HAL
open science

Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches métalliques et oxydes métalliques

Floriane Baudin

▶ **To cite this version:**

Floriane Baudin. Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches métalliques et oxydes métalliques. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI057 . tel-00956581

HAL Id: tel-00956581

https://theses.hal.science/tel-00956581v1

Submitted on 6 Mar 2014

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

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

UNIVERSITÉ 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

Floriane / BAUDIN

Thèse dirigée par **Yves BRECHET, PROF, Grenoble INP** et

codirigée par **Léa DI CIOCCIO,**

préparée au sein du **Laboratoire Surfaces et Interfaces SSURF (CEA-LETI)**

dans **l'École Doctorale Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Energétique, Environnement, Procédés, Production**

Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches et oxydes métalliques

M. RASKIN Jean-Pierre, PROF., Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve (Président)

M. PARDOEN Thomas, PROF., Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve (Rapporteur)

M. HAZOTTE Alain, PROF., CNRS -Université de Lorraine, Metz (Rapporteur)

M. RADU Ionut, Dr., SOITEC SA, Bernin (Rapporteur)

M. BRECHET Yves, PROF., Grenoble INP, Grenoble (Directeur de thèse)

Mme DI CIOCCIO Léa, Dr., CEA-LETI/DCOS/S3D/LSA (Encadrant)

Table des matières

INTRODUCTION **9**

CHAPITRE 1 – CONTEXTE DE L'ETUDE **11**

1.1 Intérêts, applications et limites du collage métallique **13**
1.1.1 L'intégration 3D des circuits 13
1.1.1.1 La loi de Moore 13
1.1.1.2 L'intégration 3D 14
1.1.1.3 Le collage métallique pour l'intégration 3D 14
1.1.2 Une voie innovante pour d'autres applications 19
1.1.2.1 Encapsulation des MEMS 19
1.1.2.2 Transfert de couches LEDs sur différents substrats 20
1.1.2.3 Electronique de puissance 21

1.2 Introduction sur le collage métallique **22**
1.2.1 Définitions et techniques de collage 22
1.2.1.1 Le collage à l'état solide (ou « Solid State Bonding ») 22
1.2.1.2 Le collage par Thermocompression en microélectronique 28
1.2.1.3 Le collage sous ultra vide (Surface Activated Bonding – SAB) 29
1.2.2 Introduction au collage direct 31
1.2.2.1 Définition et terminologie 31
1.2.2.2 Forces et liaisons mises en jeu dans le collage hydrophile 32
1.2.2.3 Les pré-requis nécessaires à la réalisation du collage oxyde 32
1.2.2.4 Quelques applications du collage d'oxyde de silicium 34
1.2.2.5 Quid des pré-requis du collage direct de couches métalliques ? 34
1.2.3 Compréhension des mécanismes de collage 36
1.2.3.1 Les mécanismes du collage hydrophile d'oxyde de silicium 36
1.2.3.2 Les mécanismes de collage de couches métalliques 39

1.3 Mécanique des interfaces – Energie d'adhérence **45**
1.3.1 Définitions de l'adhésion et de l'adhérence 45
1.3.1.1 Définition de l'adhésion 45
1.3.1.2 Adhésion/Adhérence ? 45
1.3.1.3 Définition de l'adhérence 46
1.3.2 Comportement mécanique de l'interface 47
1.3.2.1 Approche mécanique de la rupture interfaciale 47
1.3.2.2 Approche énergétique de la rupture interfaciale [Griffith'20] 49
1.3.2.3 Relation entre les approches mécaniques et énergétiques 50
1.3.2.4 Influence de la plasticité 51
1.3.2.5 Choix de la méthode de mesure 51
1.3.2.6 Choix de l'environnement de mesure 53

1.4 Positionnement de la thèse 55

1.5 Bibliographie 56

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION 63

2.1 Caractérisation des surfaces avant collage 65
2.1.1 Mesure de flèche des substrats et contrainte résiduelle 65
2.1.2 Evaluation de l'hydrophilie des surfaces par mesure d'angle de goutte 68
2.1.3 Mesure d'épaisseurs des couches de surface et densité par XRR 69
2.1.4 Mesure d'épaisseurs de couches de surface par ellipsométrie 70
2.1.5 Caractérisation de l'état de surface par XPS 71
2.1.6 Mesure de la microrugosité de surface par AFM 74
2.1.7 Détermination de l'orientation cristalline et des contraintes par XRD 75

2.2 Caractérisations des structures collées 79
2.2.1 Observation des défauts de collage par microscopie acoustique à balayage (SAM) 79
2.2.2 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame 81
2.2.3 Morphologie et composition de l'interface de collage par microscopie électronique 82
2.2.4 Comportement électrique de l'interface de collage par SSRM 86

2.3 Résumé des intérêts et limites des techniques utilisées 89

2.4 Conclusion 91

2.5 Bibliographie 92

CHAPITRE 3 – COLLAGE DIRECT DE COUCHES METALLIQUES : REALISATION, CARACTERISATION ET MECANISMES 95

3.1 Les pré-requis du collage 98
3.1.1 Empilements étudiés 98
3.1.1.1 Structure étudiée pour le cuivre 98
3.1.1.2 Structure étudiée pour le tungstène 99
3.1.1.3 Structure étudiée pour le titane 100
3.1.2 Caractérisation géométrique des surfaces avant collage 101
3.1.2.1 Flèche, planéité et rugosité 101
3.1.2.2 Morphologie et orientation cristallographique 102
3.1.3 Caractérisation géométriques des surfaces pendant le collage 106
3.1.3.1 CMP et nettoyage 106
3.1.3.2 Caractérisation des surfaces après CMP 108
3.1.3.3 Collage 113
3.1.3.4 Caractérisation des structures collées 113

3.2 Approche quantitative des structures collées 115
3.2.1 Le collage cuivre 115

3.2.1.1 Caractérisations mécaniques et morphologiques 115
3.2.1.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique 134
3.2.1.3 Caractérisation électrique du collage 135
3.2.2 Le collage tungstène 136
3.2.2.1 Caractérisation mécanique 136
3.2.2.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique 138
3.2.2.3 Caractérisation du comportement électrique du collage 142
3.2.3 Le collage titane 145
3.2.3.1 Caractérisation mécanique 145
3.2.3.2 Caractérisations morphologique et chimique à une échelle nanométrique 146
3.2.3.3 Validation de la conduction électrique verticale 151

3.3 Première approche comparative des collages 154
3.3.1 Mesure de l'énergie de collage 154
3.3.2 Première approche des mécanismes de collage 157

3.4 Eléments de modélisation 158
3.4.1 Mise en contact et évolution à température ambiante : aspects thermodynamiques 158
3.4.1.1 Cas du cuivre 158
3.4.1.2 Cas du tungstène 160
3.4.1.3 Cas du titane 161
3.4.1.4 Conclusion sur les trois métaux au moment du collage 163
3.4.2 Aspects cinétiques (approche qualitative) 164
3.4.2.1 Comportement du collage lors de recuits à basse température 164
3.4.2.3 Comportement du collage lors du recuit à haute température 171
3.4.3 Aspects cinétiques (approche quantitative) 173
3.4.3.1 Cas du cuivre et du tungstène : condition de démouillage 173
3.4.3.2 Cas du titane : modèle de dissolution 177
3.4.4 Cohérence avec l'évolution de l'énergie d'adhésion 181
3.4.4.1 Collages stockés à température ambiante 181
3.4.4.2 Collages avec recuit 182
3.4.4.3 Résumé : compréhension de l'évolution de l'énergie de collage 183
3.4.5 Evolution physico-chimique 185

3.5 Conclusion 187

3.6 Bibliographie 189

CHAPITRE 4 – COLLAGE DIRECT DE COUCHES METALLIQUES : MAITRISE DE L'INTEGRATION DU COLLAGE 197

4.1 Le collage de couches de cuivre 199
4.1.1 Quel est le rôle du « recuit cuivre » (recuit des couches après dépôt)? 199
4.1.1.1 Validation du collage 200
4.1.1.2 Caractérisation du collage à température ambiante 201
4.1.1.3 Comportement en température 202
4.1.2 Effet de la recristallisation à température ambiante 203
4.1.3 Quid d'un collage asymétrique « non recuit / recuit » ? 205

4.1.4 Quelle est l'influence de la durée du recuit après collage ? 209
4.1.5 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages de couches de cuivre 212

4.2 Le collage de couches de tungstène 213
4.2.1 Quelle est l'influence du recuit après dépôt ?..... 213
4.2.2 Quelle est l'influence de la durée du recuit de collage ? 216
4.2.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de tungstène 217

4.3 Le collage de couches de titane 218
4.3.1 Quid du collage avec d'autres sous-couches ? 218
4.3.1.1 Objectif de l'étude 218
4.3.1.2 Caractérisations des dépôts et des collages 218
4.3.1.3 Caractérisation mécanique de l'interface 220
4.3.1.4 Caractérisation physico-chimique de l'interface 221
4.3.1.5 Conclusion 226
4.3.2 Que se passe-t-il lorsqu'on atteint la limite de solubilité de l'oxygène ? 227
4.3.2.1 Limite théorique d'épaisseur 227
4.3.2.2 Caractérisation des dépôts avant collage 229
4.3.2.3 Qualité des collages 229
4.3.2.4 Caractérisation mécanique des collages 230
4.3.2.5 Caractérisation physico-chimique des collages 231
4.3.2.6 Comportement électrique du collage 232
4.3.2.7 Conclusion 234
4.3.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de titane 234

4.4 Conclusion 237

4.5 Bibliographie 238

CONCLUSION 241

ANNEXES 245

Introduction

Le collage direct consiste en la mise en contact de deux surfaces suffisamment lisses et propres pour créer une adhésion entre-elles, et ce sans apport de matière à l'interface des matériaux. Ce procédé est réalisable à l'échelle industrielle et compatible avec les procédés de la microélectronique. Il trouve son principal intérêt dans la réalisation de substrats innovants. Le plus célèbre d'entre eux est le substrat SOI (pour « Silicon On Insulator ») qui, grâce à sa couche d'oxyde enterrée, permet une isolation verticale limitant les effets parasites induits par la présence du substrat silicium massif. Depuis quelques années, une nouvelle voie s'est ouverte dans le collage direct en l'élargissant au collage de couches métalliques. L'utilisation de métaux permet de répondre à de nouvelles applications en offrant par exemple conduction électrique et dissipation thermique. En tête de liste des applications visées nous trouvons les interconnexions pour l'intégration tridimensionnelle et les problématiques de scellement. Il apparaît ainsi essentiel de comprendre les fondamentaux des collages métalliques pour optimiser son intégration et le positionner vis-à-vis des autres techniques d'assemblage. Des premiers travaux menés dans le laboratoire ont démontré la faisabilité, la forte adhésion et les qualités électriques du collage de couches de cuivre. Les prémices d'un mécanisme de collages ont été présentées. L'objectif de ce manuscrit est de modéliser ces mécanismes et de les valider pour d'autres couches métalliques.

Dans ces travaux, nous nous proposons donc d'étudier la technique de collage direct qui présente notamment l'avantage de pouvoir être réalisée sans pression, à l'air et à température ambiante. Dans le premier chapitre, nous illustrons quelques applications et intérêts du collage métallique dans le domaine de la microélectronique. Puis, nous présentons le collage métallique en lui-même en introduisant une technique de collage proche, celle du collage par diffusion. Nous précisons ensuite la définition du collage direct, ses intérêts, ses conditions de réalisation et les avancées réalisées dans la compréhension des mécanismes de collage. Enfin, nous terminons le chapitre en détaillant quelques notions de mécaniques de la rupture, notions utilisées par la suite.

Le chapitre 2 présente les outils de caractérisation utilisés dans cette étude. Dans un premier temps, nous détaillons les techniques de caractérisation de l'état de surface des plaques avant collage. Puis, dans un second temps, nous détaillons celles employées pour les structures collées. Nous proposons en conclusion de ce chapitre un résumé de ces outils et de leurs limites sous la forme d'un tableau.

Nous arrivons ainsi aux chapitres 3 et 4 qui contiennent les résultats de l'étude des mécanismes du collage direct métallique. Le chapitre 3 présente en premier lieu les caractéristiques et particularités des trois métaux étudiés à savoir le cuivre, le tungstène et le titane. Nous vérifions ici la conformité de ces couches métalliques avec les pré-requis du collage direct. Nous présentons ensuite la réalisation des collages d'un point de vue expérimental. Il s'agit de détailler les procédés de préparation de surface par polissage mécano-chimique et leur impact sur la chimie des surfaces, en particulier sur la nature de l'oxyde métallique. Par la suite, nous nous attachons à caractériser les collages et leur évolution lors de recuits selon trois axes d'étude : le comportement mécanique, la morphologie et la chimie de l'interface. Il est important de noter que l'étude du comportement mécanique des collages nous amène à nous poser la question de la pertinence, pour des couches métalliques, de la méthode de mesure utilisée. Ce chapitre se termine par la présentation d'éléments de modélisation phénoménologiques du mécanisme de collage, Nous menons ici deux approches complémentaires : cinétique et thermodynamique. Cela nous permettra alors d'aborder un paramètre clé du collage: les contraintes. Nous terminerons par les conséquences de ces mécanismes sur l'énergie d'adhésion ainsi qu'une vue d'ensemble.

Dans le chapitre 4, il s'agit d'aller plus loin dans l'étude des trois métaux en regardant le rôle de différents paramètres, propres à chaque métal et susceptibles d'influencer le comportement du collage : traitements thermiques des dépôts, recuits des collages, sous-couches ou encore de l'épaisseur des couches. L'objectif de cette partie est donc d'étudier l'influence de propriétés, spécifiques à chaque métal sur le comportement du collage afin de pouvoir en déduire des recommandations pour une bonne intégration technologique.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion sur les principaux résultats obtenus et les pistes de réflexion pour les futures études.

Chapitre 1 – Contexte de l'étude

La première partie de ce chapitre a pour objectif d'illustrer quelques applications et intérêts du collage métallique dans le domaine de la microélectronique.
Puis, nous présenterons le collage métallique en commençant par introduire la notion de collage par diffusion ainsi que ses procédés relatifs au domaine de la microélectronique. Ceci nous amènera à préciser la définition du collage direct, ses intérêts, ses conditions de réalisation et les avancées réalisées dans la compréhension des mécanismes de collage.
Enfin, dans la suite du chapitre, nous nous attacherons à donner quelques notions de mécaniques qui nous seront utiles pour la suite du manuscrit.

1.1 Intérêts, applications et limites du collage métallique ... 13

1.1.1 L'intégration 3D des circuits ... 13
1.1.1.1 La loi de Moore ... 13
1.1.1.2 L'intégration 3D ... 14
1.1.1.3 Le collage métallique pour l'intégration 3D ... 14

1.1.2 Une voie innovante pour d'autres applications ... 19
1.1.2.1 Encapsulation des MEMS ... 19
1.1.2.2 Transfert de couches LEDs sur différents substrats ... 20
1.1.2.3 Electronique de puissance ... 21

1.2 Introduction sur le collage métallique ... 22

1.2.1 Définitions et techniques de collage ... 22
1.2.1.1 Le collage à l'état solide (ou « Solid State Bonding ») ... 22
1.2.1.2 Le collage par Thermocompression en microélectronique ... 28
1.2.1.3 Le collage sous ultra vide (Surface Activated Bonding – SAB) ... 29

1.2.2 Introduction au collage direct ... 31
1.2.2.1 Définition et terminologie ... 31
1.2.2.2 Forces et liaisons mises en jeu dans le collage hydrophile ... 32
1.2.2.3 Les pré-requis nécessaires à la réalisation du collage oxyde ... 32
1.2.2.4 Quelques applications du collage d'oxyde de silicium ... 34
1.2.2.5 Quid des pré-requis du collage direct de couches métalliques ? ... 34

1.2.3 Compréhension des mécanismes de collage ... 36
1.2.3.1 Les mécanismes du collage hydrophile d'oxyde de silicium ... 36
1.2.3.2 Les mécanismes de collage de couches métalliques ... 39

1.3 Mécanique des interfaces – Energie d'adhérence ... 45

1.3.1 Définitions de l'adhésion et de l'adhérence ... 45
1.3.1.1 Définition de l'adhésion ... 45
1.3.1.2 Adhésion/Adhérence ? ... 45
1.3.1.3 Définition de l'adhérence ... 46

1.3.2 Comportement mécanique de l'interface ... 47
1.3.2.1 Approche mécanique de la rupture interfaciale ... 47
1.3.2.2 Approche énergétique de la rupture interfaciale [Griffith'20] ... 49
1.3.2.3 Relation entre les approches mécaniques et énergétiques ... 50
1.3.2.4 Influence de la plasticité ... 51
1.3.2.5 Choix de la méthode de mesure ... 51
1.3.2.6 Choix de l'environnement de mesure ... 53

1.4 Positionnement de la thèse ... 55

1.5 Bibliographie ... 56

1.1 Intérêts, applications et limites du collage métallique

L'objectif de cette partie est de présenter le contexte industriel des études menées, en nous focalisant sur les applications concernant le domaine de la microélectronique. En effet, le collage métallique répond aujourd'hui à de nombreux défis technologiques. Le premier est l'intégration tridimensionnelle (3D) des circuits et s'adresse donc en particulier au collage cuivre. Cependant, le collage métallique peut également constituer une voie innovante pour d'autres applications qui seront détaillée dans la deuxième partie du paragraphe.

1.1.1 L'intégration 3D des circuits

1.1.1.1 La loi de Moore

En 1965, l'un des trois fondateurs de Intel©, Gordon E. Moore, a énoncé une loi empirique régissant pour les années futures l'évolution de la densité surfacique de transistors dans les processeurs. Il prédit que le nombre de composants intégrés dans une puce électronique allait doubler tous les ans [Moore'65]. Cependant, en 1975, il revoit cette prédiction à la baisse en annonçant que cette densité surfacique ne doublera que tous les deux ans [Moore'75]. Les technologies Intel suivent la tendance donnée par la seconde loi de Moore (Figure 1-1).

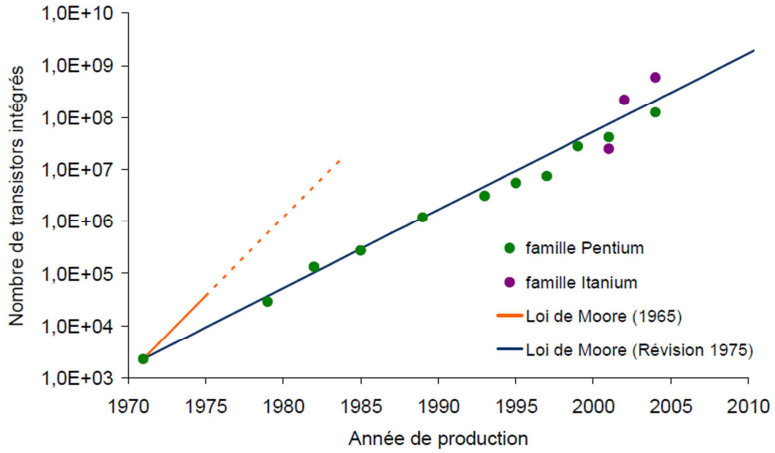


Figure 1 - 1: Evolution du nombre de transistors dans une puce électronique en fonction du temps [Intel]. Les deux lois de Moore sont représentées. Les technologies Intel suivent la tendance dictées par la 2ème loi de Moore qui prédit que le nombre de composants intégrés par unité de surface double tous les deux ans.

En réponse à ce challenge, l'industrie de la microélectronique a dû sans cesse innover pour créer de nouvelles technologies. L'amélioration des performances des composants au cours des dernières années a eu lieu grâce à la miniaturisation continue des composants, Cependant, la miniaturisation à elle seule ne suffit plus à améliorer les temps de commutation ainsi que les performances des circuits intégrés. Il est donc nécessaire de trouver une solution permettant de concevoir les futures générations de circuits intégrés, tout en suivant les objectifs donnés par la « loi de Moore ». A ce titre, l'architecture proposée par l'intégration

3D, semble être une solution prometteuse à la miniaturisation et aux fonctionnalités des circuits. En effet, son concept permet d'augmenter les performances des circuits sans passer par la miniaturisation des composants, approche appelée « More Moore », et permet également la diversification des fonctionnalités à l'aide d'intégrations hétérogènes, approche appelée « More than Moore ».

1.1.1.2 L'intégration 3D

Une intégration verticale des entités, c'est-à-dire empiler les puces sur plusieurs niveaux, donne la possibilité d'augmenter de façon considérable la densité surfacique des transistors et de limiter les longueurs d'interconnexions. Cela permet donc de diminuer la résistance des contacts, les pertes de puissance, le temps de réponse du circuit,… [Zang'01] [Garrrou'06].
L'intégration verticale de blocs de fonctions complémentaires, dite intégration 3D hétérogène, offre la possibilité de réaliser des structures ayant plusieurs fonctions différentes tout en réduisant leur taille, et donc celle du packaging et du produit final. Nous pouvons prendre l'exemple d'un circuit logique sur une mémoire ou encore d'un capteur sur son transducteur. De façon plus globale les possibilités d'utilisation de l'intégration 3D dans des domaines à haute densité d'intégration et de fonctionnalité sont présentées dans la Figure 1-2. Enfin, cette technologie est étudiée par de nombreuses équipes : Sematech [Sematech'09], IBM [IBM'11], CEA-LETI [Sillon'08].

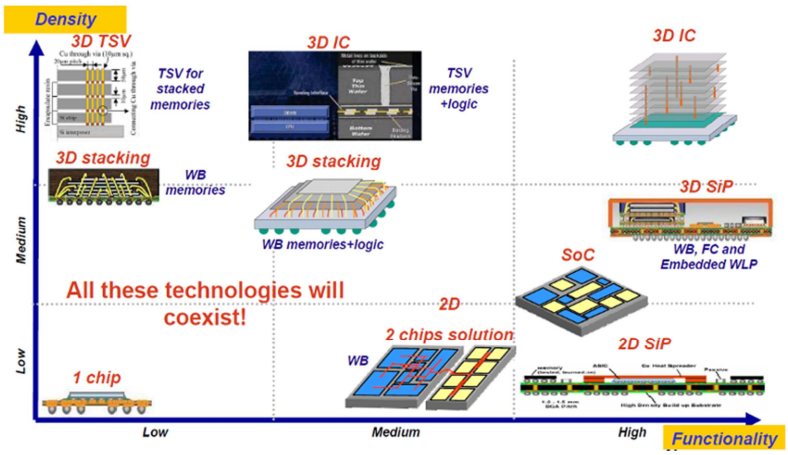


Figure 1 - 2: Positionnement de l'intégration 3D parmi les solutions d'intégration existantes [Eloy'07]. Il apparaît que l'intégration 3D permet une très forte densité de composants tout en offrant de nombreuses fonctionnalités.

1.1.1.3 Le collage métallique pour l'intégration 3D

- *Les différentes technologies*

Il existe plusieurs façons de réaliser des structures tridimensionnelles. Ces options sont classées en cinq grandes familles, appelées briques technologiques (Figure 1-3) développées pour satisfaire un large spectre d'applications et répondre aux besoins des futurs schémas d'intégration : le collage et l'alignement, les connexions inter-couches, les connexions intra-couches, l'amincissement et la planarisation des puces.

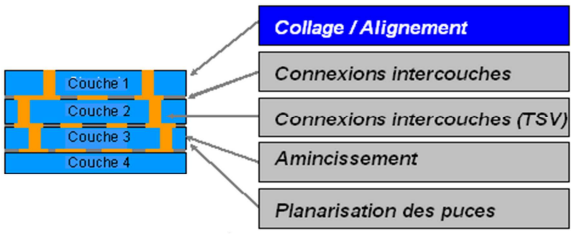


Figure 1 - 3: Illustration des cinq briques technologiques à maîtriser pour une intégration 3D optimale.

- *Les options d'intégration*

L'architecture de l'intégration 3D prend plusieurs formes (Figure 1-4) : puce à puce (D2D – Die to Die), puce sur substrat (D2W – Die to Wafer) ou substrat sur substrat (W2W – Wafer to Wafer).

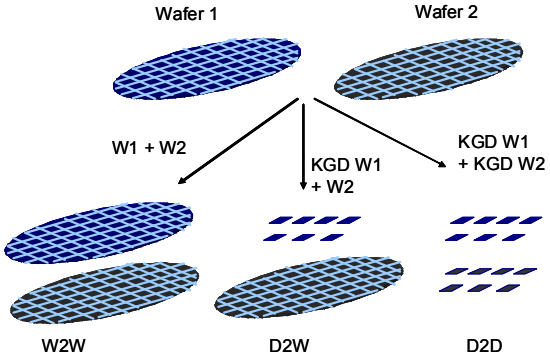


Figure 1 - 4: Options d'intégration: KGD = known Good Die, W2W = Wafer to Wafer, D2W = Die to Wafer, D2D=Die to Die.

- *Les options de collage*

L'orientation du ou des niveau(x) supérieur(s) par rapport au substrat de base constitue un point essentiel de l'architecture des circuits 3D. Si l'on considère deux niveaux actifs, l'empilement peut être orienté soit en sens inverse (face-to-face), soit dans le même sens (face-to-back) (Figure 1-5). Ce choix d'intégration aura des impacts sur la densité d'intégration et les étapes technologiques ultérieures.

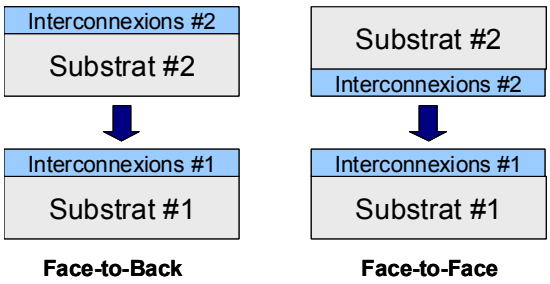


Figure 1 - 5: Possibilités de collage pour l'empilement vertical des circuits, cas de deux niveaux actifs.

- *L'amincissement des substrats*

Le substrat ou les puces collées doivent être amincis de manière à pouvoir réduire la profondeur à graver et réaliser les vias traversant le silicium. En effet, l'empilement de circuits, nécessite obligatoirement des interconnexions entre les différents niveaux fonctionnels à l'aide de vias traversant les étages de silicium. Cette configuration de connexion verticale est appelée TSV (« Through Silicon Vias » en anglais). L'étape d'amincissement permet le rabotage du substrat par une action purement mécanique. Deux procédés sont possibles selon le mode d'orientation (face-to-face ou back-to-face) (Figure 1-6).

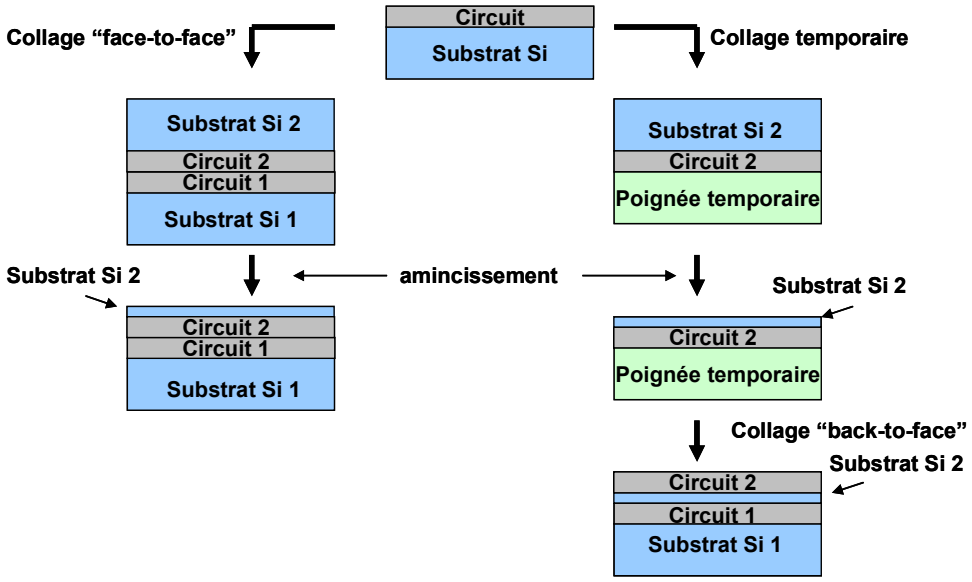


Figure 1 - 6: Amincissement du substrat supérieur selon les deux modes d'orientation : face-to-face ou back-to-face [Garrou'08].

- *Les connexions inter-couches*

Deux grandes familles de TSV ont été développées : Via First et Via Last. La dénomination Via First fait référence au fait que les TSV sont réalisées pendant le processus de fabrication du circuit, c'est-à-dire avant toute étape d'intégration. Ceci implique une parfaite compatibilité avec les procédés utilisés pour la réalisation d'un circuit microélectronique (respect des budgets thermiques, compatibilité des matériaux,...).
La famille des Via Last regroupe l'ensemble des procédés de vias traversants qui sont réalisés après la fabrication complète des circuits (Figure 1-7).

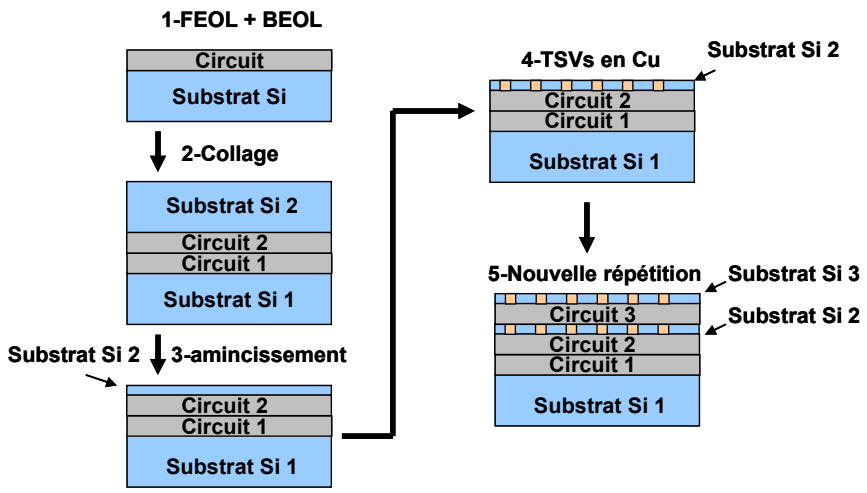


Figure 1 - 7: Exemple d'intégration 3D de type Via Last avec orientation face-to-face et collage direct [Garrou'08].

L'approche Via Last est aujourd'hui la plus utilisée car elle a l'avantage de pouvoir décorréler la réalisation des TSVs avec la fabrication des circuits. Cependant, elle nécessite une très grande maîtrise de la profondeur de gravure.
Il est à noter que, par des approches, dénommées Via Middle, les substrats sont amincis par la face arrière jusqu'à affleurement de tous les TSVs.

- *Les connexions intra-couches*

Il existe deux méthodes pour connecter électriquement deux plots mis en vis-à-vis. La première méthode s'impose si le collage a été obtenu grâce à deux diélectriques. En effet, le seul moyen, dans ce cas, de propager le signal électrique entre les deux substrats consiste à réalisé deux TSVs dont l'un traverse l'interface de collage (Figure 1-8). La deuxième méthode consiste à obtenir l'adhésion des deux substrats en même temps que la connexion électrique. Cette approche passe par un collage métallique.

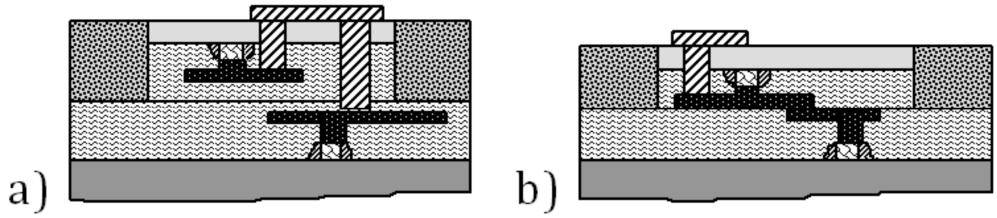


Figure 1 - 8: Illustration d'une structure (a) pour laquelle deux TSVs sont nécessaires pour assurer la conduction électrique entre les zones actives et (b) pour laquelle un seul TSV est nécessaire.

Pour répondre aux besoins de plus en plus exigeants du marché, l'industrie de la microélectronique ne cesse d'augmenter les performances et les fonctionnalités de ses produits en menant une course à la miniaturisation. Cependant, cette approche rencontre aujourd'hui ses limites. Une alternative est désormais envisagée : l'intégration 3D. Il s'agit désormais d'empiler les circuits les uns sur les autres, dans une approche dite tridimensionnelle, et non plus planaire. La clé de voûte du procédé est de pouvoir relier électriquement les différents niveaux. En ce sens, le collage métallique constitue une solution potentiellement extrêmement avantageuse et en même temps, il constitue un verrou technologique majeur.

1.1.2 Une voie innovante pour d'autres applications

Même si la principale application du collage métallique réside dans l'intégration 3D des circuits, d'autres technologies bénéficiant des propriétés électriques, de dissipation thermique ou encore de tenue en température des métaux ont été développées. Le but de ce paragraphe est d'en donner un aperçu.

1.1.2.1 Encapsulation des MEMS

Le collage métallique peut être utilisé pour sceller hermétiquement des cavités contenant des MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Le packaging des MEMS est différent du packaging conventionnel des interconnexions. En effet, les MEMS contiennent des structures mobiles et/ou fragiles qui peuvent être facilement endommagées par les procédés ultérieurs. Le collage, et en particulier le collage métallique, offre différentes solutions technologiques [Esashi'08]. Le paragraphe suivant en montre quelques exemples.

Une équipe de la Nanyang Technological University de Singapour a démontré la faisabilité d'un scellement hermétique à l'aide d'un collage cuivre-cuivre par thermocompression [Fan'11] (Figure 1-9). Ils montrent que l'herméticité du scellement est excellente, les niveaux de fuite sont dix fois inférieurs aux limites définies par les standards.

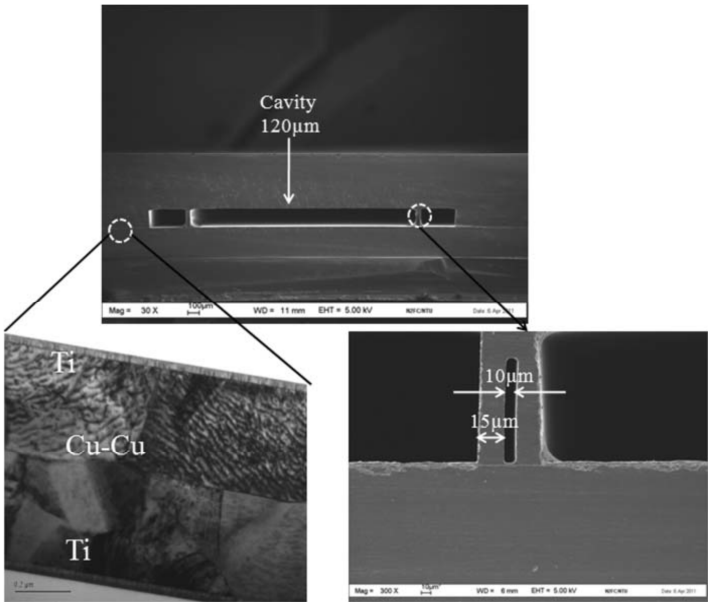


Figure 1 - 9: Coupe MEB d'une cavité scellée à l'aide d'un collage cuivre-cuivre réalisé par thermocompression à 250°C. Coupe TEM de l'interface de collage Cu-Cu qui apparaît parfaitement scellée [Fan'11].

D'autre part, une équipe du CEA-LETI a réalisé des collages titane-titane par thermocompression [Baillin'11]. Ils ont eu l'idée d'utiliser le titane, matériau connu pour son excellent effet « getter »[1], à la fois comme couche de collage et comme getter pour les gaz résiduels présents dans la cavité (Figure 1-10).

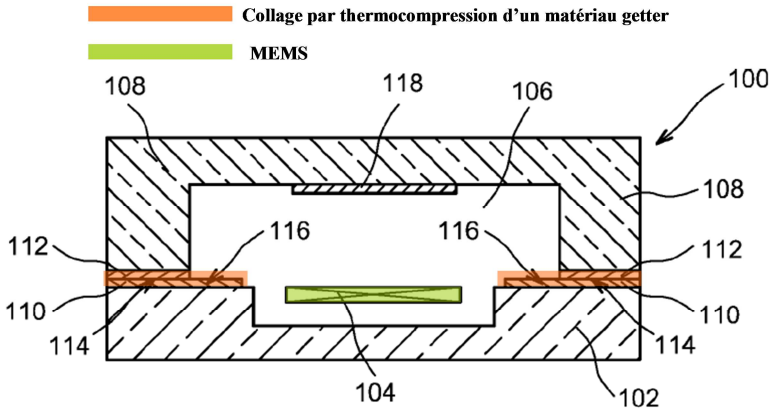


Figure 1 - 10: Illustration d'un collage par thermocompression de deux couches métalliques pour l'encapsulation d'un dispositif MEMS [Baillin'11]. L'originalité ici est que le matériau est utilisé à la fois comme couche de collage et comme getter pour les gaz résiduels dans la cavité.

1.1.2.2 Transfert de couches LEDs sur différents substrats

Des auteurs ont étudiés les propriétés de LEDs (Light Emitting Diodes) transférées sur différents substrats (silicium [Horng'12] [Ruan'10], cuivre [Peng'04] (Figure 1-11) par des procédés de collage métalliques. Ils montrent que le transfert n'altère pas la qualité des LEDs.

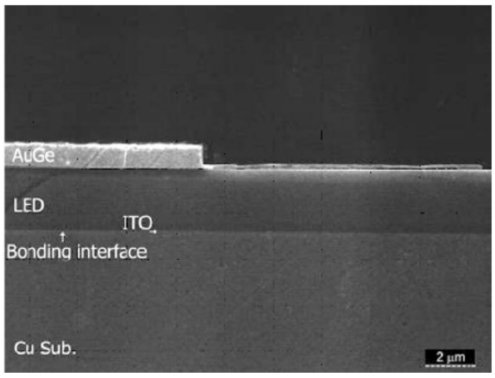


Figure 1 - 11: Coupe MEB montrant l'interface de collage Cu/ITO pour le report d'une LED sur substrat cuivre [Peng'04]. Le collage n'altère pas la qualité des LEDs.

[1] Les getters sont des matériaux qui ont la capacité de piéger, sous certaines conditions, des espèces gazeuses présentent dans leur environnement. Il existe un équivalent français « sorbeurs » mais est quasi inexistant de la littérature.

1.1.2.3 Electronique de puissance

Très récemment, une collaboration entre le CEA-LETI et le G2ELAB, a permis de développer une approche inédite pour la réalisation, à l'échelle du wafer, de diodes de puissance par collage direct cuivre-cuivre [Benaissa'12]. Le contact métallique entre le dispositif et le substrat (Figure 1-12) est remarquable en termes de dissipation thermique et de comportement thermomécanique, par rapport aux autres procédés de la littérature, tels que la soudure ou la brasure.

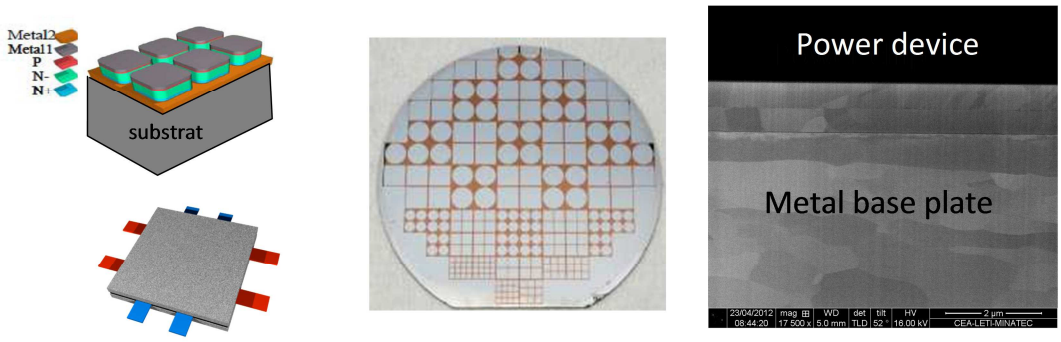


Figure 1 - 12: Diode de puissance sur substrat métallique. De gauche à droite : schéma de la diode, photographie des diodes sur le substrat métallique 4' et coupe MEB montrant une interface de collage exempte de défaut [Benaissa'12].

Outre l'aspect d'intégration 3D, il existe une large variété d'applications du collage métallique et ce dans divers domaines de la microélectronique. Il permet, par exemple, le report de couches, tout en bénéficiant des propriétés remarquables des métaux (dissipation thermique, conductivité électrique,…) ou encore la réalisation d'hétérostructures originales. En ce sens, le collage métallique, et en particulier le collage direct de couches métallique, apparaît comme une technologie ouvrant la voie à de nombreuses innovations.

1.2 Introduction sur le collage métallique

L'objectif de cette première partie est de présenter les caractéristiques majeures des techniques de collage faisant intervenir des couches métalliques. Ceci nous amènera à la technique de collage direct. Nous verrons alors la définition du collage direct et les pré-requis nécessaires à sa réalisation. Le collage direct le plus étudié aujourd'hui étant celui du silicium et de l'oxyde de silicium (SiO_2), cette partie sera focalisée sur ces matériaux. Nous verrons ensuite que les spécificités du collage direct de silicium peuvent être étendues au collage direct de couches métalliques. Enfin nous donnerons un bilan sur la compréhension des mécanismes du collage du collage direct oxyde et du collage direct de couches métalliques.

1.2.1 Définitions et techniques de collage

Il existe de très nombreuses façons d'assembler deux couches métalliques : soudure, brasure, soudage par friction, explosion, scellement eutectique ou polymère, siliciuration,…. Nous nous limiterons ici aux procédés de collage dits « par diffusion » opérant en-dessous de la température de fusion des couches métalliques mises en contact.

Le collage par diffusion est principalement employé pour l'assemblage de pièces métalliques dénommées « as-machined », c'est-à-dire pour lesquelles l'état de surface ou la pureté correspondent à ceux en sortie des procédés industriels standards (laminage,…). Il s'emploie par exemple dans le domaine de l'aéronautique ou dans les industries utilisant des aciers comme l'automobile ou le ferroviaire. Le collage par diffusion semble donc a priori éloigné des procédés de la microélectronique. Cependant, il a été développé des procédés de collage par diffusion compatibles avec l'industrie de la microélectronique. Nous donnerons les exemples de la thermocompression et du Surface Activated Bonding (SAB) qui seront décrits dans la suite du paragraphe.

Puisque les procédés de collage par diffusion mettent en jeu l'assemblage de deux surfaces métalliques, nous pouvons supposer que les mécanismes intervenant dans le scellement de l'interface peuvent s'étendre à ceux du collage direct métallique. Nous nous focaliserons donc sur les mécanismes du collage et ses aspects pouvant se rapporter au collage direct.

1.2.1.1 Le collage à l'état solide (ou « Solid State Bonding »)

L'objectif de ce paragraphe est d'introduire la notion de collage à l'état solide ainsi que les mécanismes mis en jeu. Nous décrirons dans une première partie les généralités des mécanismes du collage par diffusion. Dans l'optique d'une comparaison avec le collage direct qui est réalisé à l'air et qui traite ainsi des surfaces oxydées, nous verrons ensuite la problématique que peut poser une couche d'oxyde en surface et les mécanismes associés.

- *Définition*

Le collage à l'état solide, ou collage par diffusion, désigne tous les procédés par lesquels deux surfaces peuvent être assemblées sans avoir recourt à une phase liquide ou à un matériau tiers via sa fonte et solidification [ASM]. Il se différencie donc des procédés de brasure et de soudure. Une pression peut être appliquée ou non. Le collage par diffusion répond donc aux conditions suivantes :

- le collage s'effectue à des températures, T, inférieures à la température de fusion, T_f : en général $T < ½ T_f$.

- les pressions appliquées ne dépassent pas celles pouvant causer des déformations macroscopiques irréversibles.

- une couche intermédiaire peut être utilisée pour faciliter le collage ou prévenir la formation de phases fragiles mais ne doit pas produire d'eutectique avec les autres matériaux en contact.

- *Mécanismes du collage par diffusion*

Kawakatsu et al. indiquent que le collage dépend de trois facteurs métallurgiques selon la nature des liaisons formées : liaisons au sein d'une solution solide, dans un matériau biphasé ou pour des intermétalliques [Kawakatsu'77]. Ils montrent que la température minimale de collage correspond à la température de plastification. Ils indiquent également que l'énergie de collage dépend de la température de recristallisation. Dans le cas du collage de deux matériaux formant une solution solide, l'interface de collage tend à disparaître au bout de suffisamment de temps à une température supérieure à la température de recristallisation. Cela n'est pas le cas pour des deux matériaux formant deux phases ou un intermétallique.

Garmong et al. montrent que l'étape limitante du collage est l'élimination complète de la porosité résultant de la rugosité initiale des surfaces [Garmong'75]. Leur modèle comprend deux étapes. Tout d'abord, les aspérités sont refermées par déformation plastique. Ensuite, les trous restants sont refermés par déformation plastique et par mobilité atomique. Ce modèle est similaire à celui proposé par Hill et Wallach qui considèrent que l'application d'une pression est nécessaire à l'élimination de ces trous [Hill'89]. Leurs travaux seront complétés par un modèle théorique prenant en compte une géométrie plus allongée des trous [Guo'87].

Enfin, ce sont Derby et Wallach qui développent le premier modèle complet décrivant le collage par diffusion [Derby'82] et [Derby'84] qui concorde bien avec les données expérimentales [Derby'84-2]. Ils définissent le collage par diffusion comme la coalescence de deux surfaces. La fermeture complète de l'interface intervient après la succession de trois étapes (Figure 1-13). Chaque étape correspond à la mise en œuvre d'un mécanisme qui apporte une contribution dominante à la fermeture de l'interface.

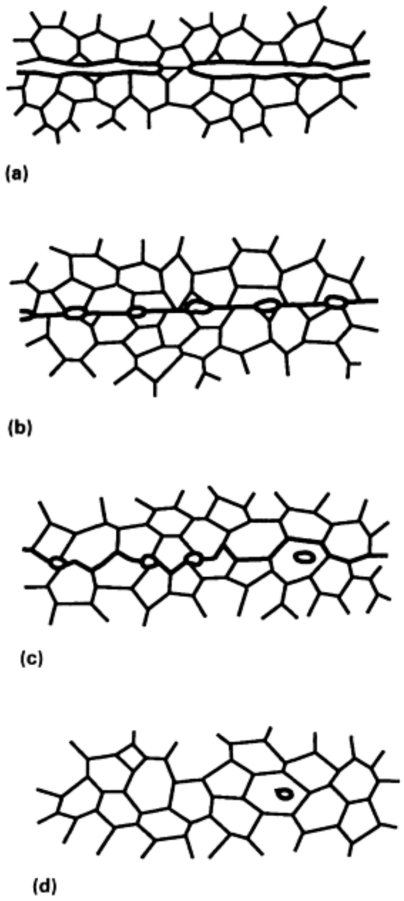


Figure 1 - 13: Illustration des mécanismes du collage par diffusion: (a) mise en contact initial des surfaces : contact limité aux pointes des aspérités (température ambiante) ; (b) 1ère étape : déformation des micro-aspérités ; (c) 2ème étape : fermeture des cavités par diffusion atomique aux joints de grains ; (d) 3ème étape : migration des joints de grains et fermeture des cavités résiduelles par diffusion en volume [Derby'82].

1ère étape (a) et (b) : Mise en contact et déformation des micro-aspérités

L'aire de contact entre les surfaces est limitée au contact entre les têtes des aspérités. A température ambiante et en appliquant une pression, cette aire de contact augmente grâce à une déformation locale des aspérités en contact. Les facteurs influençant cette étape sont la rugosité de surface, la limite élastique, la température et la pression. L'augmentation de la surface de contact reste cependant relativement limitée à température ambiante. En revanche, en augmentant la température, une déformation additionnelle des aspérités se produit par déformation plastique. A plus haute température, la déformation des aspérités est contrôlée par des mécanismes de fluage. A la fin de cette étape, l'interface de collage n'est plus rectiligne mais consiste en un ensemble de cavités séparées par des aires en contact intime. Dans ces zones de contact, l'interface équivaut à un joint de grain.

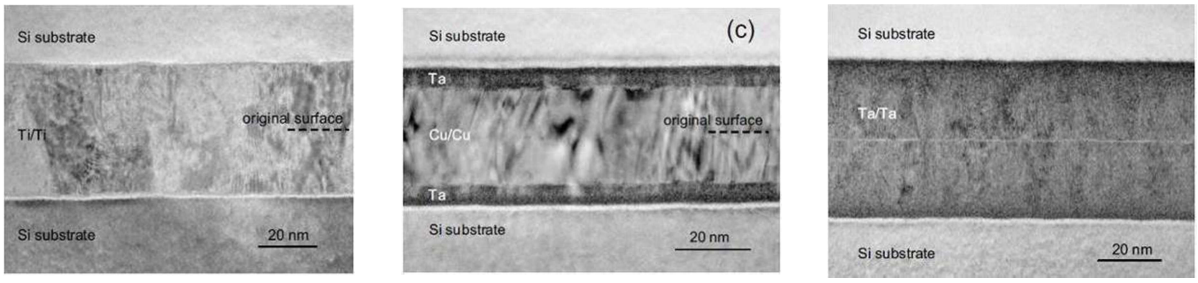
2ème étape (c) : Migration des joints de grain et fermeture des cavités par diffusion atomique en volume

Les cavités de l'interface diminuent en taille ou se referment. La force motrice de ce phénomène est attribuée à la minimisation des énergies de surface. Cette réorganisation de l'interface est possible grâce à la mise en place de différents phénomènes de transports de matière. Les joints de grains interceptant les trous, apparaissent comme des chemins privilégiés pour la diffusion.

3ème étape (d) : Fermeture des cavités résiduelles par diffusion atomique en volume et migration des joints de grains

A la fin de la deuxième étape la taille des trous a été largement diminuée et beaucoup ont même disparus. Aussi, leur effet de barrière à la migration des joints de grain diminue. Ces derniers sont donc libres de migrer du plan de l'interface de collage vers des plans de moindre énergie. La force motrice de cette migration est la minimisation de l'aire des joints de grains (i.e. minimisation énergétique). L'interface, initialement plane, est distordue par des pénétrations locales des deux matériaux l'un dans l'autre au niveau des joints triples. Puisque l'interface de collage bouge, des cavités peuvent se retrouver encapsulées à l'intérieur des grains et ne sont donc plus en contact avec un joint de grain. La fermeture de ces cavités n'est alors possible que par de la diffusion en volume dans la matrice du matériau.

Plus récemment, Shimatsu et al. ont développé un procédé de collage par diffusion pour des couches métalliques nanocristallines sous ultravide, et en particulier pour le cuivre, le tantale et le titane [Shimatsu'10]. Les couches métalliques sont collées sous ultravide directement après dépôt, évitant ainsi tout oxyde en surface. Dans le cas du cuivre et du titane, l'interface originelle est difficilement discernable sur des coupes TEM et il apparaît clairement la formation de joints de grains (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En revanche, l'interface de collage est toujours discernable dans le cas du tantale (Figure 1-14). Les auteurs montrent que la fermeture de l'interface de collage est étroitement liée aux coefficients d'auto-diffusion des métaux mis en contact. La structure nanocristalline favorise la diffusion atomique au niveau de l'interface. En effet, elle offre un très grand nombre de joints de grains pour lesquels les coefficients de diffusion sont très élevés. Il est important de noter ici que les auteurs s'affranchissent du problème de rugosité initiale des surfaces par des dépôts de couches très minces (20 nm) donc a priori très peu rugueux.



$D_{Ti}(300\ K) = 3{,}4.10^{-25}\ m^2/s$ $D_{Cu}(300\ K) = 1{,}4.10^{-41}\ m^2/s$ $D_{Ta}(300\ K) = 1{,}5.10^{-77}\ m^2/s$

Figure 1 - 14: Coupes TEM de l'interface de collages cuivre-cuivre, titane-titane et tantale-tantale réalisés à température ambiante, sous ultravide et directement après dépôt. Les interfaces de collage Cu-Cu et Ti-Ti ne sont plus discernables contrairement à l'interface Ta-Ta. Les auteurs relient cette différence au plus faible coefficient d'auto-diffusion du tantale [Shimatsu'10].

- *Gestion de la couche d'oxyde en surface*

Cependant ces mécanismes ont été développés dans le cas de surfaces ne possédant pas de barrière empêchant la diffusion atomique, telles que des oxydes de surface ou des gaz adsorbés. Le collage peut être réalisé, même en présence d'une surface couverte d'oxyde, mais requiert des forces appliquées importantes pour entraîner sa fracture.

Mohamed et al. ont proposés un mécanisme, à température ambiante, basé sur la rupture du film d'oxyde [Mohamed'75]. Leurs travaux sont complétés par un modèle théorique de rupture d'oxyde développé par Bay [Bay'83]. Les auteurs montrent que le scellement s'effectue en quatre étapes (Figure 1-15).

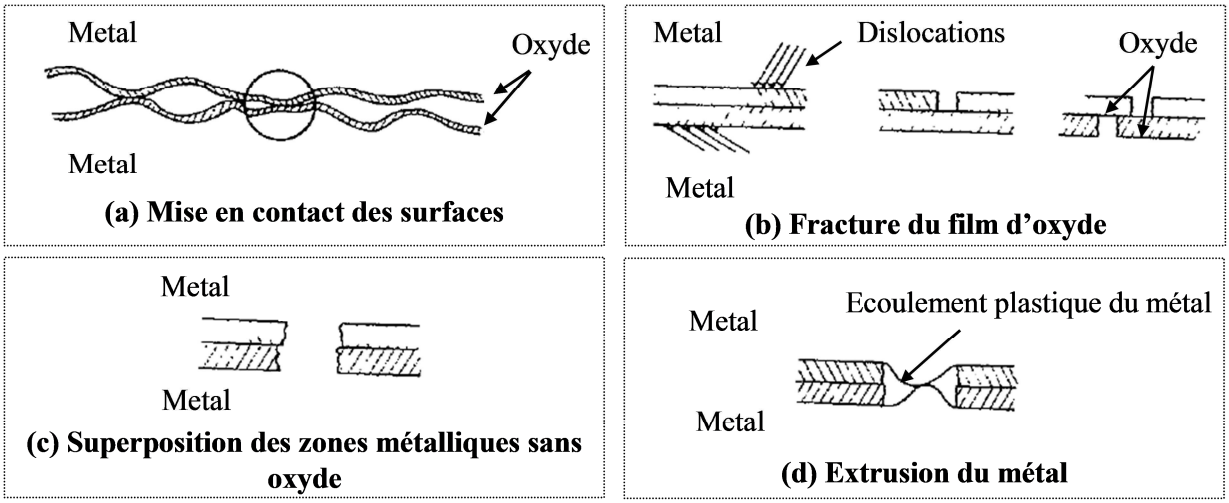


Figure 1 - 15: Illustration schématique du mécanisme de collage par compression [Mohamed'75] : (a) mise en contact des surfaces sur les têtes d'aspérités ; (b) fracture du film d'oxyde sous l'effet de la pression appliquée en tête des aspérités ; (c) superposition des zones métalliques sans oxyde ; (d) extrusion du métal d'une couche à l'autre par écoulement plastique du métal.

(a) Mise en contact des surfaces

Il y a une déformation locale du matériau aux points de contact des aspérités, augmentant de ce fait la surface en contact, particulièrement lorsqu'une pression est appliquée. Ceci nous amène à distinguer deux grandeurs : la pression « macroscopique » appliquée sur les pièces et la pression en tête d'aspérités qui est plus élevée.

(b) Fracture du film d'oxyde

Cette pression a pour principal effet de conduire à la rupture du film d'oxyde. Cette fracture se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, les dislocations favorablement orientées par rapport à la direction de la force appliquée, vont migrer jusqu'à atteindre la surface. Cependant, à ce niveau, la couche d'oxyde les empêche d'émerger. Il y a alors concentration de dislocations sous le film d'oxyde. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature [Barrett'53]. Cet empilement de dislocations « enfouies » va conduire à la création d'une force locale qui va mettre l'oxyde sous tension et ainsi à la formation de fissures. Par multiplication de ces défauts structurels, le film d'oxyde va se fracturer. La rugosité initiale joue ici un rôle prépondérant. En effet, plus la rugosité est importante, plus les contacts mécaniques d'aspérités seront nombreux et pourront « percer » la couche d'oxyde. Plus la surface sera rugueuse, plus les zones de fracture seront nombreuses.

(c) Superposition de deux zones métalliques sans oxide

Les ouvertures dans les couches d'oxydes vont se multiplier jusqu'à ce qu'à certains endroits les surfaces métalliques sous-jacentes se superposent et créent des ouvertures.

(d) Extrusion du metal

Entre les deux fragments de la couche d'oxyde, le mécanisme dominant est l'extrusion du métal d'une couche à l'autre. Cette extrusion se traduit par un écoulement plastique du métal à l'état solide, dont le moteur est la pression appliquée. Les défauts structurels des films, tels que les fautes d'empilement, favorisent cette extrusion.

Le modèle de collage par rupture de l'oxyde a également été reporté par Shirzadi et al. [Shirzadi'00] (Figure 1-16).

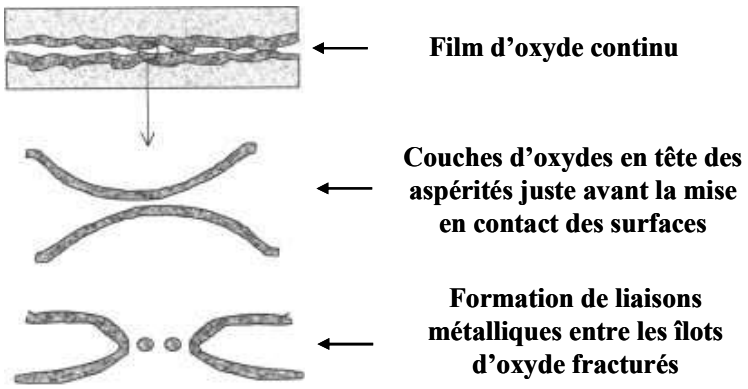


Figure 1 - 16: Illustration schématique des mécanismes du collage par diffusion dans le cas où la surface est recouverte d'un film d'oxyde stable. La formation des liaisons métalliques s'effectue entre les îlots d'oxyde fracturés [Shirzadi'00].

