminaire des jauges résistives ainsi réalisées a permis de valider le procédé de microfabrication et de donner un aperçu sur la flexibilité de ce type de structure. Cette démonstration sur des jauges résistives ouvre un panel d'applications, par exemple dans les domaines des MEMS et des NEMS.

D'une manière plus générale, notre démarche, pionnière dans le domaine de l'électronique flexible à partir de membranes de silicium monocristallines, a permis de satisfaire à nos objectifs de départ. En nous appuyant sur l'étude des mécanismes de collage et de transfert et en proposant des procédés de mise en œuvre innovants, nous avons en effet démontré la compatibilité de structures flexibles à base de polymère avec les standards microélectroniques. La gamme d'épaisseur des membranes de silicium transférées, d'une centaine de nanomètres à une dizaine de micromètres selon les configurations, nous permet par ailleurs d'envisager un éventail d'applications. L'exemple de réalisation de jauges résistives sur ce type de structure flexible ouvre de nombreuses perspectives applicatives dans l'électronique flexible à base de membranes de silicium monocristallines.

Annexe I.A : Evaluation de l’ouverture verticale de la cavité et de la presion seuil de propagation de la fissure à pression imposée

A. Géométrie du problème et expression de la fonctionnelle d'énergie potentielle élastique

On considère une cavité en forme de disque de rayon a_0 dans un milieu infini de module élastique E (dans notre problème du silicium monocristallin). Cette cavité se pressurise peu à peu sous l'effet de l'introduction d'un gaz (de l'hydrogène par exemple) et va se déformer verticalement. La cavité prend alors la forme d'un ellipsoïde oblate (cavité sphérique de très grande ellipticité) dont les grands et petits axes sont notés a_0 et b (on suppose donc que a_0 est très grand devant b). La cavité est à une certaine distance, que l'on notera h, de la surface d'un milieu semi-infini. La Figure 150 présente un schéma de la géométrie définie. Sous l'effet de la pression, une fracture peu facilement se provoquer dans le plan de la cavité initiale. On appelle G_c l'énergie nécessaire pour déclencher cette fracture.

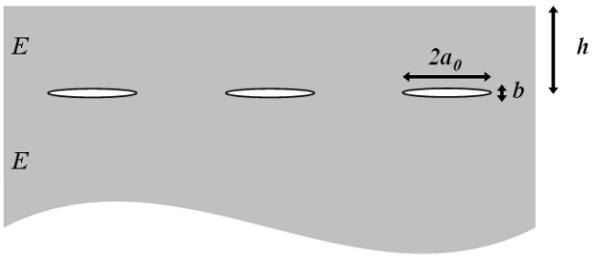


Figure 213 : Géométrie du problème

Nous considérons que les champs de contraintes prépondérants auxquels est soumis le milieu compris entre la surface et les fissures sous pression peuvent être de trois natures : **compression**, **flexion** et **traction**. Le mode de compression est approximé à un champ uniforme et unidirectionnel et considéré comme prépondérant lorsque a_0 est très petit devant h. Lorsque a_0 devient très grand devant h les modes de flexion ou de traction sont considérés comme prépondérants. Dans la suite du raisonnement nous allons déterminer des seuils de pression entrainant l'ouverture de la fissure pour chaque type de réponse en déformation élastique.

A pression constante l'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie élastique consommée pour déformer le milieu et du travail de la force exercée par la pression :

$$U = U_{el.} + W \tag{78}$$

Et donc :

$$U = U_{el.} - PV \tag{79}$$

D'où :

$$U = U_{el.} - Pa^2 b \tag{80}$$

L'énergie élastique $U_{el.}$ s'écrit sous différentes formes selon la déformation mise en jeu. En loi d'échelle pour exprimer cette énergie élastique on remplace les intégrales des valeurs distribuées des grandeurs sur tout l'espace par un produit d'une valeur représentative des ces grandeurs sur un volume typique. L'énergie élastique prend alors la forme suivante :

$$U_{el.} = E\varepsilon_{typique}^2 V \tag{81}$$

Où E représente les propriétés élastiques du milieu dans lequel se développe la cavité initiale et $\varepsilon_{typique}$ est une valeur représentative des déformations de ce milieu dans un volume représentatif V. Nous allons maintenant évaluer les énergies élastiques associées au trois modes de déformations définis précédemment.