Le collage par diffusion regroupe un ensemble de procédés mettant en jeu une combinaison de températures et pressions. Deux mécanismes principaux en ressortent selon si une couche d'oxyde est présente en surface ou non.
Lorsque les surfaces sont oxydées, l'initiation du scellement se fait par fracture de la couche d'oxyde puis le scellement est réalisé par déformation plastique et extrusion du métal à partir des ouvertures créées. L'application d'une forte pression est alors nécessaire. Par ailleurs, une rugosité élevée est favorable dans ce cas puisque les pointes des aspérités servent à « percer » la couche d'oxyde.
Lorsque la réalisation du collage se fait sous ultravide, que la couche d'oxyde est instable ou que des traitements spécifiques ont permis de s'affranchir d'une oxydation, la fermeture de l'interface est alors gouvernée par la coalescence des deux surfaces. Autrement dit, l'interface se ferme par la fermeture des cavités laissées par la rugosité initiale. La fermeture des cavités est régie par des mécanismes de déformation, de fluage et de diffusion.

1.2.1.2 Le collage par Thermocompression en microélectronique

Nous allons désormais présenter, en nous appuyant sur l'exemple du cuivre, un cas particulier du collage par diffusion, adapté à l'industrie de la microélectronique : le collage par thermocompression. La première équipe de recherche à avoir étudié cette technique de collage pour des scellements cuivre-cuivre est une équipe du Massachussetts Institute of Technology (MIT) dont les premiers travaux datent de 2001 [Chen'01]. Le principe de cette technique est d'appliquer simultanément, sur les plaques mises en vis-à-vis, une forte pression (de l'ordre du MPa) et un budget thermique élevé.

La combinaison de la pression et du budget thermique appliqué induit l'écrasement des aspérités et renforce ainsi le collage entre les deux couches. Cependant, des trous ayant des diamètres de l'ordre de 100 nm ont été identifiés à l'interface de collage (Figure 1-17).

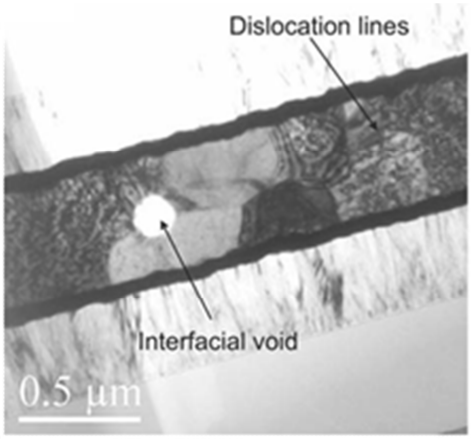


Figure 1 - 17: Coupe TEM de l'interface cuivre-cuivre après thermocompression à 300°C sous 40 kN. Le cliché montre que l'interface de collage n'est plus discernable et indique une recristallisation des grains de cuivre et la présence de trous à l'interface [Chen'01].

D'autre part, des coupes TEM montrent que l'interface est parfaitement reconstruite et que les grains de cuivre ont recristallisé sur toute la largeur de l'interface. Ces trous sont présentés comme étant la conséquence d'une réorganisation cristalline des couches de cuivre suite à des déformations de type fluage à basse température. Les principaux mécanismes mis en avant pour expliquer le scellement de l'interface sont donc ceux du collage par diffusion, à savoir l'inter-diffusion et le fluage du cuivre [Chen'02]. Par ailleurs, l'équipe de Made et al. a cherché à modéliser les phénomènes (sans prendre en compte la couche d'oxyde) [Made'12]. Par évaluation de l'aire de contact (traitement statistique des données AFM), puis par qualification de la déformation par des modes *Diffusional flow* et *Power law creep* issus des diagrammes d'Ashby [Ashby'05], ils sont parvenus à obtenir une corrélation entre la tenue mécanique du collage, la pression appliquée et la rugosité initiale des surfaces. Cependant un décalage existe entre les valeurs expérimentales et théoriques. Il serait du à la présence d'un oxyde natif, toujours présent en surface malgré la chimie désoxydante.

L'équipe de Chen et al. ont réalisé une abaque donnant le domaine de réussite du collage (Figure 1-18) [Chen'04]. La rugosité de départ est de 1,5 nm RMS et leurs critères d'évaluation étaient : l'interface originale est discernable ou non sur des coupes TEM et le pourcentage de puces décollées lors de leur découpe (sollicitation en cisaillement).

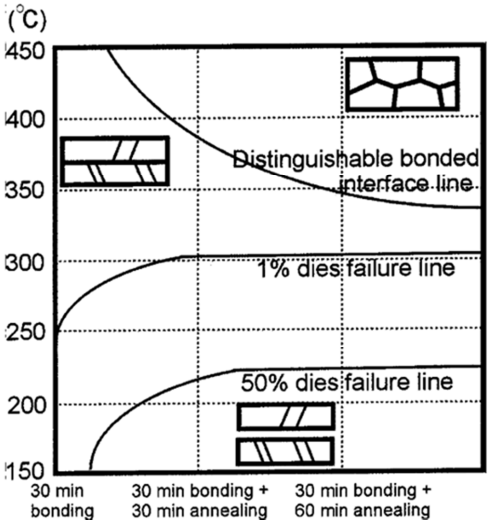


Figure 1 - 18: Abaque reliant la température et les durées de recuit post-collage à) la qualité du collage obtenu [Chen'04].

Le procédé de thermocompression peut être défini comme un collage par diffusion adapté à l'industrie de la microélectronique. Les mécanismes de collage sont donc les mêmes : interdiffusion métallique, fluage, réorganisation de la microstructure. La différence avec les procédés standard de collage par diffusion réside principalement dans la nature (et en particulier la pureté) des matériaux à coller ainsi que l'état de surface initial.

1.2.1.3 Le collage sous ultra vide (Surface Activated Bonding – SAB)

Ce paragraphe a pour objectif de présenter un procédé de collage par diffusion permettant de s'affranchir de toute contamination de surface : le Surface Activated Bonding (SAB). La technique SAB (Surface Activated Bonding) a été développée initialement pour coller à basse température des wafers de silicium et d'oxyde de silicium [Takagi'98]. Elle permet aujourd'hui de coller un large choix de matériaux.

La technique SAB consiste à bombarder les surfaces, sous ultravide, par des ions argon et à les coller, toujours sous ultravide. L'argon ne réagissant pas avec les atomes de la surface, ce bombardement ionique joue un rôle de gravure. Il permet ainsi de créer à température ambiante des surfaces propres à l'échelle nanométrique, qui vont former, une fois mises en contact, des liaisons fortes, type liaisons covalentes [Takagi'98]. Ce procédé est à comparer avec celui du collage direct décrit dans le paragraphe 1.2.2.1. Le collage direct à température ambiante repose sur la formation de liaisons faibles, type liaisons de Van der Waals entre les surfaces. Un traitement thermique de renforcement de l'interface est

nécessaire pour transformer ces liaisons faibles en, liaisons covalentes et assurer une bonne tenue mécanique. Pour le procédé SAB, des liaisons pendantes sont obtenues sous ultravide par l'abrasion d'argon en surface. Lorsque les surfaces sont mises en contact des liaisons covalentes se créent naturellement. Les auteurs indiquent qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une pression sur les plaques. En revanche, des forces de l'ordre de la dizaine de kilonewtons sont parfois mentionnées, sûrement pour initier l'adhésion entre les surfaces.

Le collage par SAB de deux surfaces de cuivre a été démontré par Suga et al. [Kim'03]. Ils ont montré qu'un bombardement par ions argon pendant 60 secondes permet d'éliminer la contamination carbonée ainsi que l'oxyde natif du cuivre. Le collage étant réalisé sous ultravide (environ 10^{-8} mbar), les surfaces ne se ré-oxydent pas avant collage. La rugosité après bombardement est de 1,78 nm RMS. Des observations TEM en coupe (Figure 1-19) montrent que l'interface de collage est parfaitement scellée, sans défaut de collage visible malgré rugosité initiale. Les auteurs attribuent ce contact intime à la déformation plastique des aspérités en contact qui entraînent leur élargissement. Cette déformation est décrite comme étant due aux forces d'attraction de Van der Waals. Ces forces d'attraction permettent de compenser la rugosité initiale des surfaces.

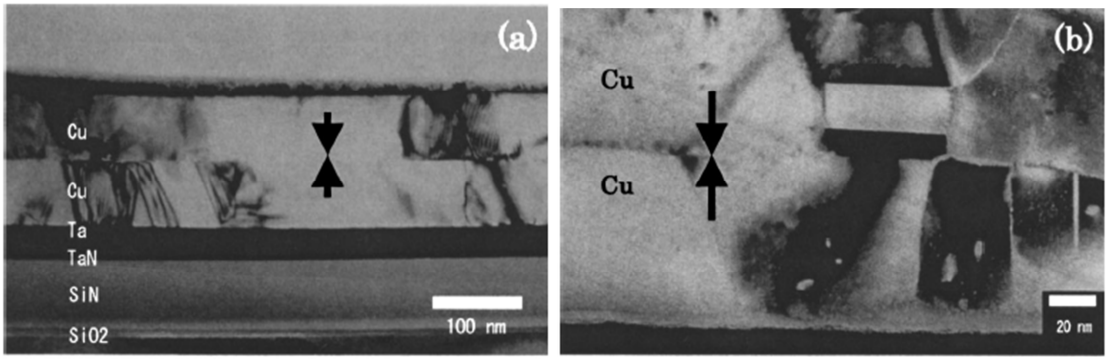


Figure 1 - 19: Coupes TEM à température ambiante d'un collage cuivre-cuivre par SAB à température ambiante (a) à faible grossissement et à (b) haute résolution. L'interface de collage apparaît sans défaut [Kim'03].

Le procédé de collage par activation de surface (SAB) repose sur le bombardement des surfaces par des ions argons qui permet de « nettoyer » les surfaces à l'échelle atomique et de s'affranchir ainsi de toute contamination en surface (oxyde,…). La clé du procédé est que les étapes de bombardement et de collage sont enchaînées sous ultravide. En effet, le bombardement ionique laisse en surface des liaisons pendantes, i.e. prêtes à former, dès la température ambiante, des liaisons fortes. Cette propriété des surfaces se perd si les surfaces sont mises à l'air.

1.2.2 Introduction au collage direct

Nous venons de voir différentes méthodes permettant d'assembler deux couches métalliques. Ces techniques ont cependant de forts désavantages. En effet, elles font intervenir des températures, des pressions élevées ou des conditions d'ultravide, contraignantes et coûteuses. Il apparaît ainsi la nécessité d'une technique d'assemblage à température ambiante, pression atmosphérique et sans pression appliquée. Le collage direct répond à ces critères.

Les premiers collages directs, et ceux encore très largement étudiés aujourd'hui, concernent le domaine de la microélectronique et mettent donc naturellement en jeu des substrats de silicium de différents diamètres (100, 200 ou 300 mm) et de différentes épaisseurs (525, 725 ou 755 µm). L'objectif de cette partie est de définir le collage direct, les conditions nécessaires à sa réalisation ainsi que quelques applications. Les notions présentées seront illustrées par le cas d'un collage entre un silicium (Si) et un silicium oxydé thermiquement (SiO_2). Cependant, nous verrons que des études récentes montrent que les pré-requis présentées peuvent s'étendre aux couches métalliques.

1.2.2.1 Définition et terminologie

Le collage direct consiste à mettre en contact deux surfaces et à créer de ce fait une adhésion à l'interface via des liaisons faibles (forces de Van Der Waals ou liaisons hydrogènes par exemple) [Lasky'85]. Ces forces d'attraction qui existent au niveau de l'interface créent l'adhésion et sont susceptibles d'être transformées en liaisons covalentes par montée en température. L'intérêt ici est qu'aucun apport de matière de type colle, aucun matériau intermédiaire, aucunes atmosphère ou pression particulières ne sont nécessaires, d'où l'appellation « collage direct ».

Si les surfaces sont suffisamment lisses et propres, leur mise en contact crée, à partir de leur point de contact initial, une adhésion instantanée qui se propage comme une onde jusqu'à l'extrémité du wafer (Figure 1-20). La séparation des plaques nécessite alors une certaine énergie, appelée énergie de collage ou adhérence. Ces notions seront explicitées dans le paragraphe 1.3.1.

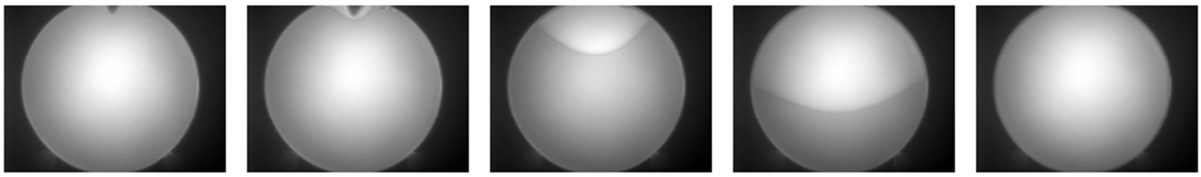


Figure 1 - 20: De gauche à droite, visualisation par camera Infra-Rouge de la propagation de l'onde de collage dans le cas d'un collage SiO_2/SiO_2 (substrats Si 200 mm). L'onde est initiée sur le bord supérieur des plaques superposées et se propage en quelques secondes jusqu'à l'autre extrémité du wafer 200 mm.

Le paragraphe suivant se limite au cas de collages hydrophiles Si/SiO_2 et SiO_2/SiO_2. Juste après leur mise en contact, l'énergie de collage est faible : typiquement entre 0,16 et 0,20 J/m² [Malleville'98] [Tong'99]. Les liaisons majoritairement mises en jeu sont de type Van Der Waals, liaisons hydrogène, forces de capillarité, toutes des liaisons faibles. Le collage est dans ce cas réversible, c'est-à-dire que les surfaces peuvent être séparées par une action mécanique (insertion de lame par exemple). Pour augmenter l'énergie de collage, i.e. renforcer les liaisons entre les surfaces, un traitement thermique (appelé recuit) peut être appliqué sur les structures collées. Les liaisons de faibles énergies sont alors remplacées par des liaisons fortes, type liaison covalente : le collage devient irréversible. L'énergie de collage augmente progressivement jusqu'à 1,2 – 1,5 J/m² (à 150°C) puis connait un palier jusqu'à 800-900°C où l'énergie atteint brusquement 2,5 J/m² [Tong'99].

Tout au long de ce manuscrit, nous ne considèrerons que des collages directs et ne parleront donc que de collage. Aussi, par exemple, le collage direct de deux couches A déposées sur silicium sera nommé collage A-A.

1.2.2.2 Forces et liaisons mises en jeu dans le collage hydrophile

Il existe deux types de collages directs nommés collages hydrophobes et collages hydrophiles. Le terme hydrophile ou hydrophobe caractérise l'affinité des surfaces à coller pour l'eau avant leur mise en contact. Une surface dite hydrophile (respectivement hydrophobe) est mouillée (respectivement n'est pas mouillée) par l'eau. Nous ne décrirons ici que le collage direct hydrophile.

Le collage direct hydrophile implique des substrats de silicium recouverts d'un film d'oxyde de silicium (SiO_2), natif ou déposé. Nous ne nous intéresserons ici qu'au collage de films fis d'oxyde natifs (< 1 nm). Des terminaisons Si-OH en surface de cet oxyde entraînent le piégeage d'un film d'eau au moment du collage. L'interface de collage renferme alors des molécules d'eau qui créent des liaisons hydrogènes entre elles qui créent l'adhésion des substrats. Cependant, pour créer ce type de liaisons entre les surfaces, il apparaît naturellement que la simple mise en contact de deux matériaux est loin d'être suffisante. Le matériau et sa surface doivent répondre à des critères de morphologie et de propreté qui seront détaillées dans le paragraphe suivant.

1.2.2.3 Les pré-requis nécessaires à la réalisation du collage oxyde

Les matériaux et surfaces à coller doivent répondre à deux types de critères essentiels pour créer une adhésion : des critères morphologiques et des critères de propreté.

- *Critères morphologiques*

Les trois critères morphologiques à respecter pour réaliser un collage direct concernent la planéité du matériau et ce à trois échelles résumées dans la Figure 1-21:

- à l'échelle macroscopique : la flèche (ou « bow » en anglais)
- à l'échelle mésoscopique : la planéité
- à l'échelle microscopique : la rugosité

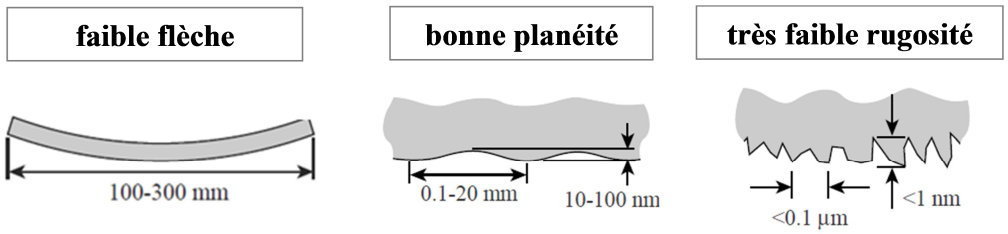


Figure 1 - 21: Illustration des critères morphologiques auxquels doit répondre un matériau pour la réalisation d'un collage direct.

Le premier critère morphologique indispensable à la réalisation du collage direct est la flèche (ou le « bow » en anglais) qui caractérise la déformation du matériau à l'échelle de la plaque. En effet, lors du collage, un équilibre s'établit entre l'énergie élastique qu'il faut fournir aux deux substrats pour les déformer et établir un contact sur toute leur surface, et l'énergie fournie par les forces de collage. Lorsque la flèche des plaques est trop importante, cet équilibre n'est pas réalisé et les plaques se décollent [Turner'02]. Il a été montré expérimentalement que, pour des substrats de silicium de 200 mm de diamètre et d'épaisseur 725 µm, une flèche inférieure à 50 µm n'est pas un obstacle au collage. La flèche se mesure par des techniques de profilométrie décrites dans le chapitre 2.

Le deuxième critère indispensable est la planéité qui caractérise les ondulations de surface. La non planéité est le plus souvent induite par les procédés de polissage. La planéité se mesure par des techniques de profilométrie (décrites dans le chapitre 2). Cependant, il n'existe pas à ce jour de critère défini comme limite pour la bonne mise en œuvre du collage. Des défauts de planéité entraînent généralement des défauts de collage au centre ou aux bords des plaques.

Le dernier critère morphologique concerne la microrugosité de surface. Il s'agit du critère le plus exigeant pour le collage. La microrugosité est mesurée par la Microscopie à Force Atomique (détaillée dans le chapitre 2) et s'exprime par sa valeur quadratique moyenne (« Root Mean Square » (RMS) en anglais) en nanomètres. Il a été montré dans la littérature que, dans le cas de deux surfaces d'oxyde de silicium hydrophile, le collage ne peut avoir lieu pour des rugosités supérieures à 0.65 nm RMS [Abe'90] [Moriceau'03].

- *Critères de propreté*

Nous avons vu que le collage se traduit par la nécessité de mettre en contact très proche des surfaces pour la création de liaisons faibles. Les surfaces à coller doivent être exemptes de tout « obstacle » à leur rapprochement

Bien que les collages soient réalisés en salle blanche, des particules peuvent se déposer sur la surface des plaques en plus de celles laissées par les précédentes étapes (notamment les

résidus de polissage). Lors du collage, ces particules sont piégées à l'interface. Si leur taille est suffisamment grande, elles peuvent générer un défaut de collage (zone où les deux surfaces ne seront pas collées) (Figure 1-22). Il a été montré qu'une particule de 1 µm de hauteur donne lieu à un défaut de 5 mm pour des collages impliquant des substrats de 525 µm d'épaisseur [Tong'99].

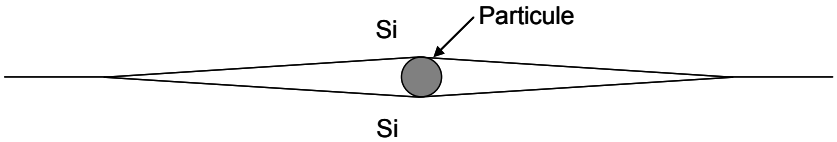


Figure 1 - 22: Particule piégée à l'interface de collage, provoquant la formation d'un défaut de collage.

La contamination organique comprend tous les composés organiques volatils, appartenant le plus souvent à la famille des hydrocarbures ($-CH_x$). Ils peuvent provenir par exemple du relargage des polymères utilisés pour fabriquer les boîtes de rangement des plaques, du revêtement des murs de la salle blanche ou de résidus de polissage. Lors des recuits de consolidation, ces contaminants se décomposent en sous-produits gazeux et entraînent la formation de bulles à l'interface de collage [Mitani'92].

1.2.2.4 Quelques applications du collage d'oxyde de silicium

Aujourd'hui, les principales applications du collage direct silicium sont la réalisation de substrat silicium sur isolant (« Silicon On Insulator » (SOI) en anglais) par la technologie Smart Cut™ [Bruel'91] [Bruel'95], de structures hétérogènes ou de microsystèmes électromécaniques MEMS [Wang'91].

1.2.2.5 Quid des pré-requis du collage direct de couches métalliques ?

A ce stade, nous pouvons nous demander si les notions et les critères de collage décrits ci-dessus dans le cas du collage Si-Si peuvent s'appliquer au collage de couches métalliques.

Des travaux de recherche menés par ont montré que le collage direct ne se limite pas au silicium [Haisma'95] [Tong'99] [Plößl'99]. Les auteurs présentent en effet les collages de nombreux autres matériaux : métaux, III-V, nitrures, carbures, fluorure,... Ils montrent que le collage direct ne se limite pas au type de matériau mais à la qualité de surface qu'il est possible d'atteindre, notamment en terme de rugosité. Les critères du collage oxyde s'appliquent donc également. Lorsque ces conditions sont remplies alors le collage à température ambiante via des liaisons faibles peut avoir lieu.
Par ailleurs, Guéguen et al. ont montré la faisabilité d'un collage direct de couches de cuivre déposées sur silicium [Guéguen'09]. Après un procédé d'activation qui consiste en une étape de polissage mécano-chimique suivie d'un nettoyage, les surfaces répondent aux critères du collage direct, notamment en termes de microrugosité et de propreté. Les collages obtenus sont sans défaut. Par ailleurs, ils précisent que, à température ambiante, le collage est obtenu grâce à une couche d'oxyde de cuivre en surface, très hydrophile.

Au vue de ces résultats expérimentaux nous pouvons donc, a priori, faire un parallèle entre le collage silicium et le collage de couches métalliques. En effet, les premiers instants du collage sont assurés par des liaisons faibles à l'interface et les surfaces doivent répondre aux mêmes ordres de grandeur pour les critères morphologiques et de propreté.
Il est important de noter qu'avant collage les surfaces métalliques sont exposées à l'air. Elles sont donc susceptibles de s'oxyder selon la nature du métal. Ce sont donc deux couches d'oxydes métalliques qui seront réellement mis en contact lors du collage. Il ne semble donc pas aberrant que certaines propriétés du collage d'oxyde de silicium puissent être étendues au collage de couches métalliques.

Nous venons de voir que le procédé de collage direct appliqué aux couches métalliques offre de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'assemblage : compatibilité avec les procédés de la microélectronique, réalisation à température ambiante, sans pression appliquée ou la nécessité d'ultravide par exemple. En revanche, le collage direct apporte de fortes contraintes sur les matériaux à coller : les premiers stades de l'adhésion étant assurés par des liaisons faibles, les surfaces doivent être susceptibles de former entre elles des liaisons faibles. De plus, trois critères morphologiques sont à respecter et ce à trois échelles différentes : une faible flèche, une bonne planéité et une microrugosité inférieure au nanomètre RMS. Enfin les surfaces doivent être exemptes de toute contamination particulaire ou organique.

1.2.3 Compréhension des mécanismes de collage

Nous venons de voir qu'un parallèle dans les premiers instants du collage et dans les critères de « collabilité » peut être fait entre les oxydes de silicium et les oxydes métalliques. Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes de collage.

1.2.3.1 Les mécanismes du collage hydrophile d'oxyde de silicium

Les mécanismes du collage hydrophile d'oxyde de silicium ont fait l'objet de nombreuses révisions et sont aujourd'hui encore au centre de nombreuses discussions. Nous pouvons distinguer deux approches mises en avant pour expliquer le collage hydrophile : une approche « chimique » qui prend en compte l'hydrophilie des surfaces (proposée par Stengl et revue par Tong et Gösele [Stengl'89] [Tong'99]) et une approche « mécanique » qui étend l'approche chimique vers un mécanisme de surfaces réelles [Johnson'71].

Le modèle de Stengl décrit la fermeture de l'interface par la création de liaisons covalentes de type siloxanes (Figure 1-23). Au cours du recuit, la création de ces liaisons a pour conséquence de diminuer les largeurs d'interface. Ce modèle a été revu par Tong et Gösele avec un nouveau calcul de ces largeurs d'interface (la largeur maximale d'interaction étant de l'ordre de 1,2 nm) (Figure 1-24).

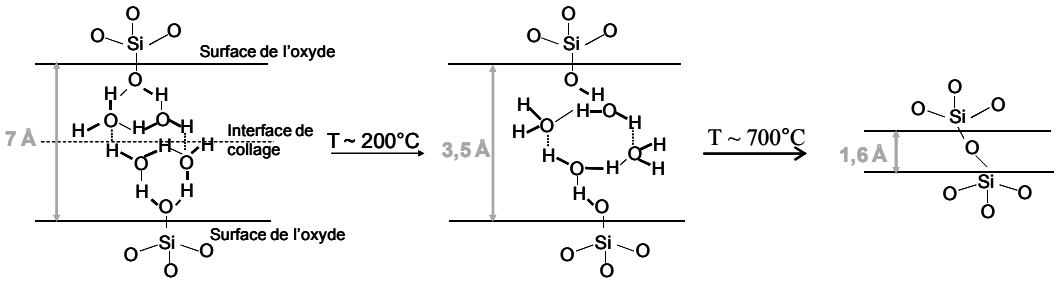


Figure 1 - 23: Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile en fonction de la température de recuit par la création de liaisons siloxanes diminuant les largeurs d'interface [Stengl'89].

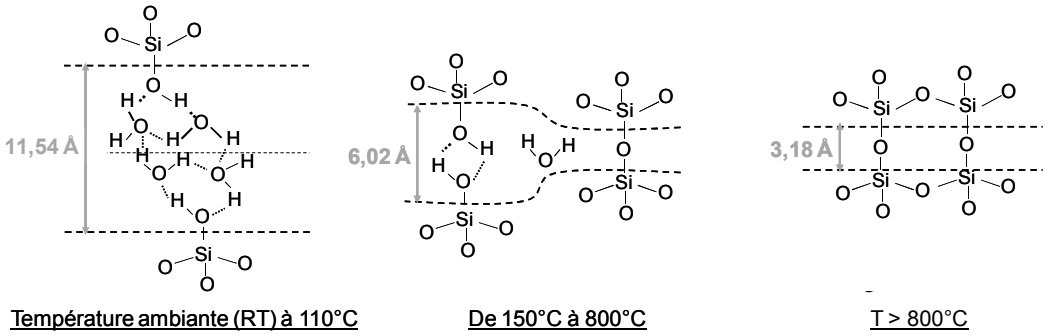


Figure 1 - 24: Modèle de Stengl précisé par Tong et Gösele) qui propose un nouveau calcul de la largeur d'interface [Tong'99].

Les mécanismes proposés par Stengl ont été améliorés par des études menées dans le cadre d'une collaboration entre le CEA-LETI et le CEA-Inac. Des mesures de l'interface de collage à l'échelle nanométrique ont pu être réalisées grâce au développement d'une technique de réflectivité X [Rieutord'01]. A l'aide de cette technique de caractérisation, Rieutord et al. proposent un modèle de contact par aspérités avec une largeur d'interface constante [Rieutord'06] en parallèle des travaux de Gui et al. qui offraient une description purement mécanique de l'interface de collage [Gui'99]. L'approche « mécanique » de fermeture de l'interface apparaît donc privilégiée. Aujourd'hui, il semble admis que les évolutions chimiques et physiques de l'interface de collage sont intimement liées. En effet, l'évolution physique de l'interface de collage, i.e. sa fermeture, est assurée par l'énergie résultant de la formation de liaisons chimiques. Par ailleurs, des liaisons covalentes entre les deux surfaces ne peuvent se former que si les espèces chimiques de chaque côté sont suffisamment proches pour être capable d'interagir. La morphologie des surfaces à l'échelle atomique est donc un paramètre clé pour comprendre l'évolution de l'interface de collage.

Différents modèles de contact par aspérités et de surfaces rugueuses ont donc été développés pour comprendre les mécanismes de collage à l'échelle nanométrique [Greenwood'66] [Rieutord'06]. Cependant, même si ces modèles concordent bien à la plupart des collages étudiés, des études ont montré que dans les premiers instants du collage, seulement une partie des plus hautes aspérités des surfaces sont réellement en contact intime, ce qui corrobore le modèle « chimique » de Hertz [Rieutord'06]. En effet, le modèle de Hertz est un modèle de contact non adhésif (i.e. pas de liaisons covalentes) basé sur le point d'équilibre entre deux forces : une répulsive et une attractive [Hertz'81]. La force répulsive est créée par la déformation élastique des aspérités. La force attractive correspond aux forces de type Van der Waals existantes entre les deux surfaces. Il y a adhérence si et seulement si le point d'équilibre entre ces forces est atteint. Rieutord et al. ont calculé et vérifié expérimentalement, dans le cas d'un collage hydrphobes (i.e. Si avec des terminaisons Si-H), un point d'équilibre à 0,9 nm (Figure 1-25) [Rieutord'06].

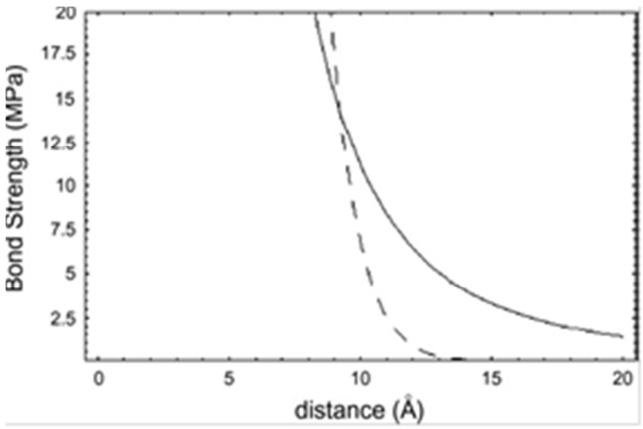


Figure 1 - 25: Equilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals (ligne pleine) et les forces répulsives de compression d'aspérités (ligne pointillée). La distance d'équilibre se situe à l'intersection des courbes pour une distance de 0,9 nm [Rieutord'06].

Cependant, lorsque les collages sont recuits l'interface évolue d'un contact non adhésif à un contact adhésif dû à la formation de liaisons covalentes aux points de contact. L'équilibre des forces doit donc prendre en compte une nouvelle contribution énergétique de la part de ces contacts adhésifs. Ce gain d'énergie adhésive est bien supérieur à l'énergie élastique nécessaire au rapprochement des plaques. Ces dernières entrent donc rapidement en contact [Rieutord'06].

Il existe une autre approche pour modéliser ce phénomène : le modèle de Johnson, Kendall et Robert [Johnson'71] (Figure 1-26).Ce modèle décrit un contact d'aspérités adhérentes dès le début du collage. Dans ce cas, la fermeture de l'interface de collage se produit par élargissement des points de contacts (déjà adhésifs) et non par rapprochement des surfaces.

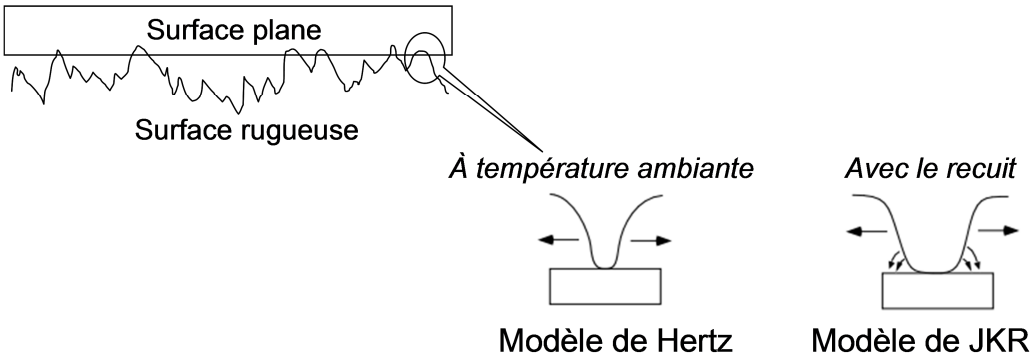


Figure 1 - 26: Illustration schématique des modèles décrivant les mécanismes associés au collage direct hydrophile : les aspérités sont adhérentes initialement et la fermeture de l'interface se produit par élargissement des points de contact [Johnson'71].

Plus récemment, Ventosa et al. ont proposé des mécanismes de collage en se basant sur le modèle de contact par aspérités et en tenant compte de la rugosité de surface [Ventosa'08]. Ils ont montré qu'à basse température (T < 400°C), deux étapes ont été mises en évidence. Pour des températures de recuit inférieures à 150°C, l'interface se referme par élargissement des points de contact du à la formation de liaisons covalentes Si-O-Si comme décrit par le modèle JKR. Ce procédé n'aboutit pas en revanche à la fermeture complète de l'interface de collage. En effet, l'eau (adsorbée sur la surface des substrats et produite par la réaction de condensation) diffuse difficilement hors de l'interface, ce qui ralentit la fermeture. De plus, la condensation des silanols (Si-OH) est susceptible de se produire au sein d'une même surface. Au-dessus de 150°C, l'eau peut désormais diffuser hors de l'interface de collage à travers l'oxyde natif pour oxyder le substrat silicium. La réaction d'oxydation entraîne la production d'hydrogène. Le rôle de l'eau piégée à l'interface de collage est donc prépondérant. Enfin, au-delà de 900°C, température pour laquelle la diffusion de matière est possible, l'interface de collage se ferme entièrement laissant place à une fine couche homogène. La diffusion de l'hydrogène dans le silicium à très haute température favorise également la fermeture de l'interface.

Dans les premiers instants du collage, le système peut être perçu comme le contact intime et non adhésif de quelques aspérités de chaque surface, en accord avec le modèle proposé par Hertz. Lors du recuit des structures collées, des liaisons adhésives se créent aux points de contact et entraînent le rapprochement des surfaces. Enfin le rôle prépondérant de la gestion de l'eau sur l'énergie et la qualité des collages a été mis en évidence.

1.2.3.2 Les mécanismes de collage de couches métalliques

De nombreuses études reportent la faisabilité du collage de couches métalliques et sont résumés dans le tableau ci-dessous [Haisma'95] [Plößl'99] [Tong'99] [Aspar'99] [Dargent'11] :

Tableau 1: Récapitulatif des collages métalliques étudiés dans la littérature

Dépôt polycristallin de …	Collage sur Si (avec oxyde natif)	Collage sur lui même
Cu	oui	non essayé
Ti	oui	non essayé
W	oui	non essayé
Ta	oui	oui
Au	difficilement	difficilement
Mo	oui	non essayé
Pt	oui	oui
Pd	oui	oui

Les auteurs indiquent qu'à température ambiante, l'adhésion est réalisée par la formation de liaisons faibles à l'interface de collage.

En revanche, les mécanismes du collage à plus haute température ne sont que peut rapportés. De plus, les études reportent le plus souvent des collages par diffusion (thermocompression), sous ultra-vide ou par la formation d'un siliciure ou d'un eutectique à l'interface et non de collages directs. Par exemple, Rayssac et al. ont collé par collage direct des couches de palladium. L'énergie de collage à température ambiante est de l'ordre de 0,1 J/m², valeur caractéristique d'un collage oxyde hydrophile à température ambiante [Aspar'97]. Des caractérisations par microscopie électronique montrent que le scellement s'effectue par la formation d'un siliciure de palladium Pd_2Si.

Les principales études sur les mécanismes du collage n'impliquant pas de siliciure ou d'eutectique ont été réalisées par Guéguen et al. [Guéguen'09]. Les auteurs se sont ainsi intéressé aux mécanismes du collage direct de couches de cuivre déposées sur silicium. Ils ont montré qu'après une étape d'activation de surface, les surfaces à coller sont fortement hydrophiles (angle de contact < 5 °). Les collages obtenus sont sans défauts et présentent des

énergies de collage de l'ordre de 2,8 J/m² à température ambiante. Ces énergies sont bien supérieures à celles d'un collage hydrophile pour la même température (0,1 J/m²). Les énergies de collage ont été mesurées par la méthode d'insertion de lame décrite dans le chapitre 2. Nous verrons les précautions à prendre pour interpréter les résultats de la mesure dans le cas de couches ductiles.

Dans un premier temps, les auteurs ont étudié le comportement du collage à température ambiante. De façon surprenante ils ont mesuré une augmentation de l'énergie de collage d'un facteur cinq des structures lorsqu'elles sont stockées en salle blanche [Guéguen'09]. Pour comprendre cette évolution de l'interface dans le temps à température ambiante, les auteurs ont observé en Microscopie Electronique à Transmission (TEM) l'interface en coupe d'un collage stocké plusieurs semaines en salle blanche. A faible grossissement, l'interface de collage apparaît parfaitement linéaire (Figure 1-27).

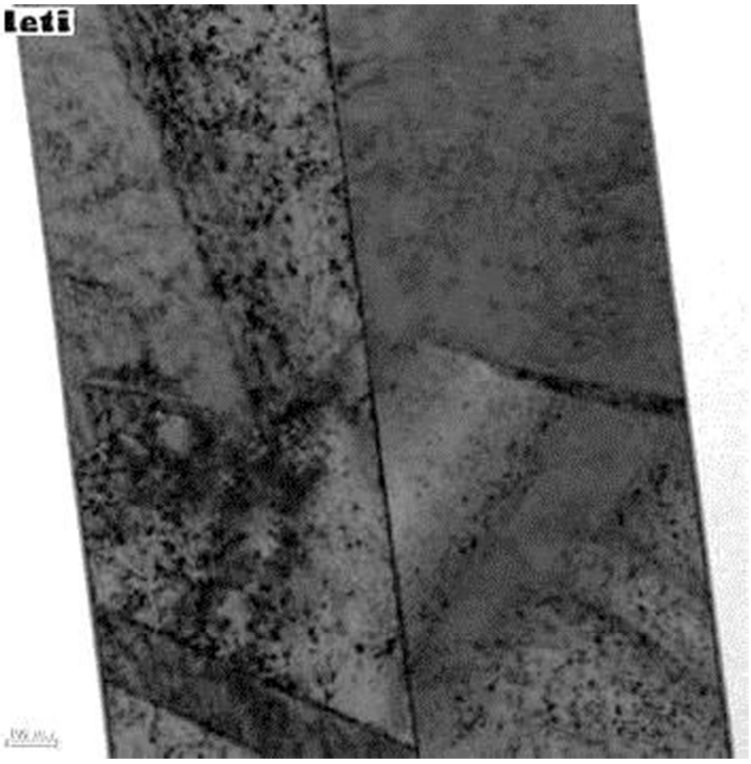


Figure 1 - 27: Coupe TEM à fort grossissement d'un collage direct Cu/Cu réalisé à température ambiante et ayant été stocké pendant plusieurs semaine. L'interface de collage apparaît parfaitement linéaire [Guéguen'10].

A plus fort grossissement et en mode d'imagerie par balayage (Scanning Transmission Electronic Microscopy - STEM), il apparaît une couche uniforme, de 4 nm d'épaisseur environ, piégée à l'interface de collage (Figure 1-28).

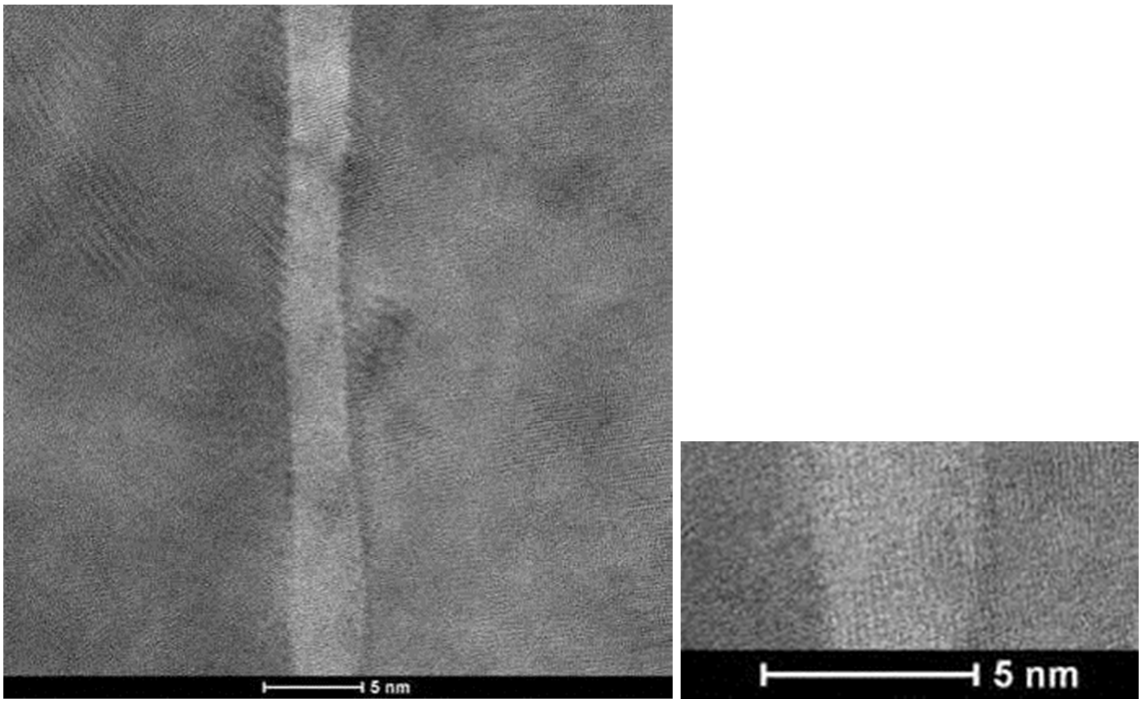


Figure 1 - 28: Image STEM haute résolution de l'interface d'un collage Cu/Cu réalisé à température ambiante et ayant été stocké plusieurs semaines.L'interface de collage est une couche homogène de 4 nm d'épaisseur [Guéguen'10].

Par des analyses de perte d'énergie électronique (Energy Electron Loss Spectrosocpy – EELS) et de réflectivité de rayons X effectuées à l'ESRF, les auteurs ont pu déterminer qu'il s'agit d'une couche d'oxyde de cuivre de type Cu_2O.

Lors des premiers instants du collage, l'adhésion entre les plaques est possible grâce aux forces de Van Der Waals et aux liaisons hydrogène entre les deux couches d'oxydes hydrophiles, la faible rugosité de surface offrant une surface de contact suffisante pour faire adhérer les plaques. L'énergie de collage mesurée est de 0,7 J/m², ce qui est du même ordre de grandeur que les forces de liaisons faibles types Van der Waals ou liaisons hydrogènes. Cependant, la rugosité n'étant pas idéale, la mise en contact des plaques entraîne la formation de micro-cavités dans lesquelles se trouvent encapsulés de l'air et de l'eau adsorbés sur les surfaces avant collage. Il y a alors croissance d'oxyde dans les cavités et ainsi leur remplissage par oxydation. Une couche homogène d'oxyde est alors obtenue. La fracture initiée par l'insertion de la lame utilise plus d'énergie pour se propager à travers une couche pleine uniforme plutôt qu'à travers une interface de contact de surfaces rugueuses. L'énergie de collage à température ambiante augmente ainsi après plusieurs semaines de stockage [Guéguen'10].

Dans un deuxième temps, ils ont étudié l'évolution de l'interface de collage avec la température de recuit. Des observations STEM pour différentes températures de recuit ont ainsi été réalisées sur des collages (Figure 1-29).

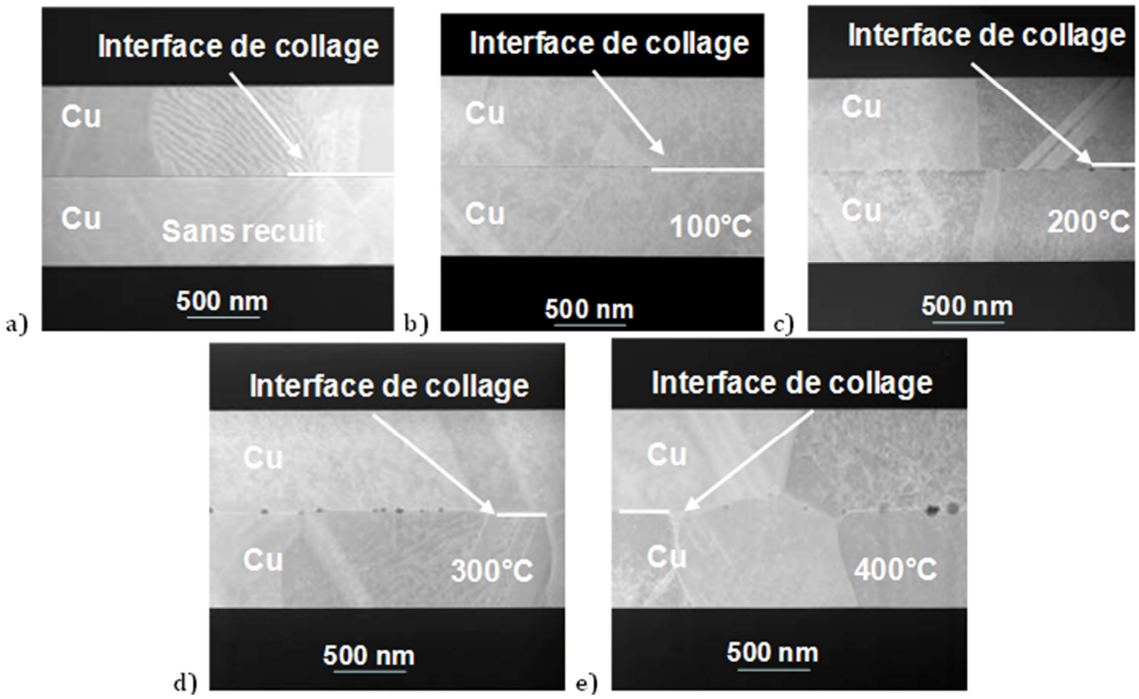


Figure 1 - 29: Imagerie STEM à champ sombre de collages directs Cu/Cu à température ambiante (a) et après recuit à 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d), 400°C. La linéarité de l'interface est perdue après 300°C. Des nodules apparaissent au niveau de l'interface de collage [Guéguen'10].

A partir de 200°C, la couche d'oxyde de cuivre n'est plus répartie uniformément le long de l'interface de collage. En effet, un contact intime entre les deux surfaces de cuivre est désormais observable avec formation d'un joint de grain. Des agglomérats d'un vingtaine de nanomètres décorent l'interface. Des mesures EDX, à 400°C, mettent en évidence la présence d'oxygène dans ces nodules (Figure 1-30).

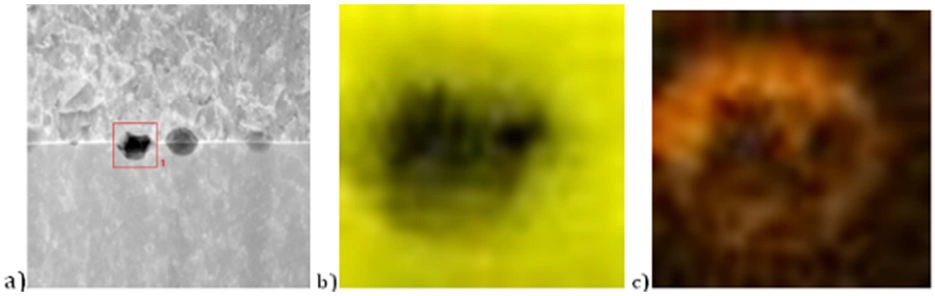


Figure 1 - 30: Cartographie EDX en Cu (b) et en O(c) d'un nodule présent à l'interface d'un collage Cu/Cu après recuit à 400°C (a). La présence d'oxygène dans les nodules observés est confirmée [Guéguen'10].

De plus, pour des recuits au-dessus de 300°C, les analyses TEM ont révélé l'apparition de cavités de 20 nm de diamètre le long de l'interface. Par ailleurs, les contraintes dans les couches collées ont été étudiées [Guéguen'10]. Lorsqu'un budget thermique est appliqué au collage, la contrainte dans les couches métalliques évolue. Le métal, initialement en déformation élastique entre en déformation plastique. Lors de son retour à température

ambiante, sous l'effet des relaxations thermiques, des cavités apparaissent le long de l'interface de collage. L'origine de ces cavités n'est cependant pas clairement identifiée. Elles pourraient également être induites par le résidu de la microrugosité initiale des surfaces avant collage, du dégazage en température de H_2 ou O_2 des molécules d'eau adsorbés à la surface avant collage ou enfin par le changement volumique entre l'oxyde de cuivre Cu_2O et l'oxyde CuO.

En résumé, il y a donc démouillage de la couche d'oxyde en température. Il reste des nodules piégés à l'interface de collage. Un contact intime des couches de cuivre est alors possible. La formation de ces liaisons métalliques. Les deux couches se comportent à ce stade comme un unique matériau. Enfin, à plus haute température, le cuivre diffuse aux joints de grain entraînant une croissance de grains et une interface de collage en zig-zags.

Des observations similaires, mais avec un décalage en température, ont été mises en évidences pour des collages de couches de tungstène déposées sur silicium (Figure 1-31) [Di Cioccio'10].

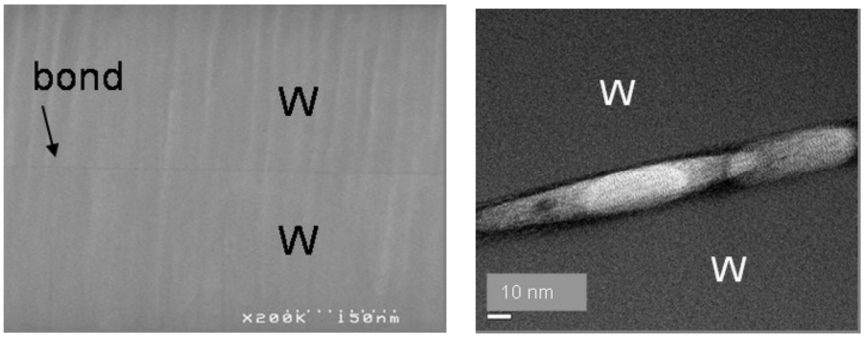
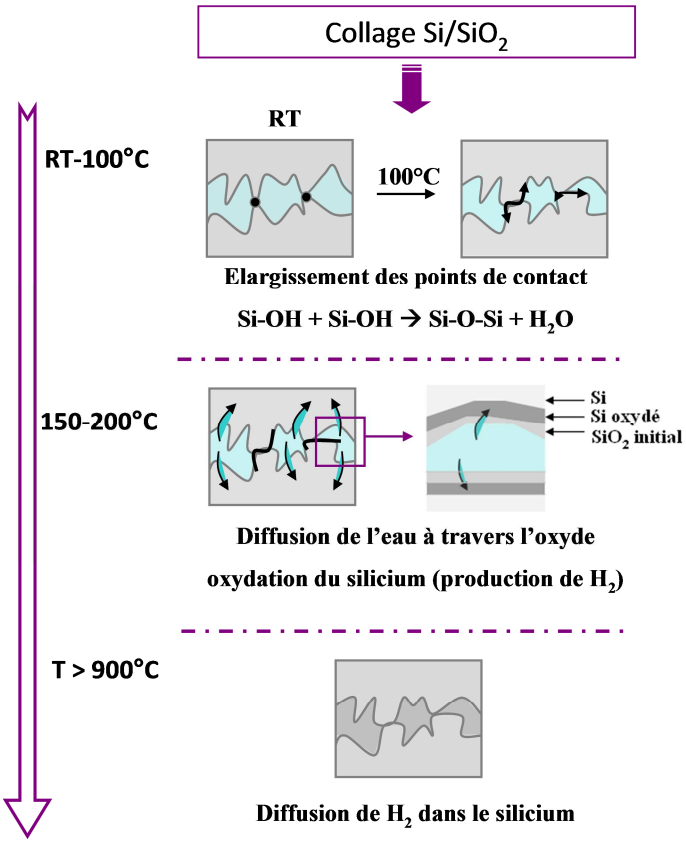


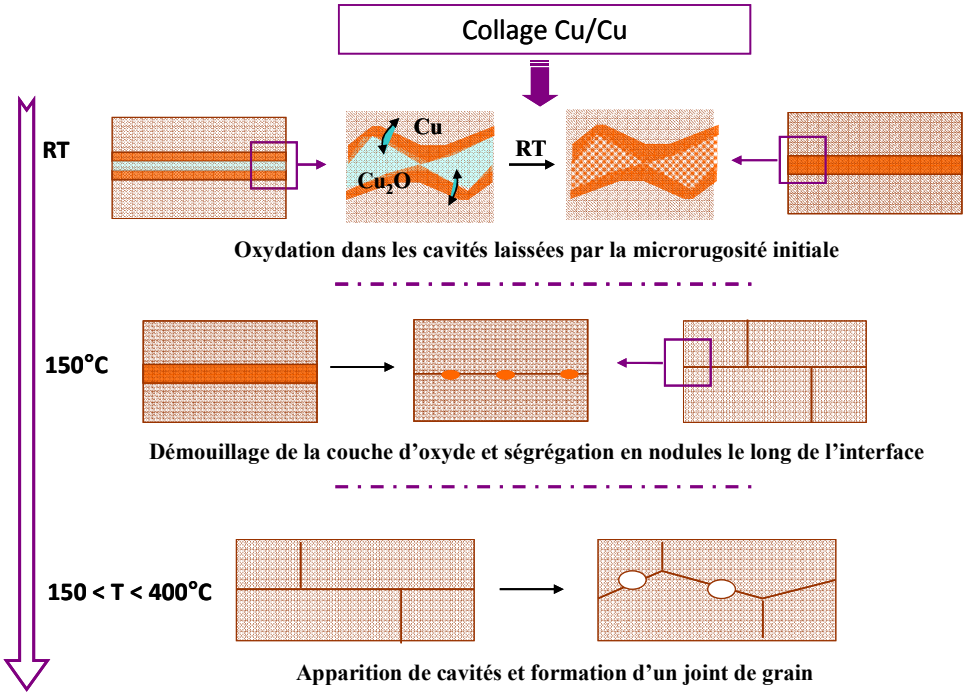
Figure 1 - 31: (gauche) : observation MEB de l'interface d'un collage direct W/W après recuit à 200°C pendant 2h. L'interface de collage apparaît linéaire ; (droite) Observation TEM de l'interface d'un collage direct W/W après recuit à 200°C pendant 2h. Une couche d'oxyde est également présente à l'interface de collage [Di Cioccio'10].

Par comparaison avec le collage cuivre-cuivre, des recuits à plus hautes températures sont nécessaires pour obtenir des énergies de collage de l'ordre de 1 J/m². L'oxyde de tungstène, plus stable, requiert un budget thermique plus élevé pour permettre sa dissolution.

Dans les premiers instants du collage, l'adhésion à température ambiante est obtenue grâce à la formation de liaisons faibles entre les deux couches d'oxyde métalliques mises en contact. Cet oxyde évolue dans le temps pour former une interface homogène. Lorsqu'un budget thermique est appliqué au collage, le mécanisme de collage se rapproche de ceux proposés dans le collage par diffusion. Le métal initialement en déformation élastique entre en déformation plastique. La couche d'oxyde piégée perd sa stabilité thermodynamique ou est craquée et l'oxyde est mis sous forme de nodules décorant l'interface de collage. Ceci provoque la mise en contact intime des surfaces et la création de liaisons métalliques. Le renforcement de l'interface est obtenu par inter-diffusion métal-métal. Pour des températures de recuit supérieures, une croissance des grains de part et d'autre de l'interface est observée.



Résumé des mécanismes de collage au niveau de l'évolution structurale de l'interface de collage. Les trois principales phases de l'évolution suivant les températures de recuit sont mises en évidence [Ventosa'08].



Résumé des mécanismes de collage au niveau de l'évolution structurale de l'interface de collage. Les trois principales phases de l'évolution suivant les températures de recuit sont mises en évidence [Guéguen'10].

1.3 Mécanique des interfaces – Energie d'adhérence

Nous venons de voir que l'énergie de collages constitue un point critique pour évaluer la qualité d'un collage et comprendre ses mécanismes. L'objectif de cette partie est de préciser la définition de cette énergie et collage en introduisant les notions d'adhésion et d'adhérence. Nous nous intéresserons également aux phénomènes mécaniques et énergétiques se produisant lors de la propagation d'une fissure à l'interface de deux matériaux. Il apparaîtra alors la problématique des phénomènes dissipatifs dans les matériaux ductiles.

1.3.1 Définitions de l'adhésion et de l'adhérence

1.3.1.1 Définition de l'adhésion

L'adhésion correspond à la formation d'une interface entre deux corps suffisamment proches pour qu'il existe des forces interatomiques ou intermoléculaires entre eux. L'adhésion microscopique prend donc en compte des liaisons atomiques ou moléculaires présentes dans le système. Il s'agit d'une propriété intrinsèque commune aux deux matériaux mis en présence.