Compression

Lorsque h est grand devant a_0 le milieu infini au sein duquel se développe la cavité initiale est en compression. On peut alors définir l'énergie élastique en compression U_{co} :

$$U_{co.} = E\left(\frac{b}{a}\right)^2 a^3 \tag{82}$$

Et donc :

$$U_{co.} = Eab^2 \tag{83}$$

Flexion

Dans le cas où a_0 est grand devant h le milieu en dessus de la cavité peut se trouver en flexion. On peut alors définir l'énergie élastique en flexion U_{fl} :

$$U_{fl.} = E\left(\frac{bh}{a^2}\right)^2 ha^2 \tag{84}$$

Et donc :

$$U_{fl.} = \frac{Eh^3b^2}{a^2} \tag{85}$$

Traction

Dans le cas où a_0 est grand devant h le milieu en dessus de la cavité pourrait également se trouver en traction. On peut alors définir l'énergie élastique en traction $U_{tr.}$:

$$U_{tr.} = E\left(\frac{b^2}{a^2}\right)^2 ha^2 \tag{86}$$

Et donc :

$$U_{tr.} = \frac{Ehb^4}{a^2} \tag{87}$$

B. Ouverture verticale et pression seuil pour propagation de la fissure à pression imposée

Nous allons ici évaluer l'ouverture verticale *b* et la pression seuil à laquelle une fissure peut se propager dans le plan de la cavité initiale sous l'effet d'une augmentation de pression. A l'équilibre la fonctionnelle définie en (80) doit être minimisée par *b*. Et donc :

$$\frac{\partial U_{el.}}{\partial b} = Pa^2 \tag{88}$$

Si on considère que $U_{el.}$ dépend de *b* (ce que nous avons vérifié précédemment pour chaque type de déformation) alors sa dérivée par rapport à *b* revient à une division par *b* et donc :

$$P = \frac{U_{el.}}{a^2 b} \tag{89}$$

A *b* constant le critère de Griffith pour l'équilibre de la fissure s'écrit :

$$G_c = \frac{1}{2\pi a}\frac{\partial U_{el.}}{\partial a}\Big|_b \tag{90}$$

En considérant que $U_{el.}$ dépend de *a* on a alors :

$$G_c = \frac{U_{el.}}{a^2} \tag{91}$$

En utilisant la relation (89) on trouve quel que soit le type de déformation :

$$G_c = Pb \tag{92}$$

Avec *b* déterminée à la minimisation pour chaque déformation, c'est-à-dire pour :

$$\frac{\partial U}{\partial b} = 0 \tag{93}$$

L'expression (92) est vérifiable pour les trois cas étudiés précédemment. Cette relation est très intéressante pour interpréter, par exemple, les résultats expérimentaux d'un test du *blister* : en mesurant la déflexion de surface et la pression on peut obtenir l'énergie de fracture [Arrigoni'06]. La relation est valable lorsque la fracture s'est déjà propagée, c'est-à-dire lorsque la pression décroit en fonction de la quantité de gaz introduite.

Nous allons maintenant déterminer *b* pour chaque mode de déformation, à partir de l'expression des énergies élastiques et de l'équation (89), et la pression seuil à laquelle se propage la fissure à partir de l'expression (92).

Compression

Dans le cas de la compression on trouve l'ouverture *b* à partir des expressions (83) et (89) :

$$b = \frac{a_0 P}{E} \tag{94}$$

En remplaçant dans (92) on trouve la pression seuil d'ouverture latérale en compression :

$$P_0 = \sqrt{\frac{G_c E}{a_0}} \tag{95}$$

Flexion

Dans le cas de la flexion on trouve l'ouverture *b* à partir des expressions (85) et (89) :

$$b = \frac{a_0^4 P}{E h^3} \tag{96}$$

En remplaçant dans (92) on trouve la pression seuil d'ouverture latérale en flexion :