Toute surface ou interface est associée à l'apparition d'un excès d'énergie libre appelée énergie de surface γ. La force de la liaison à l'interface est caractérisée par le travail d'adhésion (ou énergie d'adhésion) qui, pour deux matériaux A et B, est donnée par la relation de Dupré :

$$W_{adh} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad \text{I.1}$$

Avec : γ_A et γ_B : les énergies de surface libre respectivement du matériau A et du matériau B
γ_{AB} : l'énergie de surface de l'interface AB

L'énergie de surface (ou tension superficielle) γ est l'énergie nécessaire pour rompre les interactions interatomiques et/ou intermoléculaires

1.3.1.2 Adhésion/Adhérence ?

La propagation d'une fissure à l'interface entre A et B nécessite une énergie suffisante pour la décohésion de l'interface (W_{adh}) mais également pour alimenter les phénomènes dissipatifs générés par la fissure tels que la déformation plastiques au voisinage des zones endommagées, la rugosité de l'interface ou encore la présence de contaminants (Figure 1-32).

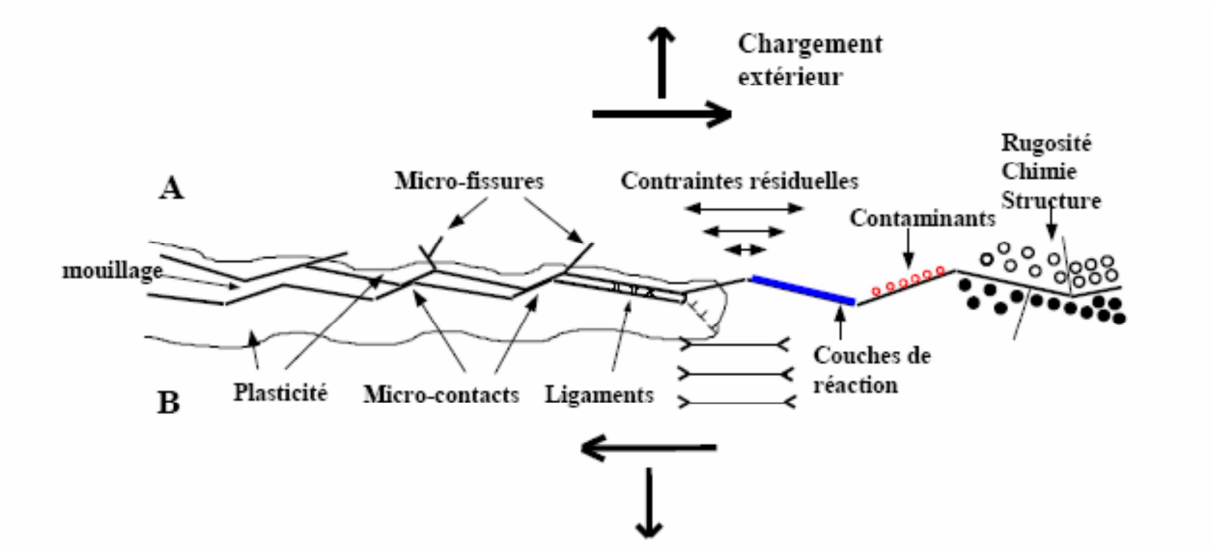


Figure 1 - 32: Les différents mécanismes de rupture interfaciale : la propagation d'une fissure nécessite une énergie suffisante pour la décohésion de l'interface mais également pour alimenter des phénomènes dissipatifs d'énergie : plasiticté, contaminants, rugosité,… [Braccini'09].

Ainsi le travail d'adhésion peut être 10 à 100 fois inférieur à l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure à l'interface.

1.3.1.3 Définition de l'adhérence

L'adhérence ou énergie d'adhérence, G_C, est donc l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux en prenant en compte l'adhésion des surfaces (réversible) et les mécanismes dissipatifs (irréversibles) et peut s'exprimer sous la forme :

$$G_C = W_{adh} + W_{dissipatif} \qquad \text{I.2}$$

Elle correspond donc à un phénomène comportant aussi des aspects mécaniques. Elle dépend de la géométrie des corps en présence, des contraintes appliquées (direction, intensité, durée de la charge) et d'une façon plus générale de tous les phénomènes dissipatifs.

L'adhésion s'explique par la physico-chimie de l'interface : liaisons atomique et/ou moléculaires entre les surfaces.
L'adhérence se mesure par des tests mécaniques et prend en compte tous les phénomènes dissipatifs (plasticité, activation de dislocations, rugosité, contraintes résiduelles, mode de chargement,…). L'adhérence est donc l'énergie que l'on mesure expérimentalement. ***Dans la suite de la thèse, nous appellerons énergie de collage l'adhérence des structures collées.***

1.3.2 Comportement mécanique de l'interface

Les structures collées vont être sollicitées thermiquement et mécaniquement lors les procédés de fabrication des dispositifs. Afin de maîtriser l'intégration du collage métallique dans ces procédés, il a été communément admis de choisir l'énergie de collage comme critère de tenue mécanique. Ainsi, un collage dont l'énergie est supérieure à 1 J/m² est, a priori, en mesure de supporter les procédés standards de fabrication des dispositifs (traitements thermiques – pour les homo-structures, amincissement, découpe, Smart-Cut^{TM},…). L'objectif de ce paragraphe est de présenter quelques notions de mécanique de la rupture. Ceci nous servira à comprendre quelles précautions sont à prendre lors de la mesure de l'énergie de collage dans des couches ductiles.

1.3.2.1 Approche mécanique de la rupture interfaciale

- *Modes de sollicitation*

En mécanique de la rupture, il existe trois modes de sollicitation permettant la propagation d'une fissure (Figure 1-33) : le mode I, ouverture en traction, les modes II et II, ouverture en cisaillement. Dans un matériau homogène isotrope, la propagation d'une fissure est libre de se produire selon le mode I, mode qui demande le moins d'énergie. En revanche, dans le cas de l'assemblage de deux matériaux, une asymétrie est introduite par l'interface qui constitue un chemin de propagation privilégié. La propagation peut alors se faire en mode mixte (mode I et mode II).

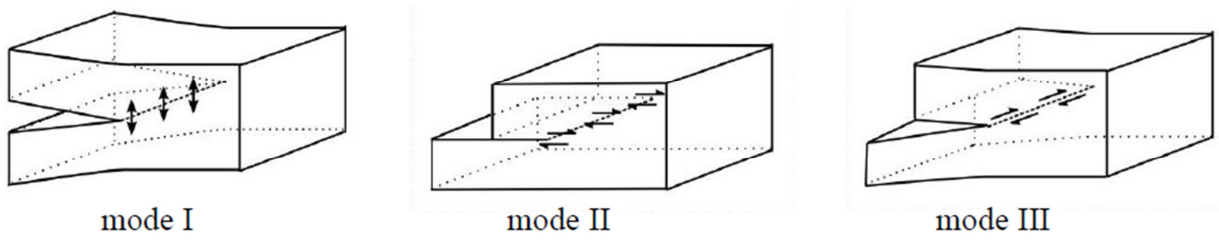


Figure 1 - 33: Schéma des trois modes de sollicitations. Mode I : ouverture en traction – les surfaces de la fissure se déplacent dans des directions opposées et perpendiculairement au plan de la fissure ; Modes II (respectivement mode III) : ouverture en cisaillement – les surfaces de la fissure se déplacent dans le même plan et dans une direction perpendiculaire (respectivement parallèle) au front de fissure [Braccini'09].

Dans la suite de ce paragraphe, nous considérons deux matériaux possédant des propriétés élastiques isotropes selon la géométrie indiquée sur la Figure 1-34.

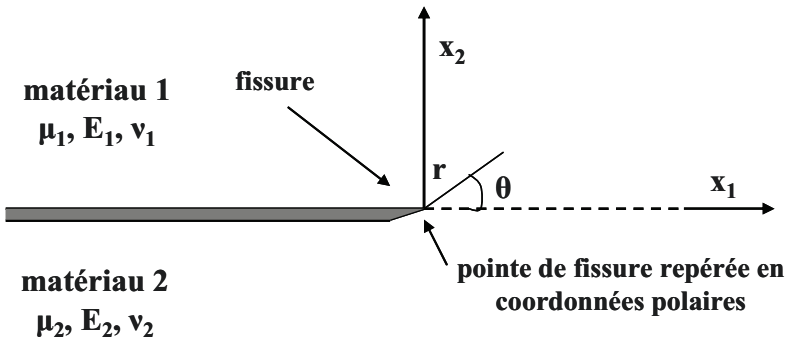


Figure 1 - 34: Géométrie considérée et convention d'écriture. Les points considérés seront exprimés en coordonnées polaires.

- *Détermination du champ de contrainte aux abords de la pointe de la fissure*

Ce paragraphe reprend le document de M. Braccini [Braccini'09].

Dundurs a montré que pour ce type de problème, le champ de contrainte en tête de fissure fait intervenir deux paramètres sans dimension : α et β [Dundurs'69]:

$$\alpha = \frac{\mu_1(\kappa_2+1)-\mu_2(\kappa_1+1)}{\mu_1(\kappa_2+1)+\mu_2(\kappa_1+1)} \text{ et } \beta = \frac{\mu_1(\kappa_2-1)-\mu_2(\kappa_1-1)}{\mu_1(\kappa_2+1)+\mu_2(\kappa_1+1)} \qquad \text{I.3}$$

Avec μ_i : les modules de cisaillement des matériaux (i = 1, 2)

$\kappa_i = 3-4\nu_i$ pour un problème en déformations planes

$\kappa i = \frac{3-\nu_i}{1+\nu_i}$ pour un problème en contraintes planes

ν_i : coefficient de Poisson du matériau i

Le paramètre α peut également s'écrire :

$$\alpha = \frac{\overline{E_1}-\overline{E_2}}{\overline{E_1}+\overline{E_2}} \qquad \text{I.4}$$

Avec E_i : le module d'Young du matériau i

$\overline{E_i} = \frac{E_i}{1-\nu_i^2}$ en déformations planes

$\overline{E_i} = E_i$ en contraintes planes

Il apparaît alors que les paramètres α et β caractérisent l'écart entre les propriétés élastiques respectives des deux matériaux.

Dans un matériau homogène, isotrope et avec un comportement élastique linéaire, le champ singulier des contraintes en mode I s'exprime sous la forme [Irwin'57] :

$$\sigma_{ij}(r,\theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) + \varepsilon(r) \qquad \text{I.5}$$

Avec f_{ij} : fonction sans dimension
i et j indiquent les différentes composantes des contraintes
K_I : facteur d'intensité des contraintes en mode I. Ce facteur ne dépend que de la géométrie de l'éprouvette et de son chargement.

Il apparaît alors que les contraintes deviennent infinies lorsque *r* tend vers 0. En réalité, la contrainte ne peut pas excéder une valeur limite due à l'intervention de phénomènes non linéaires tels que la plasticité. Il faut donc modifier le calcul et corriger le facteur d'intensité de contraintes. Il est alors définit un facteur d'intensité de contrainte complexe pour l'interface [Hutchinson'92] :

$$K = K_1 + iK_2 \qquad \text{I.6}$$

où K_1 et K_2 jouent des rôles similaires aux facteurs d'intensité de contrainte en mode I et mode II (champ singulier).

Le champ de contrainte peut alors s'écrire :

$$\sigma_{ij} = \mathrm{Re}\left[\frac{K}{\sqrt{2\pi r}} r^{i\varepsilon} f_{ij}(\theta,\varepsilon)\right] \qquad \text{I.7}$$

Avec f_{ij} : fonction sans dimension
ε : paramètre d'hétérogénéité élastique

Le paramètre d'hétérogénéité élastique ε s'exprime par [Dundurs'69] :

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) \qquad \text{I.8}$$

1.3.2.2 Approche énergétique de la rupture interfaciale [Griffith'20]

Une autre approche que celle de la mécanique des milieux continus est envisageable pour étudier la propagation d'une fissure. Griffith a été le premier à initier une approche énergétique du problème dans les années 1920 dans le cas de matériaux purement élastiques [Griffith'20].

Griffith s'appuie sur le premier principe de la thermodynamique considérant un matériau fissuré comme un système réversible fermé qui tend à minimiser son énergie. Il écrit le bilan des énergies du système formé par une fissure et le matériau sous contraintes qui l'entoure.

L'énergie totale su système, U, se décompose en : l'énergie potentielle stockée U_p, l'énergie de surface U_s et l'énergie cinétique E_c. L'énergie totale du système étant constante, une extension infinitésimale dA de la surface conduit à :

$$\frac{dU_p}{dA} + \frac{dU_s}{dA} + \frac{dE_c}{dA} = 0 \qquad \text{I.9}$$

L'énergie de déformation relâchée par le système, appelée taux de restitution d'énergie élastique et notée G, s'exprime alors par :

$$G = -\frac{dU_p}{dA} = -\left(\frac{dU_A}{dA} + \frac{dU_E}{dA}\right) \qquad \text{I.10}$$

Avec $\frac{dU_A}{dA}$: terme dérivé de l'énergie potentielle des forces appliquées

$\frac{dU_E}{dA}$: terme dérivé de l'énergie élastique emmagasinée

A l'équilibre :

$$\frac{dE_c}{dA} = 0 \text{ et } \frac{dU_s}{dA} = 2\gamma_s \qquad \text{I.11}$$

D'où :

$$G = 2\gamma_s \qquad \text{I.12}$$

Avec γ_s : énergie de cohésion du matériau

Il existe différentes méthodes pour mesurer G qui peuvent être analytiques dans les cas les plus simples ou numériques pour des systèmes complexes à multimatériaux.

Nous pouvons remarquer que si G est supérieur à deux fois l'énergie de cohésion du matériau, la fissure se propage. Nous pouvons alors définir un taux de restitution d'énergie critique G_c : la fissure se propage de façon fragile lorsque le taux de restitution de l'énergie G atteint cette valeur critique G_c caractéristique de l'interface.

1.3.2.3 Relation entre les approches mécaniques et énergétiques

Dans le cas d'une propagation en mode I, le facteur d'intensité de contraintes K est relié au facteur G par la relation :

$$G = \frac{K_I^2}{\overline{E}} \qquad \text{I.13}$$

Cette relation permet de définir une valeur critique pour le facteur d'intensité de contrainte K_I, notée K_{Ic}, et appelée ténacité :

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^{\ 2}}{\overline{E}} = 2\gamma_s = W_{adh} \qquad \text{I.14}$$

Dans le cas d'une propagation en mode mixte, le facteur d'intensité de contraint est relié à G par la relation [Dupreux'04] :

$$G = (1-\beta^2)\frac{|K|^2}{\overline{E}} \qquad \text{I.15}$$

1.3.2.4 Influence de la plasticité

L'approche mécanique présentée n'est valable que dans le cas de la rupture en élasticité linéaire et ne tient pas compte de la plasticité. Il existe en effet une zone plastique en pointe de fissure dont la taille dépend du mode de chargement et des propriétés des matériaux. Il en est de même pour l'approche de Griffith. En effet, son approche ne prend pas en compte les modes inélastiques de dissipation lors de la propagation (plasticité, frottements, émissions de dislocations,…).

Irwin et Orowan suggèrent alors l'introduction d'un terme de dissipation plastique [Orowan'45] qui peut s'exprimer par :

$$G_c = 2\gamma_s + E_p \qquad \text{I.16}$$

Avec E_p : l'énergie dissipée plastiquement

Ainsi, nous retrouvons la définition du taux de restitution d'énergie critique G_c qui caractérise la propagation de la fracture et qui, dans ce cas, prend en considération les effets dissipatifs. Nous retrouvons dans ce taux de restitution d'énergie la définition de l'adhérence ou énergie de collage.

1.3.2.5 Choix de la méthode de mesure

Il apparaît ainsi clairement que l'énergie d'adhésion est difficilement mesurable via les essais mécaniques classiques. C'est l'adhérence qui est l'énergie réellement mesurée par les techniques mécaniques

- *Importance du choix de la mesure*

Nous venons de voir que G_c comprend un terme dissipatif. Or les phénomènes dissipatifs dépendent fortement du mode de chargement (I, II ou II). Par exemple, une propagation en mode I nécessite moins d'énergie. Le choix de la méthode de mesure se révèle alors primordiale. En effet, selon la méthode utilisée, le mode de chargement (I, II ou III) n'est pas le même. La dépendance d'une technique de mesure est définie par la variable Ψ, appelée angle de mixité modale, qui caractérise le mode de chargement :

$$\Psi = \tan^{-1}\left(\frac{\tau}{\sigma}\right) \qquad \text{I.17}$$

Avec τ : contrainte de cisaillement
σ : contrainte normale

La quantité d'énergie dissipée en fonction de l'angle de mixité modale est schématisée sur la Figure 1-35. Il apparaît que les phénomènes dissipatifs sont moindres dans le cas d'un angle de mixité modale nul, i.e. pour un chargement en mode I.

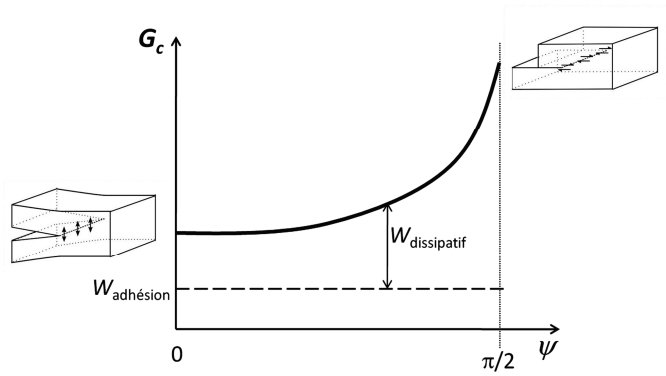


Figure 1 - 35: Energie dissipée en fonction de l'angle de mixité modale [Braccini'09]. Les phénomènes dissipatifs sont moindres dans le cas d'un angle de mixité modale nul, i.e. pour un chargement en mode I.

- *Mesure d'adhérence par insertion de lame*

Dans le cadre de notre étude, nous avons évalué les énergies d'adhérence par la méthode du double levier à déplacement imposé dite méthode d'insertion de lame. En effet, cette méthode présente l'avantage de charger les échantillons en mode I et donc de minimiser la dissipation par plasticité.

La mesure consiste à insérer une lame d'épaisseur fixe au niveau de l'interface de collage et de mesurer la longueur décollée (Figure 1-36).

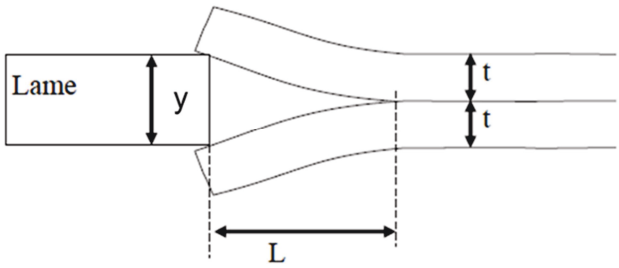


Figure 1 - 36: Principe de la méthode de la lame de Maszara [Maszara'88]. Calcul de l'énergie d'adhésion par la mesure de la longueur décollée L.

Si les deux plaques sont de même nature et de même épaisseur, comme dans le cas du collage de deux substrats Si, la longueur de décollement est reliée à l'énergie de surface γ (J.m^{-2}) par la formule suivante:

$$\gamma = \frac{3}{32}\frac{E.t^3.y^2}{L^4} \qquad \text{I.18}$$

Avec E : module d'Young du silicium (N.m^{-2})
t : épaisseur des plaques (m)
y l'épaisseur de la lame (m)
L la longueur de décollement (m)

L'énergie d'adhésion vaut alors :

$$W_{adh} = 2.\gamma \ \text{(J.m}^{-2}\text{)} \qquad \text{I.19}$$

Il faut, à ce stade, prendre des précautions avec la mesure par insertion de lame. En effet, le calcul de Mazsara donne l'énergie d'adhésion du collage (pris comme deux fois l'énergie de surface). Dans le cas de couches fragiles, pour lesquelles les effets dissipatifs d'énergie peuvent être négligés, énergie d'adhésion et énergie de collage peuvent être assimilées. En revanche, dans le cas de couches ductiles, il n'est plus raisonnable de négliger les effets dissipatifs d'énergie tels que la plasticité. La valeur mesurée G_c comprend donc l'énergie d'adhésion telle que donnée par la formule de Maszara, W_{adh}, mais également un terme dissipatif, W_p difficile à estimer :

$$G_c = W_{adh} + W_p \qquad \text{I.20}$$

Bertholet et al. ont étudié l'influence de ce terme dissipatif sur les énergies de collage. Ils montrent que l'insertion de fines couches ductiles (type aluminium) de part et d'autre l'interface d'un collage silicium permet d'augmenter significativement l'énergie de collage [Bertholoet'07]. Par exemple, en insérant une sous-couche de 1 µm d'aluminium entre l'oxyde SiO_2 (330 nm) et son substrat Si, l'énergie augmente passe de 2,1 à 3,5 J/m².

Nous verrons l'incidence de la présence de couches ductiles sur nos énergies de collage dans la suite de ce manuscrit.

1.3.2.6 Choix de l'environnement de mesure

L'environnement dans lequel est réalisée la mesure est susceptible de l'affecter significativement. En effet, le matériau étudié peut réagir avec un ou des composants du milieu et fausser le résultat de la mesure.

L'effet de l'environnement sur l'énergie de collage a été démontré dans le cas des collages oxydes. Le phénomène mis en jeu est la corrosion sous contrainte, phénomène bien connu et étudié principalement dans l'industrie du verre [Wiederhorn'82]. Elle a pour effet la destruction des liaisons Si-O-Si en présence de molécules d'eau et d'une contrainte mécanique. Classiquement, les mesures d'énergie sont réalisées en atmosphère contrôlée de salle blanche avec une hygrométrie de l'ordre de 40%. Fournel et al. ont réalisé des mesures

d'insertion de lame dans une boîte à gant sous azote munie d'un dessiccateur permettant d'abaisser la teneur en eau de l'atmosphère en dessous de 1 ppm [Fournel'12]. Une caméra Infrarouge (IR) permet la visualisation du décollement. Les auteurs montrent que les énergies de collage mesurées dans cette atmosphère sèche sont supérieures à celles mesurées en atmosphère humide. Par exemple, pour un collage Si/SiO_2 recuit à 200°C après collage, l'énergie mesurée en atmosphère humide est de 1,5 J/m². En atmosphère anhydre l'énergie monte à 4 J/m². L'effet de la corrosion sous contrainte se manifeste ainsi par une augmentation de la longueur d'ouverture de l'interface due à l'attaque par l'eau des liaisons Si-O-Si mises en contrainte lors de la mesure.

Les métaux étant opaques aux IR, les barrettes ouvertes sont immergées dans l'eau pour une mesure de la longueur de décollement par microscopie acoustique. Il est donc légitime de se poser la question de savoir si un tel effet peut canuler nos résultats.

La corrosion sous contrainte des métaux constitue une problématique industrielle majeure et est donc largement étudiée dans la littérature, en particulier dans le cas des aciers. Nous nous limitons ici au cas du cuivre, du tungstène et du titane. Le cuivre est sensible à la corrosion sous contrainte dans l'eau, l'ammoniaque, les nitrures en particulier lorsqu'il est allié [Thompson'72]. Le titane est sensible à la corrosion sous contrainte dans l'air et dans l'eau (présence d'hydrogène) [Scully'70]. Il n'est pas reporté, à notre connaissance, de données concernant la sensibilité à la corrosion sous contrainte du tungstène dans la littérature.

La corrosion sous contrainte dans l'eau (air) semble ainsi vérifiée sur la plupart des métaux. Cependant, son effet sur l'énergie de collage n'a pas, à notre connaissance, été démontré. Tout au long de l'étude, les mesures sont réalisées dans l'eau et ne permettent ainsi pas de s'affranchir du phénomène. En revanche, les mesures sont systématiquement réalisées dans les mêmes conditions. Nous pourrons donc les comparer entre elles.

Dans le cas d'une fracture interfaciale, le chemin de la fissure est imposé par l'hétérogénéité physico-chimique de l'interface. L'interface représente en effet une forte inhomogénéité et la fissure tend à la suivre. Trois types de variables peuvent caractériser la perturbation du champ de contraintes due à la présence d'une fissure : les facteurs d'intensité de contrainte K, les intégrales de contour (non décrites ici) et le taux de restitution d'énergie G.

L'approche « énergétique » développée par Griffith, définit un critère de propagation en énergie. La fracture se propage si le taux de restitution de l'énergie atteint une valeur critique G_c caractéristique de l'interface et appelée adhérence ou encore énergie de collage. Irwin et Orowan complètent ce modèle en y incluant un terme représentatif de la plasticité.

Les énergies de collage ont été mesurées par la méthode du double levier, ou insertion de lame. La valeur obtenue comprend un terme dissipatif difficile à estimer et qu'il faut prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Enfin, il a été montré que l'environnement de la mesure peut également avoir un impact sur les valeurs obtenues.

1.4 Positionnement de la thèse

Il existe de nombreuses façons d'assembler des pièces métalliques. Tout au long de ce chapitre, nous avons choisi de nous focaliser sur la technique de collage direct de métaux qui semble mettre en avant des mécanismes du collage par diffusion. Les mécanismes du collage par diffusion reposent sur la fracture de l'oxyde en surface (s'il est présent) et la fermeture des cavités laissées par la rugosité initiale des surfaces. Ceci aboutit à une réorganisation de l'interface, possible grâce à la mise en place de différents phénomènes de transports de matière. Les mécanismes du collage direct s'articulent autour de deux axes. Le premier est l'évolution des liaisons formées au niveau des aspérités mises en contact. Le deuxième se rapporte à la gestion de l'eau piégée à l'interface qui évolue avec le recuit.

Les études menées sur le collage direct métallique indiquent que les mécanismes mis en jeu se rapportent aux deux techniques citées précédemment. En effet, dans les premiers instants du collage, l'adhésion à température ambiante est obtenue grâce à la formation de liaisons faibles entre les deux couches d'oxyde métalliques mises en contact. Lorsqu'un budget thermique est appliqué au collage, les mécanismes de collage se rapprochent de ceux proposés dans le collage par diffusion.

L'objectif de ce manuscrit de thèse est donc de pousser plus loin les mécanismes physico-chimiques du collage cuivre en le définissant comme un collage direct assisté par diffusion. Ceci nous permettra d'implémenter ces mécanismes à d'autres couches métalliques, et ainsi faciliter l'intégration du collage métallique dans plus de dispositifs.

1.5 Bibliographie

[Abe'90] T. Abe, J.H. Matlock, "Wafer bonding technique for silicon on insulator technology", *Solid State technology* ***33***, no. 11, pp. 39-40 (1990)

[Ang'08] X.F. Ang, A. T. Lin, J. Wie, "Low temperature copper-copper thermocompression bonding", *IEEE 10th electronics packaging Technology conference*, pp. 399-403 (2008)

[Ashby'05] M.F. Ashby et H.J. Frost, "Deformation-Mechanisms Maps", *The plasticity and creep of metals and ceramics*, Cambridge: Pergamonn Press (2005)

[ASM-v6] ASM Metals Handbook, Volume 6: Fundamentals of Solid-State Welding

[Aspar'97] B. aspar, M. Bruel, H. Moriceau, C. Maleville, T. poumeyrol, A.M. Papon, T. Barge, "Basic mechanisms involved in the Smart-Cut process", *Microelectronic Engineering* ***36*** (1-4), pp. 233-240 (1997)

[Aspar'99] B. Aspar, E. Jalaguier, A. Mas, C. Locatelli, O. Rayssac, H. Moriceau, S. Pocas, A.M. Papon, F.F. Michaud, M. Bruel, "Smart-Cut process using metallic bonding : application to transfer of Si, GaAs, InP thin films", *Electronic Letters* ***35***, No. 12 (1999)

[Baillin'11] X. Baillin, « Structure à cavité comprenant une interface de collage à base de matériau getter », EP Patent 2 308 797 A2 (2011)

[Barrett'53] C.S. Barrett, *Acta Met.**1***, 2 (1953)

[Bay'83] N. Bay, "Mechanisms producing metallic bonds in cold welding", Weld. *J. Pres. Supp.*, p.137S-142S (1983)

[Benaissa'12] L. Benaissa, N. Rouger, J. Widiez, J.C. Crébier, J. Dafonseca, D. Lafond, V. Gaude and K. Vladimirova, "A vertical power device conductive assembly at wafer level using direct bonding technology", *Proceedings of the 2012 24th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs*, 3-7 – Bruges, Belgium (2012)

[Beneyton'06] Beneyton R, Fournel F, Morales C, Rieutord F, Moriceau H. *Electrochem. Soc. Trans*.3: 239 (2006)

[Bertholet'07] Y. Bertholet, B. Olbrechts, B. Lejeune, J.P. Raskin, T. Pardoen, "Molecular bonding aided by dissipative inter-layers", *Acta Materialia* ***55***, pp. 473-479 (2007)

[Braccini'09] M. Braccini, « Adhérence aux interfaces: couplage physico-chimie/mécanique », Mémoire en vue de l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger les recherches, 29 juin 2009

[Bruel'91] M. Bruel, brevet américain n°(US) 5 374 564 (1991)

[Bruel'95] M. Bruel, "Silicon on insulator material technology", *Electronic letters,* ***31****,* no. 14, pp. 1201-1202 (1995)

[Chen'01] K.N. Chen, A. Fan, R. Reif, "Microstructure examination of copper wafer bonding", *Journal of Electronics Materials* ***30***, No. 4, pp. 331-335 (2001)

[Chen'04] K.N. che,; C.S. Tan, A. Fan, "Morphology and bond strength of copper wafer bonding", *Electrochemical Solid State Letters* ***17***, Issue 1, pp. G14-G16 (2004)

[Chen'05] K.N. Chen, S.M. chang, A. Fan, "Process development and bonding quality investigations on silicon layer stacking based on copper wafer bonding", *J. of Appl. Phys.* ***47***, No 0.1909 (2005)

[Dargent'11] L. Dargent, Y. Bogumilowicz, O. Renault, B. Ghyselen, R. Madar, L. Clavelier, "Direct bonding of silicon to platinum", *Journal of the Electrochemical Society,* 158(3) (2011).

[Derby'82] D. Derby et E.R. Wallach, "Theoretical model for diffusion bonding", *Met. Sci.* ***16***, pp. 49-56 (1982)

[Derby'84] D. Derby et E.R. Wallach, "Diffusion bonding: development of theoretical model", *Met. Sci.* ***18***, pp. 427-431 (1984)

[Derby'84-2] D. Derby, E.R. Wallach, "Diffusion bonds in copper", *J. Mate. Sci.* ***19***, pp. 3140-3148 (1984)

[Di Cioccio'10] L. Di Cioccio, E.Grouiller, P.Gueguen, L.Vandroux, F.Fillot, P.Gergaud, *ECTC proceeding IEEE conference*, Las Vegas (2010)

[Dundurs'69] J. Dundurs, *J. Applied Mech.* ***32***, 400 (1969)

[Dupreux'04] M. Dupreux, « Mesure des énergies de rupture interfaciale : problématique et exemple de résultats d'essais de gonflement-décollement », *Mécanique et Industrie* ***5***, pp. 441-450 (2004)

[Eloy'07] J.C. Eloy, "Markets and applications for TSVs", *Asia Roadshow EMC 3D*, p. 22-26 (2007)

[Esashi'08] M. Esashi, "Wafer level packaging of MEMS", *J. Micromech. Microeng.* ***18***, pp. 01-13 (2008)

[Fan'99] A. Fan, A. Rahman, R. Reif, "Copper wafer bonding", *Electrochemical and Solid-State Letters* **2**, No; 10, pp. 534-536 (1999)

[Fan'11] J. Fan, D.F. Lim, K.H. Li, "Low temperature Cu-to-Cu bonding for wafer-level hermetic encapsulation of 3D Microsystems", *Electrochem. and Solid-State Letters* ***14***, pp. 470-474 (2011)

[Fournel'12] F. Fournel, L. continni, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy et I. Radu, "Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology", *Journal of Applied Physics* ***111***, 104907 (2012)

[Garmong'75] G. Garmong, N.E. Paton et A.S. Argon, "Attainment of full interfacial contact during diffusion bonding", *Metal. Trans. A* ***6***, pp. 1269-1279 (1975)

[Garrou'06] P. Garrou, "Wafer-level-3D integration moving forward", *Semiconductor International* (2006)

[Garrou'08] P. Garrou, C. Bauer, P. Ramm, *Handbook of 3D integration*, vol. 1, 1st Edition, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, p. 269 (2008)

[Greenwood'66] J.A. Greenwood, J.B.P. Williamson, *J. Proc R Soc A*, 295:300 (1966)

[Griffith'20] A .A. Griffith, "The phenomenon of rupture and flow in solids", *Phil. Trans. Roy. Soc. London A 221*, 163-198 (1920)

[Guéguen'09] Gueguen P, Di Cioccio L, Gergaud P, Rivoire M, Scevola D, Zussy M. *J Electrochem Soc* 156 (10): H772 (2009)

[Guéguen'10] Communication privée

[Gui'99] C. Gui, M. Elwenpoek, J.G.E. Gardeniers, "Effect of surface roughness on direct wafer bonding", *Journal of Applied Physics* ***85***, p. 7448 (1999)

[Guo'87] Z. X. Guo et N. Ridley, "Modelling of diffusion bonding of metals", *Mater. Sci. Tech* ***3***, pp. 945-953 (1987)

[Haisma'95] J. Haisma, D. Spierings, U. Biermann, A. Van Gorkum, "Surface preparation and phenomenological aspect of direct bonding", *Philips Journal of Research*, n°1, pp. 23-45 (1995)

[Hertz'81] H. Hertz, *Journal Reine Angew. Math*. Vol. 92 (1881)

[Hill'89] A. Hill et E.R. Wallach, "Modelling solid-state diffusion bonding", *Acta Metall.* ***37***, No.9, pp. 2424-2437 (1989)

[Horng'12] R.H. Horng, C.H. Chen, W.C. Kao and D.S. Wuu, "High-yield thin GaN LED using metal bonding and laser lift-off technology", *Proc. SPIE 12th international conference on solid state lighting and 4th international conference on white LEDs and solid stat lighting*, 84841H (2012)

[Hutchinson'92] J.W. Hutchinson et Z. Suo, "Mixed mode cracking in layered materials", *Advances in Applied Mechanics, V. 29* (1992)

[IBM'11] D. G. Mc Bride, IBM Corp, US Patent 2011/5109601, (2011)

[Intel] http://www.intel.com , date de consultation: 02/04/13

[Jang'11] E.J. Jang, J.W. Kim, B. Kim, "Annealing temperature effect on the Cu-Cu bonding energy for 3D-IC integration", *Metals and Materials International, Vol. 17*, No 1, pp. 105-109 (2011)

[JKR'71] Johnson KL, Kendall K, Roberts AD. *Proc R Soc A*, 324:301 (1971)

[Kawakatsu'77] I. Kawakatsu et S. Kitayama, "Study on diffusion bonding of metals", *Trans. Jim. Vol. 18*, pp. 455-465 (1977)

[Kim'03] T.H. Kim, M.M.R. Howlader, T. Itoh and T. Suga, "Room temperature Cu-Cu direct bonding using surface activated bonding method", *J. Vac. Sci. Technol. A21(2)* (2003)

[Kim'11] J.W. Kim, M.H. Jeong, Y.B. Park, "Effect of HF and H2SO4 pretreatement on interfacial adhesion energy of Cu-Cu direct bonds", *Microelectronics Engineering* ***89***, pp. 42-45 (2011)

[Lasky'85] J.B. Lasky, "Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies", *Applied Physics Letters* ***48*** (1985)

[Made'12] R.I. Made, C.L. Gan, Y. Liling, "Experimental characterization and modelling of the mechanical properties of Cu-Cu thermocompression bonds for three-dimensional integrated circuits", *Acta Materiala* ***60***, pp. 578-587 (2012)

[Maleville'97] Maleville C, Rayssac O, Moriceau H, Biasse B, Baroux L, Aspar B, *Electrochemistry Society*, 97–36:46 (1997)

[Maleville'98] C. Maleville, T. Barge, S. Auberton-Hervé, B. Aspar, « Detailed characterization of unibond structure buried oxide », *IEEE International SOI Conferences,* pp. 35-36 (1998)

[Maszara'88] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, J.B. Mc Kitierrick, "Bonding of silicon wafer for silicon-on-insulator", *Journal of Applied Physics* ***40***, no.11, pp. 1304-1313 (1988)

[Mitani'92] K. Mitani, U. Gösele, "Formation of interface bubbles in bonded silicon wafers: a thermodynamic model", *Applied Physics* ***A 54***, pp. 543-552 (1992)

[Mohamed'75] H.A. Mohamed, J. Washburn, "Mechanism of solid state pressure welding", *Weld. J., Miami*, pp. 302-2 (1975)

[Moore'65] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits", *Electronics,* Vol. 38 (8) (1965)

[Moore'75] G.E. Moore, "Process in digital integrated electronics", *IEDM Tech Digest; IEEE*, pp. 11-13 (1975)

[Moriceau'03] H. Moriceau, O. Rayssac, B. Aspar, B. Ghyselen, "The bonding energy control : an original way to debondable substrates", *Seminconductor Wafer Bonding VII : Science, Technology and Applications, ECS Transactions*, PV 2003-19, pp. 49-56 (2003)

[Orowan'45] E. Orowan, Instn. Engrs. *Shipbuilders Scot*. 89:89 (1945)

[Peng'04] W.C. Peng and Y.S. Wu, "High power AlGaInP light-emitting diodes with metal subsrates fabricated by wafer bonding", *Appl. Phys. Lett.* ***84***, No. 11 (2004)

[Plöβl'99] A. Plöβl, G. Kraüter, "Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials", Materials *Science and Engineering R: reports 25*(1), pp. 1-88 (1999)

[Rayssac'99] O. Rayssac, « Etude du collage par adhesion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage », thèse INPG (1999)

[Rieutord'01] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, "High-energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding", *Physical Review **B 63***, p. 125408 (2001)

[Rieutord'06] Rieutord F, Moriceau H, Beneyton R, Capello L, Morales C, Charvet A-M. *ECS Trans.,* 3:205 (2006)

[Ruan'10] Y.J. Ruan, X.Y. Zhang, S.Y. chen, C. Li, H.K. Lai and D.L. Tang, "GaN LED/metal/Si structure fabricated by bonding and laser-lift off", *Journal of Optoelectronics Laser **21*** (8), pp. 1202-1205 (2010)

[Scully'70] J.C. Scully, D.T Powell, "The stress corrosion cracking mechanism of α-titanium alloys at room temperature", *Corrosion Science **10***, pp. 719-733 (1970)

[Sematech'09] L. Smith, Sematech Inc., US Patent 2009/0017580 (2009)

[Shimatsu'10] T. Shimatsu et M. Uomoto, "Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films", *J. Vac. Sci. Technol. **B 28***, 706 (2010)

[Shirzadi'00] A.A. shirzadi, H. Assadi et E.R. Wallach, "Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films", *Surf. Interface Anal*., Vol. 31, pp. 609-618 (2000)

[Sillon'08] N. Sillon, A. Astier, H. Boutry, "Enabling technologies for 3D integration : from packaging miniaturization to advanced stacked IC's", *IEEE Electron Devices Meeting* (2008)

[Stengl'89] R. Stegl, T. Tan, U. Gösele, "A model for the silicon wafer bonding process", *Japanese Journal of Applied Physics **10***, Vol. 28, pp. 1735-1741 (1989)

[Takagi'98] H. Takagi, R. Maeda, T.R. Chung et T. Suga, "Low temperature direct bonding of silicon and silicon dioxide by the surface activation method", *Sensors and Actuators **A 70*** 164-170 (1998)

[Tan'05] C.S. Tan, R. Reif, N.D. Theodore, "Observation of interfacial void formation in bonded copper layers", *Applied Physics Letters* ***87***, 201909 (2005)

[Thompson'72] D.H. Thompson, "Stress corrosion cracking of copper metals, Stress corrosion cracking of metals – a stat of the art", *ASTM STP 518, American Society for Testing and Materials*, pp. 39-57 (1972)

[Tong'99] Q. Y. Tong, U. Gösele, "Semiconductor wafer bonding: science and technology", Wiley (1999)

[Turner'02] K. T. Turner et S. M. Spearing, « Modeling of direct wafer bonding: Effect of wafer bow and etch patterns », *Journal of Applied Physics* ***92***, n0 12, p. 7658-7666, (2002)

[Ventosa'08] C. Ventosa, F. Rieutord, L. Libralesso, F. Fournel, H. Moriceau, "Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding", *J Appl Phys* ***104***, 104:123524 (2008)

[Ventosa'08-2] C. Ventosa, F.Rieutord, L.Libralesso, F.Fournel, C.Morales, H.Moriceau, *J. Electrochem. Soc.,* 156:H818 (2008)

[Wang'91] Y. Wang, X. Zheng, L. Liu, Z. I, "A novel structure of pressure sensors", *IEEE Transactions Electronic Devices* (1991)

[Wiederhorn'82] S.M. Wiederhorn, S.W. Freiman, E.R. Füller, C.J. Simmons, "Effects of water and other dielectrics on crack growth", *J. Mat. Sci.* ***17***, 3460-3475 (1982)

[Zhang'01] R. Zhang, "Power trends and performance characterization of 3D integration for future technology generation", *Proc. Of International Symposium on Quality Electronic Design*, p. 217-222 (2001)

Chapitre 2 - Techniques de caractérisation

L'objectif de ce chapitre est de présenter les outils de caractérisation employés dans cette étude. Pour chaque technique un exposé des principes physiques ainsi qu'une description générale des principaux équipements sera faite. L'accent sera mis sur l'intérêt et la pertinence de chaque outil vis-à-vis de la détermination du mécanisme de collage.

Dans un premier temps, il s'agira de présenter les techniques de caractérisation de l'état de surface des plaques avant collage. Dans une deuxième partie, il s'agira de caractériser les structures collées, depuis leur comportement macroscopique jusqu'à l'analyse de l'interface de collage à l'échelle nanométrique. Enfin, un résumé des techniques utilisées, de leur intérêt dans l'aide à la compréhension du mécanisme de collage et de leur sensibilité et résolution sera proposé sous la forme d'un tableau.

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION 63

2.1 Caractérisation des surfaces avant collage 65

2.1.1 Mesure de flèche des substrats et contrainte résiduelle..... 65
2.1.2 Evaluation de l'hydrophilie des surfaces par mesure d'angle de goutte 68
2.1.3 Mesure d'épaisseurs des couches de surface et densité par XRR 69
2.1.4 Mesure d'épaisseurs de couches de surface par ellipsométrie 70
2.1.5 Caractérisation de l'état de surface par XPS 71
2.1.6 Mesure de la microrugosité de surface par AFM 74
2.1.7 Détermination de l'orientation cristalline et des contraintes par XRD 75

2.2 Caractérisations des structures collées..... 79

2.2.1 Observation des défauts de collage par microscopie acoustique à balayage (SAM) 79
2.2.2 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame 81
2.2.3 Morphologie et composition de l'interface de collage par microscopie électronique 82
2.2.4 Comportement électrique de l'interface de collage par SSRM..... 86

2.3 Résumé des intérêts et limites des techniques utilisées 89

2.4 Conclusion..... 91

2.5 Bibliographie..... 92

2.1 Caractérisation des surfaces avant collage

Le collage direct métallique met en œuvre des mécanismes liés aux propriétés physico-chimiques et morphologiques des surfaces. Ces propriétés sont propres à chaque matériau et sont fortement impactées par tout traitement réalisé sur les plaques. Une étude détaillée de l'état de surface et de la validation des prérequis du collage est donc indispensable Dans un premier temps seront présentées les techniques de caractérisation couramment utilisées par la communauté du collage direct, et qui ont trait à la planéité, la rugosité et la mouillabilité des surfaces. La détermination de ces paramètres est réalisée respectivement par mesure de flèche, microscopie à force atomique (AFM) et mesure d'angle de goutte ou angle de contact. Par la suite, il sera exposé des techniques plus spécifiques à cette étude. La première est la mesure d'épaisseur des couches par réflectivité des rayons X (XRR). La seconde technique est la spectroscopie de photoélectrond (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) qui renseigne sur la chimie de surface. D'autre part, pour l'étude des propriétés mécaniques des couches métalliques, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée.

2.1.1 Mesure de flèche des substrats et contrainte résiduelle

Comme détaillé dans le chapitre I, la flèche d'un substrat est susceptible d'impacter le collage à l'échelle macroscopique en empêchant un contact intime entre les surfaces à coller. D'importantes flèches peuvent être induites par différents procédés tels que les traitements thermiques, un dépôt ou encore une étape de polissage mécano-chimique.
Il existe plusieurs définitions et plusieurs méthodes de mesure de la flèche d'un substrat. De façon générale la flèche correspond à la différence de hauteur entre le centre d'une plaque et ses bords. Deux équipements ont été utilisés au cours de l'étude et sont décrits dans le paragraphe suivant. De plus, la contrainte dans les films peut être calculée à partir du changement de courbure par la formule de Stoney qui sera également explicitée dans la suite.

- *Flexus*©

L'équipement le plus utilisé en microélectronique est le Flexus (FLX-2320) commercialisé par la société KLA-Tencor. Il permet de mesurer le changement de rayon de courbure d'un substrat, crée par le dépôt d'un film fin contraint sur sa surface ou même tout simplement de mesurer le bombé d'une plaque silicium bulk.
Cet appareil de mesure est manuel. La méthode de mesure est basée sur la réflexion d'un faisceau laser qui balaye le substrat de 20mm à 180mm soit un diamètre de 160mm. La plaque est tenue sur trois picots centraux (Figure 2-1) ce qui induit une déformation du substrat sans même considérer celle du film déposé sur celui-ci.

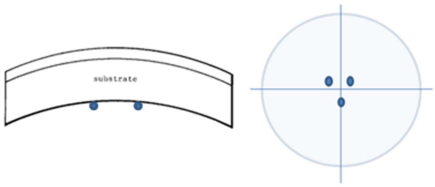


Figure 2- 1: Schéma représentant le maintien des substrats lors de la mesure de flèche sur l'équipement Flexus. Le maintien est assuré par trois picots centraux.

Cependant, cette déformation induite par le maintien des plaques n'est pas gênante qi la courbure des substrats est mesurée avant l'étape pouvant induire une déformation. En effet, les paramètres de l'équipement permettent de préciser si la mesure est celle du substrat nu ; la machine considèrera donc ce bombé initial comme valeur de référence. Lors des mesures suivantes, c'est donc la variation par rapport à l'état initial qui est mesuré et la contrainte obtenue est bien celle induite seulement par l'étape concernée (dépôt, CMP,…). Les mesures sont effectuées à 0° (perpendiculaire au notch) et à 90° (parallèle au notch) afin de s'assurer de l'uniformité ou non des résultats sur la plaque.

- *FRT©*

Le FRT MicroProf, dont le fournisseur est FRT of America, est quant à lui un équipement automatique. Cet appareil de mesure est entièrement automatisé, l'insertion de plaques dans la machine se fait par le biais de boîte appelées « foup » (front openning universal prod). Il permet de déterminer des valeurs caractérisant la déformation et l'épaisseur de l'échantillon étudié : l'épaisseur totale (wafer thickness), la variation totale d'épaisseur (wafer TTV), la déformation du plan médian (warp), la flèche (bow) par deux modes de mesures, le bow-SEMI et le bow-BF :

- Le bow-BF est défini par la valeur du local warp au centre de la plaque. Pour cette mesure, la plaque est positionnée sur trois picots équidistants en périphérie de la plaque.

- Le bow-SEMI impose que le substrat soit posé sur trois points équidistants, en périphérie de la plaque (Figure 2-2).

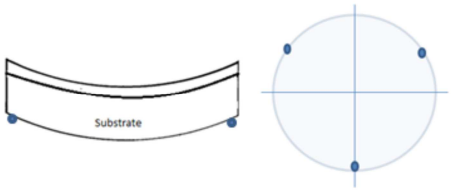


Figure 2- 2: Schéma représentant la prise des wafers lors de la mesure de flèche sur l'équipement FRT. Le maintien est assuré par trois picots aux extrémités.

La mesure de la distance surface-capteur s'effectue au centre de la plaque sur la face avant et sur la face arrière (Figure 2-3). Cette mesure permet de s'affranchir de la déformation induite par le poids du wafer.

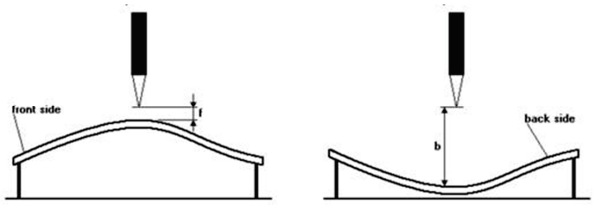


Figure 2- 3: Principe de mesure du bow SEMI : la mesure de la distance surface-capteur s'effectue au centre de la plaque sur la face avant et la face arrière.

Le bow SEMI vaut alors :

$$bow_{SEMI} = \frac{f-b}{2} \qquad \text{II.1}$$

Avec f : distance entre le centre de la face avant du substrat et le détecteur
b : distance entre le centre de la face arrière du substrat (après retournement) et le capteur.

Le principe de la mesure est basé sur l'utilisation de deux détecteurs à interférence. Un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur la plaque qui le réfléchit vers un détecteur. Ce signal réfléchi et le faisceau incident forment des interférences qui permettent de connaître la distance entre le détecteur et la plaque quelle que soit sa position dans le plan parallèle au wafer (Figure 2-4). La résolution verticale est de 40 nm et latérale de 1 µm.

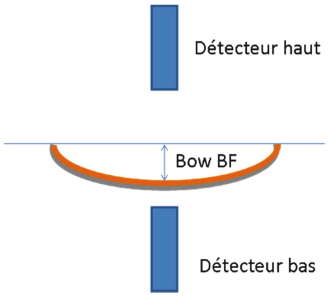


Figure 2- 4: Schéma de principe du fonctionnement de l'équipement FRT.

- *Calcul de la contrainte résiduelle à partir de la mesure de flèche*

Il est possible d'estimer rapidement la contrainte résiduelle dans un film fin en mesurant le rayon de courbure du substrat avant et après dépôt du film fin. Le dépôt d'un film fin sur un substrat entraîne une courbure du wafer. La contrainte est calculée à partir de la formule de Stoney :

$$\sigma_f = \pm \frac{E_s}{1-\upsilon_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \qquad \text{II.2}$$

Avec E_s : le module d'*Young* du substrat *(Pa)*
υ_s : le coefficient de *Poisson* du substrat *(sans unité)*
t_s et t_f : les épaisseurs respectives du substrat et du film déposé *(nm)*
r_0 et r : les rayons de courbure avant et après dépôt *(nm)*

Cette formule est applicable pour un film mince uniforme, une faible flèche et une épaisseur de film faible devant celle du substrat. Elle n'est ainsi correcte que pour de faibles déformations du substrat. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet la détermination de contraintes dans des couches minces dont les paramètres élastiques sont inconnus, car seule l'épaisseur du dépôt intervient dans la formule de Stoney.

La flèche des wafers peut être mesurée sur deux équipements complémentaires. De plus, la courbure des plaques permet de déterminer la contrainte macroscopique dans les films minces.

2.1.2 Evaluation de l'hydrophilie des surfaces par mesure d'angle de goutte

Il a été montré qu'à température ambiante, l'adhésion entre les deux surfaces est créée par l'intermédiaire de l'eau piégée à l'interface de collage via des liaisons hydrogène (issues des liaisons –OH présentes à la surface) [Tong'99]. L'aptitude d'une surface à adsorber ces molécules d'eau détermine ainsi le comportement du collage à température ambiante, il est donc nécessaire de pouvoir l'évaluer.

La mesure de cette aptitude, ou hydrophilie, se fait part la méthode de la mesure d'angle de goutte ou angle de contact. Une goutte d'eau de quelques µL est déposée grâce à une seringue sur une surface supposée idéalement plane et homogène chimiquement. L'angle que fait la tangente à la goutte au pont triple solide-liquide-gaz et la surface solide est mesuré automatiquement à l'aide d'une caméra CCD (Figure 2-5). Cet angle est appelé angle de contact (θ). Le dispositif expérimental est un équipement semi-automatique Digidrop® commercialisé par la société GBX™.

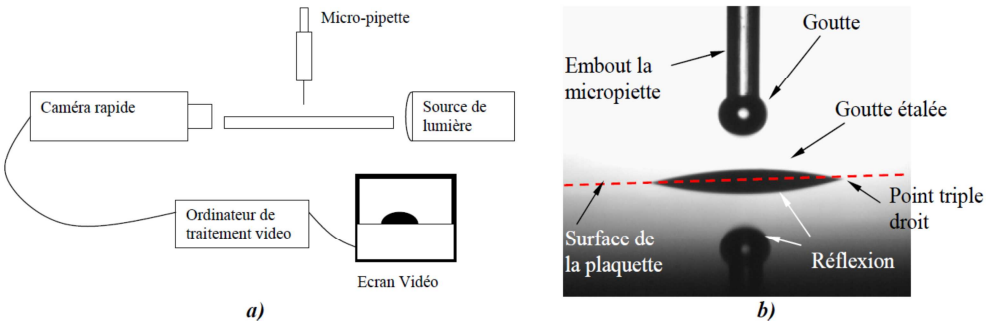


Figure 2- 5: (a) Schéma de principe de la mesure de l'angle de goutte. (b) Exemple d'une goutte déposée sur une surface de silicium.

Plus la surface solide a d'affinités avec le liquide, plus la goutte va s'étaler et l'angle de contact sera faible. Moins il y a d'affinités entre le solide et le liquide plus la goutte restera sphérique et l'angle de contact sera élevé (Figures 2-6 et 2-7).

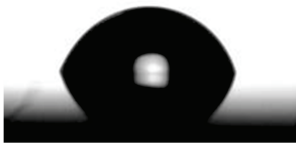


Figure 2- 6: Exemple d'une goutte d'eau déposée sur une surface de silicium hydrophobe.

Figure 2- 7: Exemple d'une goutte d'eau déposée sur une surface de silicium hydrophile.

Le caractère hydrophile traduit une densité de liaisons de surface, aptes à former des liaisons entre les plaques ultérieurement. Il est évalué par mesure d'angle de goutte.

2.1.3 Mesure d'épaisseurs des couches de surface et densité par XRR

Afin de maîtriser au mieux les étapes de collage, et notamment l'effet du polissage mécano-chimique, il est nécessaire de connaître avec précision l'épaisseur des dépôts à coller. Le suivi de ces épaisseurs est réalisé par réflectivité des rayons X, technique sensible à la densité électronique. La réflectivité X permet de déterminer les caractéristiques de couches peu rugueuses (rugosité RMS < 4 nm typiquement) et d'empilements dans lesquels les variations de densité entre couches successives sont au moins égales à 7%.
Un faisceau parallèle de rayons X arrive sur l'échantillon avec un angle incident très faible. Le problème de la réflexion des rayons peut alors être traité comme un problème d'optique classique en faisant une analogie entre indice de réfraction et densité électronique [Baumbach'99, Van Der Lee'00]. Il y a en effet proportionnalité entre ces deux paramètres :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \qquad \text{II.3}$$

Avec n : indice de réfraction du matériau
λ : longueur d'onde du faisceau incident *(m)*
r_e : rayon atomique du matériau *(m)*
ρ_e : densité électronique du matériau

La mesure est réalisée en incidence rasante. Au-delà d'un angle critique θ_i (typiquement de 0 à 3°), le faisceau n'est plus totalement réfléchi. Une partie de ce dernier pénètre dans l'échantillon. Les rayons réfléchis par la surface et ceux réfléchis par d'autres interfaces de la structure (par exemple l'interface substrat/film) interfèrent. Ceci provoque l'apparition de franges, appelées franges de Kiessig (Figure 2-8). L'extraction de l'intensité des franges et de leur périodicité permet de déterminer l'épaisseur des films. Les conditions d'alignement sont primordiales afin de garantir la réalisation de la mesure en mode spéculaire, ce qui nécessite un alignement des optiques d'une précision ≤ 0.005°. Des couches comprises dans une gamme allant de 2 à 300 nm sont détectables.

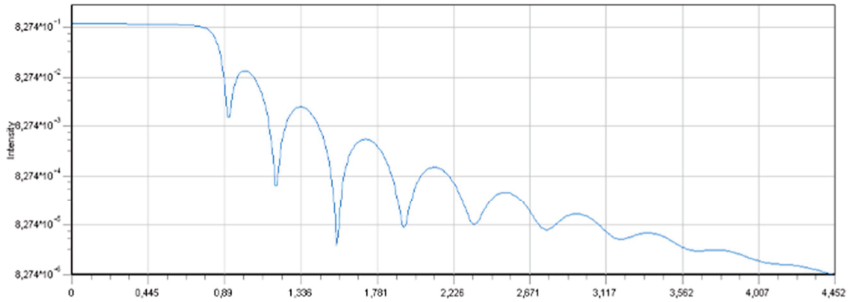


Figure 2- 8: Exemple de courbe de réflectivité X. Les franges observées sont appelées franges de Kiessig. Leur périodicité permet de déterminer l'épaisseur des films.

L'intensité spéculaire est tracée en fonction de l'angle d'incidence. La lecture du spectre peut être décomposée en trois parties :

- Plateau de réflexion totale, l'intensité incidente est quasi intégralement réfléchie
- à l'angle critique, l'intensité incidente se propage à l'intérieur du matériau
- après l'angle critique, les franges de Kiessig sont observées

L'étude des courbes obtenues à la suite des mesures sont complexes à réaliser. En effet, si les couches empilées sont nombreuses, les interférences sont nombreuses et il devient compliqué d'analyser les spectres

L'épaisseur des dépôts métalliques ainsi que celles de leurs oxydes est déterminée par XRR.