$$P_0 = \frac{\sqrt{G_c E h^3}}{a_0^2} \tag{97}$$

Traction

Dans le cas de la traction on trouve l'ouverture *b* à partir des expressions (87) et (89) :

$$b = \left(\frac{a_0^4 P}{E h} \right)^{1/3} \tag{98}$$

En remplaçant dans (92) on trouve la pression seuil d'ouverture latérale en traction :

$$P_0 = \frac{\left(G_c^3 E h\right)^{1/4}}{a_0} \tag{99}$$

C. Récapitulatif de l'ouverture *b* et des pressions seuil pour ouverture de la fissure

déformation	**ouverture verticale *b***	**pression seuil de propagation de fissure P_0**
compression	$b = \frac{aP}{E}$	$P_0 = \sqrt{\frac{G_c E}{a_0}}$
flexion	$b = \frac{a^4 P}{Eh^3}$	$P_0 = \frac{\sqrt{G_c Eh^3}}{a_0^2}$
traction	$b = \left(\frac{a^4 P}{Eh}\right)^{1/3}$	$P_0 = \frac{\left(G_c^3 Eh\right)^{1/4}}{a_0}$

Tableau 31 : Récapitulatif de l'ouverture verticale et de la pression seuil de propagation de fissure pour les différents modes de déformation

Arrigoni'06 Arrigoni M., Barradas S., Braccini M., Dupeux M., Jeandin M., Boustie M., Bolis C., Berthe L. (**2006**) A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C633, LASAT (LASer Adhesion Test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20(5):471-487

Annexe I.B : Evaluation des ouvertures latérale et verticale de la cavité et de la pression à quantité de gaz imposée

Annexe I.B : Evaluation des ouvertures latérale et verticale de la cavité et de la pression à quantité de gaz imposée

On considère un problème de géométrie identique à celle décrite en en annexe I.A. Dans cette annexe une pressurisation de la cavité à pression imposée a été proposée. Dans la pratique la pression imposée diminue lorsque la fracture progresse : le système à pression constante est instable. Il semble plus logique de raisonner avec une variable de commande représentant la quantité de gaz introduite dans la cavité initiale. Supposons une transformation isotherme, la quantité introduite de gaz introduite peut être représentée par la variable Γ, telle qu'à chaque instant :

$$PV = \Gamma \tag{100}$$

Avec V le volume de la cavité.

La cavité est alimentée graduellement en gaz sous l'effet de la température. La pression au sein de celle-ci va augmenter jusqu'à atteindre une valeur seuil, juste avant son ouverture. Il est donc possible de définir la quantité de gaz seuil Γ_0 avant ouverture :

$$\Gamma_0 = P_0 V_0 \tag{101}$$

Pour un volume de cavité initiale $V_0 = a_0^2 b_0$ on à donc :

$$\Gamma_0 = P_0 a_0^2 b_0 \tag{102}$$

Nous avons montré dans l'annexe I.A que $G_c = Pb$ quel que soit le type de déformation élastique, donc :

$$\Gamma_0 = G_c a_0^2 \tag{103}$$

En dessus de cette quantité seuil Γ_0 la cavité s'ouvre.

Il est également extrêmement intéressant de constater qu'après ouverture, en utilisant les relations $PV = \Gamma$ et $G_c = Pb$, on trouve une expression valable pour toutes les situations que nous étudierons par la suite :

$$\Gamma = G_c a^2 \tag{104}$$

Ce qui est équivalent à :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{105}$$

On suppose que l'état d'équilibre est atteint lorsque le critère de Griffith est rempli. Le travail nécessaire à l'introduction du gaz s'écrit en lois d'échelle :

$$W = -\int P dV \tag{106}$$

Et donc :

$$W = -\Gamma \log \frac{V}{V_0} \tag{107}$$

Pour $\Gamma > \Gamma_0$, l'énergie de fracture s'écrit :

$$U_{fr.} = G_c \left(a^2 - a_0^2 \right) \tag{108}$$

L'énergie totale du système à quantité de gaz imposée s'écrit alors comme la somme des termes d'énergie élastique, de travail et d'énergie de surface :

$$U = U_{el.} + W + U_{fr.} \tag{109}$$

Et donc :

$$U = U_{el.} - \Gamma \log \frac{V}{V_0} + G_c \left(a^2 - a_0^2 \right) \tag{110}$$