2.1.4 Mesure d'épaisseurs de couches de surface par ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure d'un changement d'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface d'un matériau. Les informations généralement obtenues sont l'indice de réfraction et l'épaisseur des matériaux lorsqu'ils sont déposés en couche mince sur un substrat dont les indices sont connus. Dans le cadre de notre étude, l'ellipsométrie a été utilisée pour estimer l'épaisseur des couches en présence et notamment l'épaisseur de l'oxyde de cuivre en surface. Le principe de cette technique est d'envoyer une onde de polarisation connue sur un échantillon et de détecter l'état elliptique de l'onde réfléchi sur celui-ci (Figure 2-9).

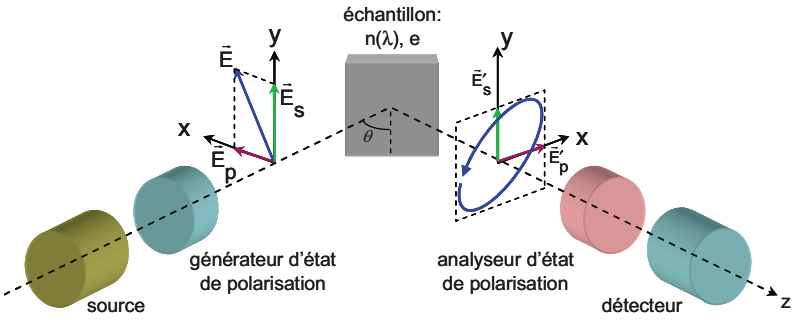


Figure 2- 9: Principe de la mesure ellipsométrique : une onde de polarisation connue est envoyée sur la surface d'un échantillon. Après réflexion, la polarisation de l'onde décrit une ellipse.

La lumière peut être considérée comme une onde électromagnétique dont le vecteur de polarisation peut être projeté selon deux dimensions : l'une perpendiculaire au plan d'incidence (notée s) et l'autre parallèle à ce plan (notée p). Après réflexion, les composantes p et s sont atténuées de façons différentes. Dans le cas d'une polarisation incidente rectiligne, l'état de polarisation devient elliptique. Ceci conduit à définir les coefficients de réflexion suivants :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \qquad \text{et} \qquad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} \qquad \text{II.4}$$

Avec r_p : coefficient de réflexion pour la composante p

r_s : coefficient de réflexion pour la composante s

E_p^i et E_s^i : projections du champ électrique de l'onde incidente

E_p^r et E_s^r : projections du champ électrique de l'onde réfléchie

Le changement de polarisation de la lumière après réflexion se quantifie alors à l'aide du rapport de ces deux coefficients :

$$\rho(\theta,\lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi.e^{i\Delta} \qquad \text{II.5}$$

Les angles Δ et Ψ sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre p et s qui dépendent de la longueur d'onde λ de la lumière incidente. Ce sont ces grandeurs qui sont obtenues lors d'une mesure ellipsométrique. Pour déterminer les épaisseurs des couches en surface, il faut connaître les indices optiques attendus des couches. Le logiciel d'acquisition génère alors les valeurs théoriques de Δ et Ψ. Ces valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales. Une correction itérative du modèle permet d'accéder aux valeurs d'épaisseur. L'équipement utilisé est le M2000® produit par la société J. A. WOOLAM Co™.

L'épaisseur des dépôts métalliques, et en particulier l'épaisseur de leur film d'oxyde en surface, peut être déterminé par éllipsométrie.

2.1.5 Caractérisation de l'état de surface par XPS

Le collage direct suppose la mise en contact de dépôts métalliques à température ambiante et à l'air. Les surfaces à coller ne sont pas de type métal - métal mais oxyde métallique –oxyde métallique. Ces couches d'oxyde sont primordiales puisque ce sont elles qui sont en réalité collées. La nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde devient alors un paramètre clé du mécanisme de collage.

L'XPS ou X-Ray Photoelectron Spectroscopy permet l'analyse chimique de l'extrême surface (quelques nanomètres) des échantillons. Elle permet ainsi l'identification des pollutions de surface et, dans le cas des couches métalliques, de l'oxydation de surface. Le principe de

l'XPS consiste à analyser les électrons photo-émis lors de l'irradiation par un faisceau de photons X (Figure 2-10).

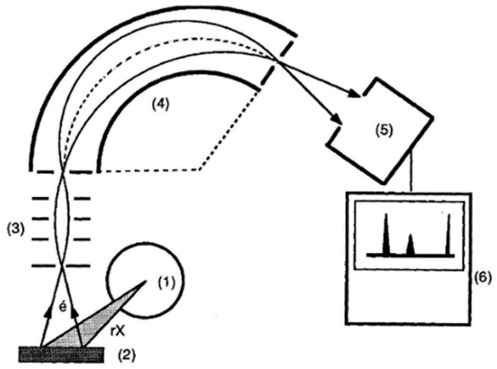


Figure 2- 10: Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X. (1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données. (4) Analyseur : il permet une sélection en énergie des photoélectrons et est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au (5) détecteur.

Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ. Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée. Il dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité) et est généralement de l'ordre de 1 à 5 nanomètres. Le transfert des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle. Aussi 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda\sin\theta$ (θ : angle d'analyse. La profondeur maximale analysée par XPS est donc inférieure à la dizaine de nanomètres ; l'XPS est une technique d'analyse de surface. En revanche une abrasion de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions argon peut être réalisée pour retirer de la surface les premières monocouches de contamination et réaliser des profils en profondeur. Les photoélectrons peuvent aussi perdre leur énergie cinétique entre la surface et le détecteur. Pour cette raison, la spectroscopie nécessite un environnement sous ultravide.

- *Analyse élémentaire*

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Les résultats sont obtenus sous forme d'un spectre composé de pics qui sont caractéristiques des éléments présents à la surface (Figure 2-11). L'identification de l'état chimique d'un élément peut être ainsi obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics (mesurés à ± 0,1 eV) et de leur séparation en énergie. La limite de détection des atomes est de 1 %at.

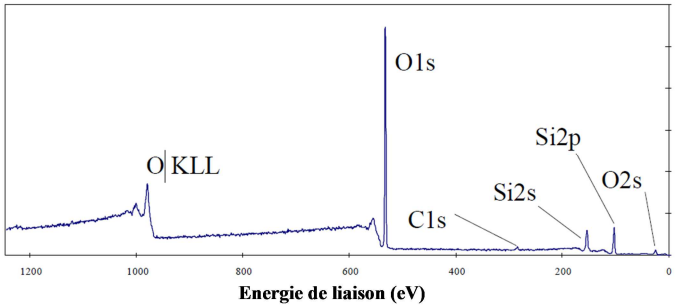


Figure 2- 11: Exemple de spectre XPS correspondant à la silice. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques dont sont issus les photoélectrons.

- *Analyse chimique*

Lorsque l'atome est engagé dans un composé chimique, les niveaux de cœur réagissent à la modification de l'environnement électronique par rapport à l'atome isolé, avec en particulier des variations d'énergie d'orbitales de 0.1 à quelques eV. Cette variation est appelée "déplacement chimique" car il dépend des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et est caractéristique de la nature et du nombre de coordinats l'entourant l'atome. Les informations obtenues à partir du déplacement chimique concernent la nature des liaisons chimiques (groupements fonctionnels), l'identification de composés, la détermination des degrés d'oxydation, etc… La détermination des formes chimiques est obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée décomposition ou déconvolution : l'opérateur définit le nombre de composantes chimiques, leur forme et leur position sur le pic photoélectrique (Figure 2-12).

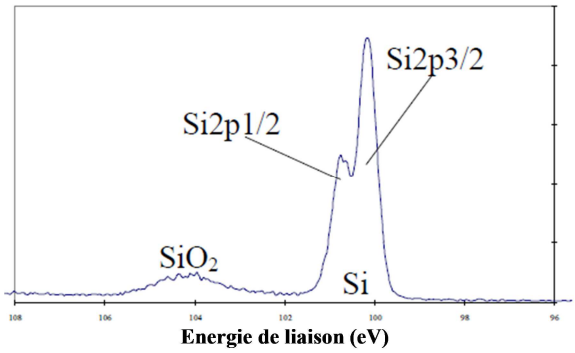


Figure 2- 12: Déplacement chimique – spectre Si2p (silicium oxydé). Le spectre permet dans ce cas la détermination du degré d'oxydation.

- *Analyse quantitative*

L'intensité d'un pic photoélectrique permet de réaliser la quantification d'un élément ou d'une espèce chimique et de déterminer les stœchiométries avec une incertitude de 5 %.

La nature ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface peut être déterminée par XPS.

2.1.6 Mesure de la microrugosité de surface par AFM

La microrugosité est un paramètre essentiel lors de la mise en contact de surfaces. Elle s'avère même déterminante pour le collage puisqu'il existe une rugosité limite au-delà de laquelle le collage n'a pas lieu. En effet, dans le cas des collages Si/SiO_2 et SiO_2/SiO_2, il a été montré que la rugosité maximale acceptable pour l'onde de collage était de 0.5 nm RMS pour des scans de 1x1µm² [Tong'99] puis re-évaluer à 0,65 nm plus tard [Moriceau'03]. Il n'existe cependant pas, à l'heure actuelle, d'étude équivalente dans le cas de couches métalliques. Toutefois cette limite offre un très bon ordre de grandeur ainsi qu'un excellent indicateur pour l'amélioration des procédés de préparation de surface, notamment pour le polissage mécano-chimique (CMP) dont l'objectif est de lisser les surfaces aux échelles macro- et micro-métriques. De plus, nous verrons dans la suite de ce manuscrit, que la rugosité de surface gouverne également à la fois l'énergie de collage à basse température et la morphologie de l'interface de collage.

La technique la plus adaptée pour la mesure de la microrugosité de surface est la microscopie à force atomique (AFM). Elle est basée sur l'interaction entre une pointe et la surface de l'échantillon (Figure 2-13).

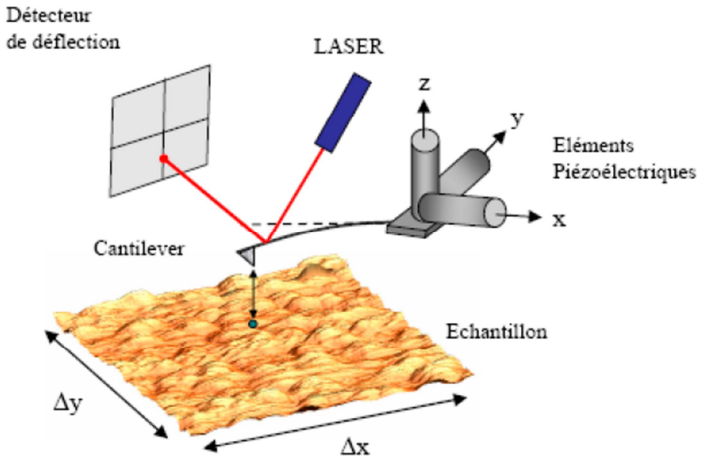


Figure 2- 13: Schéma de principe du microscope à force atomique : le laser détecte la modification de la fréquence de résonance du piézoélectrique suite à l'interaction avec la surface.

La pointe est mise en résonance à une fréquence constante et oscille ainsi au-dessus de la surface en la touchant légèrement. L'interaction avec la surface provoque une modification de cette fréquence de résonance. Un asservissement déplace la pointe en z pour maintenir cette fréquence constante. La technique est ainsi sensible à des variations de hauteurs (en z) de quelques dixièmes de nanomètres, et ce pour des scans de plusieurs µm².

Deux paramètres pertinents pour les applications collage sont regardés :

- la racine carrée de la moyenne des écarts des hauteurs par rapport au plan moyen appelée « Root Mean Square » (RMS) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N}(Z_j)^2}{N}} \qquad \text{II.6}$$

Avec Zj : la hauteur des aspérités (nm)
N : le nombre d'aspérités

- la valeur maximale entre le point le plus bas et le point le plus haut par rapport au plan moyen, appelé « Peak to Valley » (PV)

La microscopie à force atomique est une technique de choix pour la mesure de la rugosité de surface. Les paramètres caractéristiques de la surface que nous allons regarder tout au long de cette étude sont la rugosité RMS et le PV (en nm).

2.1.7 Détermination de l'orientation cristalline et des contraintes par XRD

Les couches métalliques étudiées tout au long de cette thèse, contrairement au substrat de silicium, sont des couches polycristallines. Il est essentiel de connaître, en plus de leur morphologie, les orientations préférentielles des grains. La diffraction X permet, à l'échelle macroscopique, de mesurer les orientations et la taille des grains mais également d'avoir accès aux contraintes résiduelles des couches.

- *Principe*

Soumis au champ électrique d'une onde électromagnétique, un électron entre en vibration forcée et devient une source de rayonnement électromagnétique de même fréquence que le rayonnement incident. Un atome va émettre une onde, résultante de toutes les ondes émises par les électrons de cet atome. Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X irradie un cristal, c'est-à-dire un réseau atomique périodique, les ondes sphériques émises par les atomes vont interférer entre elles (Figure 2-14). La diffraction est le résultat de l'interférence de ces ondes diffusées. La méthode consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X monochromatiques et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés dans une direction donnée.

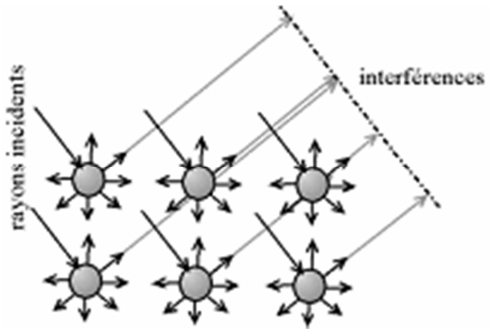


Figure 2- 14: Illustration du phénomène d'interférences dans un cristal.

- *Loi de Bragg*

Il y aura interférences destructives dans toutes les directions de l'espace, sauf dans quelques unes, dites direction de diffraction. Les directions de diffraction (interférences constructives) sont données par la loi de Bragg (Figure 2-15).

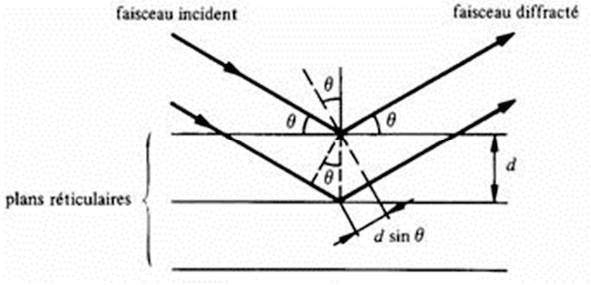


Figure 2- 15: Illustration de la loi de Bragg donnant les directions pour lesquelles les interférences sont constructrices.

Il y a diffraction si et seulement si :

$$2d \sin\theta = \lambda \qquad \text{II.7}$$

Avec d: distance inter-réticulaire (nm)
θ: demi-angle de déviation (°)
λ: longueur d'onde des rayons X (nm)

Cette loi est la relation fondamentale de la diffraction des rayons X. Elle indique que les directions de diffraction sont dictées par le réseau cristallin. Les intensités de diffraction sont données par le facteur de structure qui est fonction de la nature des atomes et de leurs positions relatives. L'analyse de la position et de l'intensité des pics de diffraction permet de déterminer les orientations cristallines, majoritaires et minoritaires, dans le film étudié. D'autre part, l'étude de l'évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) permet de remonter à la taille des grains selon la normale à l'échantillon.

- *Système expérimental*

L'équipement utilisé est un X'pert Pro de la marque Panalytical (Figure 2-16). Il est équipé d'un four pour réaliser des mesures in situ en température. Le substrat de la plaque supérieure atténue fortement le signal mesuré. Les échantillons sont donc amincis à 10 µm au niveau de la plaque supérieure.

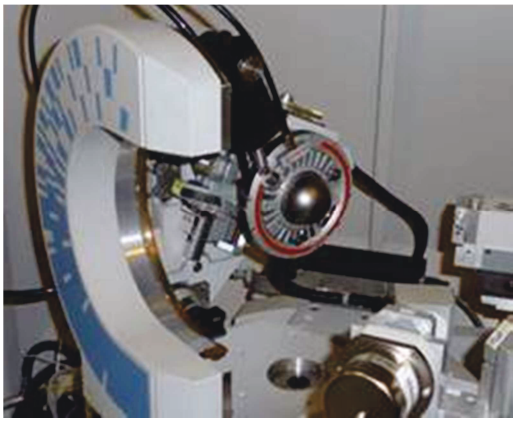


Figure 2- 16: Photographie de l'équipement utilisé pour l'étude par diffraction X. Un four a été mis en place pour réaliser des mesures in situ.

- *Application à la mesure de contrainte : méthode des sin²ψ*

La méthode des sin²ψ est utilisée pour déterminer les contraintes dans les matériaux cristallins. Elle consiste à faire tourner un échantillon autour de sa normale d'un angle φ, puis autour d'un axe du plan d'un angle ψ (Figure 2-17).

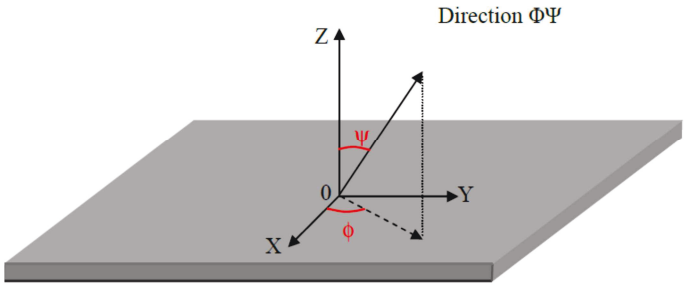


Figure 2- 17: Définition de la direction de mesure en fonction des angles ψ et φ.

Les déformations mesurées ε_{ij} étant élastiques (variation du paramètre de maille du cristal), les contraintes σ_{ij} sont obtenues classiquement en appliquant la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\upsilon}\varepsilon_{ij} \qquad \text{II.8}$$

Avec E : module d'Young
υ : coefficient de Poisson

La déformation mesurée s'écrit :

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\phi\psi} &= \frac{1+\upsilon}{E}(\sigma_{xx}\cos^2\phi + \sigma_{xy}\sin 2\phi + \sigma_{yy}\sin^2\phi - \sigma_{zz})\sin^2\psi \\ &+ \frac{1+\upsilon}{E}(\sigma_{xz}\cos\phi + \sigma_{yz}\sin\phi)\sin 2\psi \\ &+ \frac{1+\upsilon}{E}\sigma_{zz} - \frac{\upsilon}{E}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\end{aligned} \qquad \text{II.9}$$

Dans le cas d'une déformation plane :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{xy} = 0 \qquad \text{II.10}$$

Il vient alors :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\upsilon}{E}(\sigma_{xx}\cos^2\phi + \sigma_{yy}\sin^2\varphi)\sin^2\psi - \frac{\upsilon}{E}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \qquad \text{II.11}$$

Avec

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{xx}\cos^2\phi + \sigma_{yy}\sin^2\phi \qquad \text{II.12}$$

De plus, la variation de la distance inter-réticulaire traduit une déformation du réseau cristallin dans la direction de la normale aux plans concernés.

En choisissant comme état de référence le matériau non contraint, la déformation du réseau cristallin s'écrit :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \qquad \text{II.13}$$

Avec ε_{ij} : déformation du réseau cristallin
d_{ij} : distance inter-réticulaire (nm)
d_0 : distance inter-réticulaire du matériau non contraint (nm)

D'où :

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\upsilon}{E}\sigma_\phi \sin^2\psi - \frac{\upsilon}{E}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \qquad \text{II.14}$$

La méthode consiste ensuite à mesurer le rapport $\frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0}$ pour différentes valeurs de ψ, à tracer le graphe en fonction de sin²ψ et d'en extraire la pente (Figure 2-18) pour connaître la contrainte.

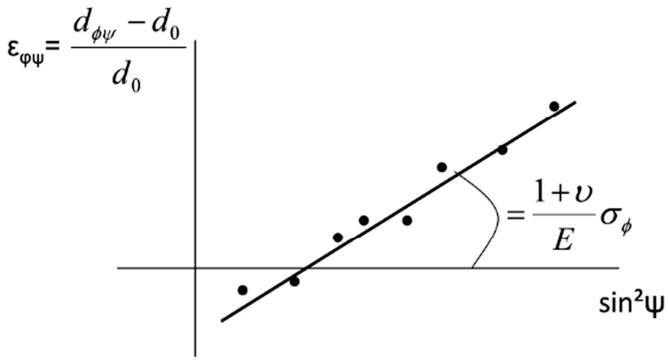


Figure 2- 18: Illustration du graphe obtenu lors de la détermination des contraintes par la méthode des sin² ψ. La pente de la droite donne une mesure de la contrainte des films.

En pratique, les constantes élastiques du film dépendent du plan cristallin hkl utilisé lors de la mesure et éventuellement de la texture du film. Divers modèles existent pour calculer ces constantes élastiques dites radiocristallographiques.

Nous collons des couches polycristallines. La diffraction X permet de caractériser les orientations de ces couches. Par ailleurs, un système expérimental permet de suivre, in situ, l'évolution des contraintes dans les couches collées lors de budgets thermiques.
Nous disposons ainsi d'un large panel de techniques pour évaluer les caractéristiques des couches à coller et pour valider les pré-requis du collage direct.

2.2 Caractérisations des structures collées

Cette seconde partie du chapitre porte sur les techniques de caractérisation des structures collées. Les deux premières techniques permettent une évaluation rapide de la qualité du collage à l'échelle du wafer. Il s'agit de la microscopie acoustique à balayage (SAM) qui apporte une visualisation des défauts de collage et la mesure d'énergie de collage par insertion de lame.

Pour une étude plus spécifique de la composition et structure de l'interface de collage il est nécessaire de passer à plus petite échelle. La technique reine pour l'observation des objets nanométriques est la microscopie électronique à transmission (TEM). De plus, pour compléter l'information structurale de l'interface de collage donnée par la TEM, différents modes d'imagerie ont également été utilisés au long de ce travail de thèse : la spectroscopie de perte d'énergie électronique (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) et la microscopie électronique en transmission à balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) qui offrent une information sur la composition chimique.

Enfin, le principal intérêt de coller des couches métalliques étant la conduction électrique verticale, une approche du comportement électrique de l'interface de collage été évalué par Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM). Le principe de cette méthode ainsi que sa mise en œuvre dans le cas de structures collées sont décrits.
Ces techniques offrent un panel d'informations essentielles pour l'étude des mécanismes de collage.

2.2.1 Observation des défauts de collage par microscopie acoustique à balayage (SAM)

Pour visualiser les défauts dans l'épaisseur des matériaux nous pouvons utiliser le rayonnement Infra-Rouge (IR) si les matériaux sont transparents dans la gamme de 1 à 5 µm. En effet, le silicium étant transparent aux rayonnements IR, les défauts apparaissent dans le cas des collages de silicium ou d'oxydes de silicium pour une résolution verticale de 0.5 µm.

Cependant, pour certaines épaisseurs étudiées, les couches métalliques (cuivre, tungstène et titane) sont opaques au rayonnement IR. Cette méthode d'imagerie ne peut donc pas être appliquée. Dans ce cas, les défauts de collage sont ainsi observés par microscopie acoustique (Scanning Acoustic Microscopie, SAM) qui détecte toute variation d'impédance acoustique. Cette technique d'imagerie est basée sur la propagation d'une onde sonore à travers des matériaux. L'impédance acoustique est une propriété intrinsèque du matériau traversé et se définit comme :

$$Z = \rho.\upsilon \qquad \text{II.15}$$

Avec Z l'impédance acoustique ($g.m^{-2}.s^{-1}$)
ρ la densité volumique du matériau ($g.m^{-3}$)
υ la vitesse de propagation de l'onde dans le matériau ($m.s^{-1}$).

Les défauts de collage peuvent contenir de l'eau, de l'air ou du vide et constituent donc une forte rupture d'impédance acoustique due au changement de milieu. Lorsque l'onde acoustique émise par le transducteur rencontre cette discontinuité elle n'est plus transmise mais réfléchie ce qui génère d'un écho. Le logiciel analyse ensuite cet écho pour permettre la visualisation du défaut. Dans le cas d'un collage symétrique différents échos sont observés (Figure 2-19). Ils correspondent la réflexion de l'onde sur la plaque supérieur, à sa réflexion sur le défaut de collage et a la réflexion sur la face arrière de la plaque inférieure. L'expérimentateur sélectionne l'écho correspondant à une lame d'air sur le chanfrein des plaques. Ceci permet de n'imager que les défauts de l'interface de collage. En scannant ainsi l'échantillon, une cartographie des défauts du collage est obtenue.

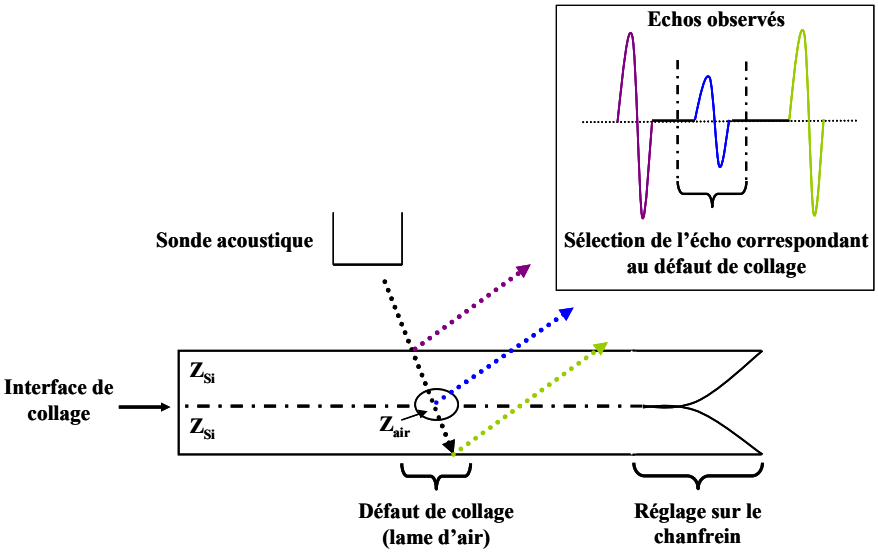


Figure 2- 19: Principe de la microscopie acoustique dans le cas de l'observation d'un défaut de collage sur un collage symétrique Si/Si.

Pour une meilleure propagation de l'onde acoustique les échantillons sont immergés dans l'eau pendant la mesure. L'effet de cette mise à l'eau n'est pas neutre et son influence sur les propriétés du collage sera discutée dans les chapitres suivants.

Deux équipements ont été utilisés lors de l'étude : le D9000® commercialisé par la société Sonoscan™ et le SAM450® commercialisé par la société Tepla™. La résolution est de 15 nm verticalement et 30 µm horizontalement (pour une sonde de fréquence 50 MHz) pour le D9000. Pour le SAM450, la résolution verticale est très dépendante de la différence d'impédance acoustique des couches observées. Plus cette différence est importante, plus la mesure est précise. Ainsi, la résolution sur une lame d'air est de quelques nanomètres. En revanche, elle ne sera d'une dizaine de micromètres pour deux couches d'impédances proches. Le constructeur donne une résolution latérale de 10 µm. Cependant, expérimentalement nous n'avons à ce jour que pu vérifier une résolution de 50 µm environ (pour une sonde de fréquence 230 MHz). Les zones collées apparaissent en noir et les zones non collées en blanc (Figure 2-20). Le cercle visible sur les bords du collage correspond au chanfrein des plaques. Dans cette zone les plaques sont simplement en vis-à-vis et ne sont donc pas collées.

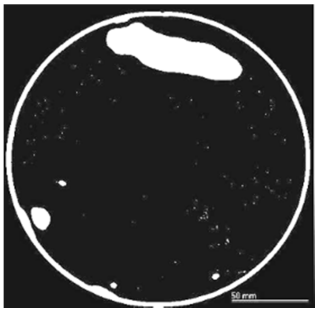


Figure 2- 20: Exemple d'observation obtenu par microscopie acoustique d'un collage de deux plaques de silicium 200 mm avec dépôts de cuivre (SAM450). Les zones non collées apparaissent en blanc.

Lorsque que les matériaux à observer ne sont pas transparents aux IR, la microscopie acoustique à balayage, baséee sur la détection des variations d'impédance acoustique, est utilisée pour visualiser les défauts dans l'épaisseur du matériau.

2.2.2 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame

L'énergie de collage est un paramètre essentiel pour l'étude d'un procédé de collage. Sa valeur ainsi que son évolution en fonction du temps ou de la température traduisent des phénomènes se produisant à l'interface de collage. Par exemple, la formation de liaisons covalentes entraîne un renforcement d'adhésion du collage qui peut être quantifié au travers de la mesure de l'énergie de collage [Tong'99]. Sa mesure constitue donc un élément déterminant dans la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Maszara [Maszara'88], s'inspirant des travaux de Gillis et Gilman sur la propagation des fissures dans les matériaux monocristallins [Gillis'64], a proposé une technique de mesure par insertion d'une lame à l'interface de collage. Les principes de la mesure sont décrits dans le chapitre 1 (paragraphe 1.3.2.5). Nous rappelons simplement que la mesure consiste à insérer une lame d'épaisseur fixe au niveau de l'interface de collage et de mesurer la longueur décollée. Il est ensuite possible de ramener cette longueur à l'énergie d'adhésion du collage. Cette méthode a l'avantage d'être relativement facile à mettre en œuvre et d'être très répandue dans la littérature. De plus, nous avons vu dans le chapitre précédent, que cette méthode, en imposant un mode I de chargement, minimise la dissipation d'énergie plastique.

La longueur de décollement est mesurée à l'aide d'un microscope acoustique, les matériaux étudiés étant opaques aux rayonnements IR. La lame est insérée à l'interface de collage, puis est démontée de son support et le système lame/collage est immergé dans l'eau (Figure 2-21).

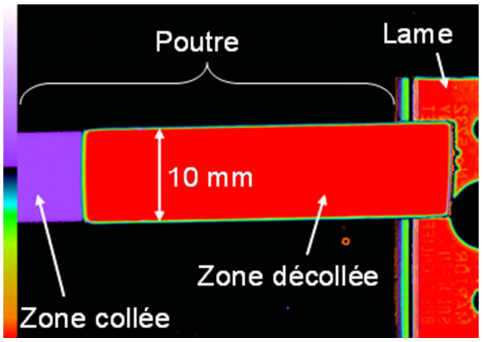


Figure 2- 21: Observation en microscopie acoustique de la zone décollée lors de l'insertion de la lame. La longueur décollée lors de l'insertion de la lame permet de calculer l'énergie de collage.

Nous avons vu dans le paragraphe 1.3.2.5 les limites d'application de la technique aux matériaux ductiles. Les effets de cette ductilité sur nos énergies de collage seront détaillés dans le chapitre 3. L'influence de l'environnement de mesure, et en particulier l'effet de l'immersion dans l'eau des barrettes n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse.

L'énergie de collage est déterminée par la méthode d'insertion de lame. La présence de couches métalliques nous impose l'utilisation du microscope acoustique pour la détermination des longueurs décollées. Les limitations à prendre en compte pour la lecture des résultats sont détaillées dans le chapitre 3.

2.2.3 Morphologie et composition de l'interface de collage par microscopie électronique

Les phénomènes ayant lieu à l'interface de collage se produisent à l'échelle nanométrique. La technique reine d'imagerie à cette échelle est la microscopie électronique à transmission. Elle possède également l'avantage de coupler des informations morphologiques, structurelles et chimiques à l'échelle nanométrique voire atomique.

- *Principe*

La microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy - TEM) est une technique de microscopie basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et l'échantillon (Figure 2-22). La résolution étant donnée par la longueur d'onde, il est intéressant d'utiliser des électrons (lumière visible : 500 nm, électrons : à 200 kV, 0,00025 nm).

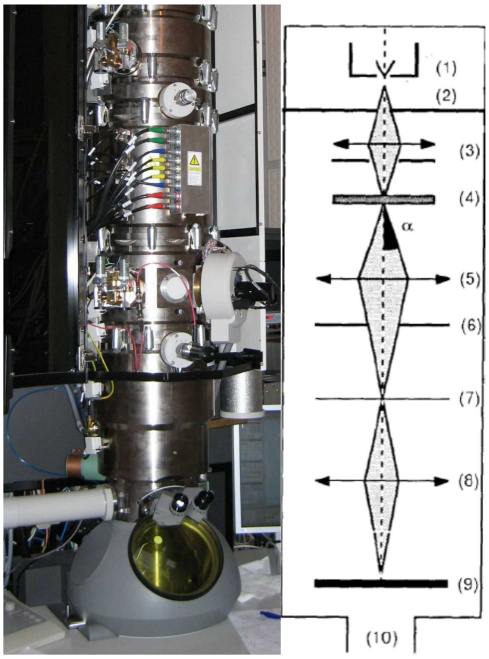


Figure 2- 22: Photographie et représentation schématique d'un microscope électronique à transmission ; (1) canon à électrons ; (2) anode ; (3) système de condenseurs et diaphragmes ; (4) échantillon ; (5) lentille objectif ; (6) diaphragme objectif ; (7) plan image de l'objectif ; (8) système de projection ; (9) écran d'observation ou caméra CCD ; (10) système de pompage

Le microscope électronique à transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique. Une lentille *condenseur* forme un faisceau *parallèle* qui "éclaire" l'échantillon. Une deuxième lentille *objectif* forme dans son plan focal une image agrandie de l'échantillon. Une troisième lentille, de *projection* en MET, oculaire en photonique, agrandit une partie de cette image et la projette sur l'écran ou caméra CCD. Le contraste traduit à la fois la diffusion des électrons liée à l'épaisseur massique du matériau et la diffusion cohérente ou incohérente des électrons, liée à sa structure cristallographique.

- *Les Modes d'imagerie*

1) Le mode d'imagerie conventionnel est réalisé en sélectionnant une onde par l'intermédiaire du diaphragme objectif. Si l'image de l'échantillon est formée à partir du faisceau transmis dit *champ clair*, soit à partir du faisceau diffracté dit *champ sombre* (Figure 2-23) :

- *Champ clair* : dans ce mode, le diaphragme est centré sur le faisceau transmis ; seuls les rayons transmis contribuent à la formation de l'image. Les zones de l'image qui ne diffractent que très peu apparaissent en clair, alors que celles qui donnent lieu à une intensité diffractée significative apparaissent en sombre du fait de la perte d'électrons dans le faisceau transmis.

- *Champ sombre* : ici, le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté ; seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélectionnée contribuent à la formation de l'image.

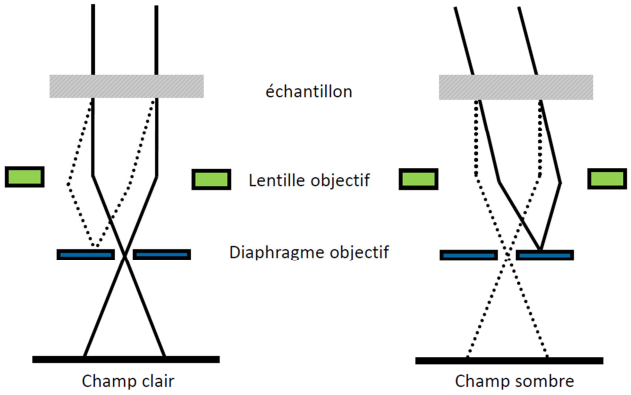


Figure 2- 23: Schéma illustrant les modes d'imagerie en champ clair et champ sombre [Delaye'13].

2) Le mode d'imagerie « haute résolution » (HRTEM) est une technique permettant de « voir » indirectement les atomes ou groupe d'atomes. Elle est basée sur le principe d'interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés par les plans réticulaires participant à la formation de l'image (Figure 2-24). Des simulations sont indispensables pour interpréter les images HRTEM.

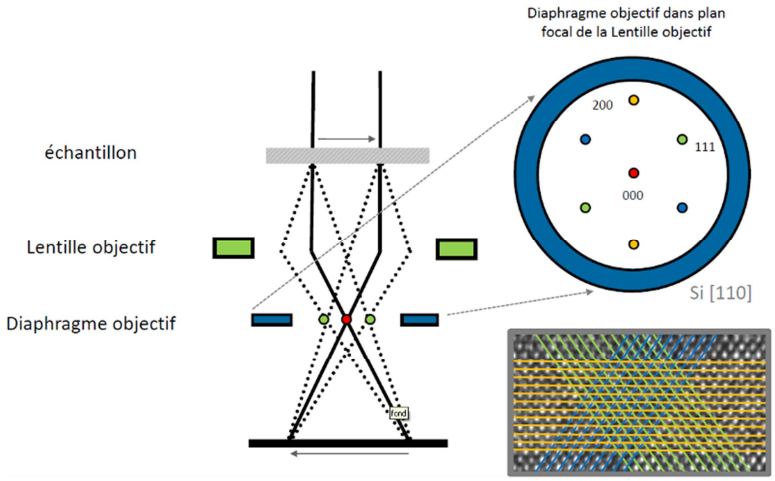


Figure 2- 24: Schéma illustrant le principe du mode d'imagerie Haute Résolution [Delaye'13]. Le diaphragme objectif permet de sélectionner les faisceaux diffractés par les plans réticulaires. La superposition des images données par chaque plan conduit à l'imagerie de l'échantillon.

3) Un mode d'imagerie est aussi possible en ajoutant un système de balayage analogue à celui du MEB : le Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). Ici, contrairement au TEM conventionnel, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon comme une sonde et l'image est formée par balayage (ie, il s'agit dans ce cas là d'une image « reconstruite » ; le TEM forme une image directe comme en microscopie optique). La résolution de l'image est directement liée au diamètre de la sonde. En STEM-HAADF (High-Angle Annular Dark Field detector), il est possible de détecter les électrons diffusés aux grands angles (>10°). L'image obtenue présente alors un contraste en numéro atomique : les éléments de Z élevés apparaîtront en clair sur l'image (image en champ sombre).

- *Le mode spectroscopique*

1) Analyses dispersives de rayons X (EDX)

La microscopie électronique en transmission peut être associée à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-Ray analysis - EDX) qui donne des informations sur la composition chimique de l'objet observé. Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné (Figure 2-25).

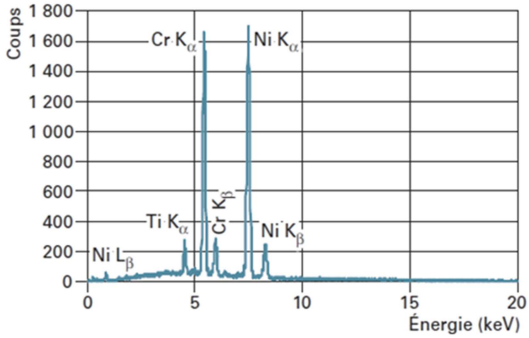


Figure 2- 25: Spectre EDX enregistré à partir d'une lame mince d'un alliage présentant les caractéristiques des éléments Cr, Ti et Ni [Delaye'13].

2) Analyse par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS)

Cette analyse consiste à étudier la distribution en énergie des électrons qui ont interagit de façon inélastique avec l'échantillon et ont ainsi « perdu » de l'énergie. Cette distribution renseigne sur la structure électronique et les liaisons chimiques. Un spectre de perte d'énergie représente la variation de l'intensité des électrons diffusés en fonction de la perte d'énergie (Figure 2-26).

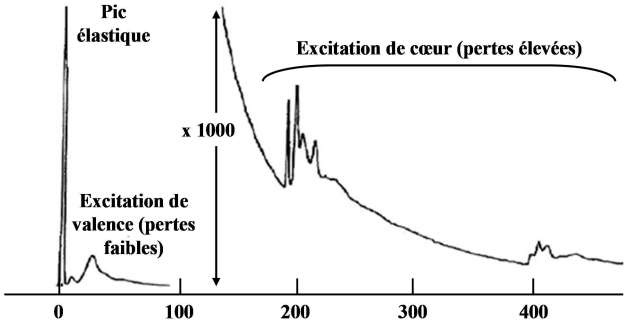


Figure 2- 26: Exemple de spectre d'énergie obtenu dans le cas d'un échantillon de bore.

Sur ce spectre trois régions différentes sont observées :

- La région des pertes nulles: il s'agit d'un pic, appelé pic élastique ou Zero Loss, très intense qui contient tous les évènements élastiques et quasi-élastique, c'est-à-dire, tous les évènements dont la perte d'énergie associée est inférieure à la résolution énergétique du spectromètre (généralement de l'ordre de 1 eV, 0,15 eV pour les nouvelles générations Titan Ultimate) comme l'excitation des phonons par exemple.

- La région des pertes faibles : elle s'étend sur un domaine d'environ 50 eV à partir du pic élastique et correspond à l'excitation collective des électrons de conduction et de valence, appelés plasmons.
- La région des pertes élevées : elle s'étend de 50 eV à plusieurs milliers et correspond aux excitations des électrons à partir des orbitales atomiques (électrons de cœur).

3) Comparaison EDX/EELS

L'EDX est plus sensible aux matériaux de numéro atomique Z élevé. La détection est impossible pour les éléments en-dessous du Bore.
L'EELS est plus efficace pour détecter des éléments à faible numéro atomique. Aux numéros atomiques élevés les pertes sont trop importantes et donc le signal très faible.

- *Préparation d'échantillons*

L'interaction des électrons avec la matière étant très forte et la profondeur de pénétration des électrons dans la matière étant très faible, le faisceau électronique ne peut être transmis que si l'échantillon est suffisamment mince (~ 100 nm maximum). L'étape de préparation d'échantillon est donc déterminante. Les échantillons observés tout au long de cette thèse ont été préparés par Faisceau d'Ions Focalisés (FIB). Le FIB est constitué d'une colonne à faisceau ionique montée sur un microscope électronique à balayage (MEB). Le faisceau d'ions permet d'une part d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique, soit ionique (selon les détecteurs à disposition) pour contrôler l'usinage. La gravure ionique peut être suivie in-situ grâce au microscope électronique. Le FIB utilisé est le Strata400 dual beam® commercialisé par FEI©. Il fonctionne avec des ions gallium d'énergie de 1 à 30 keV. Le diamètre de la sonde ionique est d'une dizaine de nanomètres. Il est également équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lamelle [Delaye'08]. Pour éviter une gravure longue qui entraînerait un re-dépôt et un endommagement de l'échantillon, le substrat supérieur du collage (d'épaisseur 725 µm) est préalablement aminci entre 5 et 10µm. La lame TEM est ensuite extraite par faisceau ionique.

La microscopie électronique est la technique première d'analyse de l'interface de collage. Elle permet de visualiser la morphologie de l'interface de collage à l'échelle nanométrique et de déterminer la composition chimique des éléments observés.

2.2.4 Comportement électrique de l'interface de collage par SSRM

L'un des intérêts d'utiliser des couches métalliques est de bénéficier de leur conduction électrique. Afin de vérifier rapidement la conduction verticale des structures collées, une mesure de résistivité par Scanning Spreading Resistivity Microscopy (SSRM) a été appliquée sur les collages. Cette technique n'a pas, dans les conditions de mesure choisies, l'ambition d'être quantitative. Pour cela des structures patternées, avec des dispositifs de tests définis sont nécessaires [Taibi'11].

- *Principe de la SSRM*

Le mode SSRM a été développé à l'IMEC (Interuniversity MicroElectronic Cneter) pour la mesure bidimensionnelle de dopants dans le silicium [De Wolf'98]. Cette technique, basée sur la microscopie à force atomique (AFM) en mode contact, consiste à mesurer à l'aide d'un amplificateur logarithmique le courant transitant entre une pointe conductrice et un échantillon, lorsque ce dernier est polarisé électriquement. La gamme de courant mesurable va de 10 pA à 0,1 mA. La résistance est calculée en appliquant la loi d'Ohm. La Figure 2-27 présente le schéma de principe de la méthode.

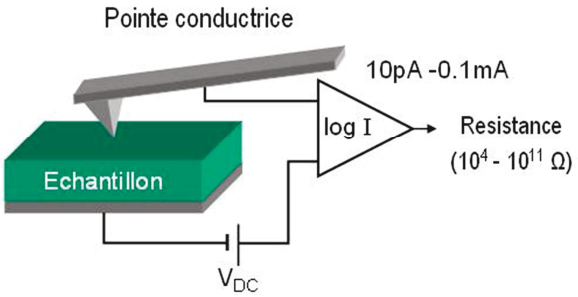


Figure 2- 27: Schéma de principe de la mesure de résistance par SSRM.

Les pointes utilisées sont en silicium recouvert de diamant dopé au Bore (Nanosensors CDT-FMR) de constante de raideur de quelques N.m . La polarisation appliquée est typiquement de 1 volt, la force appliquée inférieure au µN.

- *Définition de la résistance d'étalement (spreading resistance) et limite de la technique*

L'objectif de la SSRM est de mesurer la résistance d'étalement (« srpeading resistance » en anglais). Afin de définir cette résistance d'étalement, que nous notons R_{SSRM}, prenons l'exemple d'un contact ohmique d'une sonde parfaitement cylindrique de rayon a sur un échantillon semi infini de résistivité ρ.

Dans ce cas particulier, la résistance d'étalement s'exprime par la relation suivante [De Wolf'98] :

$$R = \frac{\rho}{4a} \qquad \text{II.16}$$

Avec ρ : résistivité de l'échantillon (Ω.m)
a : rayon de la sonde (m)

A titre d'exemple, pour un rayon de contact de 10 nm sur un échantillon de silicium de résistivité 10 Ω.cm (correspondant typiquement à un dopage de type p à 300 K), nous obtenons une résistance d'étalement de 10^7 Ω.

Si nous analysons le schéma de principe de la mesure SSRM (Figure 2-27), nous nous écartons du cas idéal représenté. La résistance totale mesurée en SSRM, notée R_{mes}, est une somme de résistances : la résistance de la pointe R_{pointe} (la pointe n'est pas une sonde parfaitement conductrice), la résistance de l'échantillon $R_{éch}$ et la résistance de contact en face

arrière R_{FAR}. En supposant, dans notre étude, que le contact soit ohmique, ce qui est une hypothèse réaliste si l'on considère que le contact se fait sur une couche métallique, il vient :

$$R_{mes} = R_{pointe} + R_{ech} + R_{FAR} \qquad \text{II.17}$$

Avec R_{mes} : résistance mesurée (Ω)
R_{pointe} : résistance de la pointe (Ω)
R_{ech} : résistance de l'échantillon (Ω)
R_{FAR} : résistance de contact en face arrière (Ω)

La résistance de la pointe est typiquement de quelques kΩ et est donc négligeable au vue de la résistance totale mesurée, qui est typiquement de deux à trois ordres de grandeur supérieures. La résistance du contact en face arrière est plus problématique. En effet, l'échantillon est collé à son porte-échantillon au moyen de laque d'argent. Ce contact est donc très difficilement reproductible. Il en résulte qu'il n'est pas rigoureux de comparer plusieurs mesures réalisées sur des échantillons différents sans mieux maîtriser ce contact. Les résultats obtenus ne sont donc pas comparables et la mesure reste purement qualitative.

En résumé, l'avantage de la SSRM est de fournir rapidement des résultats qualitatifs de nature électrique en multipliant le nombre de sites de mesure sur un échantillon donné

- *Artéfacts d'imagerie*

Des défauts peuvent être visibles sur les images. Leurs origines sont diverses. Ils peuvent être dus à l'usure de la pointe, au décrochement ou aux oscillations d'un grain de diamant par exemple. Ils peuvent également provenir de la dérive thermique de l'équipement (quelques nm/min). Le déplacement trop rapide du piézoélectrique peut également introduire une courbure artificielle de l'image.

- *Préparation d'échantillons*

L'étude de l'interface de collage se fait en micro-section après une étape de grinding (polissage mécanique) visant à diminuer fortement l'épaisseur d'un des substrats de silicium suivie d'un polissage « en biseau » permettant d'amplifier artificiellement l'épaisseur des couches à mesurer pour les rendre compatibles avec la résolution de la technique SSRM. La résolution latérale est d'environ 10 nm.

Nous avons développé une méthode de caractérisation permettant d'obtenir des informations qualitatives sur la conductivité de l'interface de collage, sans avoir la nécessité de réaliser des structures patternées.

2.3 Résumé des intérêts et limites des techniques utilisées

Technique	Échelle étudiée	Informations obtenues	Informations absentes / Limites	Résolution / Sensibilité
Mesure de flèche	◘ macroscopique	◘ flèche ◘ contrainte macroscopique	◘ mesure en 2D (sur 20 à 150 mm)	◘ flèche : 2 µm ◘ contraintes : 100 MPa
Angle de goutte	◘ macroscopique (surface)	◘ hydrophilie (mouillabilité)	◘ pas d'information quantitative	◘ 1 °
XRR	◘ macrosopique	◘ mesure quantitative d'épaisseur	◘ limité aux surfaces peu rugueuses (RMS < 4 nm) ◘ limité aux structures ne dépassant pas 4 empilements	◘ 0.1 nm
Ellipsométrie	◘ quelques millimètres	◘ mesure quantitative d'épaisseur	◘ profondeur d'analyse faible pour les métaux ~ 500 nm	◘ 1 nm
XPS	◘ premiers nanomètres de la surface	◘ nature des couches et mesure d'épaisseur (si calibration)	◘ technique sous ultravide ◘ informations sur les surfaces uniquement	◘ analyse élémentaire : limite de détection : 1 %at ◘ analyse chimique quantitative : incertitude : 5%
AFM	◘ nanométrique (surface) ◘ scans utilisés : 1 à 20 µm²	◘ topographie de surface ◘ rugosité	◘ pas de sensibilité chimique	◘ latérale : 3 nm ◘ verticale : 0.02 nm
XRD	◘ spot de quelques millimètres de diamètre	◘ orientation préférentielle ◘ taille de grain moyennée ◘ contraintes dans les films	◘ pas d'information morphologie ◘ orientation moyennée (pas d'information grain à grain)	◘ angle : 0.0001° ◘ taille de grain : < 10% pour une largeur de raie de 1° ◘ contrainte : 10-20 MPa (pour un matériau isotrope élastiquement)

Microscopie acoustique	◘ macroscopique	◘ observation des défauts de collage	◘ pas de détection des défauts sous la limite de résolution ◘ immersion dans l'eau des collages	◘ Sonoscan latérale = 30 µm verticale = 15 nm ◘ SAM450 latérale = 10 µm (fabricant) ; 50 µm (expérimental), verticale = 5 nm à 10 µm
Insertion de lame	◘ macroscopique	◘ énergie de collage (adherence)	◘ ne prends pas en compte la ductilité des couches ◘ problématique de corrosion par l'environnement de mesure	◘ longueur : 1 mm soit ~15% sur la mesure
MEB	◘ nanométrique ◘ champs d'observation de quelques centaines de micromètres	◘ morphologie ◘ taille de grain	◘ pas d'informations structurales	◘ imagerie : 10-15 nm
TEM	◘ nanométrique ◘ épaisseur concernée est celle de la préparation (~50-100 nm)	◘ morphologie ◘ orientations cristallographiques ◘ EELS : nature et répartition chimique des espèces	◘ préparation des lames longue, coûteuse et nécessité énergie de collage > 1 J/m² ◘ expertise requise pour l'interprétation des résultats ◘ la zone analysée est très petite (statistique ?)	◘ imagerie TEM/STEM: 0.2 nm (< 0.1 nm si correcteurs d'aberration Cs) ◘ analyse chimique : (EDX et EELS) : résolution < 1 nm et sensibilité de 1-5 at%
SSRM	◘ champ de quelques dizaines de micromètres (après biseautage)	◘ cartographie rapide du comportement électrique	◘ pas de mesure quantitative	◘ résolution spatiale de l'AFM : latérale = 3 nm, verticale = 0.02 nm

2.4 Conclusion

Nous avons présenté, dans un premier temps, les techniques de caractérisation des surfaces avant collage. Elles permettent, d'une part, de mettre en évidence les spécificités des structures étudiées, et d'autre part, de vérifier la conformité des surfaces avec les critères du collage direct. Dans un deuxième temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation des structures collées. Ces dernières permettent une analyse des collages à toutes les échelles d'observation : du macroscopique à l'échelle atomique. Elles renseignent également sur l'évolution structurale et chimique des couches et sont en ce sens déterminantes pour la compréhension des mécanismes mis en jeu.

2.5 Bibliographie

[Baumbach'99] T. Baumbach, T. Mikulik, "X-ray and neutron reflectivity, principles and applications", J. Daillant, A. Gibaud, Berlin: Springer (1999)

[Delaye'08] V. Delaye, F. Andrieu, F. Aussenac, O. Faynot, R. Truche, C.Carabasse, A.L. Foucher, A. Danel, A. Chabli-Brenac, "In-line transmission electron microscopy for micro and nanotechnologies research and development", *Microelectronic Engineering* ***85***, 1157-1161 (2008)

[Delaye'13] Cours INSTN – Microscopie Electronique en Transmission

[De Wolf'98] P. De Wolf, T. Clarysse and W. Vandervorst, *Journal of Vacuum Science and Technology* ***B16*** *(1)*, 320 (1998)

[Gillis'64] P.P. Gillis, J.J. Gilman, "Double-cantilever cleavage mode of crack propagation", *Journal of Applied Physics* ***35***, p. 647 (1964)

[Gueguen'10] P. Guéguen, C. Ventosa, L. Di Cioccio, H. Moriceau, F. Grossi, M. Rivoire, P. Leduc, L. Clavelier, "Physics of direct bonding: applications to 3D heterogeneous or monolithic integration", *Microelectronic Engineering* ***87***, pp. 477-484 (2010)

[Maszara'88] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, J.B. Mc Kitierrick, "Bonding of silicon wafer for silicon-on-insulator", *Journal of Applied Physics* ***40***, no.11, pp. 1304-1313 (2006)

[Moriceau'03] H. Moriceau, O. Rayssac, B. Aspar, B. Ghyselen, "The bonding energy control: an original way to debondable substrates", *Proceedings of the Electrochemical Society* ***19***, pp. 49-56 (2003)

[Taibi'11] R. Taïbi, L. Di Cioccio, C. Chappaz, M. Francou, J. Dechamp, P. Larre, S. Moreau, L.L. Chapelon, R. Fortunier," Investigation of stress induced voiding and electromigration phenomena on direct copper bonding interconnects for 3D integration", *Proceedings – Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM* , art. no. 6131502 , pp. 6.5.1-6.5.4 (2012)

[Tong'99] Q.Y. Tong, U. Gösele, "Semiconductor wafer bonding: science and technology", Wiley (1999)

[Van Der Lee'00] Van Der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications", *Solid state Science* ***2***, 257-278 (2000)

Chapitre 3 – Collage direct de couches métalliques : réalisation, caractérisation et mécanismes

Ce chapitre a pour objectif, dans un premier temps, de présenter les caractéristiques et particularités des trois métaux étudiés à savoir le cuivre, le tungstène et le titane et de vérifier la conformité de ces couches métalliques avec les pré-requis du collage direct.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les caractérisations mécaniques et physico-chimiques des collages réalisés. Cela nous permettra de mener une première approche comparative des trois métaux et de poser les bases d'un mécanisme de collage. L'attention sera également portée sur la pertinence de la mesure d'énergie de collage dans les couches métalliques comme critère d'évaluation de la qualité d'un collage.

La dernière partie de ce chapitre sera consacré à quelques éléments de modélisation des mécanismes de collage. Nous mènerons deux approches complémentaires, thermodynamique et cinétique. Cela va nous permettre de nous intéresser aux contraintes des collages. Enfin, nous analyserons l'évolution de l'énergie d'adhésion des collages avant de donner une vue d'ensemble de ces mécanismes.

CHAPITRE 3 – COLLAGE DIRECT DE COUCHES METALLIQUES : REALISATION, CARACTERISATION ET MECANISMES 95

3.1 Les pré-requis du collage 98

3.1.1 Empilements étudiés 98
3.1.1.1 Structure étudiée pour le cuivre 98
3.1.1.2 Structure étudiée pour le tungstène 99
3.1.1.3 Structure étudiée pour le titane 100

3.1.2 Caractérisation géométrique des surfaces avant collage 101
3.1.2.1 Flèche, planéité et rugosité 101
3.1.2.2 Morphologie et orientation cristallographique 102

3.1.3 Caractérisation géométriques des surfaces pendant le collage 106
3.1.3.1 CMP et nettoyage 106
3.1.3.2 Caractérisation des surfaces après CMP 108
3.1.3.3 Collage 113
3.1.3.4 Caractérisation des structures collées 113

3.2 Approche quantitative des structures collées 115

3.2.1 Le collage cuivre 115
3.2.1.1 Caractérisations mécaniques et morphologiques 115
3.2.1.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique 134
3.2.1.3 Caractérisation électrique du collage 135

3.2.2 Le collage tungstène 136
3.2.2.1 Caractérisation mécanique 136
3.2.2.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique 138
3.2.2.3 Caractérisation du comportement électrique du collage 142

3.2.3 Le collage titane 145
3.2.3.1 Caractérisation mécanique 145
3.2.3.2 Caractérisations morphologique et chimique à une échelle nanométrique 146
3.2.3.3 Validation de la conduction électrique verticale 151

3.3 Première approche comparative des collages 154

3.3.1 Mesure de l'énergie de collage 154

3.3.2 Première approche des mécanismes de collage 157

3.4 Eléments de modélisation 158

3.4.1 Mise en contact et évolution à température ambiante : aspects thermodynamiques 158
3.4.1.1 Cas du cuivre 158
3.4.1.2 Cas du tungstène 160
3.4.1.3 Cas du titane 161
3.4.1.4 Conclusion sur les trois métaux au moment du collage 163

3.4.2 Aspects cinétiques (approche qualitative) 164
3.4.2.1 Comportement du collage lors de recuits à basse température 164
3.4.2.2 Comportement du collage à la température de transition 167
3.4.2.3 Comportement du collage lors du recuit à haute température 171

3.4.3 Aspects cinétiques (approche quantitative) 173
3.4.3.1 Cas du cuivre et du tungstène : condition de démouillage 173
3.4.3.2 Cas du titane : modèle de dissolution 177

3.4.4 Cohérence avec l'évolution de l'énergie d'adhésion 181
3.4.4.1 Collages stockés à température ambiante 181
3.4.4.2 Collages avec recuit 182
3.4.4.3 Résumé : compréhension de l'évolution de l'énergie de collage 183

3.4.5 Evolution physico-chimique 185

3.5 Conclusion 187

3.6 Bibliographie 189

3.1 Les pré-requis du collage

L'objectif de ce paragraphe est, dans un premier temps, de présenter les caractéristiques et particularités des trois empilements de couches métalliques étudiés. Puis, dans un deuxième temps, nous vérifierons la conformité de ces couches métalliques avec les pré-requis du collage direct. Une étape de préparation de surface, que nous détaillerons, apparaîtra alors nécessaire pour répondre au critère de rugosité.