Nous allons maintenant étudier l'évolution de la cavité (dimensions, pression) après propagation de la fissure, à quantité de gaz imposée, pour chaque mode de déformation (compression, flexion et traction) en reprenant les énergies élastiques déterminées dans l'annexe I.A. Pour cela nous allons minimiser l'énergie totale du système par les dimensions *a* et *b*. La minimisation sur *a* revient, dans notre situation, à considérer directement l'expression de *a* après ouverture donnée en (105) .Cette expression de *a* reste valable pour tous les cas étudiés.

Compression

Dans le cas de la **compression** ($a << h$) nous avons montré que $U_{el.} = U_{co.} = Eab^2$ et donc :

$$U = Eab^2 - \Gamma \log \frac{V}{V_0} + G_c \left(a^2 - a_0^2 \right) \tag{111}$$

A l'équilibre cette fonction doit être minimisée par les dimensions *a* et *b*.
On sait que la minimisation sur *a* donne :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{112}$$

La minimisation sur *b* donne l'équation suivante :

$$2Eab - \frac{\Gamma}{b} = 0 \tag{113}$$

Dans le cas de la compression ont trouve donc :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{114}$$

$$b = \frac{(\Gamma G_c)^{1/4}}{\sqrt{E}} \tag{115}$$

Flexion

Dans le cas de la **flexion** ($a >> h$) nous avons montré que $U_{el.} = U_{fl.} = \frac{Eh^3 b^2}{a^2}$ et donc :

$$U = \frac{Eh^3 b^2}{a^2} - \Gamma \log \frac{V}{V_0} + G_c \left(a^2 - a_0^2\right) \tag{116}$$

A l'équilibre cette fonction doit être minimisée par les dimensions a et b.
On sait que la minimisation sur a donne :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{117}$$

La minimisation sur b donne l'équation suivante :

$$2\frac{Eh^3 b}{a^2} - \frac{\Gamma}{b} = 0 \tag{118}$$

Dans le cas de la flexion ont trouve donc :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{119}$$

$$b = \frac{\Gamma}{\sqrt{Eh^3 G_c}} \tag{120}$$

Traction

Dans le cas de la **traction** ($a >> h$) nous avons montré que $U_{el.} = U_{tr.} = \frac{Ehb^4}{a^2}$ et donc :

$$U = \frac{Ehb^4}{a^2} - \Gamma \log \frac{V}{V_0} + G_c \left(a^2 - a_0^2\right) \tag{121}$$

A l'équilibre cette fonction doit être minimisée par les dimensions *a* et *b*.
On sait que la minimisation sur *a* donne :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{122}$$

La minimisation sur *b* donne l'équation suivante :

$$4\frac{Ehb^3}{a^2} - \frac{\Gamma}{b} = 0 \tag{123}$$

Dans le cas de la traction ont trouve donc :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{124}$$

$$b = \frac{\sqrt{\Gamma}}{(EhG_c)^{1/4}} \tag{125}$$

Evolution des dimensions latérales et verticales de la cavité à quantité de gaz imposée selon la déformation

Nous venons de d'exprimer *a* et *b* pour les trois modes de déformation liés à notre problème. On peut introduire la notation :

$$\Gamma = g\Gamma_0 \tag{126}$$

Ainsi lorsque g <1 la cavité initiale se développe uniquement latéralement et lorsque g > 1 une fissure se propage dans le plan de cette cavité et celle-ci évolue selon *a* et *b*.

Pour $\boldsymbol{g < 1}$, en fixant *a*, et en optimisant uniquement sur *b* on retrouve les mêmes pressions seuil pour chaque mode de déformation que celles définies en annexe I.A dans le cas de la pression imposée. La dimension latérale de la cavité n'évolue pas avant propagation de la fissure et donc :

$$a = a_0 \tag{127}$$

En utilisant les expressions des pressions seuils, la relation (103) et la propriété $G_c = P_0 b_0$ on trouve l'évolution de *b* en fonction de la quantité de gaz introduite :

En compression : $b = b_0 g^{1/2}$ (128)

En flexion : $b = b_0 g^{1/2}$ (129)

En traction : $b = b_0 g^{1/4}$ (130)

Pour $g > 1$, en utilisant les expressions des pressions seuil, la relation (103), la propriété $G_c = P_0 b_0$, et les expressions de a et de b pour chaque type de déformation on trouve :

En compression :		En flexion :		En traction :	
$a = a_0 g^{1/2}$	(131)	$a = a_0 g^{1/2}$	(132)	$a = a_0 g^{1/2}$	(133)
$b = b_0 g^{1/4}$	(134)	$b = b_0 g$	(135)	$b = b_0 g^{1/2}$	(136)

On peut alors suivre l'évolution de la largeur et la hauteur de la cavité en fonction de la quantité de gaz introduite pour une déformation donnée comme montré en Figure 214. Nous avons ici considéré une fissure d'une largeur initiale a_0 de 10 nm et G_c = 1 J/m², E = 100 GPa et h = 100 nm pour calculer le b_0 associé. On vérifie ici que dès que la cavité s'ouvre latéralement la hauteur de celle-ci reste toujours très inférieure devant sa largeur quel que soit le type de déformation.

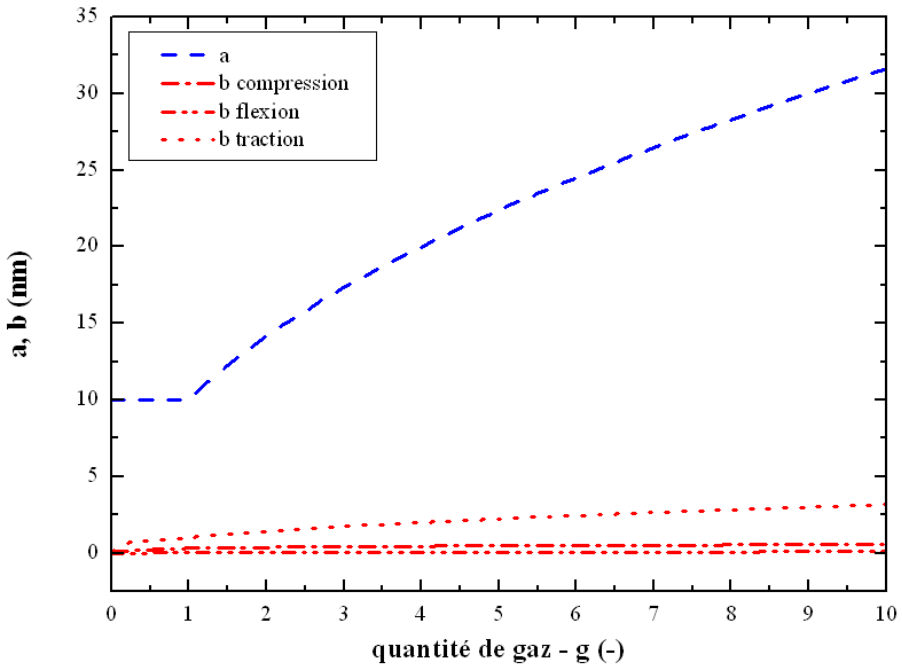


Figure 214 : Largeur et hauteur de la cavité en fonction de la quantité de gaz dans la cavité pour les trois régimes de déformation

Evolution de la pression au sein de la cavité à quantité de gaz imposée selon la déformation

On peut également recalculer la pression correspondant à l'introduction progressive de gaz, repérée par la variable g. La relation (100) nous permet d'écrire :

$$P = \frac{\Gamma}{a^2 b} \qquad (137)$$

En utilisant les expressions de a et b déterminées précédemment pour chaque mode de déformation ainsi que les expressions des pressions seuil et la relation (103) on peut calculer la pression correspondant à l'introduction progressive de gaz.