3.1.1 Empilements étudiés

Tout au long de ce manuscrit et sauf mention contraire, les couches métalliques sont déposées sur des substrats de diamètre de 200mm de silicium (épaisseur de 725 µm). L'objectif de cette partie est de décrire les empilements spécifiques à chaque étude.

3.1.1.1 Structure étudiée pour le cuivre

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la principale application du collage cuivre est la réalisation d'interconnexions pour l'intégration 3D. L'empilement étudié est donc proche de celui employé dans les TSV et lignes de cuivre mais en pleine plaque.

La réalisation des structures de cuivre comprend différentes étapes. Tout d'abord, la face arrière est protégée par oxydation du substrat silicium. Cela engendre la présence d'un oxyde thermique de silicium SiO_2 de 500 nm sur les faces arrière et avant des substrats. Il a ensuite été déposé par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 20 nm de nitrure de titane, TiN, sur l'oxyde thermique. Cette couche sert de barrière à la diffusion du cuivre dans l'oxyde. Notons ici qu'industriellement, la barrière la plus utilisée est TaN/Ta. Nous serons amenés également à étudier ces matériaux comme barrière. Le cuivre est ensuite déposé en deux étapes. Tout d'abord, une couche de 200 nm de Cu est déposé par pulvérisation, PVD (Physical Vapor Deposition). Cette couche, appelée Seed Layer a pour fonction de permettre la conduction du courant pour la suite du dépôt de cuivre par voie électrolytique. Enfin, 800 nm de cuivre sont donc déposés par ECD (Electro-Chemical Deposition). Ce procédé a l'avantage de présenter un faible coût de production et des vitesses de dépôt élevées. L'épaisseur totale de cuivre est de 1 µm (Figure 3-1).

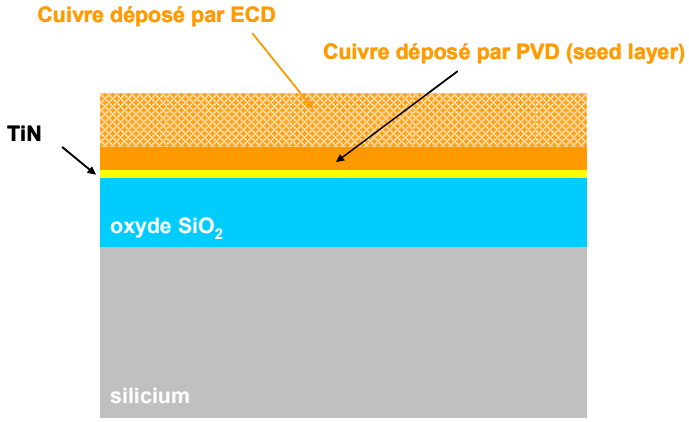


Figure 3 - 1: Schéma illustrant la structure des couches de cuivre étudiées

Les plaques subissent ensuite un recuit de recristallisation sous vide de 10h à 400°C. Ce recuit a pour objectif de diminuer la résistivité des couches (par recristallisation) et de renforcer l'adhérence entre le cuivre et le TiN. Il sera appelé « recuit cuivre », dans la suite de la thèse. Le recuit cuivre a ainsi pour effet de faire croître les grains et donc de diminuer la résistivité. Le dépôt est alors fortement texturé (111) [Gueguen'10]. L'influence de cette étape de recuit sur les caractéristiques du collage n'est pas neutre et sera étudiée dans le chapitre 4. Hors mention contraire, dans la suite du manuscrit, les caractérisations menées sur les couches sont réalisées après cette étape de recuit.

3.1.1.2 Structure étudiée pour le tungstène

Pour la même raison que le cuivre, l'empilement étudié dans le cas du tungstène est similaire à celui utilisé pour la réalisation d'interconnexions.

La réalisation de l'empilement comprend également plusieurs étapes. Tout d'abord, la face arrière est protégée par oxydation thermique du silicium. Ceci engendre la présence d'un oxyde de silicium sur les faces arrière et avant des substrats, d'une épaisseur d'environ 500 nm. Il a ensuite été déposé 60 nm de nitrure de titane (TiN) par pulvérisation (PVD). Le TiN sert ici de couche d'accroche pour le tungstène. En effet, son absence engendrerait la délamination du dépôt. Enfin, 500 nm de tungstène est déposé par voie chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) à 350°C (Figure 3-2).

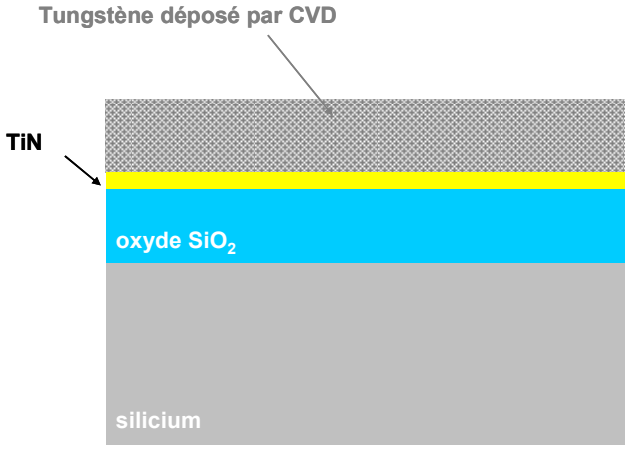


Figure 3 - 2: Schéma illustrant la structure des couches de tungstène étudiée.

Le dépôt par CVD consiste à déposer sous vide un matériau à partir de précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Dans le cas du tungstène, le précurseur est WF_6. Du fluor est donc incorporé dans les couches. Les dépôts subissent un recuit sous N_2 de 2h à 600°C pour s'affranchir des problèmes de dégazage du tungstène lors de futurs recuits [Di Cioccio'10]. Hors mention contraire, dans la suite du manuscrit, les caractérisations menées sur les couches sont réalisées après cette étape de recuit.

3.1.1.3 Structure étudiée pour le titane

L'étude du titane a été motivée par la volonté d'étudier les propriétés de collage d'un matériau possédant des propriétés exceptionnelles vis-à-vis de l'oxygène. Pour faciliter cette approche exploratoire, la structure étudiée a été simplifiée au maximum. Le titane est déposé directement sur le substrat de silicium. Le dépôt est réalisé par pulvérisation (PVD) à 12 kW et 350°C. Différentes épaisseurs, allant de 5 nm à 200 nm ont été étudiées (Figure 3-3).

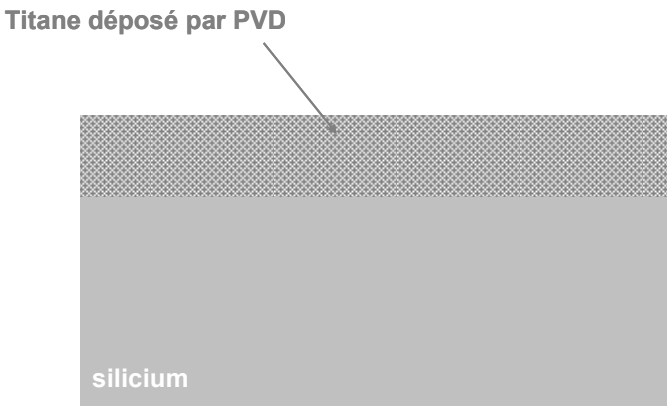


Figure 3 - 3 : Schéma illustrant la structure des couches de titane étudiées.

Les empilements étudiés sont employés pour les applications intégration 3D dans le cas du cuivre et du tungstène. La réalisation des structures nécessite différentes étapes technologiques : oxydation, enchaînement de dépôts, recuits de stabilisation. Ces étapes conditionnent la microstructure des dépôts et sont ainsi susceptibles d'exercer une influence sur les procédés et les propriétés du collage.

3.1.2 Caractérisation géométrique des surfaces avant collage

Il s'agit ici d'investiguer la conformité des couches étudiées avant la procédure de collage par rapport aux pré-requis du collage direct. En effet, comme détaillé dans le chapitre 1, le procédé de collage direct impose des pré-requis spécifiques aux couches à coller et ce à trois échelles : macroscopique : flèche, mésoscopique : planéité et microscopique : rugosité (Figure 3-4). D'une part, nous présenterons les caractéristiques des trois matériaux vis-à-vis de ces critères. D'autre part, à la différence du collage de silicium (monocristallin), l'étude porte ici sur des matériaux polycristallins. La cristallinité et la morphologie des couches sont susceptibles d'intervenir dans les mécanismes du collage et seront donc présentées dans cette partie.

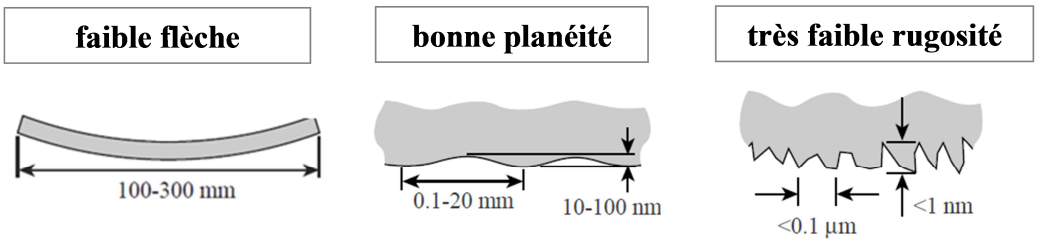


Figure 3 - 4 : Rappel des pré-requis à la réalisation d'un collage direct: une faible flèche, une bonne planéité et une rugosité très faible.

3.1.2.1 Flèche, planéité et rugosité

- *Flèche et planéité*

De manière générale, les dépôts étudiés présentent une flèche et une planéité dans la gamme des pré-requis morphologiques du collage. Le Tableau 3 - 1 présente les mesures obtenues sur les deux équipements à notre disposition, FRT et Flexus (voir chapitre 2), pour les trois structures étudiées. Les écarts mesurés entre les deux équipements ne sont pas représentatifs compte tenu de la répétabilité et de l'incertitude des mesures (± 2 µm) (voir chapitre 2).

Tableau 3 - 1 : Flèches mesurées sur les dépôts métalliques sur les équipements Flexus et FRT.

Métal	**Flèche FRT (µm)**		**Flèche Flexus (µm)**	
	0°	*90°*	*0°*	*90°*
Cu	- 55,48	- 55,26	- 53,76	- 52,73
W	- 86,19	- 84,66	- 92,70	- 90,69
Ti	8,50	7,63	12,74	35,80

Les notations 0° et 90° correspondent aux mesures sur deux diamètres perpendiculaires. Une valeur positive (respectivement négative) indique que la plaque est déformée de façon convexe (respectivement concave).

- *Rugosité*

La rugosité des dépôts a été évaluée par AFM. La Figure 3-5présente les valeurs de rugosité pour les trois structures. Il apparaît que les trois dépôts sont a priori trop rugueux pour être collé par collage direct. Une étape de préparation de surface visant à diminuer cette rugosité est donc indispensable.

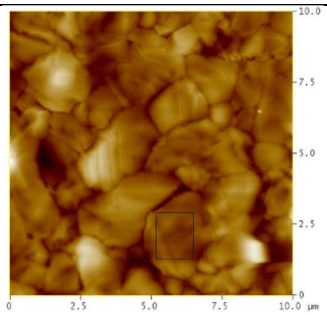
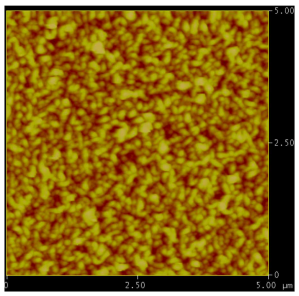
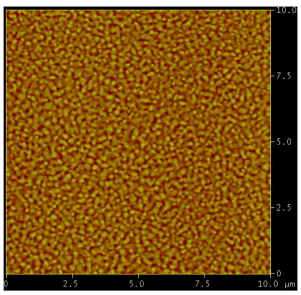
Cu 1 µm	**W 500 nm**	**Ti 200 nm**
 scan 10x10 µm² RMS = 20 nm PV = 170 nm	 scan 5x5 µm² RMS = 19 nm PV = 165 nm	 Scan 10x10 µm² RMS = 2,6 nm PV = 19 nm

Figure 3 - 5 : Valeurs de rugosité AFM sur les couches après dépôt. Ces rugosités ne sont pas compatibles avec le procédé de collage direct. Une étape de préparation de surface est nécessaire.

3.1.2.2 Morphologie et orientation cristallographique

Les études menées sur la rugosité ont mis en évidence des différences notables entre les structures étudiées. Les paramètres tels que la méthode de dépôt ou la nature d'une sous-couche influent fortement sur la microstructure des couches et donc sur leur morphologie. Nous pouvons imaginer, à ce stade, que la microstructure aura une forte influence sur le procédé de collage, voire même sur les propriétés de ce collage. Il est donc nécessaire de caractériser la microstructure des dépôts en termes de morphologie et d'orientation cristallographique.

La morphologie des dépôts est étudiée par microscopie électronique (MEB) et l'orientation cristallographique par diffraction X (XRD).

- *Dépôt de cuivre*

Le dépôt de cuivre (après son recuit de recristallisation) présente une structure colonnaire. Les tailles de grain sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film, c'est-à-dire 1 µm (Figure 3-6).

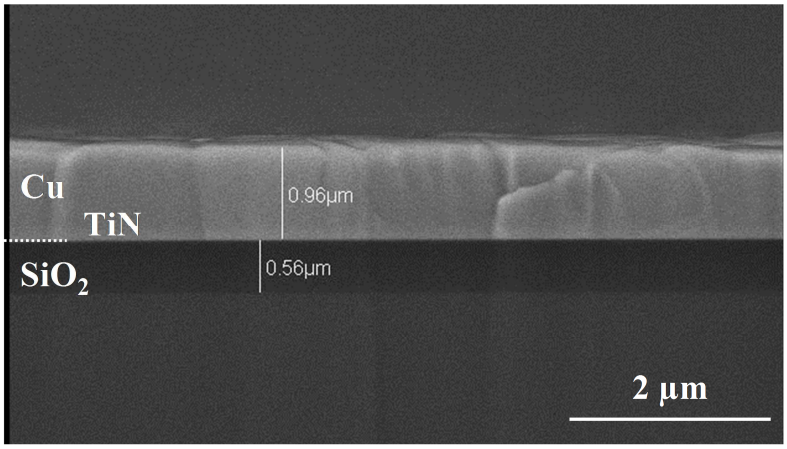


Figure 3 - 6 : Coupe MEB d'un dépôt de Cu. La structure apparaît colonnaire. La taille de grain mesurée est d'environ 1 µm (soit l'épaisseur du film).

La caractérisation par XRD de la texture du cuivre après recuit révèle un fort pourcentage (>50%) de grains orientés (111) (Figure 3-7) [Guéguen'10]. Cette orientation est cohérente avec les résultats obtenus dans la littérature [Thorton'77] [Carreau'10].

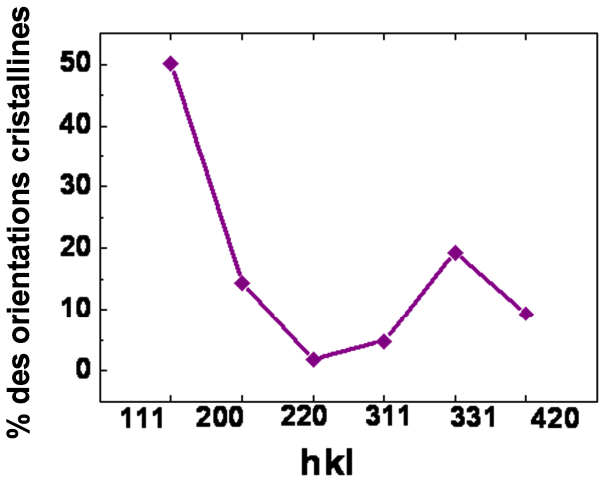


Figure 3 - 7 : Mesure XRD en pourcentage de la répartition des orientations cristallines d'une surface de cuivre de 1µm après dépôt et recuit. L'orientation préférentielle est (111) [Guéguen'10].

- *Dépôt de tungstène*

L'observation par MEB en coupe d'une couche de tungstène CVD montre que ce dernier est fortement colonnaire (Figure 3-8). Les grains mesurent latéralement environ 150 nm et sont donc bien plus petits que ceux observés pour le cuivre. La caractérisation par XRD de la texture du tungstène après recuit révèle une structure cubique et une orientation majoritaire des grains selon la direction (002).

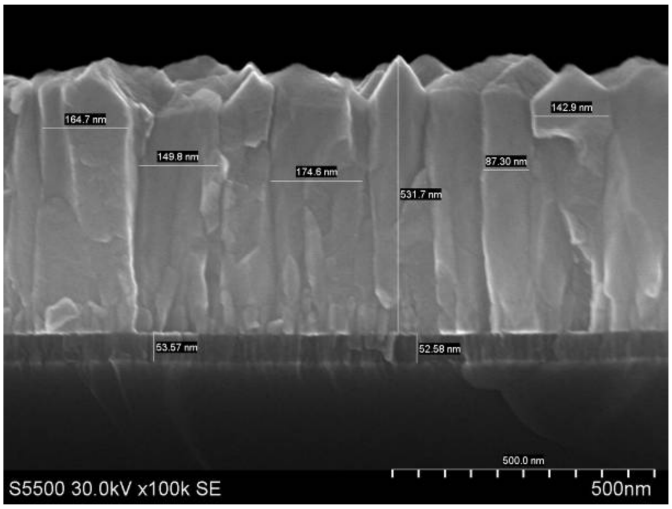


Figure 3 - 8 : Coupe MEB d'un dépôt W. La structure apparaît très colonnaire. La taille de grain mesurée est d'environ 150 nm.

- *Dépôt de titane*

L'observation MEB en coupe d'une couche de titane montre que ce dernier est également colonnaire (Figure 3-9). La taille de grain mesurée est de 20 nm.
La caractérisation par XRD de la texture du titane révèle une structure hexagonale et une orientation à 95% dans la direction (002) et à 5% dans la direction (110).

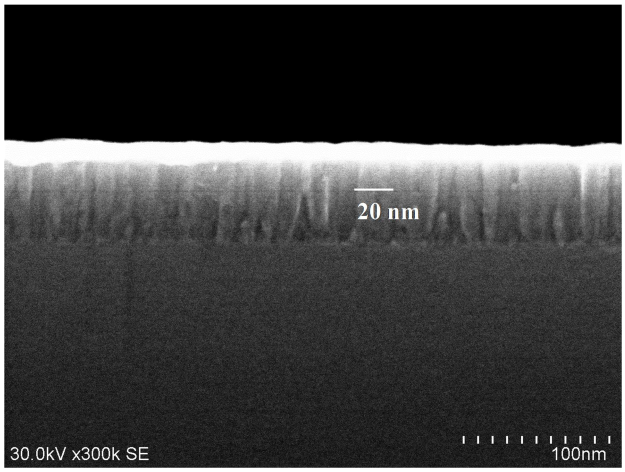


Figure 3 - 9 : Coupe MEB d'un dépôt Ti. La structure apparaît très colonnaire. La taille de grain mesurée est d'environ 20 nm.

- *Approche comparative*

Le tableau ci-dessous (Tableau 3 - 2) regroupe les valeurs de flèche et de rugosité pour les trois dépôts métalliques étudiés.

Tableau 3 - 2 : Approche comparative des pré-requis du collage direct pour les trois structures étudiées.

		Cu 1 µm	**W 500 nm**	**Ti 200 nm**
Flèche FRT (µm)	*0°*	- 55,48	- 86,19	8,5
	90°	- 55,26	- 84,66	7,63
Rugosité AFM nm	*RMS*	20	19	2,6
	PV	170	165	19
Morphologie		colonnaire	colonnaire	colonnaire
Taille de grain		1 µm	150 nm	20 nm
Orientation		(111)	(002)	(0002)

Les notations 0° et 90° correspondent aux mesures sur deux diamètres perpendiculaires. Une valeur positive (respectivement négative) indique que la plaque est déformée de façon convexe (respectivement concave).

Au vu de ces résultats, il apparaît que de manière générale, les plaques étudiées répondent aux critères morphologiques de flèche et de planéité requis pour le collage direct. En revanche, un traitement de surface visant à diminuer la rugosité est nécessaire pour la réalisation du collage direct. Le procédé de collage doit donc être spécifiquement adapté à chaque métal et à son empilement.

3.1.3 Caractérisation géométriques des surfaces pendant le collage

Nous venons de voir qu'une étape de préparation de surface est nécessaire pour diminuer la rugosité des surfaces. Pour cela les dépôts subissent un polissage mécano-chimique. L'objectif de ce paragraphe est, dans un premier temps, de décrire cette étape de polissage spécifique à chaque métal. Dans un deuxième temps, de présenter les caractéristiques des dépôts après polissage. Puis, nous détaillerons la procédure de collage et caractériserons les structures collées.

3.1.3.1 CMP et nettoyage

Le polissage mécano-chimique (CMP pour Chemical Mechanical Polishing) fait intervenir deux types d'interactions :

- une action chimique qui vient oxyder la surface pour en modifier les propriétés mécaniques.

- Une action mécanique qui vient arracher la couche oxydée par le biais de particules abrasives présentes dans les liquides de polissage appelés slurries.

De nombreux paramètres interviennent dans l'enlèvement de matière : le matériau à polir, sa microstructure, la composition des slurries, la pression appliquée sur les têtes de polissage, la vitesse de rotation de la tête, le tissu de polissage,… Chaque procédé est donc spécifique à un type de dépôt de donné.

Le polissage est ensuite systématiquement associé à une étape de nettoyage, appelée «Scrubber » qui consiste à enlever les résidus de slurry présents en surface et les particules et à sécher les plaques.

- *Collage cuivre*

Un procédé de CMP du cuivre conduisant à des rugosités compatibles avec le collage cuivre a été développé au CEA-LETI [Guéguen'10]. Le slurry utilisé est une solution basique dont la nature n'est pas mentionnée pour des raisons de confidentialité. L'oxyde est ensuite arraché par action mécanique. L'équipement utilisé est la MIRRA d'Applied Material. Le nettoyage des plaques après le processus de CMP est indispensable. Dans le cas du cuivre, la solution de nettoyage doit gérer à la fois l'enlèvement des complexes hydrocarbures en surface, mais aussi l'oxyde en surface. Le nettoyage offre aux surfaces une excellente hydrophilie (angle de goutte < 3°) et une passivation de la surface qui dure environ 20 minutes.

- *Collage tungstène*

Un procédé de CMP spécifique au tungstène CVD conduisant à des rugosités compatibles avec le collage a été développé dans le laboratoire. Le slurry utilisé est une solution acide (pH ~ 3), contenant un agent oxydant. L'oxyde est ensuite également arraché par action mécanique. L'équipement utilisé est également la MIRRA d'Applied Material.
Ici, le principal objectif du nettoyage est de retirer de la surface les nombreux résidus des slurries. Cette étape repose sur la gestion du potentiel zeta de ces particules. Toute particule en contact avec une solution, acquiert, de par les ions qui l'entourent, une charge électrique représentée par le potentiel zeta. Ce potentiel dépend du pH de la solution [Hunter'81] [Israelachvili'92]. L'idée est d'utiliser une solution dont le pH permet de modifier le potentiel zeta des particules de telle sorte à ce qu'il soit opposé à la charge de surface. L'enlèvement des particules par les brosses du Scrubber est alors largement facilité. Dans le cas du tungstène, le nettoyage des plaques après CMP est réalisé par une solution basique dont la nature n'est pas mentionnée pour des raisons de confidentialité. Nous notons que les surfaces sont très hydrophiles (angle de goutte < 3°) en sortie de nettoyage et séchage et conservent cette propriété pendant quelques heures (Figure 3-10).

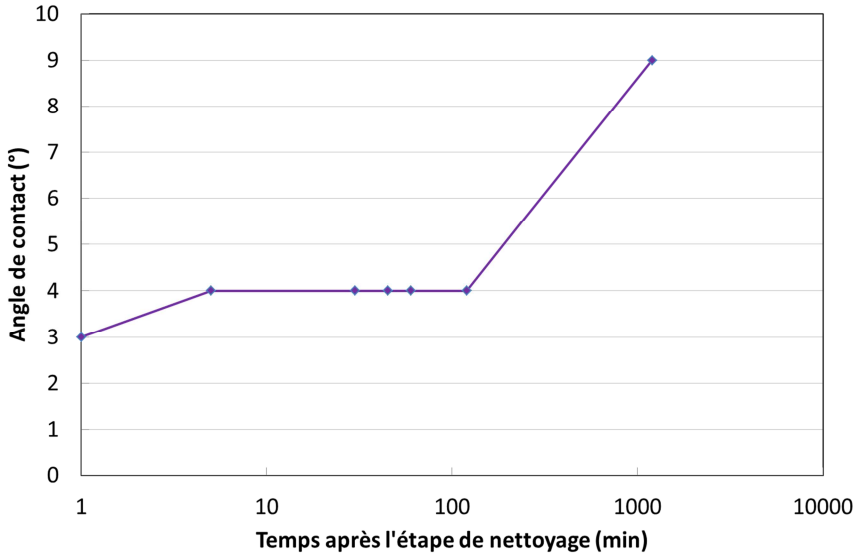


Figure 3 - 10 : Evolution de l'hydrophilie (angle de contact) en fonction du temps. La surface reste très hydrophile jusqu'à 20 h après l'étape de nettoyage.

- *Collage titane*

Un procédé de CMP du titane PVD conduisant à des rugosités compatibles avec le collage a été développé. Le slurry utilisé est une solution basique dont la nature n'est pas mentionnée pour des raisons de confidentialité. Le nettoyage des plaques après CMP s'effectue également à l'aide d'un scrubber. Les plaques sont très hydrophiles en sortie de nettoyage (angle de goutte < 3°). En revanche, leur exposition à l'air leur fait perdre cette propriété au bout d'une vingtaine de minutes (Figure 3-11).

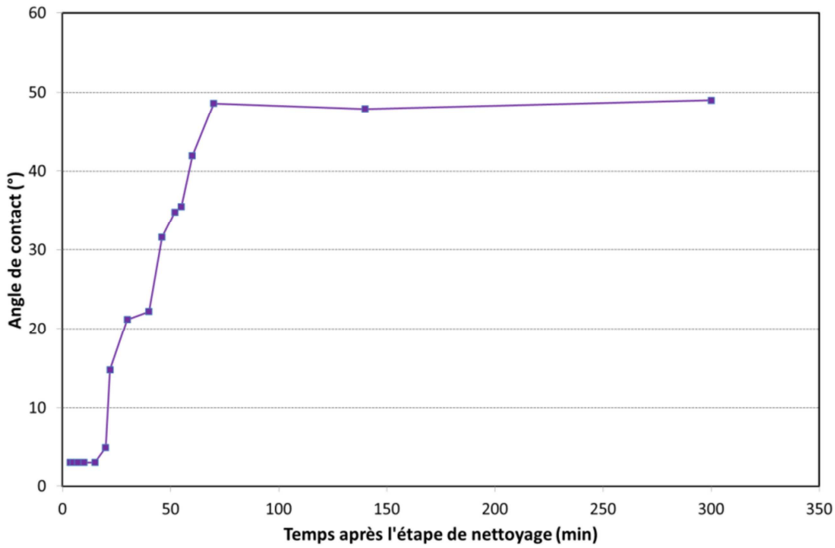


Figure 3 - 11 : Evolution de l'hydrophilie (angle de contact) en fonction du temps. La surface reste très hydrophile (angle < 3°) 20 minutes après nettoyage

3.1.3.2 Caractérisation des surfaces après CMP

- *Planéité*

Lors du polissage, les têtes de polissage exercent une pression sur les plaques, pression dépendant des paramètres des couches à polir. Cette étape est donc susceptible d'introduire une flèche aux couches polies. Dans le cas des couches étudiées, le CMP n'introduit pas de variation significative de la flèche des plaques (Tableau 3 - 3). Après CMP, la flèche des plaques est toujours compatible avec le procédé de collage direct.

Tableau 3 - 3 : Flèches mesurées sur les dépôts métalliques sur le FRT avant et après l'étape de CMP.

Métal	Flèche avant CMP (µm)		Flèche après CMP (µm)	
	0°	90°	0°	90°
Cu	- 55,48	- 55,26	- 36,00	- 36,23
W	X	X	- 86,19	-84,66
Ti	8,50	7,63	- 14,66	- 13,44

Les notations 0° et 90° correspondent aux mesures sur deux diamètres perpendiculaires. Une valeur positive (respectivement négative) indique que la plaque est déformée de façon convexe (respectivement concave). X : non mesuré.

- *Rugosité*

La rugosité des plaques a été mesurée par AFM. Dans les trois cas, la rugosité RMS est très faible et donc compatible avec le collage direct (Figure 3-12).

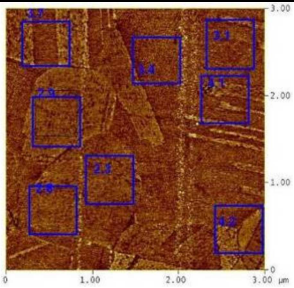
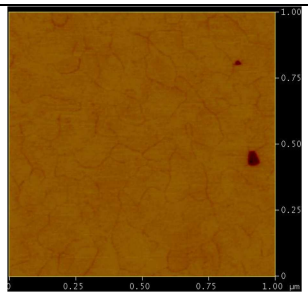
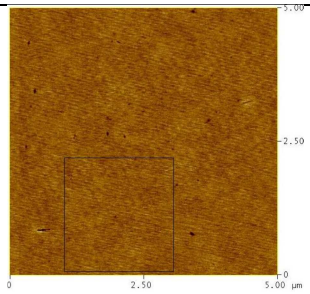
Cu 500 nm	W 250 nm	Ti 150 nm
		
scan 3x3 µm² RMS = 0,36 nm PV = 0,70 nm	scan 1x1 µm² RMS = 0,2 nm PV = 5,7 nm	Scan 5x5 µm² RMS = 0.15 nm PV = 4,8 nm

Figure 3 - 12 : Valeurs de rugosité AFM sur les couches après CMP. Les rugosités sont compatibles avec le procédé de collage direct. Les épaisseurs indiquées correspondent à celles après enlèvement.

- *Hydrophilie*

A température ambiante, l'adhésion entre les deux surfaces se fait principalement par l'intermédiaire de l'eau piégée à l'interface de collage et sa capacité à générer des liaisons hydrogènes. Il est donc primordial que les surfaces soient hydrophiles au moment de leur mise en contact. Après activation de surface (CMP + scrubber) les trois dépôts sont très hydrophiles. Cependant, leur caractère hydrophile diminue largement avec le temps de stockage des plaques en salle blanche. Guéguen et al. ont observé une augmentation de l'angle de goutte de 5° à 20° dans les 20 minutes qui suivent l'activation de surface (CMP + scrubber) pour des plaques de cuivre [Guéguen'10]. L'hydrophilie dépend majoritairement de la croissance de l'oxyde, la contamination de la surface en hydrocarbures et de l'évolution de la rugosité. Guéguen et al. attribuent la diminution du caractère hydrophile à la contamination en hydrocarbures qui s'adsorbent à la surface. Le tungstène s'oxyde peu à température ambiante et la croissance de l'oxyde de titane est auto-passivante. Nous pouvons donc supposer que la diminution de l'hydrophilie des dépôts tungstène et titane est également due à la contamination carbonée.

- *Oxydation*

Les métaux étudiés s'oxydent à température ambiante. La caractérisation du type et de l'épaisseur des oxydes métalliques en surface est indispensable puisque ce sont eux qui seront réellement mis en contact lors du collage.

<u>Cas du cuivre</u>

Des mesures par ellipsométrie ont permis de mesurer une épaisseur d'oxyde de 3,3 nm après dépôt. Dans la littérature les auteurs trouvent des valeurs similaires en HR-TEM (2,59 ± 0,64 nm) [Dragoi'12]. Après activation de surface (CMP + scrubber), il a été observé une forte augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde durant la première heure après activation,

puis une cinétique d'oxydation beaucoup plus lente dans les heures qui suivent [Guéguen'10]. D'autre part, des mesures par réflexion X indiquent que la stœchiométrie de cet oxyde est Cu_2O. En choisissant comme modèle Cu_2O pour l'ellipsomètre, il n'a pas été détecté d'oxyde après 1 minute. En revanche, il est difficile de calibrer l'ellipsomètre pour mesurer une valeur précise après CMP. La couche d'oxyde n'est probablement pas définie, et peut-être poreuse. Il s'agirait plus d'une couche d'hydroxyde. Nous avons cependant, pu obtenir des valeurs entre 0,4 et 1 nm selon la position sur la plaque. Ceci est dans l'ordre de grandeur de ce que nous trouvons dans la littérature. En effet, des observations similaires ont été faites dans la littérature [Singh'02] [Bernard'06]. Les auteurs montrent que, après CMP, l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre formée est de l'ordre de 2 nm. Des mesures XPS leur permettent de déterminer que la couche est composée de Cu_2O dans les 2 minutes après polissage puis se recouvre d'une couche de CuO ou de $Cu(OH)_2$ (les pics correspondants ne sont pas discriminables).

Cas du tungstène

L'épaisseur et le type d'oxyde de tungstène ont été déterminés par XPS avant et après CMP. Les spectres XPS révèlent la présence de tungstène, oxygène et de carbone (Figure 3-13). La présence de carbone résulte habituellement d'une contamination durant le transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyse. Cet élément ne sera donc pas pris en compte dans les analyses.

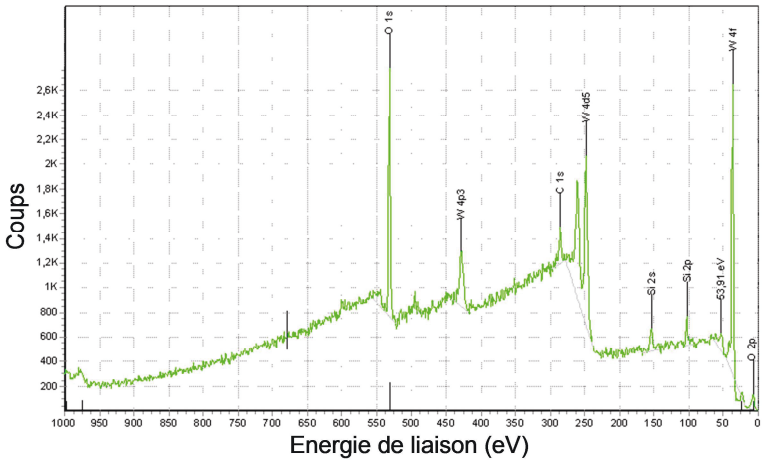


Figure 3 - 13 : Spectre XPS réalisé sur un dépôt de W après CMP (250 nm de W). Le spectre révèle la présence d'oxygène, de tungstène et de carbone.

Dans un deuxième temps, pour étudier la nature des liaisons en surface, c'est-à-dire déterminer les types et les épaisseurs des oxydes, des spectres haute-résolution ont été réalisés sur une des raies du tungstène : la raie 4f. Cette raie a été choisie car elle se divise en deux contributions. L'une correspond à l'oxyde de degré d'oxydation W^{6+} et l'autre au signal du tungstène métallique (sous la couche d'oxyde). Les spectres ont été enregistrés avec une source X monochromatique (AlKα à 1486.6 eV) et une résolution en énergie de 0.8 eV. Les photoélectrons ont été collectés à 35° par rapport à la surface de l'échantillon. La profondeur sondée maximale est de 6 nm, la majeure partie du signal (65%) provient ainsi d'une couche

d'épaisseur de 2 nm sous la surface. Les spectres indiquent la présence de WO_3 (Figure 3-14). Cependant ce n'est pas le seul oxyde en présence puisqu'un épaulement pouvant correspondre à WO_2 est visible. La couche d'oxyde est donc composée d'un mélange d'oxydes WO_3 et WO_2.

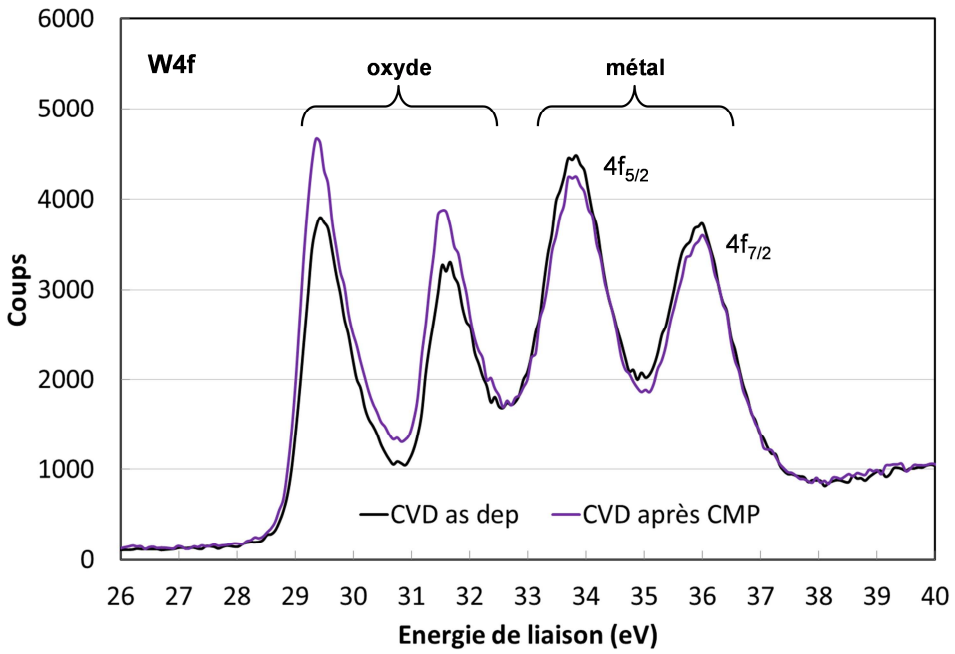


Figure 3 - 14 : Spectre haute résolution de la raie W4f du tungstène. La courbe noire correspond au W as dep et la courbe violette au W post CMP.

Pour obtenir des mesures quantitatives, un étalonnage par rapport à deux échantillons de référence est nécessaire :

- Une couche de tungstène <u>métal</u> *infiniment épais* : obtenu par abrasion ionique (1keV, 7 min). Le terme *infiniment* est vu ici au sens de l'XPS, c'est-à-dire de plus d'une dizaine de nanomètres.
- Une couche de tungstène <u>oxydé</u> *infiniment épais* : obtenu par oxydation thermique (2h, 400°C) sans abrasion ionique (celle-ci modifiant trop vite la stœchiométrie de surface).

La détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde se fait par décomposition de la raie W4f pour déterminer le ratio :

$$R = \frac{I(W_{ox})}{I(W_{Met})} \qquad \text{III.1}$$

Avec : I(Wox) : intensité du signal de la couche de W <u>oxydé</u>
I(Wmet) : intensité du signal de la couche de W <u>métal</u>

Ce ratio est déterminé grâce à une modélisation de la raie 4 f où chaque doublet est simulée par une fonction de type Voigt (convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne : Gaussienne (à 29.5 eV, FWHM 0.84 eV) et l'autre purement Lorentzienne (à 30.4eV, FWHM 0.94eV) (Figure 3-15).

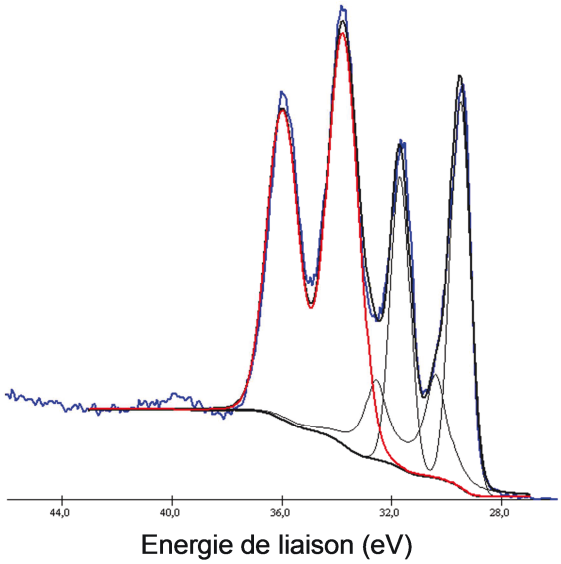


Figure 3 - 15 : Décomposition de la raie W4f du tungstène pour le calcul d'intensités.

L'épaisseur de la couche d'oxyde, $t_{ox,}$ est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$t_{ox} = \lambda_{W4fdansWpur} \sin\theta . Ln\left(1 + \frac{R}{R_{\infty}}\right) \qquad \text{III.2}$$

Avec : $\lambda_{W4f\ dans\ W\ pur}$ qui est le libre parcours moyen et est donné à 1.98 nm [Tanuma'94]

$\theta = 35°$

$R_{\infty}=I_{\infty}(W_{ox}) / I_{\infty}(W_{Met}) = 0.35$

Une épaisseur d'oxyde de 1,65 nm ± 0,16 nm avant CMP et de 1,54 nm ± 0,15 nm après CMP ont pu ainsi être déterminées. Cependant, pour des raisons de disponibilité des équipements, il n'a pas été possible de mesurer une cinétique d'oxydation du tungstène. La valeur donnée correspond à une surface exposée à l'air de la salle blanche pendant plusieurs jours.

Cas du titane

Le titane s'oxyde spontanément à l'air pour former du TiO_2. Cette couche est auto-passivante, elle empêche toute oxydation ultérieure du titane à température ambiante [Vergara'02] [Leyens'03] [Lutjering'07] [Millet'12]. L'épaisseur d'oxyde de titane a été mesurée par réflexion X (XRR) sur des couches avant activation de surface en prenant comme modèle TiO_2. Il est mesuré une épaisseur d'oxyde de 3,7 nm. Cette épaisseur est cohérente avec celles

obtenues dans la littérature pour des films minces [Bertel'84]. Quelques semaines après l'étape de CMP, nous mesurons, toujours par XRR, une épaisseur légèrement supérieure de 4,8 nm.

Approche comparative

Le tableau ci-dessous regroupe les épaisseurs des couches d'oxyde pour les trois métaux étudiés (Tableau 3 - 4).

Tableau 3 - 4 : Epaisseurs des couches d'oxyde pour les trois métaux avant et après CMP.

		Cu	**W**	**Ti**
Type d'oxyde		Cu_2O	non défini (WO_2 + WO_3)	TiO_2
Epaisseur de l'oxyde	après dépôt	3,3 nm	1,65 nm	3,7 nm
	après CMP	1 à 2 nm	1,54 nm	4,8 nm
Hydrophilie	avant collage	< 3 °	< 3 °	< 3 °
	durée	20 min	1h30	20 min

3.1.3.3 Collage

L'étape de collage doit s'enchaîner rapidement après les étapes CMP-scrubber. En effet, nous avons vu que la passivation des surfaces est temporaire. De plus, exposer longtemps les plaques à l'air augmente le risque de contamination en hydrocarbures et particules. La procédure de collage est toujours la même. Les deux wafers sont mis en contact, face à face, manuellement sur une station de collage avec alignement visuel des notchs.

Le collage est généré par une brève pression sur le bord de la face arrière de la plaque supérieure à l'aide d'un stylet. Les métaux étant absorbant aux infra-rouges (sauf pour de faibles épaisseurs), l'onde de collage n'est pas directement observable.

3.1.3.4 Caractérisation des structures collées

La caractérisation des collages ne peut donc se faire par observation infra-rouge. La qualité des collages est donc évaluée par microscopie acoustique (cf chapitre 2).

Les trois collages ne présentent aucun défaut à température ambiante (Figure 3-16). Par ailleurs, cette caractérisation a également été menée sur les collages après divers recuits de consolidation : jusqu'à 400°C pour les collages cuivre et titane et jusqu'à 1100°C pour les collages tungstène. Aucun dégazage à l'interface de collage n'est visible. Les collages ont donc une grande stabilité en température.

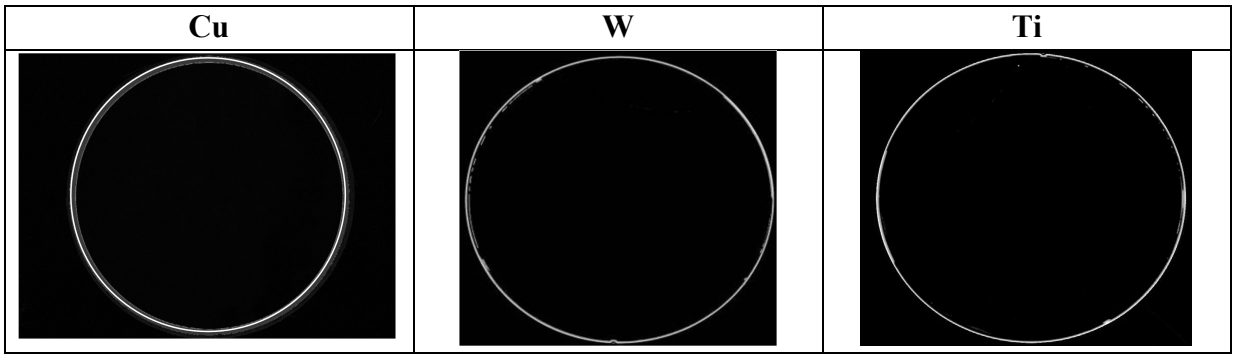


Figure 3 - 16 : Microscopies acoustiques des collages Cu/Cu, W/W et Ti/Ti après collage (température ambiante). Les épaisseurs des couches collées sont de 500 nm (Cu), 250 nm (W) et 150 nm (Ti) (données après enlèvement de matière par CMP). L'équipement est le SAM450, les scans sont de 200 mm² et la tête utilisée est de fréquence 230 MHz. Aucun défaut de collage n'est visible. La résolution du microscope acoustique est de 50 µm (latérale) pour un scan de 200 mm de côté (500 pixels par ligne). Autrement dit, à cette échelle, nous ne détectons pas les défauts inférieurs à la cinquantaine de micromètres.

Nous avons vu qu'un traitement de surface visant à diminuer la rugosité était nécessaire pour la réalisation des collages. Des procédés de polissage mécano-chimique (CMP) et de nettoyage, répondant aux spécificités de chaque couche, ont ainsi été développés, rendant les couches compatibles avec le procédé de collage direct : surfaces planes et hydrophiles, sans hydrocarbures ou particules et avec une très faible rugosité. Les collages étant réalisés à l'air, une couche d'oxyde est systématiquement présente en surface. Nous ne collons donc pas des métaux mais des oxydes métalliques. La caractérisation par microscopie acoustique montre que les collages sont réalisés sans défauts à température ambiante. Par ailleurs, ils ne présentent pas de défectivité lors de recuits ultérieurs.

3.2 Approche quantitative des structures collées

Dans la 1ère partie de ce chapitre, nous avons montré que les couches étudiées, après activation de surface, répondent au pré-requis du collage direct. Ici, il s'agit de mener une étude, métal par métal, plus avancée, sur les caractéristiques et propriétés des structures collées et notamment sur leur évolution en température.

3.2.1 Le collage cuivre

Cette partie présente les caractérisations des collages aux échelles macroscopique et microscopique. Les collages dits à température ambiante correspondent aux collages n'ayant subi aucun traitement thermique post collage. Les traitements thermiques mentionnés sont historiquement effectués dans une étuve sous flux d'azote, avec entrée et sortie de l'étuve à température ambiante et selon une rampe de température de 1,7°C/min. La durée du palier à température est de 2 heures.

3.2.1.1 Caractérisations mécaniques et morphologiques

- *Remarque préliminaire*

Dans la suite de l'étude, les collages utilisés correspondent systématiquement à des collages «vieillis», c'est-à-dire ayant été stockés en salle blanche plusieurs semaines de sorte que leur énergie de collage soit à sa valeur maximum.

- *Mesure de l'énergie de collage*

L'évolution de l'énergie de collage a été étudiée en fonction de la température de recuit afin de déterminer le comportement du collage lors de budgets thermiques (Figure 3-17).

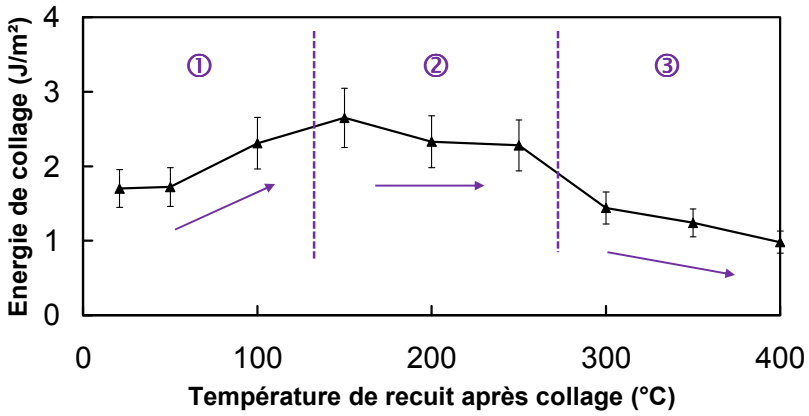


Figure 3 - 17 : Energie de collage mesurée en fonction de la température de recuit après collage. Les épaisseurs des couches de cuivre sont de 500 nm (épaisseur après CMP). Deux domaines sont visibles : pour T < 150°C l'énergie de collage augmente régulièrement avec la température ; pour 150 < T < 400°C l'énergie de collage s'effondre de 2,5 à 1 J/m².

Il est à noter que même pour un stockage supérieur à un mois, l'énergie de collage n'atteint pas les 2,5 J/m² mais se stabilise à 1,7 J/m². Cela s'explique probablement par une légère variation des conditions de dépôt et/ou de polissage pour le lot caractérisé. Cela n'est cependant pas gênant pour la suite de l'étude car les valeurs comparées proviennent du même lot de collage.

Les échantillons sont recuits pendant 2 heures. Deux domaines sont visibles sur la courbe :

- ① T < 150°C : l'énergie de collage augmente constamment de 1,7 J/m² à presque 2,5 J/m² après un recuit à 150°C. Le recuit joue ici un rôle de renforcement du collage.

- ② 150°C < T <300°C : l'énergie de collage présente un palier.

- ③ 300°C < T < 400°C : pour des recuits à plus hautes températures, l'énergie mesurée s'effondre jusqu'à ne plus valoir que 1 J/m² à 400°C. Cette chute de l'énergie est inattendue puisqu'en contradiction avec l'effet de consolidation du traitement thermique.

Pour comprendre ce phénomène, nous nous sommes intéressés au faciès d'ouverture des barrettes de collage lors de l'insertion de lame (Figure 3-18).

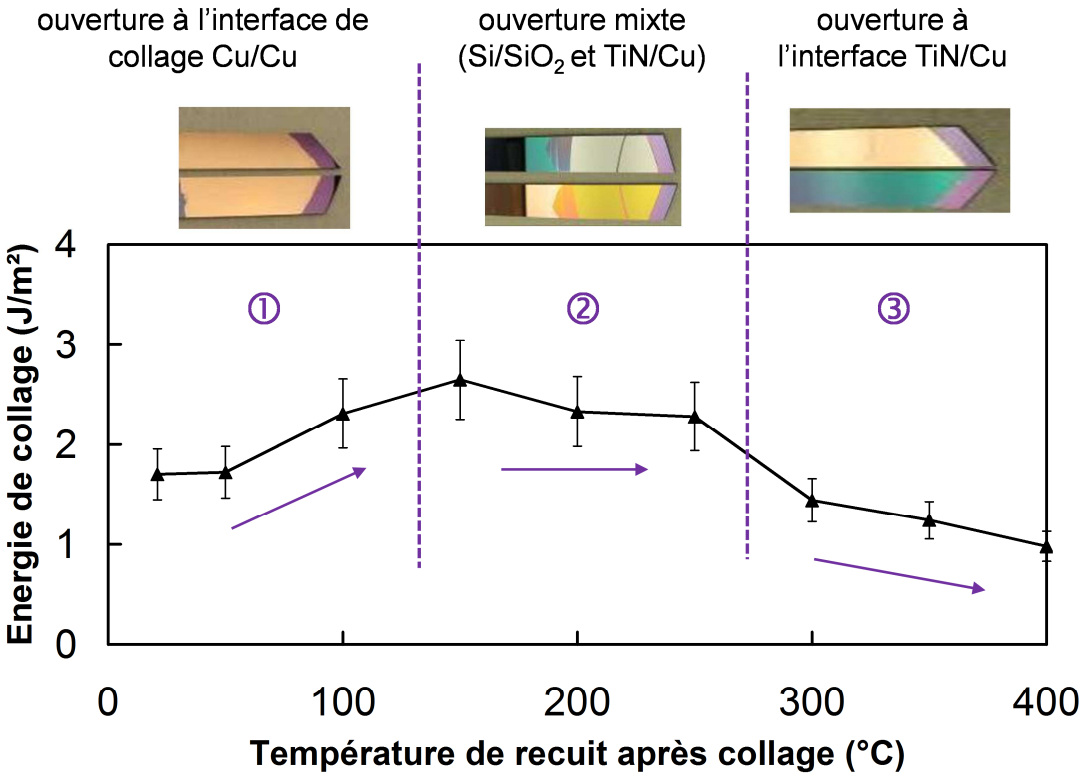


Figure 3 - 18 : Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage. Les épaisseurs des couches de cuivre sont de 500 nm (épaisseur après CMP). Les photographies montrent l'interface d'ouverture des barrettes. Pour T < 150°C, l'ouverture s'effectue à l'interface de collage Cu/Cu. Pour 150°C < T < 300°C, l'ouverture s'effectue à l'interface Si/SiO_2, enfin pour T > 300°C, l'ouverture s'effectue à l'interface Cu/TiN.

Il apparaît clairement que, pour des températures inférieures à 150°C, l'ouverture du collage se fait à l'interface de collage cuivre-cuivre. Les valeurs d'énergies mesurées correspondent donc réellement à l'énergie de collage. En revanche, pour des budgets thermiques supérieurs, l'ouverture des barrettes s'effectue à toute autre interface que celle du collage : Si/SiO_2 puis Cu/TiN (pour T > 300°C). L'énergie mesurée ne correspond donc pas, dans ces cas, à celle de l'interface de collage mais à celle des interfaces d'ouverture, de plus faible énergie. L'énergie de collage, pour des températures supérieures à 150°C, est donc plus élevée que celle de l'interface d'ouverture. Le recuit renforce l'interface de collage mais l'augmentation de la valeur de l'énergie de collage n'est pas mesurable par la méthode d'insertion de lame. Nous sommes canulés par les énergies des autres interfaces de la structure.
Au-delà de 300°C, l'ouverture s'effectue systématiquement à l'interface Cu/TiN. Nous pouvons donc intuiter une dégradation de l'interface, i.e. une diminution de l'adhérence entre le cuivre et sa barrière avec la température. Nous allons chercher à vérifier cette hypothèse.

L'énergie du collage cuivre en fonction de la température de recuit post collage a été déterminée par insertion de lame. Si jusqu'à 150°C, le recuit joue son rôle de renforcement de l'interface, au-delà l'énergie mesurée diminue et ce fait est surprenant. En observant les interfaces d'ouverture des échantillons, il s'avère que ce n'est pas l'énergie du collage que l'on mesure mais celle d'autres interfaces de l'empilement, de plus faible énergie. Il apparaît ainsi une limite de la technique de mesure. En effet, il n'est pas possible de mesurer l'énergie d'un collage cuivre au-delà de 150°C de recuit par la méthode d'insertion de lame.

- *Fractographie*

Nous nous sommes intéressés au faciès de rupture des lamelles post mesure d'énergie.

Nous avons cherché à observer par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) les faciès d'ouverture du collage à température ambiante et après un recuit à 400°C. Pour cela, les collages ont été stockés plusieurs mois en salle blanche puis découpés en barrettes. Ces dernières ont été ouvertes au scalpel juste avant l'observation.

Les résultats des collages à température ambiante sont donnés dans la Figure 3-19. Le faciès ne présente pas de cupules ou autres caractéristiques d'un arrachement par rupture ductile. Les grains et joints de grains sont visibles. La séparation des lamelles est donc clairement de type fragile. Par ailleurs, nous notons de façon surprenante une forte densité de trous le long des joints de grains. Ce type de trous n'est pas observé sur les surfaces avant collage. Ces trous peuvent provenir de la réorganisation de l'oxyde lors du stockage. Cette réorganisation conduit à un déficit de cuivre sous la couche d'oxyde et ainsi la formation de trous par effet Kirkendall.

Les résultats après un recuit de deux heures à 400°C sont présentés dans la Figure 3-20. A cette température, les barrettes ne s'ouvrent plus à l'interface de collage mais à l'interface de

dépôt TiN/Cu. Nous observons ainsi deux surfaces : la face « cuivre » et la face « TiN ». Sur la face « cuivre », nous notons également une très forte densité de trous le long des joints de grains. Sur la face « TiN », les grains sont beaucoup plus petits et donc plus difficilement observables.

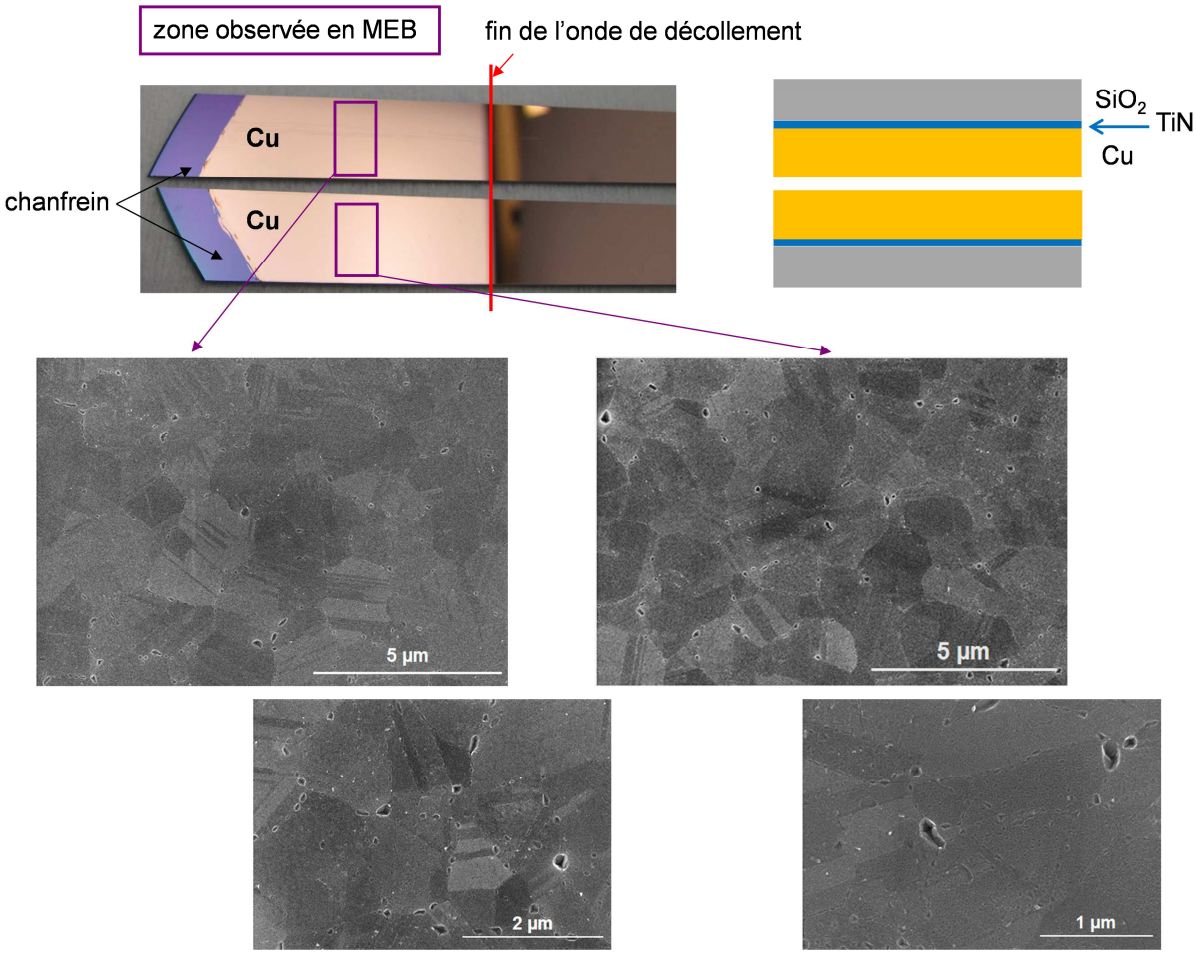


Figure 3 - 19 : Etude fractographique sur les barrettes séparées par insertion de lame. La rupture est fragile. Nous notons la présence de trous le long des joints de grains de 20 à 200 nm de diamètre.

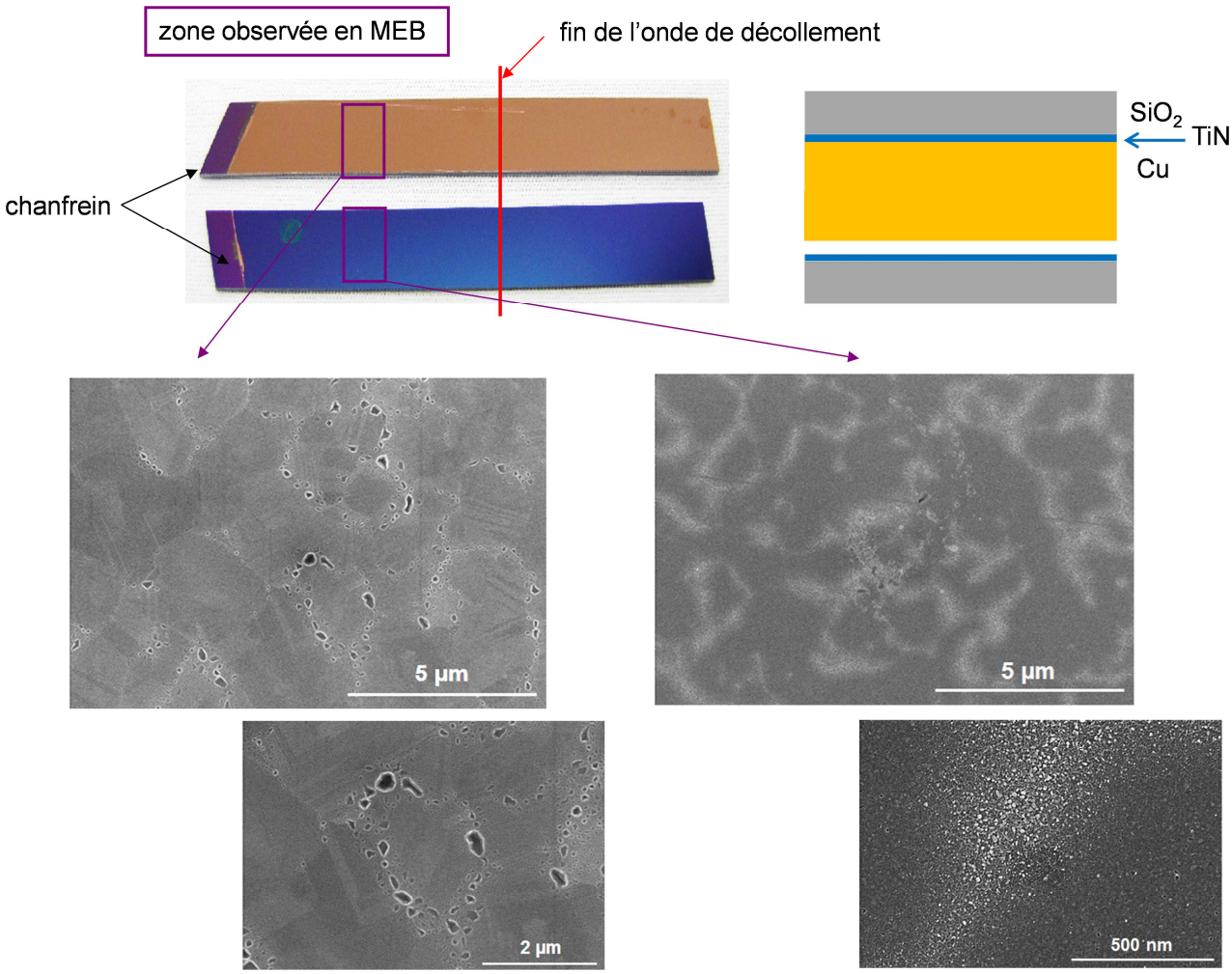


Figure 3 - 20 : Etude fractographique sur les barrettes à température ambiante séparées par insertion de lame. La rupture est fragile. Sur la face « cuivre », nous notons la présence de trous le long des joints de grains de 30 à 400 nm de diamètre. Sur la face « TiN », nous notons la présence de très petits grains difficilement observables.

- *Observation morphologique de l'interface de collage*

Pour connaître la morphologie des couches collées, des observations ont été faites par MEB. Pour cela un des substrats est aminci jusqu'à 10 µm par meulage mécanique (grinding). Une coupe est ensuite réalisée par un faisceau d'ions localisés (Focused Ion Beam - FIB).
La Figure 3-21 présente la morphologie de l'interface après collage. A température ambiante (i.e. sans recuit post collage mais après un stockage d'au moins 14 jours), l'interface de collage est parfaitement linéaire, ce qui traduit la bonne planéité et la faible rugosité des surfaces après polissage mécano-chimique.

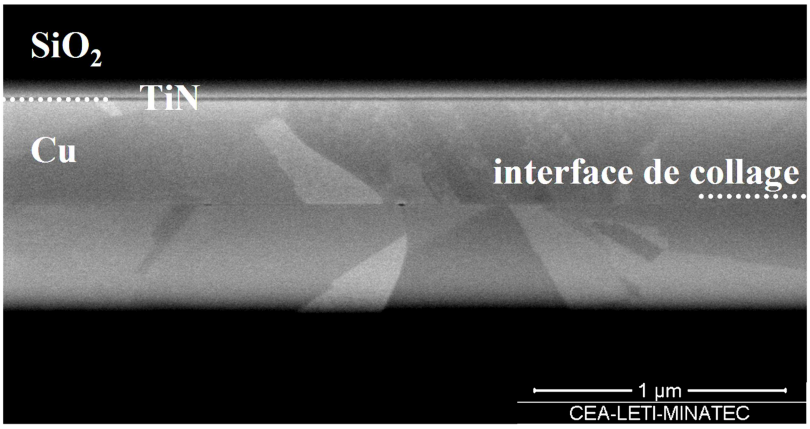


Figure 3 - 21 : Coupe MEB du collage Cu/Cu après collage (température ambiante). L'interface apparaît parfaitement linéaire.

La Figure 3-22 montre l'évolution de la morphologie d'interface après un recuit de 2 heures à 400°C.

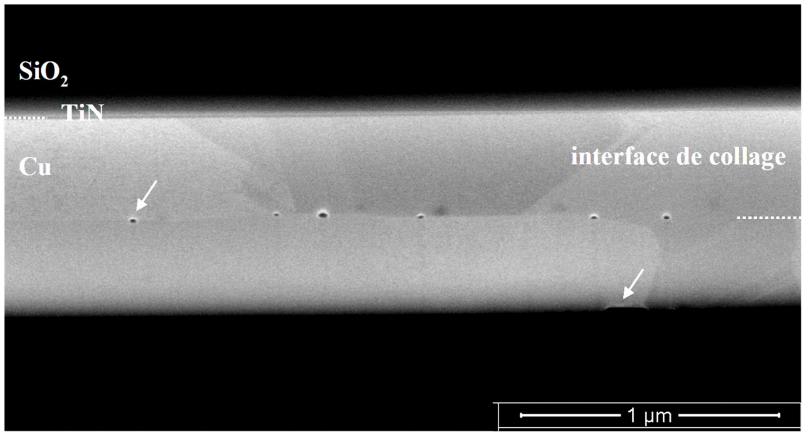


Figure 3 - 22 : Coupe MEB d'un collage Cu/Cu recuit 2h à 400°C. L'interface en zig-zags témoigne d'une croissance de grains. Deux types de trous (signalés par des flèches) sont visibles.

L'interface de collage est très différente. Elle présente un aspect en zig-zag qui traduit une diffusion aux joints de grains et ainsi une inter-pénétration au niveau des joints triples. Martinez et al. ont étudié par TEM ce phénomène [Martinez'13]. Ils indiquent, en s'appuyant sur les travaux de Thompson et al. [Thompson'00], que la force motrice de cette inter-pénétration des grains est la minimisation de l'énergie des joints de grain. Une fois que ces coins de diffusion sont formés, les couches évoluent encore par croissance de grain. Ces phénomènes seront détaillés dans le chapitre 4.

Par ailleurs deux types de trous sont apparus :

- Les premiers au niveau de l'interface de collage, de 50 à 100 nm de diamètre. Ils sont sphériques et les plus gros sont facettés (Figure 3-23).

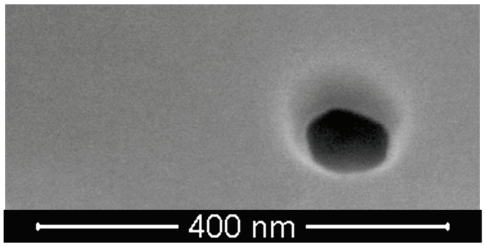


Figure 3 - 23 : Observation MEB d'un trou facetté au niveau de l'interface de collage d'un collage Cu/Cu recuit 2h à 400°C.

- Les deuxièmes à l'interface entre le cuivre et le TiN. Ils ne se situent que du côté du cuivre et sont plutôt allongés (Figure 3-24).

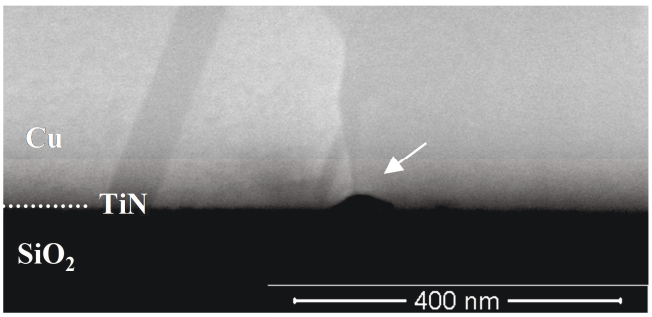


Figure 3 - 24 : Figure 1: Observation MEB d'un défaut au niveau de l'interface Cu/TiN d'un collage Cu/Cu recuit 2h à 400°C.

Différentes hypothèses sont avancées pour l'origine de ces trous. Ils peuvent être liés à un réarrangement de la rugosité initiale des surfaces et/ou un réarrangement des lacunes présentes dans les couches de cuivre. Un rapide calcul des ordres de grandeur des volumes mis en jeu peut être réalisé ici.

→ Volume des trous à l'interface de collage

Par souci de simplification, nous considérons que les trous sont sphériques et que le plan de coupe les intercepte par leur centre. Le volume total, V, s'exprime par :

$$V = \sum_i \frac{4}{3}\pi.r^3 \qquad \text{III.3}$$

Avec : r : rayon des trous mesurés sur les clichés MEB (m)

Nous mesurons en moyenne 6 trous de 20 à 100 nanomètres de diamètre à l'interface de collage sur une fenêtre de 3 µm, ce qui correspond à un volume occupé de :

$$2{,}5.10^{-23}\ m^3 < V_{trous\ Cu/Cu} < 3{,}1.10^{-21}\ m^3$$

→ Volume des trous à l'interface Cu/TiN

Le volume de ces trous est plus difficile à estimer étant donné qu'ils présentent de nombreuses géométries. En revanche, les observations fractographiques (figure 19) nous renseignent sur leur forme et leur dimension dans le plan. Pour un ordre de grandeur, nous assimilons ainsi ces trous à des cônes de volume :

$$V = \sum_i \frac{1}{3}\pi.r^2.h \qquad \text{III.4}$$

Avec : r : rayon des trous mesurés sur les clichés MEB (m)
h : hauteur des trous (m)

Nous mesurons, sur un champ de 3 µm², 15 trous de 30 à 400 nanomètres de diamètre. Les trous font en moyenne 25 nm de hauteur. Ceci qui correspond à un volume occupé de :

$$8{,}8.10^{-23}\ m^3 < V_{trous\ Cu/TiN} < 15{,}7.10^{-21}\ m^3$$

→ Volume total des trous

$$11{,}3.10^{-23}\ m^3 < V_{total\text{-}trous} < 18{,}8.10^{-21}\ m^3$$

→ Volume théorique lié au réarrangement de la rugosité initiale

Les surfaces ne sont pas idéalement planes. Leur rugosité, mesurée par AFM, est de 0,3 nm RMS et 0,7 nm PV. Lors du rapprochement des surfaces, seules les têtes des aspérités sont mises en contact. Ceci engendre la formation de petites cavités qui peuvent ensuite sous l'action de la température se réarranger en trous visibles au MEB.
Pour évaluer le volume théorique lié au réarrangement de la rugosité, nous choisissons comme surface de référence celle du scan des mesures AFM soir 1 µm².
Pour les deux surfaces mises en contact, nous choisissons de prendre la valeur RMS comme écart moyen entre les surfaces. Cette approximation a été validée par Rieutord et al. Dans le cas de surfaces d'oxyde de silicium [Rieutord'06]. Nous obtenons alors :

$$V_{rugosité} \sim 6{,}0.10^{-22}\ m^3$$

Ici le volume théorique lié au réarrangement de la rugosité est inclus dans l'intervalle du volume des trous. Un calcul plus exact du volume lié au réarrangement de la rugosité initiale peut être envisagé en utilisant un traitement des images AFM.

Cependant, nous avons initialement une couche continue d'oxyde de cuivre, ce qui indique que la matière s'est déjà réorganisé avant tout budget thermique [Guéguen'10]. Le volume

initié par la rugosité initiale des surfaces est à envisager comme une quantité de lacunes issues de ce processus de réorganisation.

→ Volume théorique lié à la réorganisation des lacunes du matériau

Le dépôt contient des lacunes qui, sous l'action de la température, peuvent se regrouper aux interfaces de faibles énergies (ici aux joints de grains) pour former des trous visibles en MEB. Nous considérons un volume de 3 µm (champ FIB) x 1 µm (profondeur) x 2 fois l'épaisseur des couches de cuivre (500 nm), soit 1 μm^3 (soit 3.10^{-18} m^3). Il reste maintenant à estimer le nombre de lacunes, N_l, qui est donné par la relation :

$$d = \frac{N_l}{N_a} = \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad \text{III.5}$$

Avec : N_a : nombre de sites atomiques = $2{,}5.10^{11}$ pour 3.10^{-18} m^3
Q : énergie de formation d'une lacune (eV) = 0,9 eV
T en K, pris ici à 673 K
k = $8{,}62.10^{-5}$ eV/K

Ce qui donne $N_l \sim 45700$ d'où une densité de lacunes de : d ~ $1{,}8.10^{-7}$

Cette valeur est cohérente avec les travaux de Dryzek et al. qui trouvent, par annihilation de positrons, une densité de lacunes entre $5{,}7.10^{-7}$ et $9{,}210^{-7}$ [Dryzek'02]. Cependant, Suzuki et al. trouvent, toujours par annihilation de positrons et pour des films de cuivre ECD de 1 à 2 µm, une concentration de lacunes de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}. Ramené à un volume de 1 μm^3, cela donne une densité de $1{,}2.10^{-4}$, soit une densité de trois ordres de grandeur inférieure à celle obtenue par calcul. La quantité de lacunes au sein d'un matériau étant très fortement dépendants des détails du procédé de dépôt, il est très délicat d'estimer une valeur. Cependant, en prenant en compte ces différents ordres de grandeur, le volume occupé par ces lacunes peut être compris dans l'intervalle :

$$5{,}4.10^{-25}\ m^3 < V_{lacunes} < 3{,}6.10^{-22}\ m^3$$

Nous trouvons donc un volume de lacunes du même ordre de grandeur que celui des trous.

De plus, en ajoutant les lacunes issues de la réorganisation de la rugosité initiale des surfaces, nous obtenons un volume total de lacunes V_{tot} :

$$6.10^{-22}\ m^3 < V_{tot} < 9{,}6.10^{-22}\ m^3$$

Il reste à savoir pourquoi nous retrouvons ces trous spécifiquement à l'interface de collage et à l'interface TiN/Cu. Les nodules d'oxyde (qui résultent de sa sphéroïdisation en température)

constituent des interfaces privilégiées pour la coalescence des lacunes. C'est sans doute pour cette raison que nous trouvons les trous au niveau de l'interface de collage.

Nous cherchons maintenant à déterminer pourquoi les trous apparaissent à l'interface TiN/Cu en température, responsables notamment de la diminution de l'énergie de collage.

- *Décorréler l'effet du TiN : remplacement par TaN/Ta*

Nous avons donc cherché à connaître l'origine de cette dégradation en température. Dans un premier temps nous avons cherché à reproduire le phénomène avec une autre barrière de diffusion couramment utilisée dans l'industrie : TaN/Ta. Ce type de dépôt n'étant pas disponible au LETI, l'empilement et le type de cuivre étudiés sont différents de ceux présentés jusqu'ici dans le manuscrit. Le cuivre présenté ici est également de type électrolytique mais selon une chimie différente. De plus, les couches sont deux fois plus épaisses (2 µm). Une comparaison quantitative des énergies de collage ne sera donc pas possible. Les mesures des énergies de collage sont présentées sur la Figure 3-25.

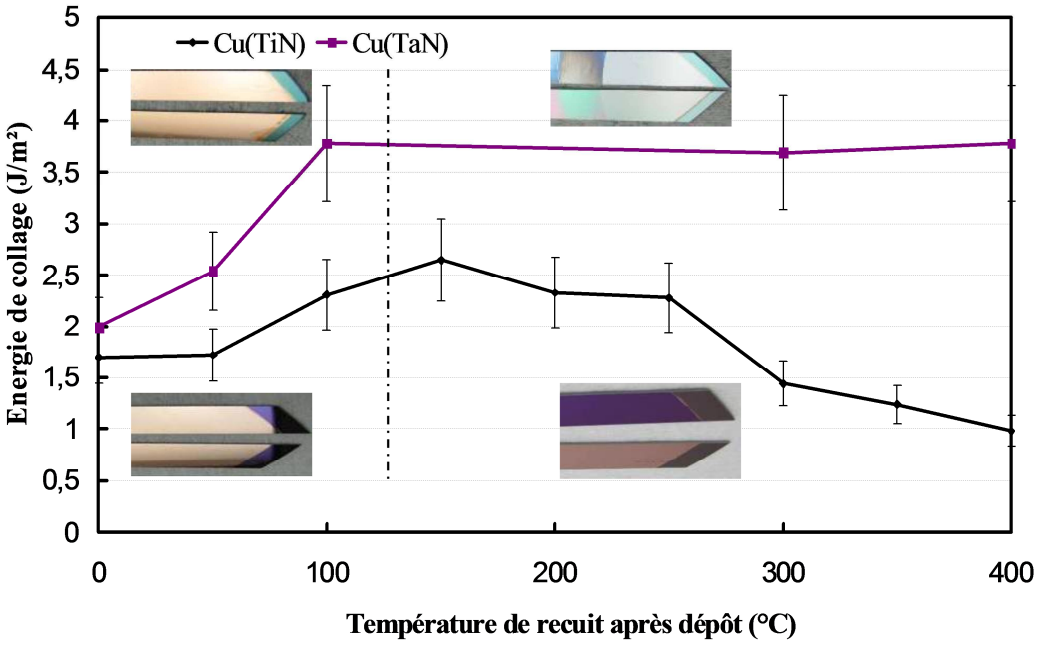


Figure 3 - 25 : Energies de collage en fonction de la température de recuit après collage pour deux échantillons: Cu-500 nm sur TiN (courbe noire) et Cu-1300 nm sur Ta/TaN (courbe violette). Les épaisseurs sont données après CMP. Il n'est pas possible de comparer quantitativement les énergies (épaisseurs de métal différentes) mais deux domaines de température communs apparaissent. En-dessous de 150°C, les énergies de collages augmentent régulièrement avec la température signe que le collage se renforce. Au-dessus de 150°C, l'ouverture ne se fait plus à l'interface de collage mais respectivement aux interfaces Cu/TiN ou dans l'oxyde thermique et à l'interface TaN/Ta.

Il n'est pas possible de comparer quantitativement les énergies. En revanche, nous pouvons visualiser deux domaines communs :

- en-dessous de 150°C : les énergies augmentent régulièrement avec la température. Le collage se renforce avec le recuit.

- au-dessus de 150°C, l'ouverture ne se fait plus à l'interface de collage mais respectivement aux interfaces TiN/Cu et dans l'oxyde thermique. L'énergie diminue fortement lorsque le cuivre est déposé sur TiN, signe d'une dégradation de l'adhérence à cette interface. Cela n'est pas le cas pour le cuivre déposé sur TaN/Ta. L'interface ne se dégrade pas en température.

Pour vérifier ce dernier point des observations MEB ont été réalisées sur les deux structures après collage et après un recuit de 2 heures à 400°C (Figure 3-26). Dans les deux cas, à température ambiante, l'interface de collage est linéaire et sans défaut. En revanche, après un recuit de 2 heures à 400°C, le cuivre déposé sur Ta/TaN ne présente que des défauts au niveau de l'interface de collage. Il n'est, en effet, pas noté de trous à l'interface de Cu/TaN. La dégradation en température est donc spécifique à la présence de la couche barrière TiN.

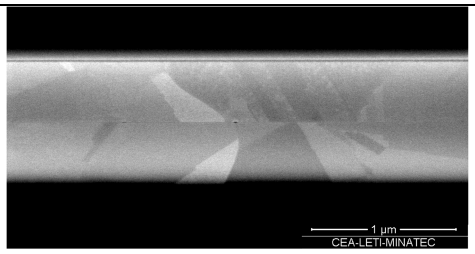
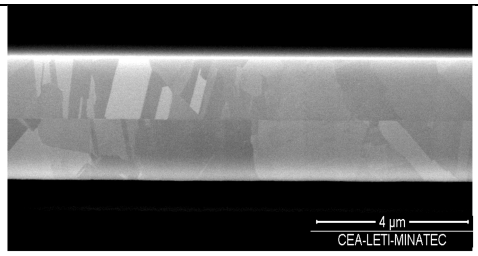
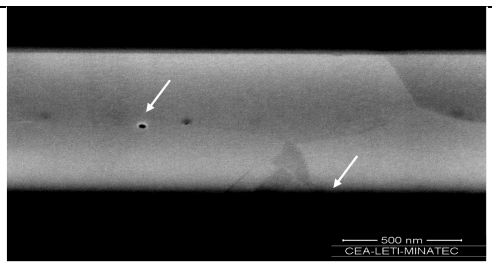
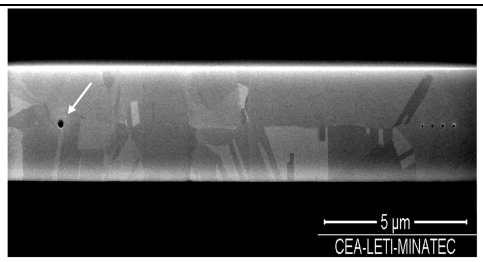
	Cu déposé sur TiN	Cu déposé sur Ta/TaN
Après collage		
Après un recuit post collage de 2h à 400°C		

Figure 3 - 26 : Observations MEB de collages cuivre-cuivre dépose respectivement sur TiN ou sur TaN/Ta. A température ambiante, l'interface de collage est linéaire et sans défaut dans les deux cas. Après un recuit de 2h à 400°C, les collages de cuivre sur TaN ne présentent pas de trous à l'interface Cu/TaN.

- *Origine de la défectivité liée au TiN*

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à discriminer l'origine de la formation des trous. Est-ce lié au dépôt, ou est-ce une problématique spécifique au collage ?

Remarquons tout d'abord que les couches de cuivre subissent un recuit après dépôt sous vide et ne présentent en sortie aucun défaut à l'interface Cu/TiN. Nous avons fait subir un nouveau recuit sous vide à ces plaques de deux heures à 400°C avec les rampes habituellement employée (1,7 °C/min). Nous n'avons pas observé de trous à l'interface.
Nous cherchons ainsi à savoir si la formation des défauts serait liée à une encapsulation des couches lors du recuit à 400°C. Nous avons ainsi encapsulé le cuivre par une couche de 50 nm de ruthénium. Puis nous avons fait subir à l'empilement le recuit à 400°C. Les observations MEB indiquent la présence de trous à l'interface Cu/TiN (Figure 3-27).

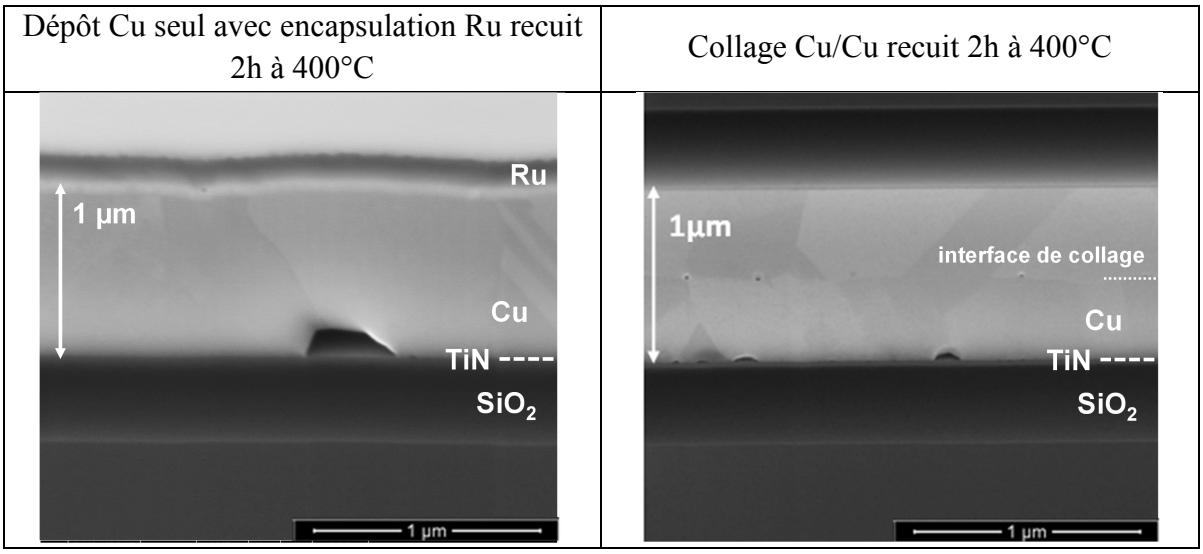


Figure 3 - 27 : Observations FIB/MEB de (à gauche) dépôt de cuivre encapsulé par une couche de Ru et recuit 2h à 400°C; (à droite) collage Cu/Cu recuit 2h à 400°C. Dans les deux cas, les mêmes trous à l'interface Cu/TiN sont observés.

Le collage en lui-même n'est donc pas responsable de la formation des trous à l'interface entre le cuivre et sa barrière TiN. Ces derniers se forment lorsque le recuit est réalisé sans surface libre. Nous supposons ainsi que le cuivre se réorganise lors du recuit, notamment par la mise en mouvements des lacunes du matériau et des dislocations. En particulier, lorsque le cuivre est encapsulé, ces défauts ne peuvent pas exo-diffuser par une surface libre, et coalescent à l'interface de plus faible énergie.

Des études ont été réalisées pour s'affranchir du problème. L'idée est d'éviter la coalescence des lacunes, par exemple en insérant une couche de titane sous le cuivre pour améliorer son adhérence. Une couche de 10 nm de titane a ainsi été insérée entre le TiN et le Cu. Les mesures d'énergies de collage en fonction de la température sont données dans la Figure 3-28.

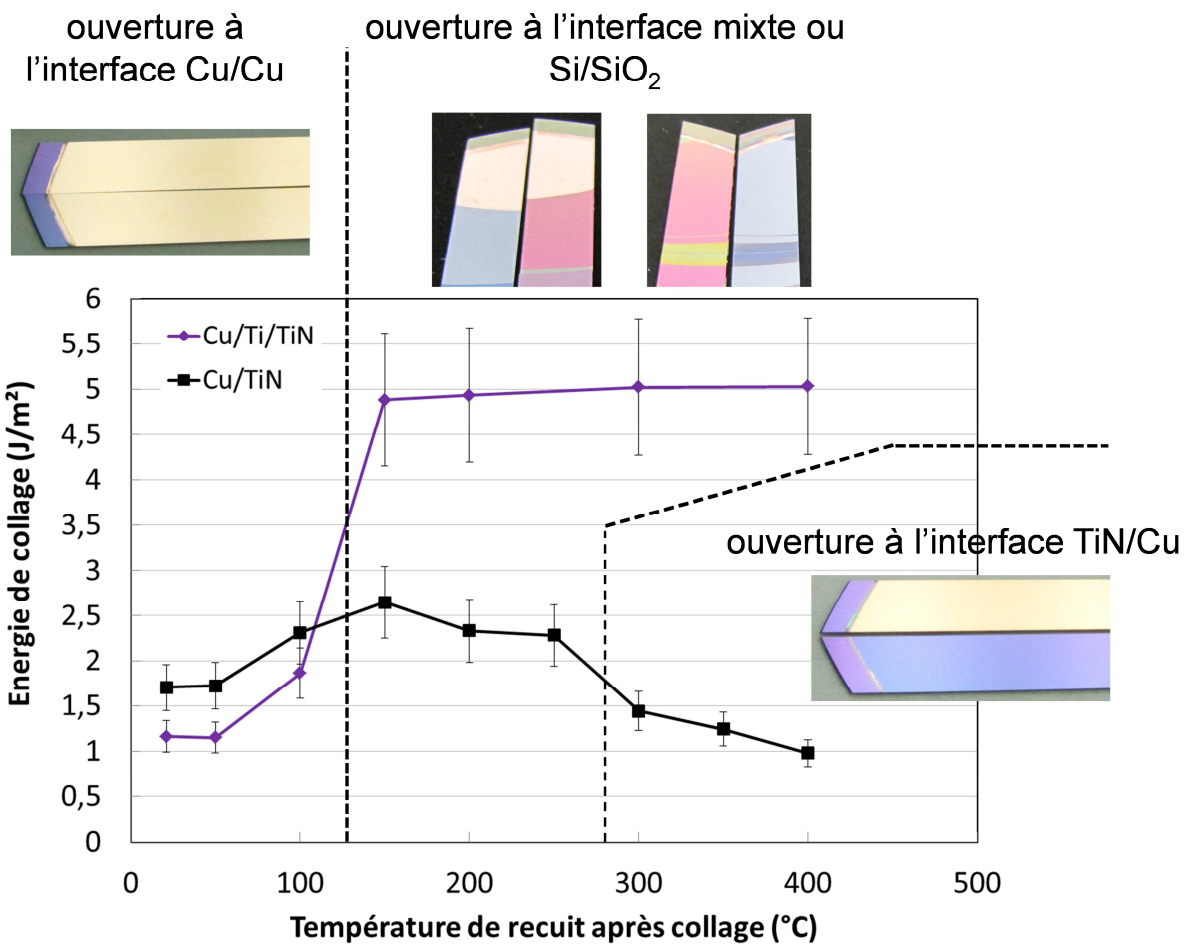


Figure 3 - 28 : Energies de collage en fonction de la température de recuit après collage pour deux échantillons: Cu sur TiN (courbe noire) et Cu sur TiN/Ti (courbe violette). Les couches de cuivre sont de 500 nm après CMP. Le cuivre des deux collages n'est pas issu de la même chimie électrolytique, il est donc difficile de comparer quantitativement les deux courbes. En-dessous de 100°C, les énergies de collages augmentent régulièrement avec la température signe que le collage se renforce et l'ouverture des barrettes s'effectue à l'interface de collage. Au-dessus de 100°C, l'ouverture s'effectue dans l'oxyde thermique. Au-dessus, de 300°C, à la différence du Cu sur TiN/Ti, le Cu sur TiN s'ouvre à l'interface TiN/Cu.

La présence du titane empêche la dégradation en température de l'adhérence entre le Cu et le TiN. Nous allons vérifier ceci par des observations FIB/MEB (Figure 3-29). L'image de gauche correspond à un collage cuivre PVD recuit à 400°C qui nous sert de référence. Nous notons clairement la présence de trous à l'interface Cu/TiN. L'image de droite correspond au même type de collage mais où une couche de 10 nm de titane a été insérée entre le cuivre et le TiN. Nous observons une nette différence de microstructure. Les grains sont nettement plus petits. La présence de titane a empêché la recristallisation des couches de cuivre. Nous ne notons pas la présence de trous à l'interface Ti/Cu. En revanche, de nombreux trous sont présents au niveau des joints de grains du cuivre. Par ailleurs, un inter-métallique s'est formé entre le cuivre et le titane.

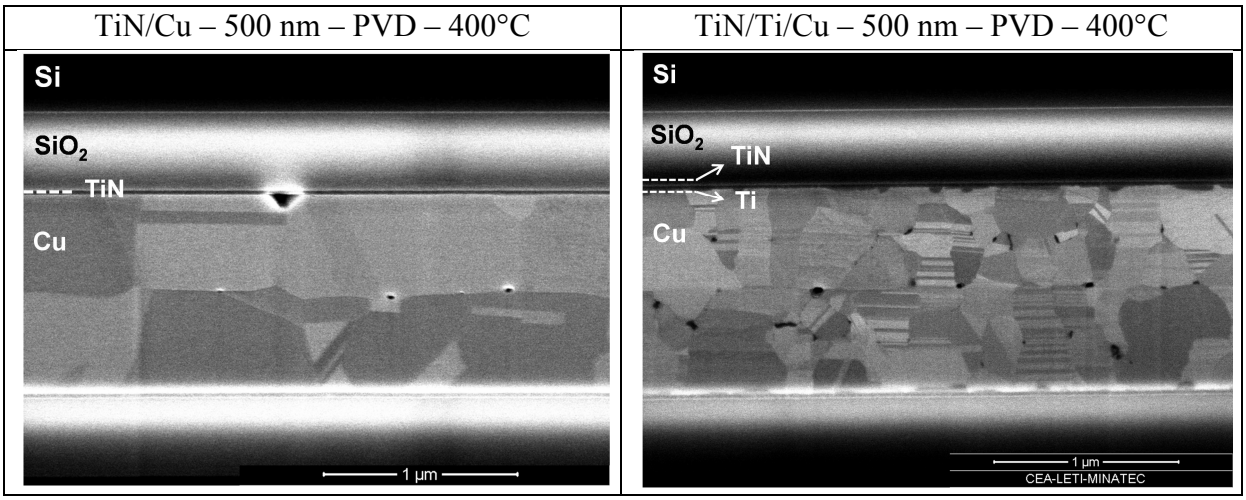


Figure 3 - 29 : Coupes MEB de collages Cuivre après un recuit à 400°C : (à gauche) Cu 500 nm sans Ti, (à droite) Cu 500 nm avec 10 nm de titane entre le cuivre et le TiN. Nous ne notons pas la présence de trous à l'interface Ti/Cu. En revanche, la microstructure est largement modifiée. Le cuivre n'a pas recristallisé, les grains sont plus petits. De nombreux trous sont présents au niveau des joints de grains. Par ailleurs nous observons la formation d'un inter-métallique entre le cuivre et le titane.

Des observations MEB ont mise en évidence la formation de deux types de trous lors des recuits post collage :

- à l'interface de collage

- à l'interface TiN/Cu.

L'application d'un budget thermique sur les couches de cuivre entraîne la diffusion des lacunes initialement présentes dans le matériau et de celles induites par la réorganisation de la rugosité initiale des surfaces. Ces dernières coalescent au niveau d'interfaces préférentielles que constituent les nodules d'oxyde et la barrière de diffusion TiN.

Etude du cuivre épais

Nous avons cherché à mettre en évidence l'influence de la déformation plastique du cuivre sur la mesure de l'énergie de collage. Pour cela, nous avons étudié le collage symétrique de couches de cuivre cinq fois plus épaisses (5 µm contre 1 µm vu précédemment). Les couches ont subi une activation de surface par CMP. La rugosité après CMP, compatible avec la technique de collage direct, est donnée dans la Figure 3-30:

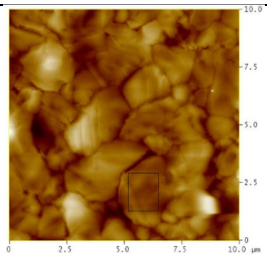
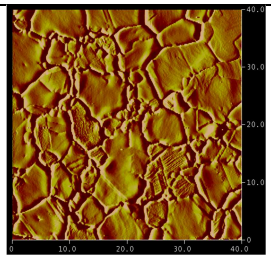
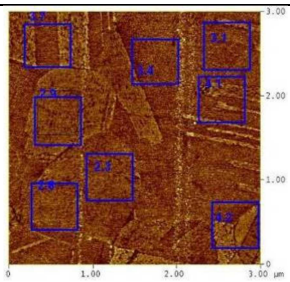
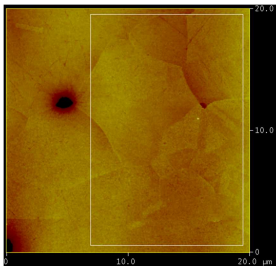
	Cu 1 µm	Cu 5 µm
Après dépôt	 scan 10x10 µm² RMS = 20 nm PV = 170 nm	 scan 40x40 µm² RMS = 41 nm PV = 411 nm
	Cu 500 nm	Cu 4,5 µm
Après CMP	 scan 3x3 µm² RMS = 0.3 nm PV = 0,7 nm	 scan ≈ 20x15 µm² (cadre blanc) RMS = 0.4 nm PV = 12 nm

Figure 3 - 30 : Rugosités AFM mesurées avant et après préparation de surface par CMP. Malgré la présence de trous dus à l'arrachement de grains, les couches de 5 µm de cuivre sont compatibles avec la technique de collage direct après CMP. La rugosité RMS prise sur un seul grain (scan de 1 µm²) vaut 0.2 nm pour un PV de 2 nm.

Cette différence d'épaisseur entraine une différence de taille de grains d'un facteur 2 environ : 1 à 5 µm (dépôt 1 µm) contre 5 à 10 µm (dépôt 5 µm) (mesurés sur les images AFM).
Nous avons mesuré les énergies de collage en fonction de la température par la méthode de l'insertion de lame. Cependant, même pour un collage à température ambiante, l'insertion de la lame entraîne la casse de l'échantillon. Les barrettes mesurées sont illustrées sur la Figure 3-31.

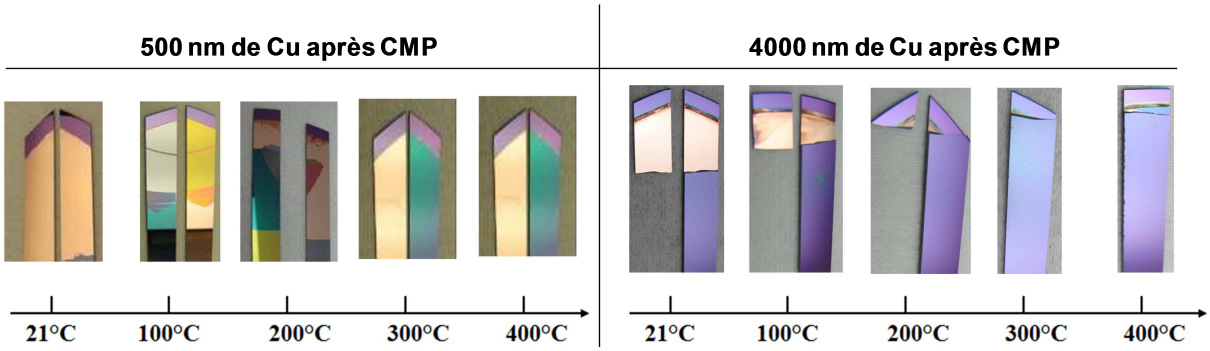


Figure 3 - 31 : Photographies des échantillons après insertion de la lame dans le cas d'un cuivre de 500 nm d'épaisseur après CMP (gauche) et de 4,5 µm d'épaisseur après CMP (droite).

Lors de l'insertion de la lame, la forte épaisseur de cuivre entraine une relaxation des contraintes par activation de plasticité dans les couches. La taille du champ de contraintes est faible devant l'épaisseur des couches. La fracture se propage alors difficilement et aucune interface de faible énergie permettant une relaxation des contraintes n'est à proximité. L'énergie d'adhérence de la structure est alors telle qu'elle entraîne la rupture du substrat silicium.

Des observations MEB ont été réalisées sur les collages à température ambiante (Figure 3-32) et après un recuit de 2h à 400°C (Figure 3-33). A température ambiante, l'interface de collage est sans défaut et parfaitement linéaire. Après un recuit à 400°C, nous observons la formation de trous à l'interface Cu/TiN ainsi qu'au niveau de l'interface de collage.

Figure 3 - 32 : Observations MEB d'un collage de couches de 5 µm de cuivre à température ambiante. L'interface de collage est sans défaut et parfaitement linéaire.

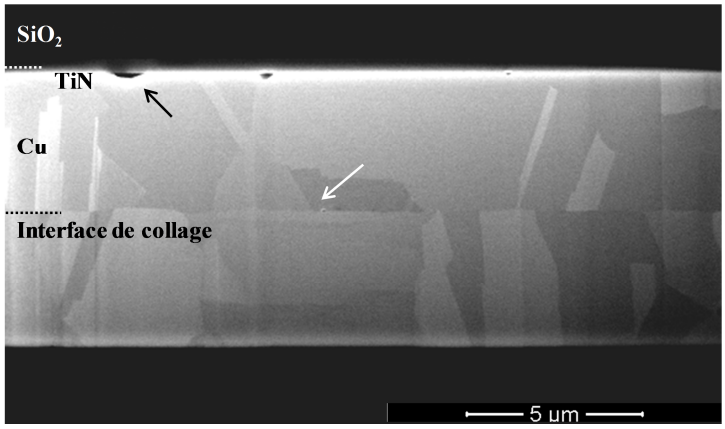


Figure 3 - 33 : Observations MEB d'un collage de couches de 5 µm de cuivre après un recuit de 2h à 400°C. Nous observons la formation de trous à l'interface Cu/TiN ainsi qu'au niveau de l'interface de collage. En revanche, nous ne notons pas la croissance de grains, l'interface reste linéaire.

Le collage des couches épaisses montre des trous aux interfaces de collage et Cu/TiN après un recuit à 400°C. Cependant, ces trous sont moins nombreux et de plus petit diamètre que ceux observés pour les couches fines. Cette différence est à relier à la taille des grains, qui est deux fois plus grande dans le cas de couches épaisses. La densité de joints de grains est plus faible et donc la diffusion de lacunes, qui est facilitée le long des joints, s'effectue plus difficilement.

Pour aller plus loin dans l'étude des couches épaisses, nous avons réalisés des collages de dépôts de différentes épaisseurs : un dépôt de 1 µm (ramené à 500 nm après CMP) et un dépôt de 5 µm (ramené à 4,5 µm après CMP). Des observations par microscopie acoustique montrent que les collages obtenus sont quasiment sans défauts (Figure 3-34). Le contraste gris observé est dû à la forte épaisseur du cuivre.

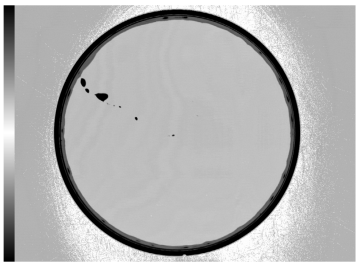


Figure 3 - 34 : Microscopie acoustique d'un collage 1µm Cu/ 5 µm Cu. Le collage présente un défaut dans la partie supérieure gauche, probablement dû à une rayure. Les bords de plaque ne sont également pas collés sur quelques millimètres en raison d'une non uniformité du dépôt électrolytique de 5 µm. Le contraste gris est dû à la forte épaisseur de cuivre.

Les mesures d'énergie de collage sont présentées sur la figure 31. Les épaisseurs de cuivre étant différentes et l'empilement non symétrique, il n'est pas possible de comparer directement les énergies de collage. En revanche, nous pouvons observer les interfaces d'ouverture (Figure 3-35). Nous observons ici sans doute l'indication de l'importance de la ductilité des couches métalliques. Un film plus épais pourra dissiper plus d'énergie plastique.

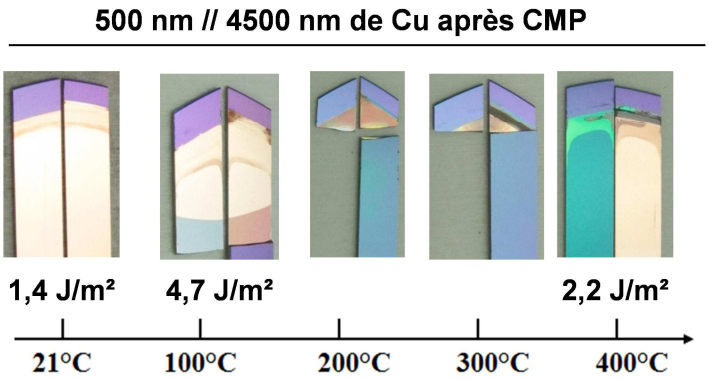


Figure 3 - 35 : Photographies des échantillons après insertion de la lame dans le cas du collage de couches de 500 nm de Cu avec des couches de 4,5 µm de Cu (les épaisseurs sont données après CMP).

L'ouverture des collages s'effectue à l'interface de collage Cu/Cu jusqu'à 100°C. L'énergie de collage augmente fortement. Nous assistons donc à un renforcement du collage. A plus haute température, l'insertion de la lame entraîne la casse de l'échantillon comme ce qui est observé dans le cas de collages « épais », c'est-à-dire de 4,5 µm de cuivre. Après un recuit à 400°C, l'ouverture s'effectue à l'interface TiN/Cu, ce qui laisse supposer la présence de trous à cette interface.

Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, des observations MEB ont été menées sur les collages, à température ambiante et après un recuit à 400°C (Figure 3-36).

A température ambiante | Après un recuit de 2h à 400°C

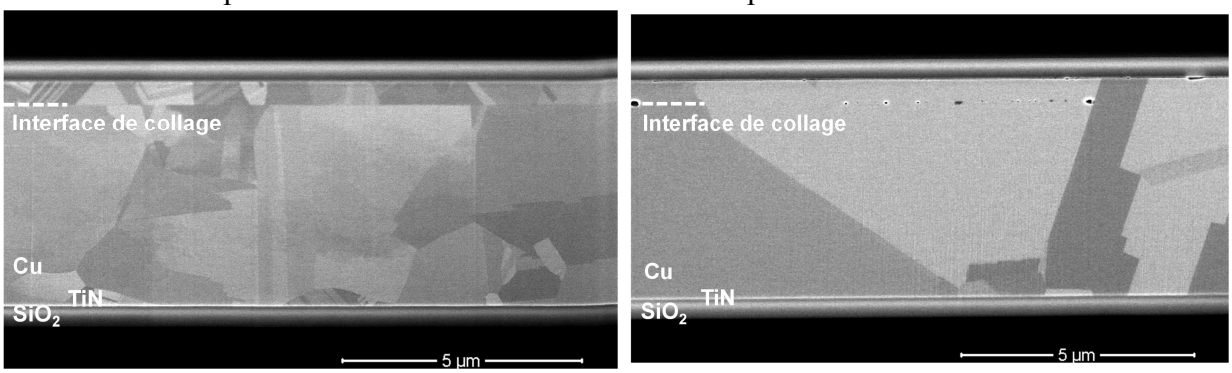


Figure 3 - 36 : Coupes FIB/MEB d'un collage Cu (500 nm) / Cu (4,5 µm) (les épaisseurs sont données après enlèvement de matière par l'étape de CMP). A température ambiante, l'interface de collage est linéaire. Seuls quelques défauts dus à la rugosité initiale sont visibles. Après un recuit à 400°C, le collage est totalement reconstruit et les grains ont grossis. Des trous sont visibles dans les grains le long de « l'ancienne » interface de collage et à l'interface TiN/Cu du côté de la couche de 500 nm uniquement.

A température ambiante, l'interface de collage est linéaire. Seuls quelques défauts dus à la rugosité initiale sont visibles. Nous notons clairement la différence de taille de grains entre les deux couches.

Après un recuit à 400°C, le collage est totalement reconstruit. Les grains ont grossis de telle sorte à englober les couches fines. Nous n'observons pas une telle croissance de grains

lors du collage de deux couches de 4,5 µm. La présence des petits grains favorise ce phénomène et donc la reconstruction du collage. Les petits grains offrent une forte densité de joints de grains qui amplifie les phénomènes diffusifs et favorise la mobilité des joints de grains. En revanche, des trous sont visibles le long de « l'ancienne » interface de collage. Contrairement à ceux observés précédemment, ils se situent non spécifiquement aux joints de grains mais dans les grains (Figure 3-37). Les nodules d'oxyde (uniquement présents à l'interface de collage) constituent des interfaces privilégiées pour la coalescence des lacunes. C'est pour cette raison que nous retrouvons les trous seulement à cette interface.

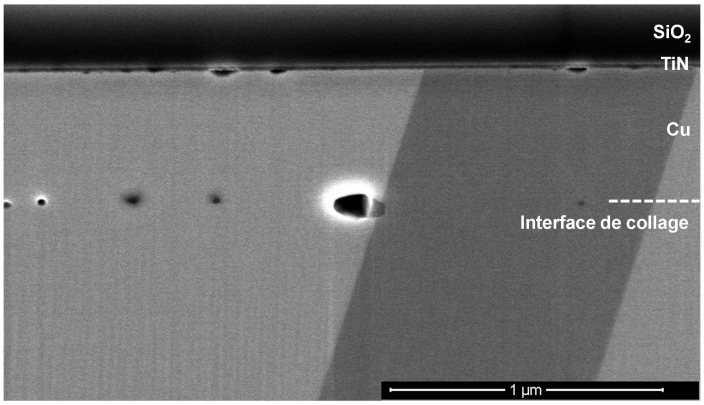


Figure 3 - 37 : Coupes FIB/MEB d'un collage Cu (500 nm) / Cu (4,5 µm) (les épaisseurs sont données après enlèvement de matière par l'étape de CMP). Des trous sont visibles dans les grains et le long de « l'ancienne » interface de collage et à l'interface TiN/Cu du côté de la couche de 500 nm uniquement.

Enfin, nous observons des trous à l'interface TiN/Cu du côté de la couche de 500 nm uniquement. Les couches de 4,5 µm sont trop épaisses pour que les lacunes aient le temps de diffuser (pour le budget thermique donné) jusqu'à l'interface TiN/Cu concernée.

L'étude de couches épaisses de cuivre nous a permis, d'une part, de mettre en évidence l'impact de la ductilité sur la mesure de l'énergie de collage. En effet, des couches épaisses induisent la casse de l'échantillon. Ce point sera discuté dans la troisième partie de ce chapitre. D'autre part, nous avons pu mettre en avant l'effet de la taille des grains sur les propriétés du collage. En effet, des films épais entraînent des grains plus gros d'où une densité de joints de grains plus faible. Dans ce cas, les phénomènes de diffusion (en particulier la diffusion des lacunes) sont plus difficiles. Ceci se traduit, certes par moins de trous à l'interface de collage, mais également par une interpénétration plus limitée des grains lors des recuits après collage. Par ailleurs, cet effet est clairement visible lorsque nous augmentons la densité de joints de grains en collant une couche « épaisse » sur une couche plus fine. Le collage bénéficie alors de la forte densité de joints de grains de la couche « fine » qui sont autant de chemins de diffusion. Nous observons une reconstruction complète du collage sur toute l'épaisseur des couches. En résumé, des couches épaisses sont bénéfiques pour le collage en termes de défectivité à l'interface de collage, mais ce au détriment de la reconstruction des couches.

3.2.1.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique

Les mécanismes de fermeture de l'interface de collage cuivre-cuivre ont été déterminés dans le cadre de la thèse de P. Guéguen et ont été présentés dans le chapitre 1. Nous rappelons simplement ici que le collage à température ambiante est obtenu grâce à une couche d'oxyde métallique. Cet oxyde évolue dans le temps pour former une interface homogène. Lorsqu'un budget thermique est appliqué au collage, la couche d'oxyde piégée perd sa stabilité et l'oxyde se mets sous la forme de nodules décorant l'interface de collage. Le mécanisme associé à cette transformation sera décrit dans le chapitre 4. Ceci provoque la mise en contact intime des surfaces de cuivre et la création de liaisons métalliques. Pour des températures de recuit supérieures, une diffusion au niveau des joints de grain est observée. Un schéma récapitulatif est donné sur la Figure 3-38.

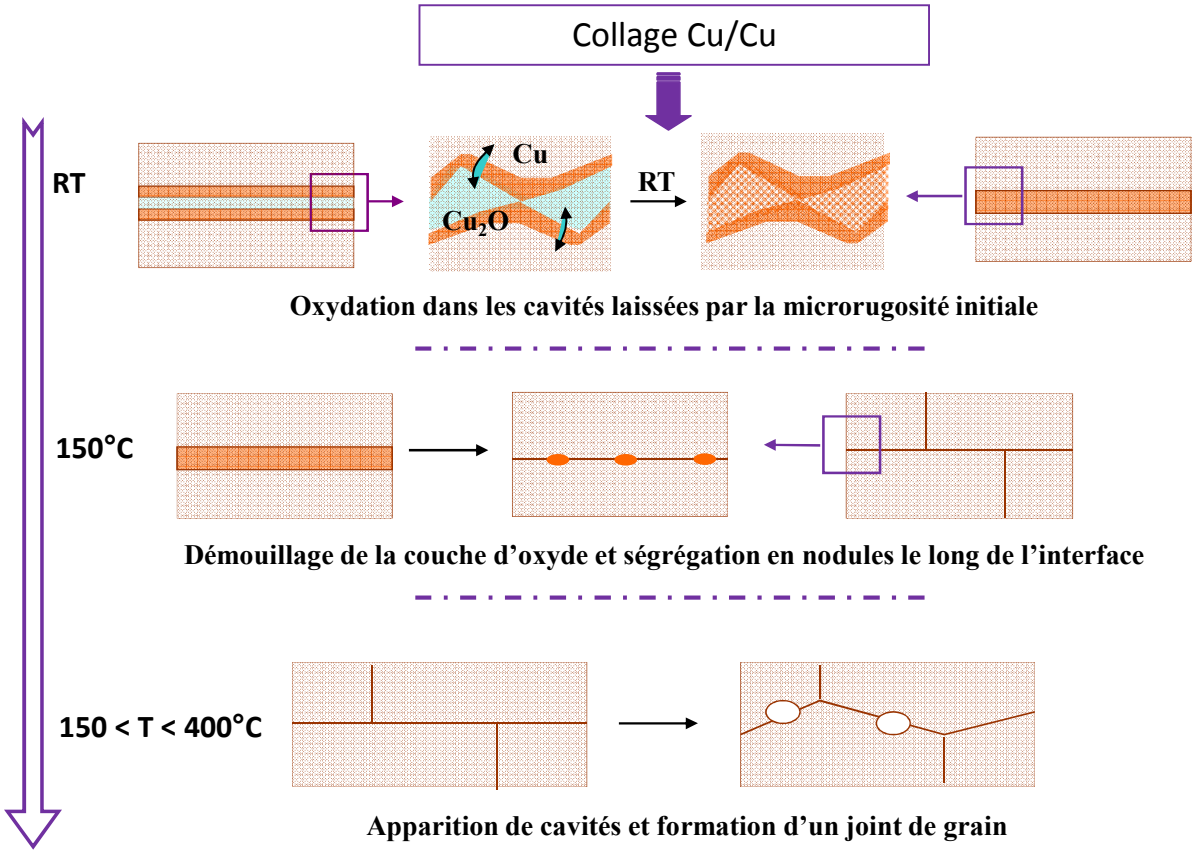


Figure 3 - 38 : Schéma récapitulatif des mécanismes du collage Cu/Cu [Guéguen'10].