Ainsi pour $g < 1$:

En compression : $P = P_0 g^{1/2}$ (138)

En flexion : $P = P_0 g^{1/2}$ (139)

En traction : $P = P_0 g^{3/4}$ (140)

Et pour $g > 1$:

En compression : $P = P_0 g^{-1/4}$ (141)

En flexion : $P = P_0 g^{-1}$ (142)

En traction : $P = P_0 g^{-1/2}$ (143)

Si on trace la pression relative en fonction de la quantité de gaz introduit, comme montré en Figure 215, on se rend compte que pour les trois types de déformation la pression passe par un maximum. Cette propriété explique l'instabilité du processus à pression constante. La pression décroit ensuite lentement lorsque l'on augmente la quantité de gaz dans la cavité.

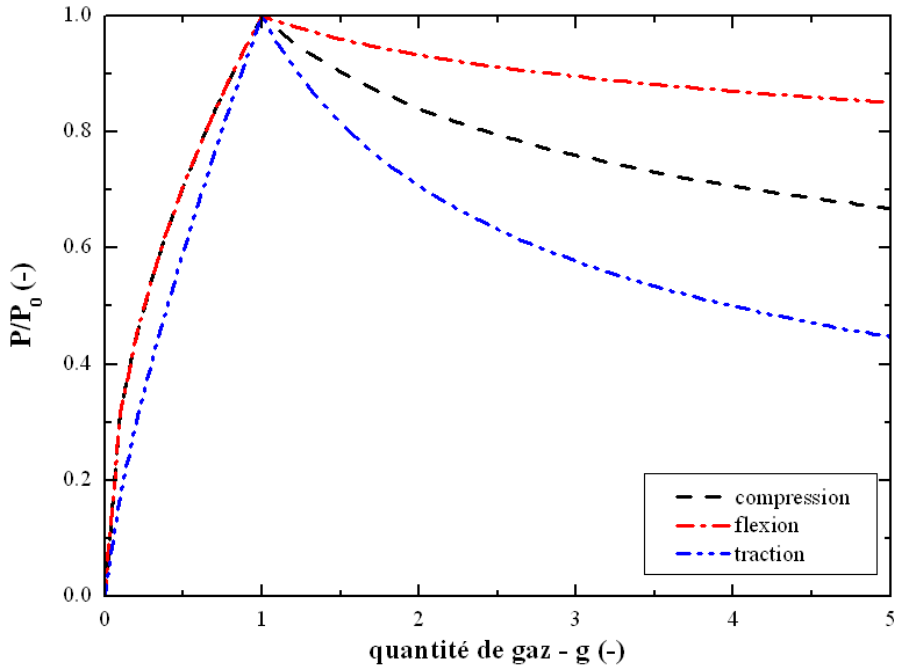


Figure 215 : Pression relative dans la cavité en fonction de la quantité de gaz introduite pour les trois régimes de déformation

Annexe I.C : Effet de l'ajout d'un milieu supplémentaire sur les ouvertures latérale et verticale à quantité de gaz imposée

A. Dimensionnement du problème

Nous avons étudié dans l'annexe I.B l'évolution des dimensions latérale et verticale d'une cavité ellipsoïdale se développant au sein d'un milieu semi-infini sous l'effet de l'introduction progressive d'un gaz. Lorsque la dimension latérale de cette cavité devient grande devant la distance la séparant de la surface du milieu semi-infini ($a >> h$), la membrane comprise entre la cavité et la surface peut être déformée dans un régime de flexion. Ici nous nous intéressons à l'effet l'ajout d'un milieu infini, de module élastique E_1, en surface de l'espace semi-fini, comme schématisé en Figure 216, sur les développements latéral et vertical de la cavité. Dans cette situation la membrane de module élastique E peut être comprimée, en même temps qu'elle est en flexion, sous l'effet du second milieu : nous prenons donc en considération deux déflections b et b_1 (de même ordre de grandeur) comme montré en Figure 216.

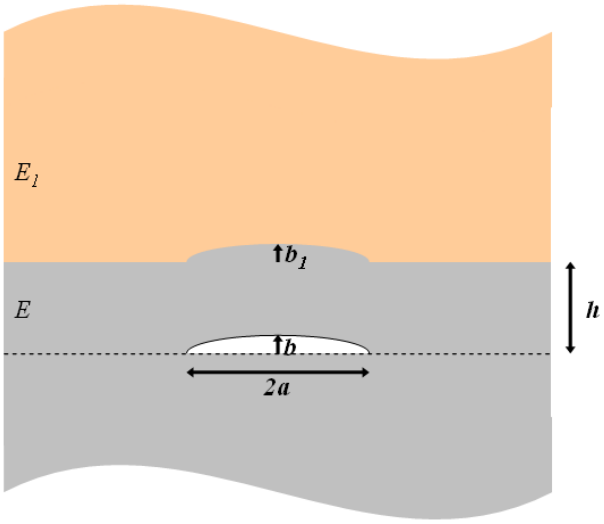


Figure 216 : Configuration du problème

B. Evolution des dimensions latérales et verticales de la cavité

Nous avons montré dans l'annexe I.B que la fonctionnelle d'énergie potentielle élastique à quantité de gaz imposée s'écrit en lois d'échelle :

$$U = U_{el.} - \Gamma \log \frac{V}{V_0} + G_c\left(a^2 - a_0^2\right) \qquad (144)$$

Pour déterminer l'évolution des ouvertures latérale a et verticale b nous allons reprendre la méthode de l'annexe I.B en minimisant cette fonctionnelle d'énergie par ces deux dimensions ainsi que par la déflection b_1. Le principale modification engendrée par la prise en compte de milieux supplémentaires va modifier le terme d'énergie élastique $U_{el.}$. défini en annexe I.A. Nous allons devoir réécrire ce terme pour la situation schématisée en Figure 216.

Dans un premier temps intéressons nous à l'ouverture latérale *a*. Dans l'annexe I.B nous avons montré que la minimisation cette dimension latérale revient à considérer directement l'expression suivante de celle-ci :

$$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}} \tag{145}$$

Nous allons maintenant écrire les termes énergétiques associés aux déformations de chaque couche. On écrit tout d'abord l'énergie élastique en compression de la membrane de module *E* :

$$U^1_{comp.} = E\left(\frac{b-b_1}{h}\right)^2 a^2 h \tag{146}$$

On définit aussi l'énergie élastique en compression de l'espace semi-infini ajouté :

$$U^2_{comp.} = E_1\left(\frac{b_1}{a}\right)^2 a^3 \tag{147}$$

Enfin on écrit l'énergie élastique de flexion de la membrane de module *E* :

$$U_{fl.} = E\left(\frac{bh}{a^2}\right)^2 ha^2 = \frac{Eh^3b^2}{a^2} \tag{148}$$

En reportant ces énergies élastiques dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie potentielle élastique donnée en équation (144) on trouve :

$$U = E\left(\frac{b-b_1}{h}\right)^2 a^2 h + E_1\left(\frac{b_1}{a}\right)^2 a^3 + E\left(\frac{bh}{a^2}\right)^2 ha^2 - \Gamma \log\frac{V}{V_0} + G_c\left(a^2 - a_0^2\right) \tag{149}$$

L'optimisation sur b_1 donne :

$$b - b_1 = \frac{E_1 h b_1}{Ea} \tag{150}$$

Ce qui est équivalent à :

$$b = \left(1 + \frac{E_1 h}{Ea}\right) b_1 \tag{151}$$

Il est intéressant de remarquer que l'on peut réécrire la somme des énergies élastique en compression des équations (146) et (147) en utilisant la relation précédente :

$$U^1_{comp.} + U^2_{comp.} = E\left(\frac{b-b_1}{h}\right)^2 a^2 h + E_1\left(\frac{b_1}{a}\right)^2 a^3 = \left(\frac{E_1}{1+\frac{E_1 h}{Ea}}\right) ab^2 \tag{152}$$

Cette expression nous mène à définir un module effectif $\tilde{E}$ tel que :

$$\tilde{E} = \frac{E_1}{1+\frac{E_1 h}{Ea}} = \frac{EE_1 a}{Ea + E_1 h} \tag{153}$$

Ce module effectif va nous permettre de ne considérer qu'une seule énergie élastique en compression (dans une situation classique en compression on a une énergie élastique en loi d'échelle de la forme « Eab^2 ») avec un module effectif $\tilde{E}$ qui dépend de *a*.