3.2.1.3 Caractérisation électrique du collage

Les propriétés électriques du collage cuivre ont été étudiées par Taïbi et al. [Taïbi'11]. Les auteurs ont évalué l'impact de l'interface de collage sur la résistance de l'empilement à l'aide de structures adaptées comportant notamment deux lignes de cuivre collées (Figure 3-39).

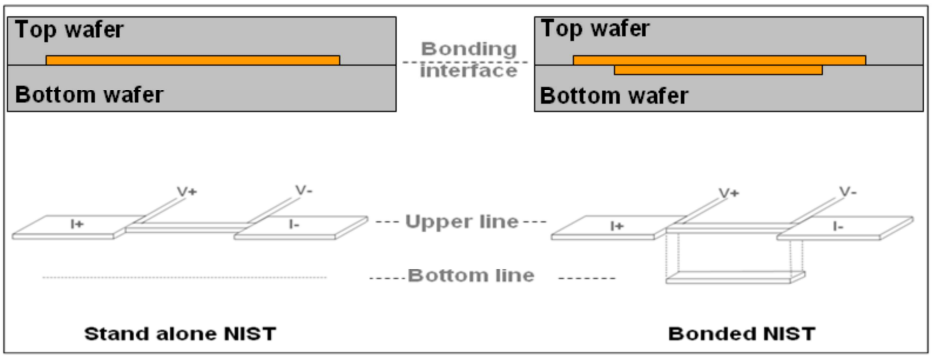


Figure 3 - 39 : Illustration des structures Kelvin utilisées sur (à gauche) les lignes sans collage et (à droite) les lignes collées. Les deux structures ont des lignes de 3 µm de large et de 640 µm de long [Taïbi'11].

Ils montrent un très faible impact de la résistance à l'interface de collage sur des collages ayant subi des recuits supérieurs ou égaux à 200°C. Les différentes structures étudiées leur ont permis l'extraction de résistance spécifique de contact, sur des aires collées de 3x3 µm², de l'ordre de 22,5 et 52,5 mΩ.µm² pour des collages avec recuit à 400 et 200°C respectivement montrant ainsi la correspondance avec l'évolution de l'interface de collage en fonction de la température de recuit.

Par ailleurs, les auteurs ont fait subir aux collages des contraintes thermiques au travers de tests de vieillissements accélérés tels que le stress voiding et le cyclage thermique. Il n'a été observé aucune dégradation de ces structures que ce soit après 1000 cycles allant de -65°C à +150°C ou alors après 2000 heures de stockage en température à 200°C [Taïbi'11].

De plus, ils ont effectué des premiers tests d'électromigration. La comparaison entre les lignes unitaires et celles collées n'a montré aucune différence au niveau du mécanisme de dégradation produit lors des tests. Il s'agit généralement de cavités au niveau des lignes de test, quelque foi suivi par un phénomène d'extrusion du cuivre. Ce comportement est dû à un effet de confinement dans les lignes (que ce soit avec ou sans présence d'interface de collage métallique). Enfin, les interconnexions métalliques réalisées par collage direct montrent, à l'inverse des interconnexions classiques, un gradient de contrainte continu sur toute la structure sans discontinuité au niveau des interfaces de collages comme s'il s'agissait d'un seul et même matériau continu. Cela montre la très faible résistivité à l'interface de collage métallique [Taïbi'11].

3.2.2 Le collage tungstène

Dans la suite du manuscrit, nous avons cherché à savoir si le mécanisme décrit ci-dessus peut être extrapolé à des matériaux possédant des propriétés physico-chimiques différentes. Nous avons donc poursuivi les travaux de Di Cioccio et al. sur l'étude du collage tungstène, matériau très réfractaire et à très haut point de fusion [Di Cioccio'10]. Cette partie présente les caractérisations des collages aux échelles macroscopique et microscopique. Les traitements thermiques jusqu'à 600°C sont effectués dans une étuve sous flux d'azote, avec entrée et sortie de l'étuve à température ambiante et selon une rampe de température de 1,7°C/min. Pour des plus hautes températures, les recuits sont réalisés sous air et dans un four à moufle. La durée du traitement thermique est de 2 heures à la température de recuit.

3.2.2.1 Caractérisation mécanique

L'étude de l'évolution de l'énergie de collage avec le temps de stockage à l'air en salle blanche n'a pas pu être réalisée. En effet, à température ambiante, et également pour un budget thermique inférieur à 200°C, le collage ne supporte pas l'insertion de lame. Les lamelles s'ouvrent spontanément, soit lors de l'insertion de la lame, soit lors de l'immersion dans l'eau du microscope acoustique.

L'évolution de l'énergie de collage a été étudiée en fonction de la température de recuit (Figure 3-40).

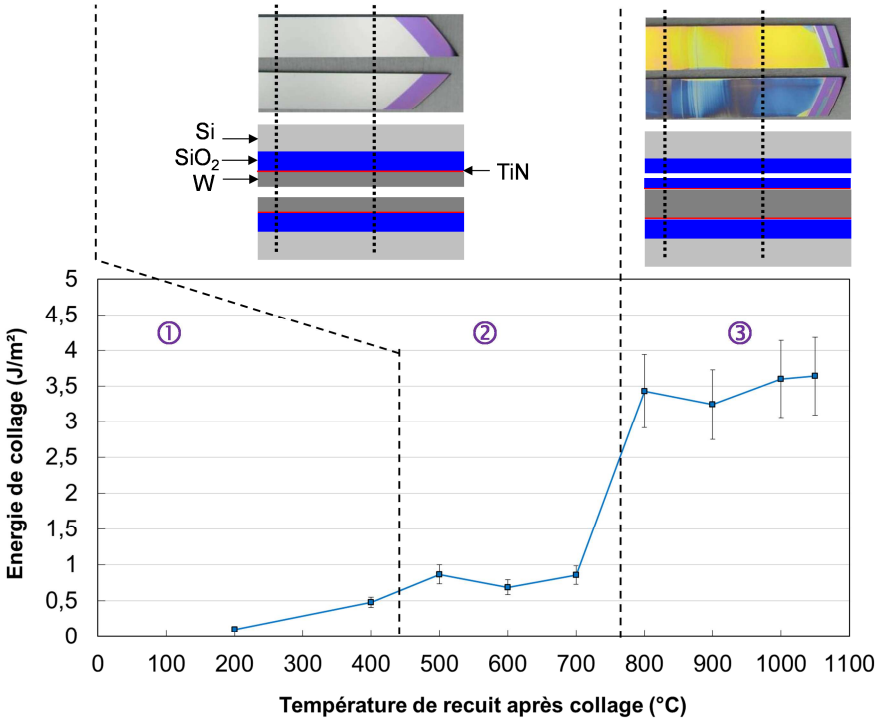


Figure 3 - 40 : Courbe d'énergie de collage en fonction de la température et photographies des interfaces d'ouverture. Les couches de tungstène font 250 nm (épaisseur après CMP). Pour des recuits en-dessous de 200°C, l'énergie de collage est trop faible pour être mesurée. Pour T< 700°C, l'ouverture se fait à l'interface de collage W/W. Pour T > 700°C, l'énergie de collage augmente brusquement. La fracture se propage dans l'oxyde de silicium.

Trois domaines sont visibles sur la courbe :

- ① T < 400°C : l'énergie de collage est faible puis augmente régulièrement jusqu'à atteindre 0,8 J/m² à 400°C. L'ouverture des lamelles s'effectue toujours à l'interface de collage W/W.

- ② 400°C < T < 700°C : l'énergie de collage présente un plateau à 0,8 J/m². L'ouverture des lamelles s'effectue toujours à l'interface de collage W/W.

- ③ 700°C < T < 1100°C : nous observons un brusque saut dans l'énergie de collage qui passe subitement à plus de 3 J/m². L'interface d'ouverture est ici très différente. La fracture vient se propager dans l'oxyde de silicium (en sous-couche). L'énergie de l'interface de collage est donc supérieure aux valeurs obtenues.

Le collage se renforce régulièrement jusqu'à des recuits à 400°C où l'énergie de collage présente un plateau. Puis il est clair que l'interface de collage est subitement renforcée pour un budget thermique supérieur à 700°C (Figure 3-41). Nous pouvons, à ce stade, supposer que les mécanismes de collage du tungstène sont identiques à ceux du cuivre, mais à plus haute température. Pour vérifier cette hypothèse, des observations en TEM ont été menées sur des collages « avant » et « après » l'augmentation brutale d'énergie de collage, c'est-à-dire respectivement pour des recuit à 600°C et 900°C.

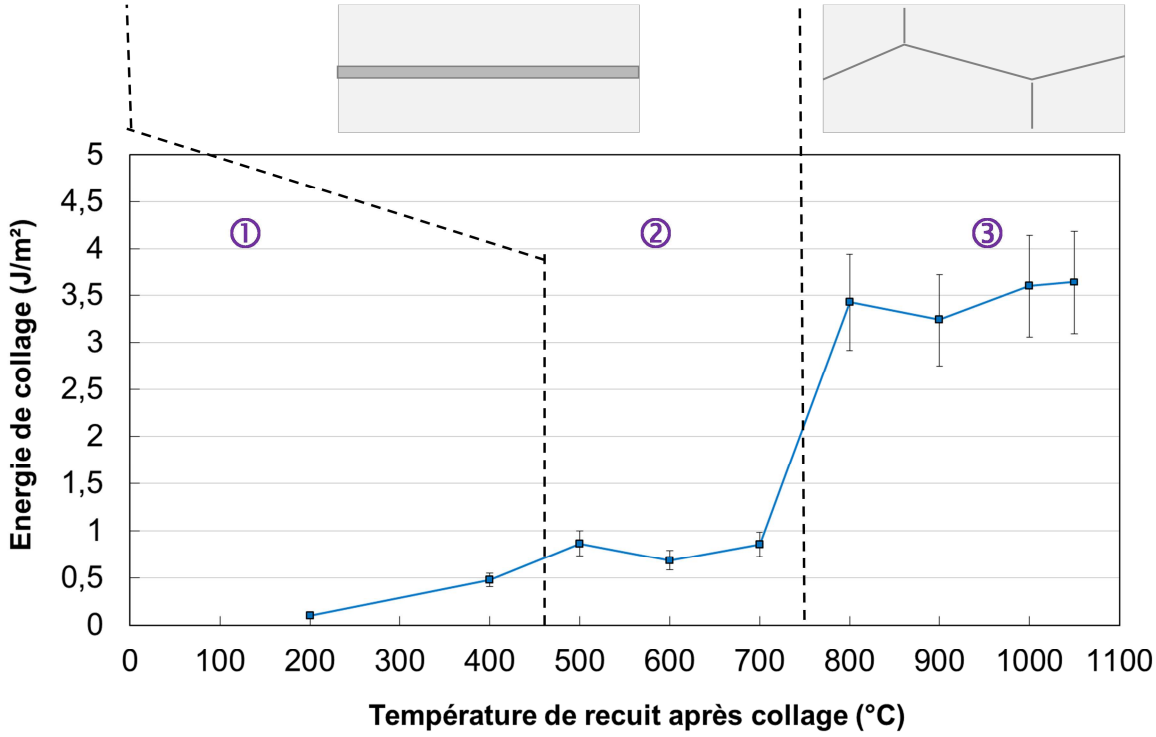


Figure 3 - 41 : Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage. L'épaisseur des couches de tungstène est de 250 nm (épaisseur après CMP). Nous supposons un mécanisme de fermeture de l'interface similaire au cuivre, illustré par les dessins au-dessus de la courbe.

3.2.2.2 Caractérisations morphologique et chimique à l'échelle nanométrique

L'énergie du collage tungstène à température ambiante est trop faible pour autoriser la préparation d'une lame TEM, notamment pour supporter l'amincissement par meulage. Une lame TEM a toutefois pu être extraite d'un collage ayant subi un recuit à 600°C (Figure 3-42). L'interface est parfaitement linéaire. Une couche uniforme, d'environ 3 nm, est présente à l'interface de collage.

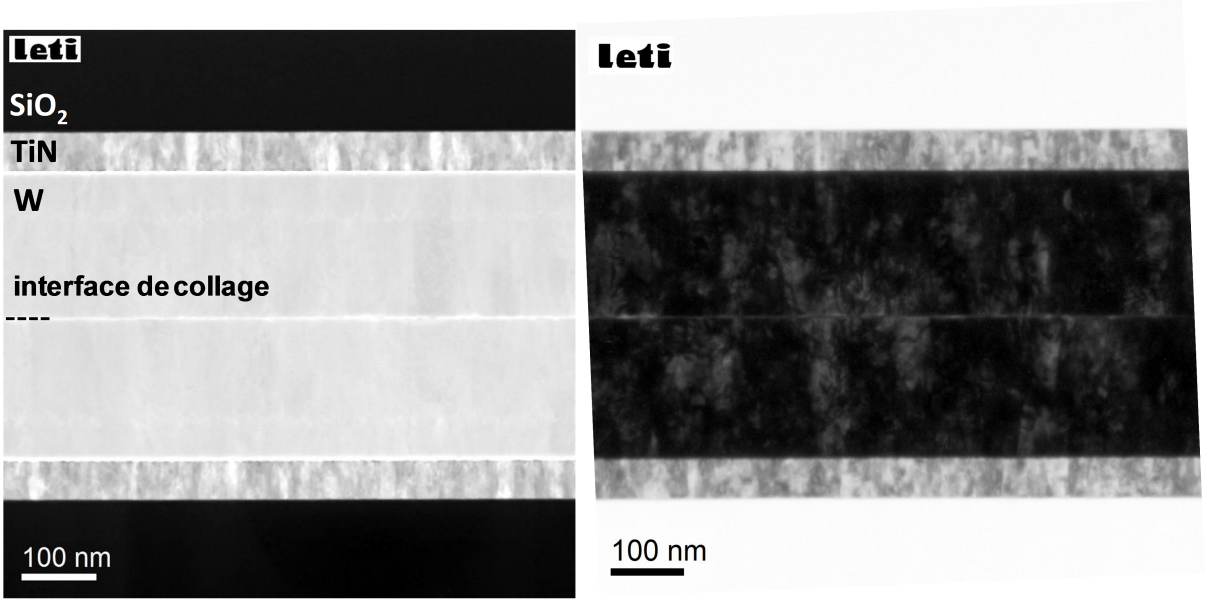


Figure 3 - 42 : Coupes (gauche) STEM HAADF et (droite) TEM d'un collage W/W recuit 2h 600°C après collage. L'interface de collage est linéaire et une couche uniforme de 3 nm est visible.

Des analyses EELS ont révélé la présence d'oxygène dans la couche uniforme observée (Figure 3-43) Il s'agit donc d'une couche d'oxyde de tungstène. L'épaisseur de cette couche, 3 nm, est cohérente avec deux fois l'épaisseur d'oxyde initiale, 1,54 nm (mesurée par XPS).

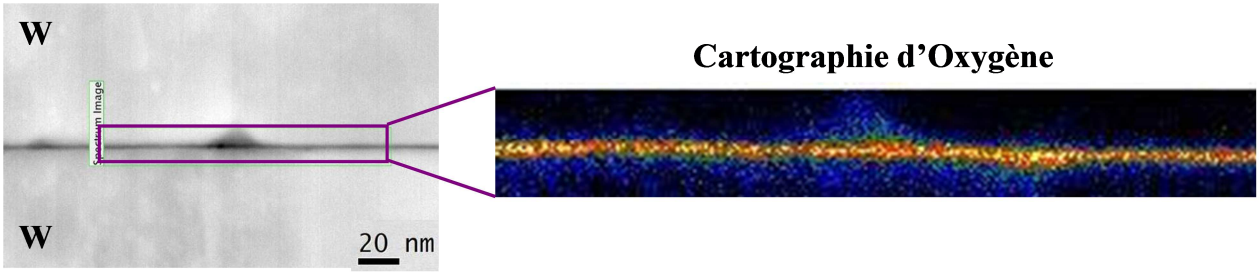


Figure 3 - 43 : Analyse STEM-EELS à l'interface de collage W/W. La couche uniforme révèle la présence d'oxygène. Il s'agit donc d'une couche d'oxyde de tungstène.

Des observations TEM ont également été réalisées sur des collages « après » le saut d'énergie, à savoir après un recuit à 900°C (Figure 3-44). L'interface de collage est en zig-zag, ce qui témoigne d'une diffusion au niveau des joints de grain.

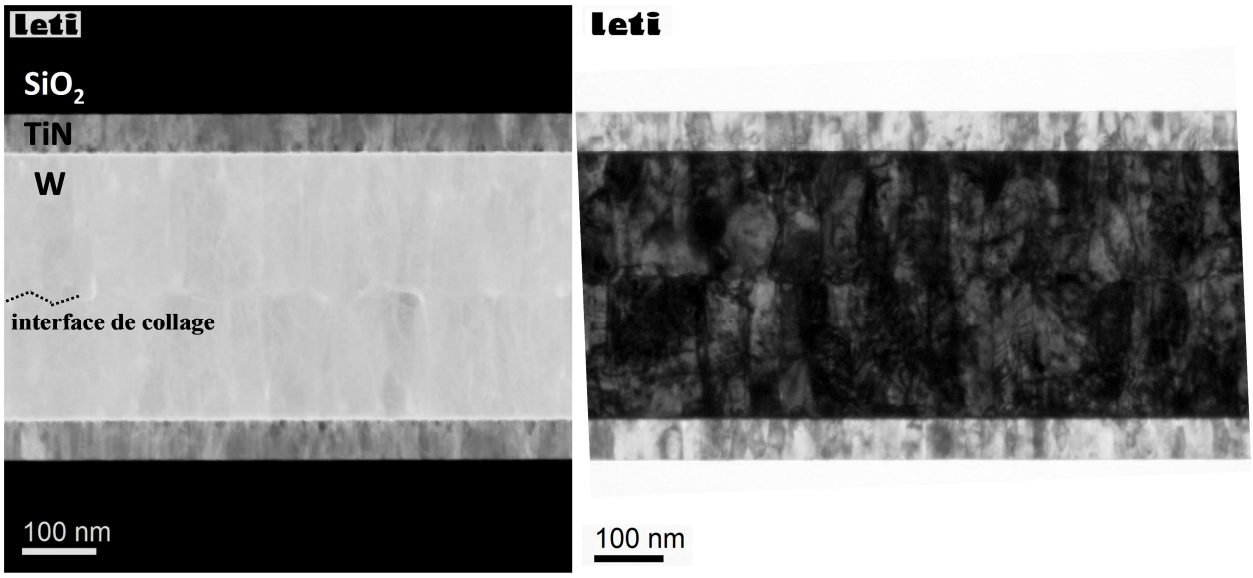


Figure 3 - 44 : Coupes (gauche) STEM HAADF et (droite) TEM d'un collage W/W recuit 2h 900°C après collage. L'interface de collage est en zig-zags.

D'autre part, des nodules d'une trentaine de nanomètres décorent l'interface de collage au niveau des joints triples (Figure 3-45).

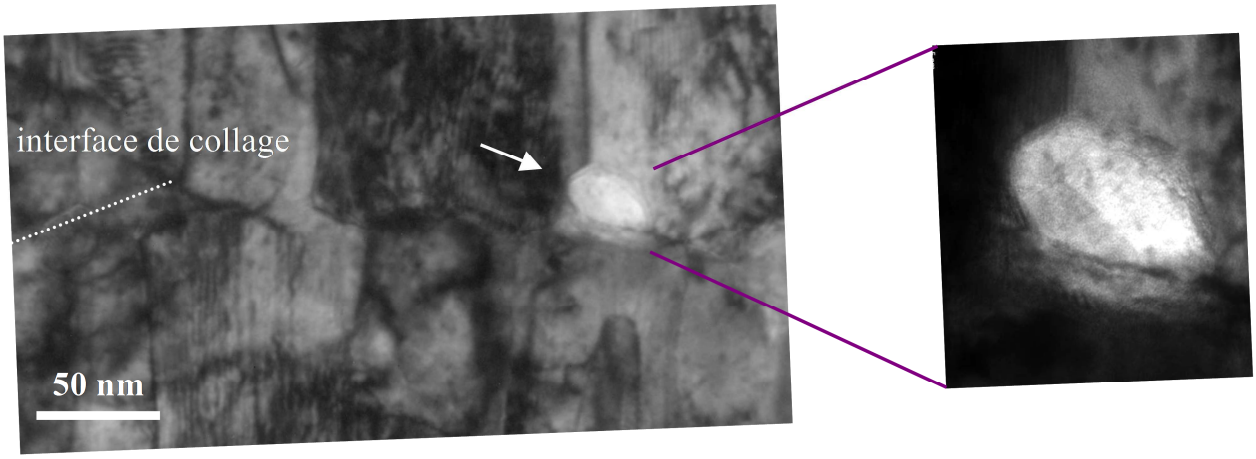


Figure 3 - 45 : Coupe TEM montrant la présence d'un nodule à l'interface d'un collage W/W recuit 2h à 900°C.

Le tungstène absorbe fortement les électrons, les analyses EELS sont donc difficiles. Elles ne révèlent que la présence de tungstène dans ces nodules. Nous sommes en limite de résolution. Nous pensons en revanche, qu'il s'agit de nodules d'oxyde de tungstène, semblables à ceux observés dans les collages cuivre.

De plus, nous détectons également la présence de cavités le long de l'interface de collage comme le révèle la cartographie en épaisseur sur la Figure 3-46.

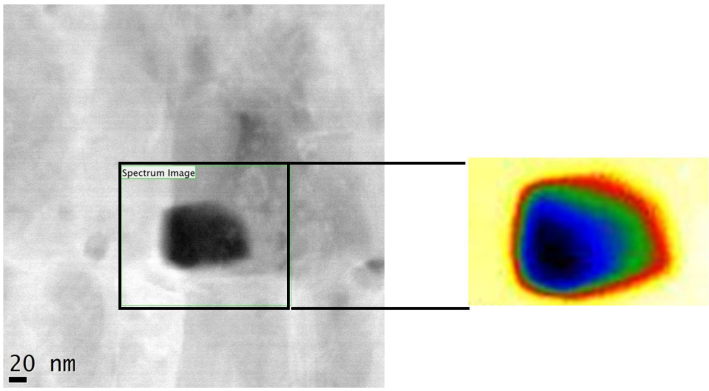


Figure 3 - 46 : Coupe STEM et cartographie d'épaisseur sur un collage recuit à 900°C. Un trou est clairement visible à un joint triple au niveau de l'interface de collage.

Afin d'estimer la densité de trous à l'interface de collage, des observations FIB/MEB ont été réalisées sur des collages après un recuit à 900°C (Figure 3-47).

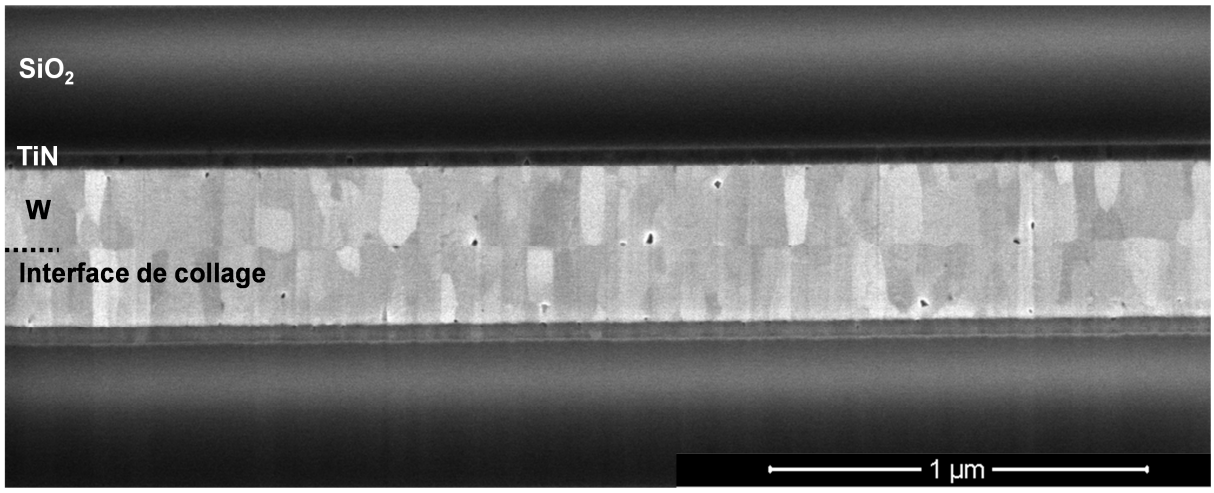


Figure 3 - 47 : Coupe FIB/MEB d'un collage de couches de 250 nm de tungstène (épaisseurs après enlèvement de matière par CMP) après un recuit à 900°C.L'interface de collage présente un aspect en zig-zags. Des trous sont présents à l'interface de collage ainsi que dans les couches de tungstène et dans la barrière TiN.

Il apparaît tout d'abord que les trous ne sont pas seulement situés à l'interface de collage mais également dans les couches au niveau des joints de grains. Enfin, nous notons également la présence de trous dans la barrière TiN.

- *Volume total des trous*

Nous cherchons maintenant à estimer le volume des trous présents dans la couche. Sur une fenêtre de 3 µm, nous mesurons environ 30 trous de 10 à 40 nanomètres de diamètre. Ceci correspond (en assimilant les trous à des sphères) à un volume de :

$$1{,}6.10^{-23}\ m^3 < V_{trous} < 1{,}0.10^{-21}\ m^3$$

- *Estimation liée au réarrangement de la rugosité initiale*

Pour évaluer le volume théorique lié au réarrangement de la rugosité, nous choisissons comme surface de référence celle du scan des mesures AFM soir 1 µm². Les mesures indiquent : 0,2 nm RMS et 5,7 nm PV. Pour les deux surfaces mises en contact, nous choisissons de prendre la valeur RMS comme écart moyen entre les surfaces. Nous obtenons alors :

$$V_{rugosité} \sim 4{,}0.10^{-22}\ m^3$$

De même que pour le cuivre, nous avons à 600°C une couche continue d'oxyde, ce qui indique que ce dernier s'est déjà réorganisé avant sa mise sous nodules. Le volume initié par la rugosité initiale des surfaces est à envisager comme une quantité de lacunes issues de ce processus de réorganisation.

- *Estimation liée à la réorganisation des lacunes du matériau*

Le dépôt contient des lacunes qui, sous l'action de la température, peuvent se regrouper aux interfaces de faibles énergies (ici aux joints de grains) pour former des trous visibles en MEB. Nous considérons un volume de 3 µm (champ FIB) x 1 µm (profondeur) x 2 fois l'épaisseur des couches de tungstène (250 nm), soit 1,5 µm² (soit $1{,}5.10^{-18}$ m^3). Il reste maintenant à estimer le nombre de lacunes, N_l, qui est donné par la relation :

$$d = \frac{N_l}{N_a} = \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \qquad \text{III.6}$$

Avec : N_a : nombre de sites atomiques = $9{,}5.10^{10}$ pour $1{,}5.10^{-18}$ m^3
Q : énergie de formation d'une lacune (eV) = 3,76 eV [Smedskjaer'84]
T en K, pris ici à 1173 K
k = $8{,}62.10^{-5}$ eV/K

Ce qui donne $N_l \sim 7.10^{-6}$ d'où une densité de lacunes de : $d \sim 7.10^{-17}$

Le volume occupé par ces lacunes est donc :

$$V_{lacunes} \approx 1.10^{-34}\ m^3$$

Nous trouvons donc un volume correspondant à la condensation complète des lacunes. Cependant, la quantité de ces dernières est très difficile à estimer puisqu'elle dépend à la fois du matériau, de sa méthode de dépôt, de ses traitements thermiques préalables,…

Nous pouvons donc estimer que les volumes libres qui se sont regroupés sous forme de cavités proviennent essentiellement de la rugosité initiale et que les lacunes du matériau lui-même sont négligeables.

Nous sommes en présence a priori du même phénomène que pour les collages cuivre, les nodules d'oxydes constituent des zones privilégiées de formation des cavités.

3.2.2.3 Caractérisation du comportement électrique du collage

Mesurer quantitativement, la conductivité de l'interface de collage nécessite la mise en place de structures « patternées », difficiles à réaliser dans le cas du tungstène avec la même approche technologique que pour le cuivre. Cependant, nous pouvons accéder qualitativement à la conductivité des structures collées par Scanning Spreading Resisitivity Microscopy (SSRM) aux structures collées (cf chapitre 1).

L'échantillon analysé correspond à un collage recuit 2 heures à 900°C, température pour laquelle nous savons que l'interface est bien reconstruite. Les couches à mesurer étant de l'ordre de la centaine de nanomètres, un biseau a donc été réalisé sur les collages pour rendre l'observation compatible avec la taille des scans AFM. Avec ce biseau, le champ d'analyse sera 10 fois plus grand. Les mesures sont réalisées sous azote. Les scans SSRM obtenus sont comparés avec des images MEB réalisées sur la même zone de mesure.

La Figure 3-48 montre la cartographie en résistance réalisée sur l'échantillon. Même si des contrastes correspondant aux différences de résistance entre les couches sont visibles (SiO_2 très résistant, TiN et W conducteurs), la résolution de l'image est dégradée par la présence de nombreuses rayures. Ces dernières sont très dommageables pour les mesures obtenues (modification de la résistance de contact sous la pointe).

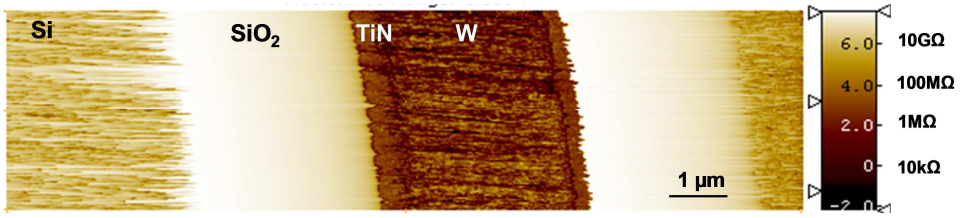


Figure 3 - 48 : Cartographie de la résistance mesurée par SSRM sur un collage W/W recuit 2h à 900°C. Les interfaces Si/SiO_2 et SiO_2/TiN n'apparaissent pas linéaires. De plus des rayures sont visibles. Ces artéfacts de mesure sont dûs à la réalisation d'un biseau par polissage.

En effet, lors du passage dans une rayure (ou une bosse), le volume d'analyse sous la pointe conductrice change, donc la résistance change. Les résultats sont ainsi faussés. Ces rayures proviennent de la préparation du biseau qui met en jeu une étape de polissage. Ces rayures sont observées sur scan AFM et elles ont une profondeur de la dizaine de nanomètres (Figure 3-49). Ces observations n'ont pas pu être améliorées. Mais très qualitativement, nous pouvons dire que la résistivité du tungstène est de l'ordre de celle du TiN.

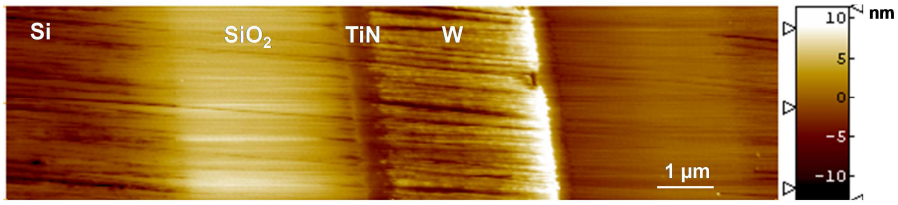


Figure 3 - 49 : Scan AFM réalisé en parallèle de la mesure SSRM. Les rayures, dues au polissage de l'échantillon, peuvent atteindre la dizaine de nanomètres de profondeur, faussant ainsi la mesure de résistance.

Di Cioccio et al. ont montré que le collage tungstène est effectivement conducteur [DiCioccio'10]. En effet, ils ont utilisé une méthode de caractérisation par quatre pointes (Figure 3-50).

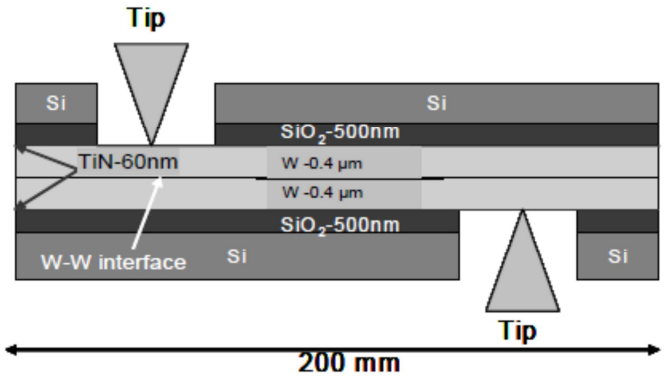


Figure 3 - 50 : Illustration de la structure du test électrique pour la réalisation d'une mesure 4 pointes. Pour obtenir un contact électrique, le Si et le SiO_2 ont été enlevés par amincissement mécanique et attaque chimique.

Les courbes I-V obtenues montrent un comportement ohmique (Figure 3-51). Le collage est donc conducteur.

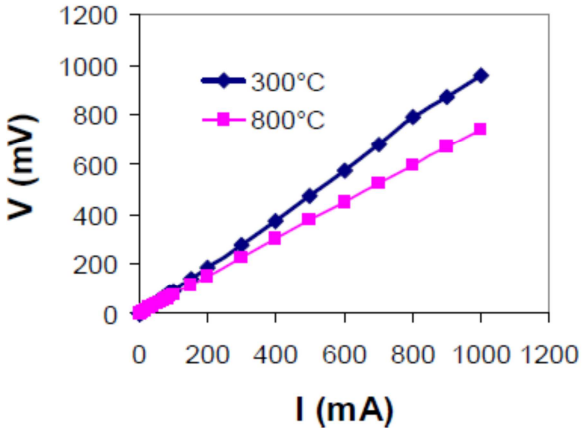


Figure 3 - 51 : Caractérisation I(V) de collages W/W ayant subi un recuit de 2h à respectivement 300°C et 800°C. Le collage est conducteur et présente un comportement ohmique.

Le mécanisme de collage des couches de tungstène apparaît semblable à celui du cuivre mais avec un décalage en température. Le collage à température ambiante est également obtenu grâce à une couche d'oxyde métallique. A 600°C, l'interface de collage est constituée d'une couche homogène et uniforme d'oxyde de tungstène. Lorsqu'un budget thermique est appliqué au collage (700°C pour le tungstène contre 150°C dans le cas du cuivre), la couche d'oxyde piégée perd sa stabilité et l'oxyde est mis sous forme de nodules décorant l'interface de collage. Cela provoque la mise en contact intime des surfaces et la création de liaisons métalliques. Pour des températures de recuit supérieures, la diffusion aux joints de grains est activée et conduit à une interpénétration des grains.

3.2.3 Le collage titane

Nous nous sommes également intéressés au cas du titane, compte tenu de son comportement exceptionnel vis-à-vis de l'oxygène. En effet, le titane est connu pour son effet getter, notamment envers l'oxygène.

3.2.3.1 Caractérisation mécanique

L'évolution de l'énergie de collage avec le temps de stockage à l'air en salle blanche a été étudiée en minimisant le temps entre le collage et la première mesure. L'énergie est de 0,1 J/m² 4 heures après collage et augmente pour se stabiliser à 0,5 J/m² après 14 jours de stockage. Cette évolution est comparable à celle observée pour le cuivre où l'énergie est également multipliée par quatre lors d'un stockage en salle blanche (de 0,7 à 2,5 J/m²). En revanche, même pour un temps de stockage plus long, l'énergie du collage titane n'augmente plus et reste ainsi bien inférieure aux 2,5 J/m² du collage Cu/Cu obtenus après 14 jours. Les phénomènes induisant cette différence de comportement seront étudiés par la suite.

L'évolution de l'énergie de collage a été étudiée en fonction de la température de recuit pour un collage de couches de titane de 200 nm ramenées à 150 nm après CMP (Figure 3-52). Les échantillons sont recuits pendant 2 heures. L'énergie de collage augmente régulièrement puis atteint un palier à 3 J/m² à 200°C. Au-delà de cette température, l'ouverture des barrettes ne se fait plus à l'interface de collage mais à l'interface titane-silicium.

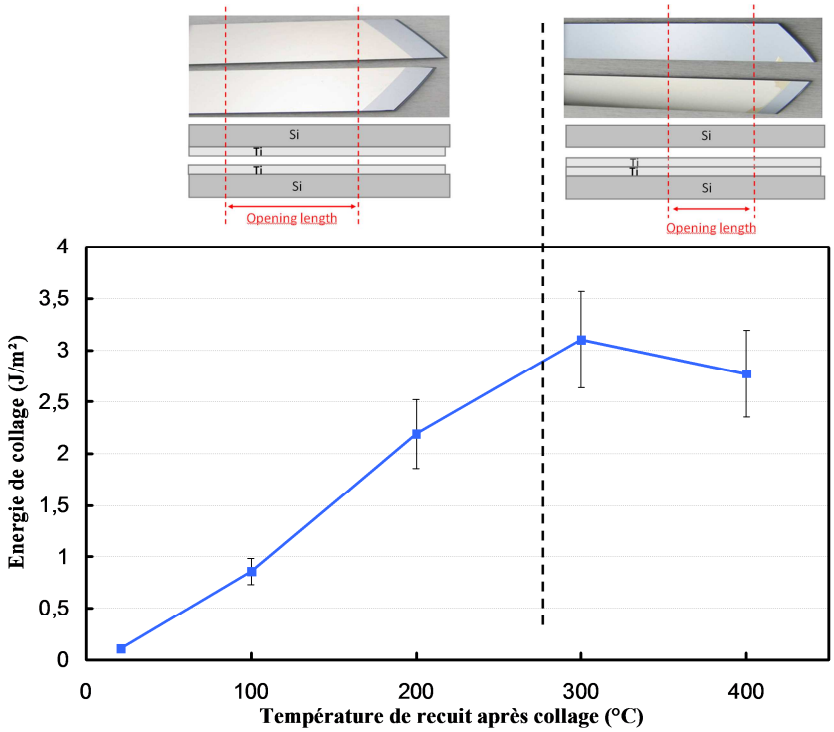


Figure 3 - 52 : Energie de collage mesurée en fonction de la température de recuit après collage. L'épaisseur des couches de titane est de 150 nm (épaisseur après CMP). L'énergie augmente régulièrement jusqu'à 300°C. Au-delà de cette température, l'ouverture des barrettes ne se fait plus à l'interface de collage mais à l'interface titane-silicium.

Nous nous sommes également intéressés au collage de couches de titane plus minces, à savoir de 100 nm ramenées à 30 nm après CMP. Les rugosités post CMP sont comparables dans les deux cas. La courbe d'énergie de collage en fonction de la température de recuit après collage varie légèrement (Figure 3-53). D'une part, aux faibles températures, i.e. en-dessous de 150°C, l'énergie du collage « 30 nm » est inférieure à celle du collage « 150 nm » d'environ 300 mJ/m². Ceci peut s'expliquer par l'effet de ductilité du titane qui augmente artificiellement l'énergie de collage. Des couches épaisses favorisent la dissipation d'énergie par plasticité. D'autre part, le collage « 30 nm » semble atteindre plus rapidement son énergie maximum puisque l'ouverture à l'interface Ti/Si s'effectue dès 200°C contre 300°C pour le collage « 150 nm ». En revanche, au-dessus de 300°C les énergies sont similaires. Cet écart de 100°C est certainement un artéfact lié au traitement thermique.

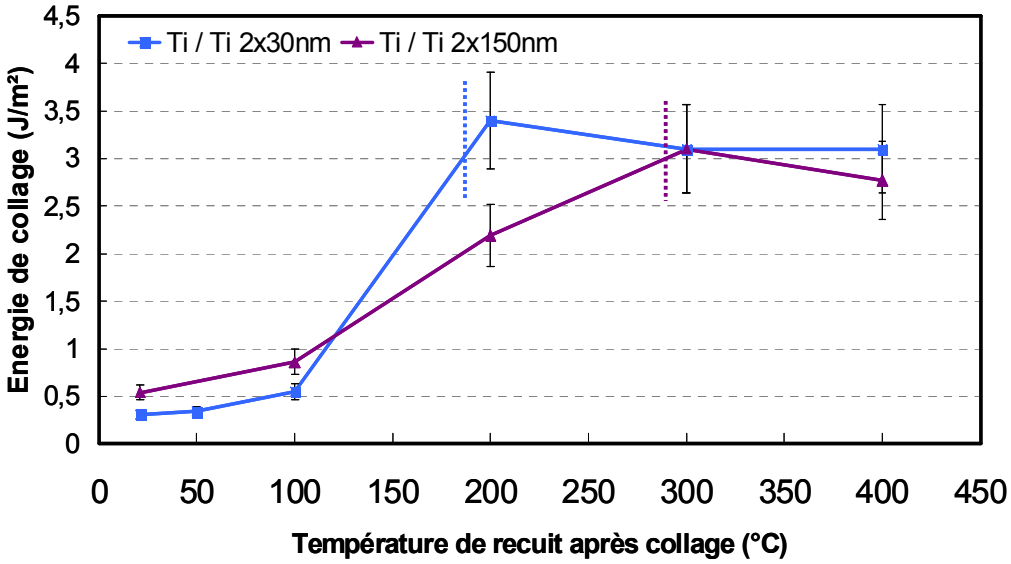


Figure 3 - 53 : Comparaison des énergies de collage en fonction de la température de recuit après collage de deux collages : Ti/Ti avec des couches épaisses de 150 nm (après CMP) et Ti/Ti avec des couches épaisses de 30 nm (après CMP). Les traits en pointillés indique le changement d'ouverture d'interface de l'interface Ti/Ti contre Ti/Si. La différence observée entre les deux courbes à 400°C correspond à une incertitude de mesure.

3.2.3.2 Caractérisations morphologique et chimique à une échelle nanométrique

En adoptant la même méthodologie de caractérisation que pour le cuivre et le tungstène, deux observations TEM ont été réalisées : la première sur collage à température ambiante et la deuxième sur un collage ayant subi un recuit de 2h à 400°C. Il est à noter que la lame TEM de l'échantillon à température ambiante, compte tenu de sa faible énergie (0.5 J/m²), n'a pas été préparé par FIB mais par Precise Ion Polishing System (PIPS).

- *Caractérisation du collage à température ambiante*

A température ambiante, de façon surprenante, ici, deux interfaces présentent un intérêt : l'interface de collage Ti/Ti et l'interface de dépôt Ti/Si (Figure 3-54).

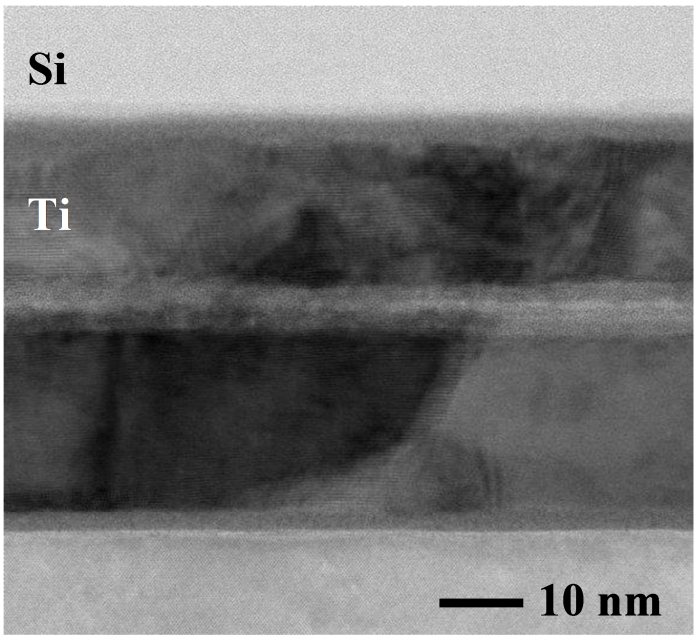


Figure 3 - 54 : Coupe STEM d'un collage Ti/Ti après collage (température ambiante). Deux interfaces apparaissent intéressantes: l'interface de collage Ti/Ti et l'interface de dépôt Ti/Si.

A l'interface Ti/Si, une couche amorphe de 3 nm environ est clairement visible (Figure 3-55). Le dépôt du titane, tout comme le collage n'ont pas subi de traitement thermique. Cette couche se forme donc durant le dépôt. Des caractérisations ont été mises en œuvre pour déterminer son origine mais ont été réalisées sur un échantillon recuit.

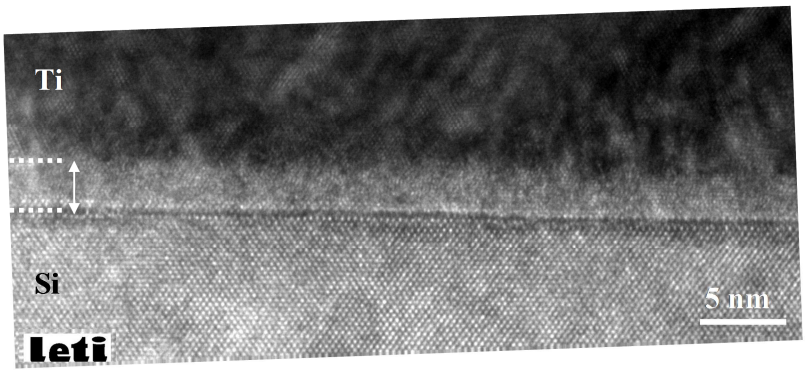


Figure 3 - 55 : Coupe TEM d'un collage Ti/Ti après collage. Nous observons, à l'interface de dépôt Ti/Si, une couche homogène amorphe de 3 nm environ.

A l'interface de collage, une couche de 8 nm est présente. Elle n'apparaît cependant pas uniforme, comme ce qui est observé pour le cuivre et le tungstène, mais semble être formée d'un assemblage de trois couches (Figure 3-56).

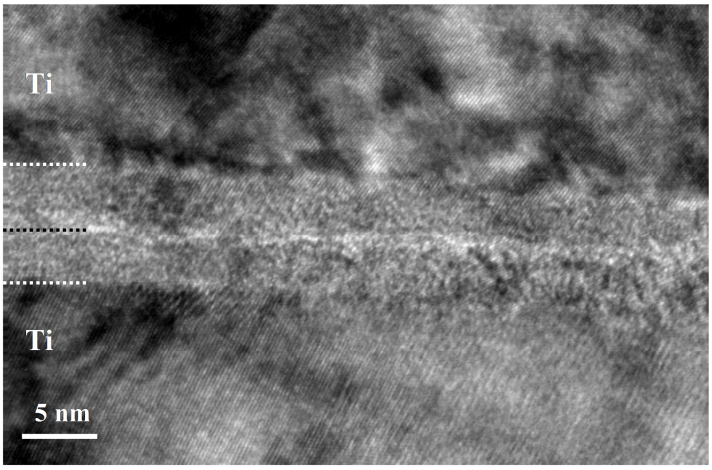


Figure 3 - 56 : Coupe TEM d'un collage Ti/Ti après collage (température ambiante). Une couche de 8 nm est présente à l'interface. Cette dernière possède une structure étonnante en trois couches.

Une analyse EELS révèle, d'une part, la présence d'oxygène et de titane (Figure 3-57). D'autre part, des mesures par ellipsométrie en prenant comme modèle TiO_2, nous ont confirmé la présence d'oxyde de titane en surface avant collage. Il s'agit donc d'une couche d'oxyde de titane. Ceci n'est pas surprenant puisque les plaques sont exposées à l'air avant collage et le titane s'oxyde spontanément en présence d'oxygène. L'épaisseur mesurée (≈ 8 nm) est cohérente avec l'épaisseur d'oxyde initiale mesurée par XXR (4,8 nm). Cependant, à la différence du cuivre et du tungstène, cette dernière n'est pas homogène. Elle est composée de trois couches selon un empilement symétrique A/B/A. Cette différence pourrait expliquer la différence de comportement du titane lors d'un stockage. En effet, le renforcement du collage titane au cours du temps est bien moindre que celui du cuivre. Les mécanismes associés à ce phénomène seront discutés dans le chapitre 4. Enfin, la couche amorphe observée à l'interface de dépôt Ti/Si est composée de titane et de silicium.

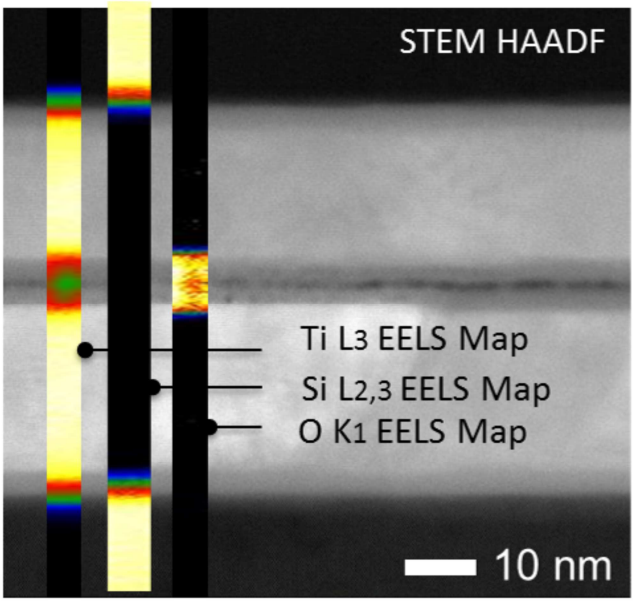


Figure 3 - 57 : Coupe STEM HAADF et cartographie EELS d'un collage Ti/Ti après collage (température ambiante). L'analyse montre qu'il y a présence d'oxygène au niveau de l'interface de collage Ti/Ti et qu'il y a présence de titane et de silicium au niveau de l'interface de dépôt Ti/Si.

- *Caractérisation du collage après un recuit à 400°C*

Les images TEM du collage après un recuit de 2 heures à 400°C sont présentées sur la Figure 3-58. L'interface de collage est sous la forme d'un joint de grain. Nous notons la présence de cônes de diffusion au niveau des joints triples qui conduit à une interpénétration des grains. En revanche, l'aspect en zig-zags est moins prononcé que dans les cas des collages cuivre et tungstène.

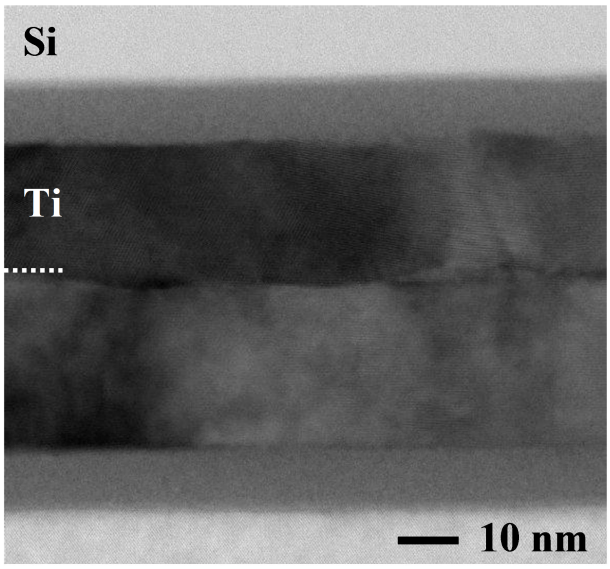


Figure 3 - 58 : Coupe STEM d'un collage Ti/Ti recuit 2h à 400°C. L'interface de collage se présente sous la forme d'un joint de grain. Des cônes de diffusion sont présents au niveau des joints triples. Ils conduisent à une légère interpénétration des grains.

Des analyses par EELS n'indiquent par la présence d'oxygène dans la structure (Figure 3-59). La couche d'oxyde de titane n'est donc plus présente à l'interface de collage. Il n'est pas observé de nodules d'oxyde comme dans les collages cuivre et tungstène.

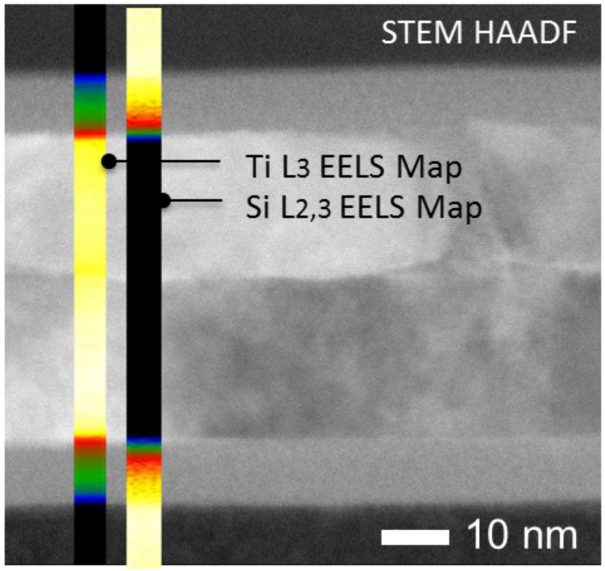


Figure 3 - 59 : Coupe STEM HAADF et cartographie EELS d'un collage Ti/Ti recuit 2h à 400°C. Aucune trace d'oxygène n'est détectée dans l'empilement

En ce qui concerne la couche amorphe, elle est toujours visible à l'interface titane-silicium et s'est épaissie de 3 à 10 nm. Des caractérisations ont été mises en œuvre pour déterminer son origine. Les épaisseurs mises en jeu étant de l'ordre de la centaine de nanomètres, un biseau à 5,75° est réalisé sur les échantillons pour agrandir artificiellement la surface à analyser. D'autre part, le biseau permet d'exposer à l'air la surface à analyser sans besoin de clivage, difficile sur des couches métalliques. Afin de connaître la composition exacte de la couche, de la Spectrométrie nano-Auger (AES) a été effectuée sur l'échantillon biseauté (Figure 3-60). L'analyse indique clairement une inter-diffusion entre le titane et le silicium. Le signal d'oxygène détecté correspond à l'oxydation du titane compte tenu du fait que l'échantillon ai été exposé à l'air avant analyse.

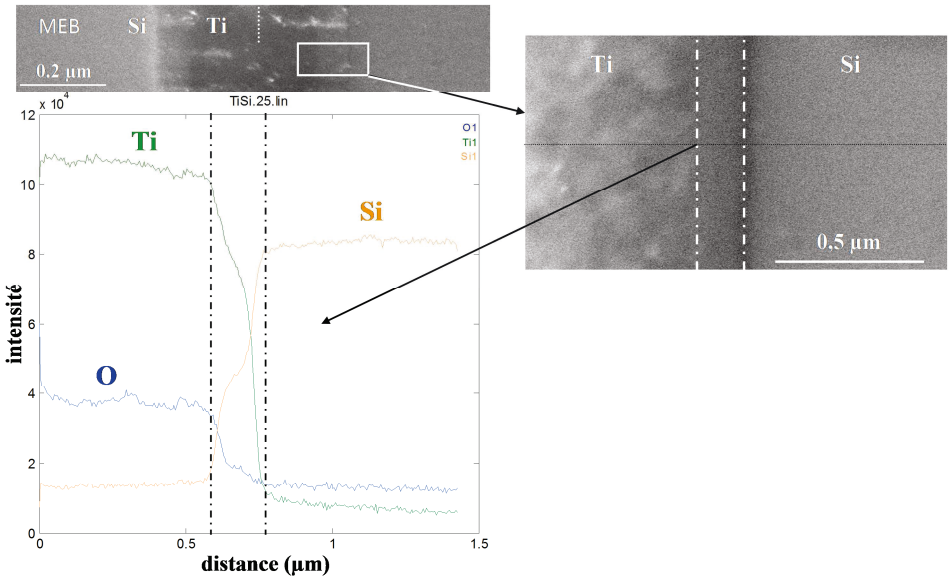


Figure 3 - 60 : Observations MEB et analyse par spectrométrie Auger d'un collage titane recuit 2h à 400°C. L'échantillon a été biseauté à 5,75° pour agrandir la surface d'analyse. Les résultats montrent une inter-diffusion titane-silicium au niveau de l'interface de dépôt. Le signal d'oxygène correspond à l'oxydation du titane (le biseau est exposé à l'air).

L'origine de cette couche amorphe peut avoir plusieurs origines :

- Il pourrait s'agir du premier stade de la siliciuration conduisant à $TiSi_2$. Ohring donne la formule permettant de calculer l'épaisseur de $TiSi_2$ (en Å) formée par inter-diffusion de couches de titane et de silicium [Ohring'02] :

$$d^2_{(TiSi_2)} = 5{,}74.10^9.e^{\frac{-E}{k_b T}}.t \qquad \text{III.7}$$

Avec : k_b la constante de Boltzmann = $8{,}617.10^{-5}$ eV.K^{-1}
E l'énergie d'activation = 1,3 eV
T la température (K) et t le temps (s)

Le dépôt de titane PVD à 350°C dure environ 1 minute. L'épaisseur de $TiSi_2$ théorique est de 0,3 nm. Cela est dix fois inférieur à l'épaisseur mesurée de la couche observée. Pour obtenir les 3 nm observés, la durée en température nécessaire serait de 2 heures, ce qui n'est pas le cas. L'hypothèse est donc peu probable.

- D'autre part, il pourrait s'agir de l'implantation (au sens implantation ionique) du titane dans le silicium lors du dépôt puisque celui-ci s'effectue à très haute énergie (12 kW).

- L'hypothèse la plus probable est que la couche soit issue d'une réaction thermodynamique définie comme une amorphisation à l'état solide (Solid State Amorphization), le titane et le silicium remplissant les conditions requises pour ce phénomène[2] [Schwartz'83] [Chen'00]. Des auteurs ont également reporté ce phénomène lors de collages titane-silicium [Yu'05] [Yu'06] [Yu'07].