On se place tout d'abord avant propagation de la fissure c'est-à-dire lorsque $\Gamma < \Gamma_0$ (se reporter à l'annexe I.B pour la définition de Γ). Avant propagation de la fissure nous avons l'énergie totale suivante :

$$U = E\left(\frac{b-b_1}{h}\right)^2 a^2 h + E_1\left(\frac{b_1}{a}\right)^2 a^3 + E\left(\frac{bh}{a^2}\right)^2 ha^2 - \Gamma \log\frac{V}{V_0} \tag{154}$$

Comme $\Gamma < \Gamma_0$ on sait que $a = a_0$.

On peut réécrire l'énergie totale à l'aide de l'expression (152) sous la forme suivante :

$$U = \tilde{E} ab^2 + \frac{Eh^3 b^2}{a^2} - \Gamma \log\frac{V}{V_0} \tag{155}$$

En optimisant sur *b* on trouve la relation suivante :

$$\left(2\tilde{E}a + \frac{2Eh^3}{a^2}\right) b - \frac{\Gamma}{b} = 0 \tag{156}$$

Et donc :

$$b^2 = \frac{\Gamma}{2}\left(\frac{1}{\tilde{E}a + \frac{Eh^3}{a^2}}\right) \tag{157}$$

D'où :

$$b^2 = \frac{\Gamma}{2}\left[\frac{a^2(Ea+E_1h)}{EE_1a^4+Eh^3(Ea+E_1h)}\right] \tag{158}$$

Lorsque $\Gamma > \Gamma_0$, c'est-à-dire après que la fissure se soit propagée, on a l'énergie totale suivante :

$$U = E\left(\frac{b-b_1}{h}\right)^2 a^2 h + E_1\left(\frac{b_1}{a}\right)^2 a^3 + E\left(\frac{bh}{a^2}\right)^2 ha^2 - \Gamma\log\frac{V}{V_0} + G_c\left(a^2-a_0^2\right) \tag{159}$$

Comme $\Gamma > \Gamma_0$ on sait que $a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}}$.

Comme le cas précédant on peut réécrire l'énergie totale à l'aide de l'expression (152) sous la forme suivante :

$$U = \tilde{E}ab^2 + \frac{Eh^3b^2}{a^2} - \Gamma\log\frac{V}{V_0} + G_c\left(a^2-a_0^2\right) \tag{160}$$

La minimisation sur *b* donne le même résultat que le cas précédant :

$$b^2 = \frac{\Gamma}{2}\left[\frac{a^2(Ea+E_1h)}{EE_1a^4+Eh^3(Ea+E_1h)}\right] \tag{161}$$

C. Récapitulatif des expressions déterminées

Voici le récapitulatif des évolutions latérales et verticales de la cavité avant et après propagation de fissure :

$\Gamma < \Gamma_0$	$\Gamma > \Gamma_0$
$a = a_0$	$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}}$
$b^2 = \Gamma\left[\frac{a^2(Ea+E_1h)}{EE_1a^4+Eh^3(Ea+E_1h)}\right]$	$b^2 = \Gamma\left[\frac{a^2(Ea+E_1h)}{EE_1a^4+Eh^3(Ea+E_1h)}\right]$

Si on suit le même raisonnement que l'on vient de faire mais sans considérer la flexion de la membrane de module *E* on trouve :

$\Gamma < \Gamma_0$	$\Gamma > \Gamma_0$
$a = a_0$	$a = \sqrt{\frac{\Gamma}{G_c}}$
$b^2 = \frac{\Gamma(Ea + E_1 h)}{EE_1 a^2}$	$b^2 = \frac{\Gamma(Ea + E_1 h)}{EE_1 a^2}$

On voit clairement ici l'effet du terme de flexion dans l'expression de *b*.