- *Mécanisme de collage*

Ces observations permettent de poser les bases d'un mécanisme de collage spécifique au titane. Ce dernier possède la particularité d'être un excellent matériau getter. Il est ainsi capable de solubiliser une grande quantité d'oxygène lorsqu'il est activé thermiquement. La température d'activation de l'effet getter du titane se situe entre 200 et 300°C [Tenchine'11]. Or les mesures d'énergie de collage indiquent un changement d'interface d'ouverture autour de ces températures. De plus, les données thermodynamiques indiquent que la solubilité de l'oxygène dans la maille du titane à 400°C est de 33 % [Okamoto'01], ce qui est assez, dans le cas de couches épaisses, pour solubiliser l'oxygène présent à l'interface de collage. Aussi, nous pouvons en déduire que la fermeture de l'interface de collage se fait par dissolution de l'oxyde encapsulé lors du collage. Ces mécanismes seront discutés plus en détails dans le chapitre 4.

Nous avons démontré la faisabilité du collage titane et posé les bases d'un mécanisme de collage basé sur la dissolution de l'oxyde. Une des applications envisagées étant l'intégration 3D, nous pouvons nous demander ce qu'il en est de la conduction verticale de l'empilement.

3.2.3.3 Validation de la conduction électrique verticale

Mesurer quantitativement, la conductivité de l'interface de collage nécessite la mise en place de structures patternées, avec des motifs particuliers. Cependant, nous pouvons accéder qualitativement à la conductivité en appliquant la méthode de Scanning Spreading Resisitivity Microscopy (SSRM) aux structures collées (cf chapitre 1).

L'échantillon analysé correspond à un collage recuit 2 heures à 400°C. Les scans SSRM obtenus sont en accord avec les images MEB, ce qui indique l'absence d'artéfact de mesure (Figure 3-61).

[2] Schwartz et Johnson ont proposé trois conditions essentielles qui permettent une amorphisation à l'état solide dans le cas d'un couple de deux métaux polycristallins. La première est qu'un des composants du couple diffuse rapidement dans l'autre : la diffusivité interstitielle du Si dans le Ti à 400°C est de $3{,}0.10^{-15}$ cm²/s [Yu'05] et est de deux ordres de grandeur supérieure à celle du Ti dans le Si ($5{,}5.10^{-17}$ cm²/s à 400°C [Yu'05]). La deuxième est que la valeur de l'enthalpie de mélange du système, qui est le moteur de la réaction, soit très négative : pour le système Ti/Si elle est de – 39 kJ/g at [Yu'05]. La dernière est que les recuits doivent être réalisés à suffisamment basse température pour supprimer la nucléation et la croissance des composés thermodynamiquement favorables (intermétalliques cristallins).

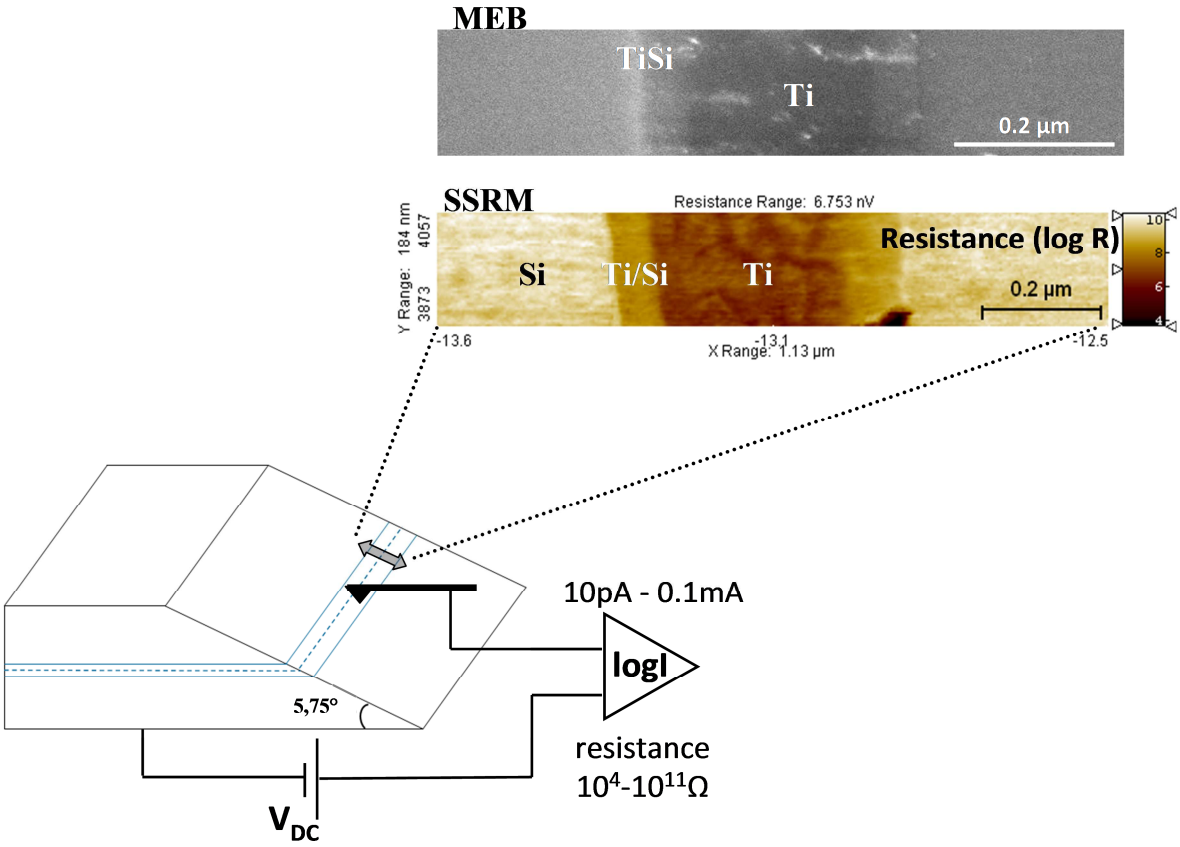


Figure 3 - 61 : Dispositif expérimental et résultat obtenu sur un collage titane recuit 2h à 400°C. Un biseau a été réalisé sur l'échantillon, de sorte que les couches apparaissent 10 fois plus épaisses. Le collage est conducteur et l'interface de collage n'induit aucune augmentation de la résistivité. En revanche, une augmentation de la résistivité est observée à l'interface Ti/Si. Pour appel, la résolution spatiale latérale est de 3 nm.

La figure 60 montre que une observation MEB et la cartographie SSRM (en résistance) associée. Un contraste foncé correspond à une résistance faible. Trois contrastes sont visibles sur l'image SSRM sur les couches de silicium, titane et la couche d'interface titane-silicium. Cependant, nous n'observons pas de variation de contraste au niveau de l'interface de collage qui ne présente ainsi pas d'obstacle au passage du courant. Le collage apparaît comme conducteur. Cependant, une augmentation de la résistance est mesurée à l'interface Ti/Si de chaque côté du collage. Afin d'analyser cet écart de résistance, la Figure 3-62 montre l'intensité mesurée en fonction de la résistance (en logarithme). L'interface titane-silicium apparaît moins conductrice que le titane d'une décade.

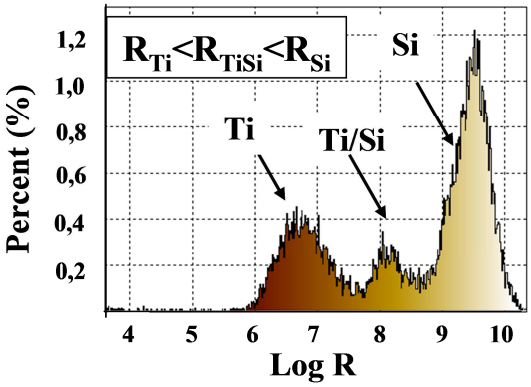


Figure 3 - 62 : Résistivités mesurées sur un collage titane recuit 2h à 400°C. il apparaît que le couche à l'interface titane/silicium est plus résistive d'une décade que le titane.

Les analyses effectuées ont permis de poser les bases d'un mécanisme de collage spécifique au titane. A température ambiante le collage est réalisé par la mise en contact des surfaces oxydées. Une couche linéaire d'oxyde de titane est ainsi présente à l'interface de collage. En revanche, très protectrice, elle n'autorise pas une forte augmentation de l'énergie de collage avec le temps de stockage par oxydation du titane par l'eau présente à l'interface de collage. En température, l'effet getter du titane est activé (entre 200 et 300°C). Cela conduit à la dissolution de l'oxyde et ainsi à la formation de liaisons métalliques Ti/Ti au niveau de l'interface de collage sous la forme d'un joint de grain.

Par ailleurs, un phénomène « parasite » a été observé au niveau de l'interface titane-silicium. Lors du dépôt de titane directement sur le substrat de silicium, ces derniers inter-diffusent conduisant à la formation d'une couche linéaire et amorphe. Cette couche est doublement pénalisante. En effet, d'une part elle « consomme » du titane qui, par la suite, n'intervient pas dans la dissolution de l'oxygène. D'autre part, elle conduit à une perte de conductivité d'une décade par rapport au titane.

3.3 Première approche comparative des collages

3.3.1 Mesure de l'énergie de collage

Nous avons remarqué, tout au long de ce chapitre, que des précautions sont à prendre dans l'interprétation des mesures d'énergies de collage, en particulier parce que les couches étudiées sont susceptibles de rentrer en régime plastique. Plus les couches étudiées sont épaisses, plus elles peuvent dissiper de l'énergie par plasticité. Cet effet d'épaisseur est à prendre en considération.

Tvergaard et Hutchinson ont modélisé la fracture à une interface par une loi de traction-séparation qui relie la contrainte normale σ, au déplacement normal de l'interface δ. [Tvergaard'93] (Figure 3-63). L'énergie d'adhésion de l'interface est Γ_0.

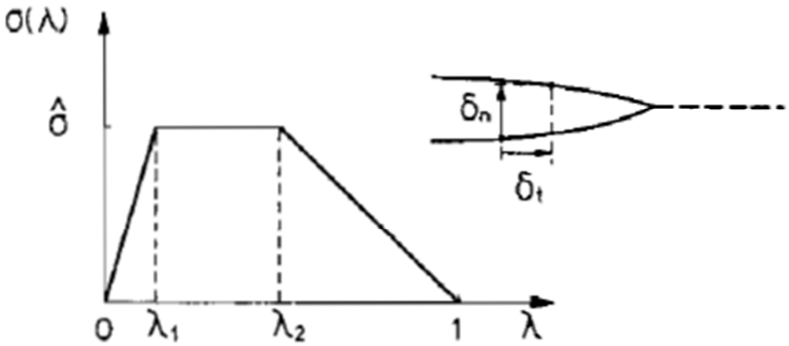


Figure 3 - 63 : Modèle de contrainte de traction en fonction du déplacement utilisé pour caractériser la séparation de l'interface [Tvergaard'93]. δ_n et δ_t sont respectivement les composantes normales et tangentielles du déplacement de la fracture à travers l'interface. λ_1 et λ_2 sont des paramètres de forme de la courbe.

Le comportement élasto-plastique des couches est alors décrit par :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \; pour \; \sigma \leq \sigma_y$$
$$\varepsilon = \left(\frac{\sigma_y}{E}\right)\left(\frac{\sigma}{\sigma_y}\right)^{\frac{1}{n}} \; pour \; \sigma > \sigma_y \qquad \text{III.8}$$

Avec : E : module d'Young (MPa)
σ_y : limite d'élasticité (MPa)
n : coefficient d'écrouissage (sans unité)

Pour une séparation en mode I, les auteurs écrivent :

$$K_0 = \left[\frac{E\Gamma_0}{1-\nu^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{III.9}$$

Avec : K_0 : facteur d'intensité de contrainte en mode I nécessaire pour la propagation de la fissure lorsque les effets de plasticité sont négligés (MPa√m)
Γ_0 : l'énergie d'adhésion de l'interface (J/m²)
ν : coefficient de Poisson (sans unité)

Remarque : l'adhérence de l'interface se définit par la somme de l'adhésion Γ_0 et d'un terme plastique Γ_p :

$$\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_p \qquad \text{III.10}$$

Les auteurs donnent également une estimation du rayon de la zone plastique R_0, qui correspond à la zone dans laquelle la condition de plasticité est satisfaite lors de l'initiation de la fracture :

$$R_0 = \frac{1}{3\pi}\left(\frac{K_0}{\sigma_y}\right)^2 = \frac{1}{3\pi}\frac{E\Gamma_0}{(1-\nu^2)\sigma_y^2} \qquad \text{III.11}$$

Avec : R_0 : estimation du rayon de la zone plastique (m)
σ_y : limite d'élasticité (GPa)
E : module d'Young (GPa)
Γ_0 : l'énergie d'adhésion de l'interface (J/m²)
ν : coefficient de Poisson (sans unité)

Le Tableau 3 - 5 regroupe les valeurs utilisées pour l'application numérique et l'estimation du rayon de la zone plastique pour les trois métaux étudiés :

Tableau 3 - 5 : Estimation du rayon de la zone plastique.

	Cu	**W**	**Ti**
E (MPa)	130 000	411 000	116 000
ν	0,34	0,28	0,32
σ_y (MPa)	300	1000	170
Γ_0 (J/m²)	2	0,1	0,5
R_0 (nm)	**~ 400**	**~ 5**	**~ 250**

Remarque : La contrainte dans un milieu confiné peut être bien supérieure à celle d'un matériau massif. Pour le cuivre, elle peut atteindre 300-1000 MPa (contre 10-200 MPa pour le Cu massif). Des mesures par diffraction X nous indiquent une contrainte de 300 MPa à température ambiante.

L'effet de l'épaisseur des couches s'illustre parfaitement dans le cas du cuivre. En effet, nous avons cherché à comparer les énergies d'adhérence de deux collages réalisés suivant le même procédé. La seule différence réside dans l'épaisseur des dépôts : 500 nm

contre 4 µm (épaisseurs après CMP). A température ambiante (et après stockage), nous mesurons une énergie d'environ 2 J/m². Pour des couches de 4 µm, l'insertion de la lame provoque la casse de l'échantillon. Aussi, la dissipation d'énergie par plasticité dans les couches épaisses de cuivre est telle que l'énergie d'adhérence est très élevée, bien supérieure à celle du substrat silicium (~ 5 J/m²) et l'échantillon se casse.

Dans le cas du tungstène, la dissipation d'énergie par plasticité est faible (le rayon de la zone plastique n'est que de quelques nanomètres), nous n'observons pas de variation de l'énergie mesurée en fonction de l'épaisseur de tungstène entre 20 et 250 nm (Figure 3-64).

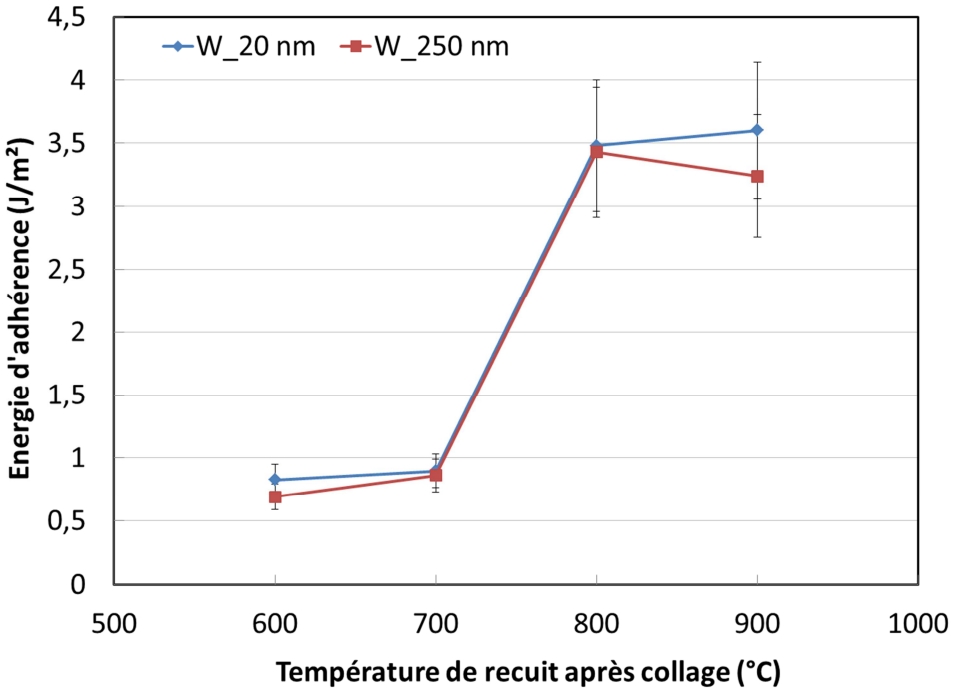


Figure 3 - 64 : Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage pour des couches de tungstène de 20 nm et 250 nm (épaisseurs après enlèvement de matière par CMP). Nous n'observons pas de différence d'énergie, l'effet de la plasticité des couches peut être négligé.

Ainsi, une plus forte épaisseur des couches entraîne une augmentation de la résistance à la contrainte des structures collées. Cee effet a déjà été observé par Betholet et al. [Bertholoet'07]. Les auteurs ont réalisés des collages d'oxyde de silicium en insérant sous la couche de SiO_2, une couche d'aluminium. L'adhérence des collages augmente de 700% lorsque la couche ductile est dix fois plus épaisse que la couche élastique de SiO_2.

Au vu de ces remarques, la question à se poser est de savoir si l'énergie de collage constitue un critère pertinent ou suffisant pour évaluer la qualité d'un collage. Dans l'optique d'une intégration technologique, il convient de prendre en compte des considérations telles que la tenue à l'amincissement mécanique, au procédé de SmartCut™,… ou encore établir des critères vis-à-vis du comportement électrique.

3.3.2 Première approche des mécanismes de collage

Tout au long de ce chapitre, trois collages ont été étudiés : le collage cuivre, tungstène et titane. Les mécanismes de collage pour les trois métaux sont illustrés dans la Figure 3-65. Nous dressons ici un aperçu des mécanismes qui seront détaillés dans le paragraphe 3.4.

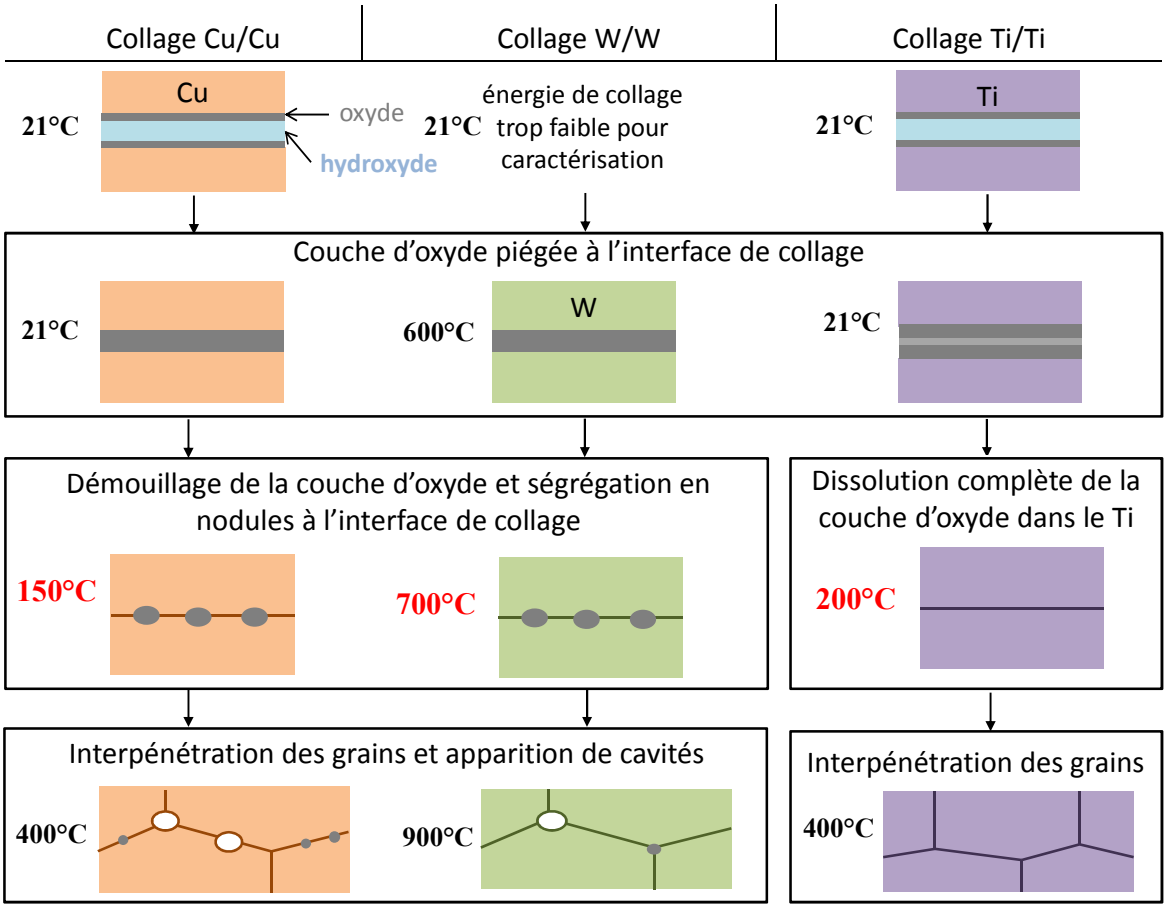


Figure 3 - 65 : Résumé des mécanismes de collage pour les trois métaux: Cu, W et Ti d'un point de vue du comportement de l'oxyde piégé à l'interface et de l'évolution structurale de l'interface de collage. Les températures indiquent les températures de recuit après collage.

A température ambiante, la principale différence réside dans le fait que l'énergie de collage du titane ne se renforce pas lors d'un stockage, contrairement à ce qui est observé par le cuivre. Le titane ne présente pas de couche uniforme à l'interface de collage mais plutôt une structure en trois couches. Cela est dû à une différence de comportement à l'oxydation. L'oxyde de titane formé sur la surface est passivant et constitue un obstacle qui ralentit les processus ultérieurs et notamment le remplissage des cavités laissées par la rugosité initiale.

En température, le titane se différencie une nouvelle fois du cuivre et du tungstène. En effet, nous n'observons ni de ségrégation de l'oxyde à l'interface de collage, ni de croissance de grain. Cela s'explique par la capacité du titane à piéger sous forme de solution solide l'oxygène en température. L'oxyde peut complètement se dissoudre dans la matrice de titane.
A température ambiante, ce sont les propriétés d'oxydation des métaux qui entraînent l'évolution de l'interface au cours du temps de stockage. En température, l'instabilité de la couche d'oxyde piégée au niveau de l'interface de collage et son affinité avec l'oxygène gouvernent le comportement du collage en température.

3.4 Eléments de modélisation

Nous cherchons à mettre en place un modèle décrivant les phénomènes observés lors de la fermeture et de l'évolution en température des collages. Pour cela nous comparons trois métaux aux propriétés différentes mais néanmoins tous utilisés en microélectronique. Dans ce paragraphe nous distinguerons deux approches : thermodynamique et cinétique. Cela nous amènera à évaluer le rôle des contraintes sur les mécanismes de collage. Enfin, nous verrons quelles en sont les conséquences sur l'énergie d'adhésion.

3.4.1 Mise en contact et évolution à température ambiante : aspects thermodynamiques

3.4.1.1 Cas du cuivre

Le renforcement du collage à température ambiante est attribué à l'oxydation qui se poursuit dans les cavités encapsulées entraînant leur remplissage de telle sorte à former une couche parfaitement linéaire et homogène d'oxyde métallique. Nous allons mettre en évidence par une analyse bibliographique, que ce mécanisme est en accord avec le comportement à l'oxydation du cuivre. Lors du collage, de l'eau et de l'air sont encapsulés dans les cavités dues à la rugosité initiale des surfaces, nous allons donc étudier l'oxydation du cuivre à l'air et en solution.

Les deux formes thermodynamiquement stables de l'oxyde d'après le diagramme d'Ellingham sont :

- l'oxyde de Cu_2O, légèrement non stœchiométrique et constitué d'ions Cu^+ et O^{2-}.
- l'oxyde CuO

Nous pouvons également en déduire que, d'un point de vue thermodynamique CuO se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation du cuivre métallique
De nombreuses études ont été menées sur l'oxydation du cuivre massif et l'oxydation de couches minces de cuivre [Platzman'08] [Shacham'91]. Cette croissance s'effectue dans les deux cas par la diffusion d'atomes de cuivre vers l'interface oxyde/air créant des lacunes au niveau du cuivre. Cependant, la force motrice de cette diffusion diffère suivant les études.

A température ambiante (oxydation native), le mécanisme d'oxydation du cuivre est enocre soumis à controverse. Cabrera et Mott [Cabrera'48] ont modifié la loi parabolique de Wagner [Wagner'33] à basse température et proposé le fait que l'oxyde croisse couche par couche. L'oxydation suit alors une loi logarithmique inverse [Platzman'08]. La formation de ces couches d'oxyde est due à champ électrique (formé par les cations Cu^+ à l'interface métal/oxyde et les anions à l'interface oxyde/air) qui induit le transport des cations métalliques jusqu'à ce que la couche atteigne une dizaine de nanomètres. Ainsi, l'oxydation s'effectue en différentes étapes distinctes :

(a) Absorption de l'oxygène

(b) Formation de Cu_2O sous l'apparence d'ilots [Yang'01].

$$4Cu^{+}{}_{(m)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Cu_2O_{(s)}$$

Lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente, le champ électrique ne devient plus assez élevé pour induire la migration des cations métallique. La croissance de la couche ralentit. De plus cette croissance dépend fortement de la microstructure et de la morphologie de la surface ainsi que du nombre de défauts cristallins (nombre de lacunes,…).

(c) Formation d'une couche métastable d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$

Cette étape dépend fortement de la concentration de groupes hydroxyles (OH^-) présents sur la surface d'oxyde due à l'humidité ambiante.

$$Cu^{+}{}_{(m)} + 2OH^{-}{}_{(aq)} \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$$

Ce type d'oxyde, $Cu(OH)_2$, est très probablement présent en surface lors du collage car les surfaces sont alors très hydrophiles (angle de contact < 3°).

(d) Transformation de la couche métastable $Cu(OH)_2$ en CuO (thermodynamiquement stable)

$$Cu(OH)_{2(s)} + 2OH^{-}{}_{(aq)} \rightarrow Cu(OH)_4{}^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CuO_{(s)} + 2OH^{-}{}_{(aq)} + H_2O$$

Guéguen et al. ont déterminé, par XRD, que la couche d'oxyde après un stockage de plusieurs semaines est constituée de Cu_2O. Ils ne détectent pas la présence de CuO [Guéguen'10]. Cette dernière étape d'oxydation ne se produit pas à température ambiante, sans doute sous l'effet d'une cinétique trop lente.

L'ensemble de ces paramètres, et notamment la présence d'eau à l'interface, explique le comportement de l'oxyde à l'interface. L'étude de l'oxydation du cuivre en milieu humide montre que le cuivre réagit assez facilement avec l'oxygène [Pourbaix'63]. En effet, le couple Cu^{2+}/Cu ayant un potentiel standard supérieur à celui du couple H^+/H_2, l'oxydation du cuivre est provoquée par l'oxygène dissous (E (O_2/H_2O) > E (Cu^{2+}/Cu)), et pas par les protons. En accord avec les prévisions thermodynamiques du diagramme de Pourbaix (Figure 3-66), l'oxydation du cuivre est caractérisée par la formation d'un film de Cu_2O à des potentiels E>0,58 – 0,059pH pour des pH supérieurs à 5, et d'un film de CuO et/ou $Cu(OH)_2$ à des potentiels E>0,78 – 0,059pH pour des pH compris entre 6,5 et 13.

Il est difficile d'établir des lois universelles sur la nature et la cinétique d'oxydation du cuivre en surface. Cependant, nous savons nos surfaces très lisses et très hydrophiles (et donc impliquant la présence de groupements HO^-) dans les instants précédant le collage. L'oxyde en surface est donc sans doute sous la forme $Cu(OH)_2$. De plus, l'étape de CMP et le nettoyage des surfaces se fait en solution basique, ce qui va également dans le sens de

formation de $Cu(OH)_2$. Ce dernier étant métastable, il continue de s'oxyder en Cu_2O bénéficiant de l'atmosphère humide des cavités laissées par la rugosité initiale des surfaces. Cela aboutit à une interface uniforme.

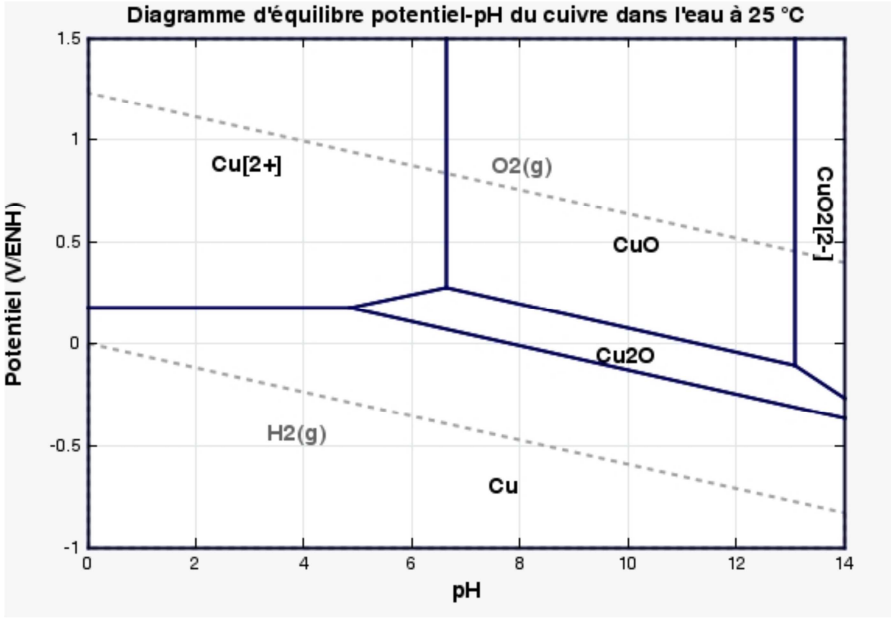


Figure 3 - 66 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH (Pourbaix) du cuivre dans l'eau distillée à 25 °C. Concentration de l'espèce considérée $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ M.

3.4.1.2 Cas du tungstène

De même, nous nous intéressons au phénomène d'oxydation du tungstène à basse température. D'après le diagramme de phase W-O, les espèces stables dans la gamme de température étudiée sont α-W, WO_2 et WO_3, correspondant aux degrés d'oxydation du tungstène, W, W^{4+} et W^{6+}. Parmi ces oxydes, WO_3 est le plus stable thermodynamiquement à basse température et pression atmosphérique. WO_2 est le plus souvent obtenu par réduction de WO_3, l'oxydation directe du tungstène métallique conduisant à la formation de WO_3 [Warren'96] :

$$2W + 3O_2 \rightarrow 2WO_3$$

Une étude sur l'oxydation à l'air [Pelissier'08] de films de tungstène CVD déposés sur silicium donne une épaisseur d'oxyde WO_3 de 2,3 nm après un mois d'exposition. La cinétique d'oxydation est parabolique. Cette valeur est parfaitement cohérente avec celle mesurée sur nos dépôts et qui est de 1,6 nm.

Cependant, comme dans le cas du cuivre, la nature de l'oxyde en surface dépend de la chimie des solutions utilisées en CMP et doit donc être étudiée en milieu humide. D'après le diagramme de Pourbaix (Figure 3-67), en solution acide, le tungstène se passive spontanément par la formation de WO_2, W_2O_5 ou WO_3 [Pourbaix'63]. A plus haut pH, le tungstène forme WO_4^- qui n'est pas du tout passivant et conduit à la dissolution du métal.

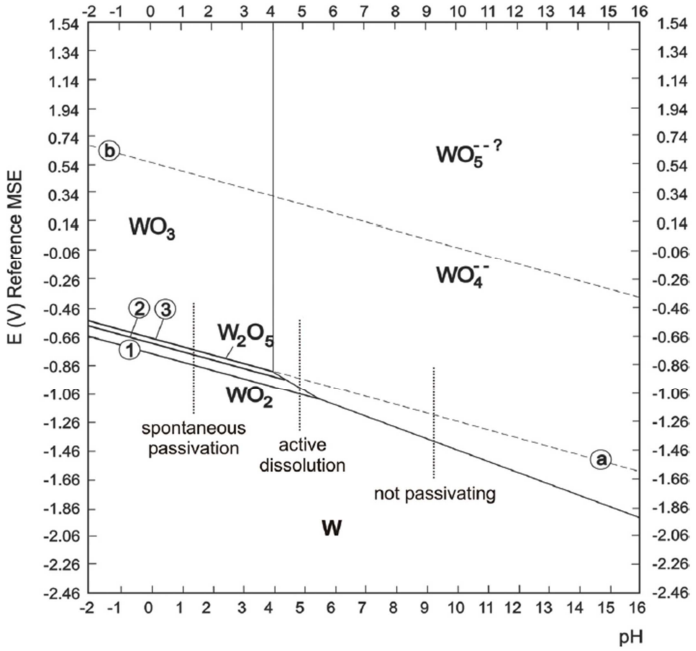


Figure 3 - 67 : Diagramme de Pourbaix du tungstène [Pourbaix'63].

Le procédé de CMP du tungstène est réalisé en solution acide (pH ≈ 3). Nous nous attendons donc à trouver WO_2, W_2O_5 ou WO_3 en surface. Cependant, les analyses XPS réalisées après l'étape de CMP montrent que l'oxyde de surface n'est pas défini. La dissolution du tungstène en solution aqueuse est fortement dépendante du pH, mais également de la présence d'agents complexant ou oxydant tels que H_2O_2. Ces agents sont largement utilisés dans les solutions de CMP. Aussi, Lim et al. montrent que l'oxydation du tungstène peut suivre différents schémas réactionnels via la formation d'oxydes autres que WO_3 [Lim'06]:

$$W + 2.H_2O_2 \rightarrow WO_2 + 2.H_2O$$
$$2.WO_2 + 6.H_2O_2 \rightarrow H_2W_2O_{11} + 5.H_2O$$
$$3.H_2W_2O_{11} + 7.H_2O \rightarrow 2.H_2W_3O_{12} + 8.H_2O_2$$

Un oxyde de tungstène est ainsi présent à la surface des plaques avant collage. Le tungstène s'oxyde difficilement à température ambiante. Un budget thermique est nécessaire pour faire évoluer cette couche d'oxyde piégée à l'interface de collage en la couche uniforme observées dès 400°C.

3.4.1.3 Cas du titane

Le diagramme de phase Ti-O indique que l'oxydation du titane a la particularité de faire intervenir la compétition de deux phénomènes :

- La dissolution d'oxygène dans la matrice métallique et la formation d'une solution solide d'insertion
- La formation d'une couche d'oxyde

Le titane s'oxyde spontanément à l'air à température ambiante [Bertel'84]. Il se forme un film passif et fin (5-10nm), composé principalement de TiO_2. Nos mesures par réflectivité X en prenant comme modèle TiO_2 sont en accord avec ces travaux. Nos surfaces, dès leur exposition à l'air, se recouvrent de quelques nanomètres de TiO_2. Par ailleurs, Martin et al. [Martin'96] ont étudié l'oxydation du titane entre 50 et 120°C et ont montré que les premiers stades de l'oxydation sont très rapides et contrôlent l'épaisseur finale de la couche d'oxyde. En effet, à basse température, l'épaisseur finale d'oxyde est obtenue dans les secondes qui suivent l'exposition à l'air. Le comportement général du titane à l'oxydation suit le mécanisme de Cabrera-Mott [Cabrera'48] [Ocal'85]. Mindel et al. [Mindel'69] ont montré que dans le cas de films minces, l'analyse des tous premiers stades de l'oxydation du titane à température ambiante montre que celle-ci est limitée par l'adsorption et la diffusion de l'oxygène en surface. La rugosité de surface joue donc un rôle primordial. Les stades ultérieurs d'oxydation sont gouvernés par l'épaisseur du métal.

Cependant, le titane avant son exposition à l'air est également en solution (celle de la CMP). Or, le titane est l'un des métaux les plus réactifs avec un potentiel électrochimique standard Ti/Ti^{2+} de -1,63V. Le diagramme de Pourbaix (Figure 3-68) montre que le titane est stable en milieu aqueux grâce à une passivation par TiO_2. Cependant, lorsque le potentiel diminue, la stabilité de l'oxyde est limitée à une fourchette de pH de 4 à 12. Dans un environnement fortement réducteur, le film d'oxyde TiO_2 puis Ti_2O_3 laissent place à un film d'hydrure qui peut poser des problèmes en raison de la fragilisation par l'hydrogène. En effet, au-dessus de 75°C, l'hydrogène peut diffuser dans le métal et entraîner la formation d'hydrures ou d'hydroxydes. Enfin, lorsque le milieu est très oxydant, le TiO_2 n'est plus stable, des hydroxydes se forment et entraînent la dissolution du titane.

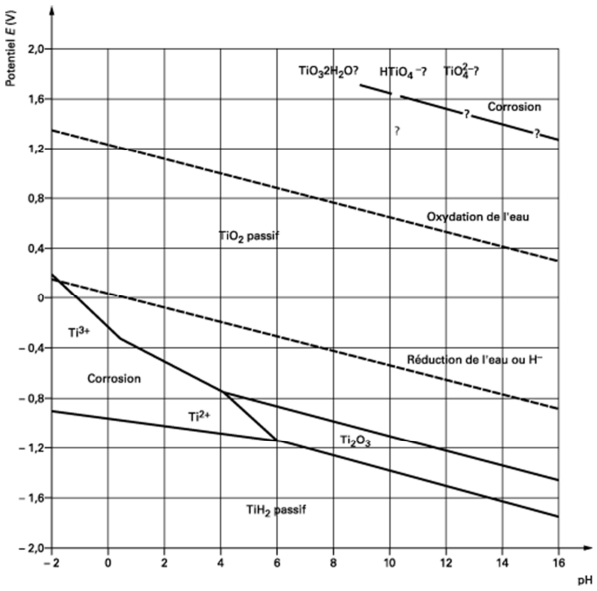


Figure 3 - 68 : Diagramme de Pourbaix du titane [Pourbaix'63].

Une couche de TiO_2 est ainsi présente en surface mais probablement également une fine couche d'hydroxyde de titane de type $Ti(OH)_x$ dû au milieu oxydant des solutions de

CMP. L'oxyde de titane, formé dès l'exposition des plaques à l'air, possède un très fort caractère passivant. Une oxydation ultérieure est donc très fortement ralentie. Ceci conduit à une interface de collage, qui contrairement au cuivre, n'est pas homogène. Les clichés TEM indiquent en effet, qu'elle se décompose en trois couches selon un empilement A/B/A. La couche « A » en contact avec le métal correspond à l'oxyde natif de titane. La couche « B » correspond à l'hydroxyde de titane qui apparaît amorphe et dont la composition est difficile à estimer. La tenue du collage, à ce stade, est largement favorisée par la très faible rugosité (de l'ordre de l'angström) qui autorise une aire de contact importante entre les deux surfaces.

3.4.1.4 Conclusion sur les trois métaux au moment du collage

La Figure 3-69 illustre le comportement de la couche d'oxyde à l'interface de collage pour les trois métaux. Le cuivre s'oxyde à température ambiante en milieu humide. Un stockage de plusieurs jours conduit à la reconstruction d'une couche uniforme de Cu_2O. L'oxydation du tungstène, elle, n'est effective qu'à partir de 400°C. Ceci conduit également à la réorganisation de la couche d'oxyde. Dans le cas du titane, son oxydation conduit à la formation d'une couche de TiO_2 qui passive la surface. La couche d'oxyde ne peut se réorganiser.

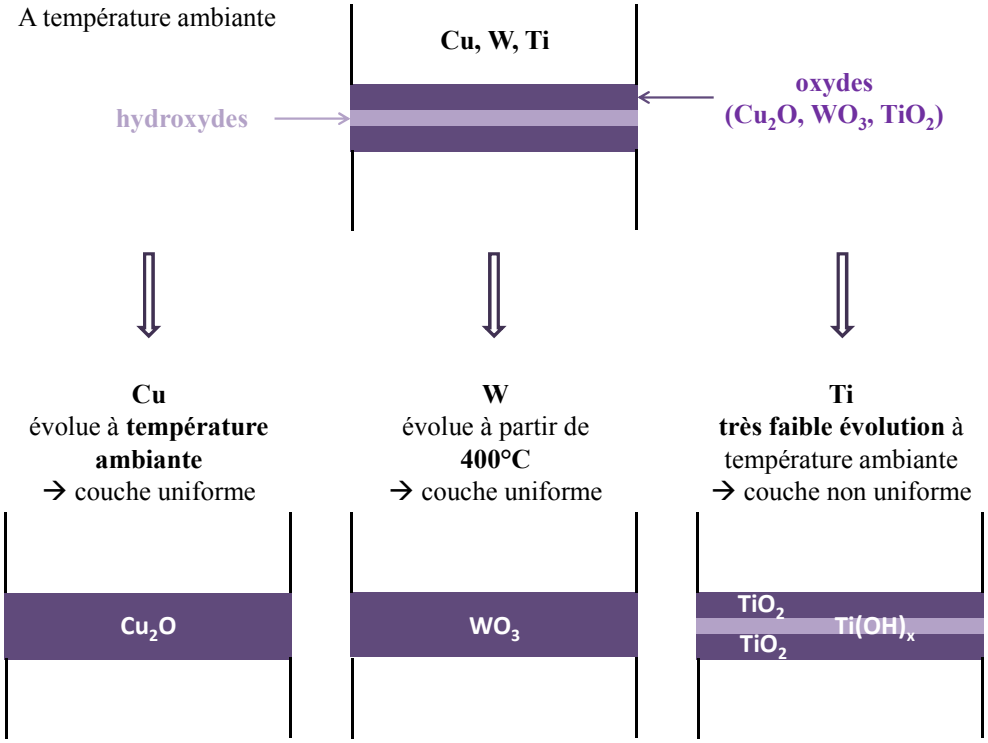


Figure 3 - 69 : Illustration du comportement de la couche d'oxyde à l'interface de collage pour les trois métaux. Le cuivre s'oxyde à température ambiante en milieu humide. Un stockage de plusieurs jours conduit à la présence d'une couche uniforme de Cu_2O. L'oxydation du tungstène n'est effective qu'à partir de 400°C, un budget thermique est nécessaire pour faire évoluer l'interface. Pour le titane, l'exposition à l'air conduit à la croissance d'une couche native d'oxyde de TiO_2, continue et passivante. La couche d'hydroxyde ne peut se transformer en oxyde.

3.4.2 Aspects cinétiques (approche qualitative)

Les caractérisations menées sur les collages font apparaître une température « critique » pour les collages : 150°C pour le cuivre, 700°C pour le tungstène et 200°C pour le titane. En effet, cette température marque le début de l'augmentation de l'énergie de collage. Le terme basse température, dans le texte qui suit, fait référence à des températures inférieures à :

- 200°C pour le Cu et le Ti
- 700°C pour le W

3.4.2.1 Comportement du collage lors de recuits à basse température

- *Cas du cuivre*

L'énergie de collage augmente progressivement lors de traitements thermiques après collage. Une des hypothèses pour expliquer cette augmentation d'énergie est la dissolution de l'oxyde de cuivre lors du recuit. Nous allons chercher à vérifier ce mécanisme. Il a été montré dans la littérature que l'oxyde de cuivre est susceptible de se dissoudre dans son métal en température [Takahashi'92]. Afin d'estimer le temps nécessaire pour la dissolution complète de films d'oxydes de cuivre dans le substrat métallique, les auteurs décrivent un modèle basé sur la diffusion d'impuretés. Ils supposent que l'oxyde ne peut se sublimer et donc sa destruction se fait uniquement par son assimilation dans le métal. Le modèle est illustré dans la Figure 3-70: l'origine de l'axe x est prise à l'interface film/métal. C_{ox} est la teneur en oxygène du film d'oxyde, C_s est la solubilité de l'oxygène dans le métal (%), C_0 est la teneur initiale en oxygène du métal et δ_{ox} est l'épaisseur du film d'oxyde (nm).

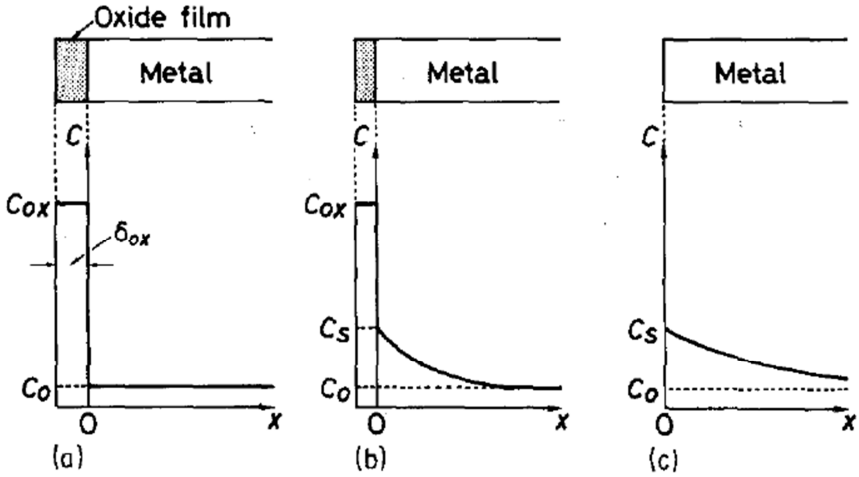


Figure 3 - 70 : Illustration du modèle: (a) condition initiale, t =0 ; (b) pendant la dissolution du film d'oxyde, $0<t<t_s$; (c) lorsque le film d'oxyde a disparu, $t = t_s$, avec t_s le temps nécessaire pour que tout le film d'oxyde soit dissous [Talahashi'92].

Les conditions initiales et aux limites sont données dans la Figure 3 - 70:

- pour t = 0 : $C = C_0$ à $x > 0$
  $C = C_s$ à $x = 0$
- quand t > 0 : $C = C_s$ à $x = 0$
  $C = C_0$ à $x = \infty$.

D'après la loi de Fick :

$$C(x,t) = (C_s - C_0)\left[1 - erf\left(\frac{x}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}}\right)\right] \qquad \text{III.12}$$

Avec : D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal (m^2/s)
erf(z) : fonction erreur
C(x,t) : concentration molaire d'oxygène (mol/m^3)

D s'exprime selon une loi d'Arhénius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{III.13}$$

Et C s'écrit :

$$C = \frac{C_w}{100}\frac{\rho}{M_0} \qquad \text{III.14}$$

Avec : C_w : concentration massique d'oxygène (%)
ρ : densité (kg/m^3)
M_0 : masse atomique de l'oxygène (m)

Le flux d'atome s'écrit:

$$J(x,t) = (C_s - C_0)\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad \text{III.15}$$

En intégrant J(0,t) par rapport à t, nous obtenons la quantité totale d'oxygène ayant diffusé à travers l'interface M_t:

$$M_t = 2\left(\frac{Dt_s}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}(C_s - C_0) \qquad \text{III.16}$$

Avec t_s : temps nécessaire pour que l'oxyde se dissolve complètement dans le métal (s)
M_t : quantité totale d'oxygène ayant diffusé à travers l'interface (%)

La quantité molaire d'oxygène par unité de surface dans le film vaut m (mol/m^2):

$$m = \frac{\rho_{ox}\delta_{ox}}{M_{ox}} y \qquad \text{III.17}$$

Avec δ_{ox} : épaisseur du film d'oxyde (m)
ρ_{ox} : densité de l'oxyde (kg/m^3)
M_{ox} : masse molaire de l'oxyde (kg/mol)
y : coefficient stœchiométrique selon la formule M_xO_y

De $M_t = m$ nous pouvons obtenir:

$$t_s = \frac{\pi}{D}\left(\frac{m}{2(C_s - C_0)}\right)^2 \qquad \text{III.18}$$

Le Tableau 3 - 6 regroupe les valeurs utilisées pour l'application numérique :

Tableau 3 - 6 : Données utilisées pour l'application numérique [Takahashi'92].

Symbole	Nom		Valeur (kg/m^3)
ρ_{ox}	densité de l'oxyde	CuO	6400 kg/m^3
		Cu_2O	6040 kg/m^3
ρ_m	densité du métal	Cu	8930 kg/m^3
D_0	facteur de fréquence de diffusion de l'oxygène	dans le Cu	7.595 m²/s
Q	énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène	dans le Cu	229 kJ/mol

La figure suivante trace le temps de dissolution t_s pour un film de CuO en fonction de la température (Figure 3-71) :

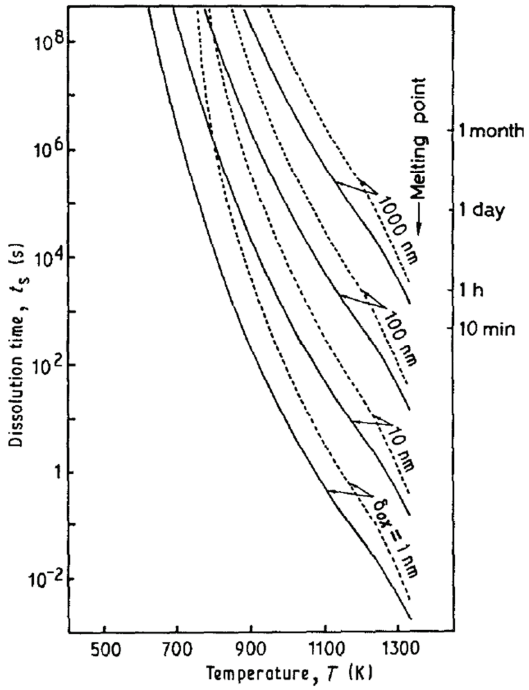


Figure 3 - 71 : Temps de dissolution du film d'oxyde de cuivre (calculé selon le modèle) en fonction de la température. Les lignes pleines correspondent au cas où C_0 = 0 % et les pointillés au cas où C_0 = 1.010^{-3} % [Takahashi'92].

En considérant une épaisseur d'oxyde initiale de 10 nm, le temps de dissolution est infini pour une température inférieure à T_s = 765 K (492 °C) pour laquelle $C_0 = C_s$. Il n'y a donc pas formation de liaisons métalliques tant que $T < T_s$. Les travaux de Takashi et al. montrent que la dissolution complète de la couche d'oxyde n'est pas possible. Maintenant, il

faut prendre en compte la diffusion aux joints de grain qui nécessite de plus faibles budgets thermiques. Une dissolution partielle au niveau des joints de grains est ainsi envisageable

La dissolution complète de la couche d'oxyde n'est donc pas responsable à elle seule de l'augmentation d'énergie à basse température.

- *Cas du tungstène*

Il est montré dans la littérature que l'oxydation de couches de tungstène CVD déposées sur TiN/Si comporte trois étapes [Sohal'09]. Tout d'abord la formation d'un trioxyde stœchiométrique amorphe d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur en-dessous de 300°C. Puis, après 350°C, cet oxyde cristallise formant une couche polycristalline stœchiométrique de trioxyde de tungstène WO_3. Au-dessus de 400°C, cette couche s'épaissit (jusqu'à 47nm) et perd sa stœchiométrie. Aussi, l'oxydation ne devient effective qu'à partir de 400°C.

Par ailleurs, nous savons d'après les observations TEM qu'après un recuit à 600°C, l'oxyde à l'interface forme une couche continue et homogène. Le même mécanisme de renforcement du collage par oxydation dans les cavités que celui pour le cuivre se produit. En revanche, il nécessite, à la différence du cuivre, un budget thermique.

- *Cas du titane*

Le renforcement du collage est dû à la solubilisation de l'oxyde en température. Ce mécanisme de solubilisation est clairement de type diffusif puisqu'il passe par la diffusion et la mise en solution solide de l'oxygène. La cinétique de dissolution est très dépendante du couple temps/température.

3.4.2.2 Comportement du collage à la température de transition

- *La sphéroïdisation*

La question ici est de comprendre pourquoi la couche d'oxyde se « sphéroïdise » ou « démouille » au-dessus de cette température de transition: environ 150°C pour le cuivre et environ 700°C pour le tungstène.

Il est connu que la sphéroïdisation est spontanée dans le cas d'un cylindre (gouttes d'eau du robinet) mais qu'elle ne l'est pas dans le cas d'une plaque continue, c'est le principe d'instabilité de Plateau-Rayleigh [Rayleigh'82]. Un plan continu ne peut pas démouiller par des instabilités élémentaires. En revanche, le phénomène de sphéroïdisation a déjà été montré dans la littérature dans le cas d'inclusions de précipités dans des aciers. Un phénomène identique a été également observé pour de l'oxyde de silicium dans une matrice de silicium [Vanhellemont'87] [Ahn'89] [Kononchuk'08] et également dans le cas d'oxyde d'étain

[Koyama'04] et d'aluminium [Suga'13]. Le phénomène étant lié aux énergies de surface (capillarité) il faut ici étudier le contact métal/métal oxyde.

Le phénomène de démouillage est clairement lié à la compétition entre deux énergies : l'énergie d'interface métal/oxyde $\gamma_{ox,M}$, et l'énergie de joint de grain γ_{jdg}. En effet, d'un point de vue purement thermodynamique, la condition pour avoir une couche d'oxyde stable entre deux couches métalliques est :

$$\gamma_{jdg} \geq 2\gamma_{ox,M} \qquad \text{III.19}$$

Avec : γ_{jdg} : l'énergie de joint de grain (J/m²)
$\gamma_{ox,M}$: l'énergie de l'interface métal/oxyde (J/m²)

Valeurs absolues des énergies

→ *Energie d'interface métal/oxyde* $\gamma_{ox,M}$

Il existe dans la littérature très peu de valeurs expérimentales de cette grandeur. Ces valeurs ont été mésurées à haute température, le plus souvent vers 1500°C, où la mobilité atomique est suffisante pour atteindre l'équilibre capillaire pour des durées raisonnables. Ces valeurs se situent entre 1 et 2 J/m² [Eustathopoulos'99] [Nikolopoulos'85] [Triantafyllou'10].

$$1J/m^2 \leq \gamma_{ox,M} \leq 2J/m^2 \qquad \text{III.20}$$

Sachant qu'en règle générale la diminution de la température conduit à une augmentation des énergies de surface et d'interface, nous pouvons considérer que pour les applications visées, nous avons :

$$\gamma_{ox,M} \geq 1J/m^2 \qquad \text{III.21}$$

→ *Energie de joint de grain* γ_{jdg}

Pour les mêmes raisons que précédemment les énergies de joints de grains sont mesurées à haute température ($T > 0,9\ T_f$, T_f étant la température de fusion du matériau considéré exprimée en degrés K). Dans le cas des joints de grain « généraux » du cuivre, c'est-à-dire les joints présentant une densité de sites de coïncidence négligeable, les valeurs se situent autour de 0,5 - 0,7 J/m² à 1000°C [Eustathopoulos'99]. En extrapolant les valeurs à 400°C, nous trouvons une énergie de 1 J/m². Cette valeur représente limite supérieure accessible pour deux raisons :

(i) L'oxygène présent dans le cuivre peut s'adsorber dans le joint en diminuant son énergie. Cette diminution peut aller jusqu'à quelques dizaines pour cent.

(ii) Si les joints de grains possèdent une densité des sites de coïncidence non négligeable (i.e. joints de « faible énergie ») alors l'adsorption d'oxygène est moins intense. Cependant, l'énergie de ce type de joints est plus faible que celle des joints de grain « généraux ».

Nous pouvons conclure que :

$$\gamma_{jdg} \leq 1 J / m^2 \qquad \text{III.22}$$

→ *Conclusion sur les valeurs absolues des énergies*

Au vu des valeurs données précédemment, la condition de l'équation III.19 est difficilement réalisable. En général, dans un système biphasé métal/oxyde, quand le système peut agir suivant la thermodynamique, il est très peu probable d'avoir une couche d'oxyde stable entre deux couches métalliques. Pour des métaux présentant une très faible solubilité de l'oxygène dans le réseau cristallin, la perte de stabilité de la couche aura lieu par formation d'inclusions intergranulaires.

Condition sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

Nous cherchons ici à comparer énergétiquement les deux systèmes pour déterminer une condition sur l'épaisseur initiale du film d'oxyde. Les deux géométries étudiées sont schématisées sur la Figure 3-72 : une couche rectiligne et uniforme d'oxyde métallique entre deux couches de métal et N sphères de même volume réparties le long d'une interface rectiligne métal-métal.

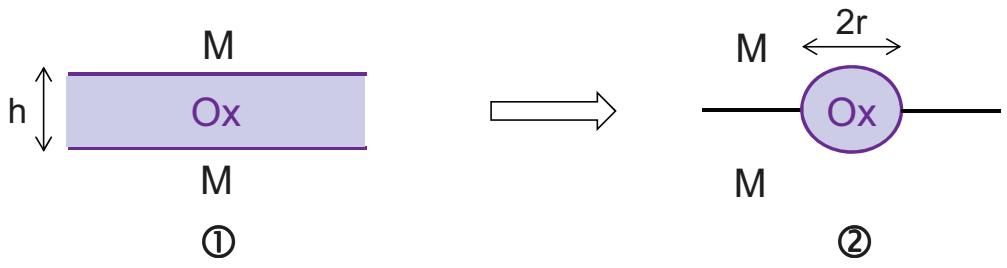


Figure 3 - 72 : Illustration des géométries mises en jeu : une couche rectiligne et uniforme d'oxyde métallique entre deux couches de métal ① et N sphères de même volume réparties le long d'une interface rectiligne métal-métal ②.

Notations : h : épaisseur de la couche d'oxyde (m)
r : rayon de la sphère d'oxyde (m)
N : nombre de sphères réparties le long de l'interface
S : surface étudiée (m^2)
γ_M : énergie d'interface métal/métal (i.e. énergie du joint de grain) (J/m^2)
γ_{ox} : énergie de l'interface métal/oxyde (J/m^2)

Comparaison des énergies sur la surface S:

- ① : $2.\gamma_{ox}.S$
- ②: $2.\gamma_M.S - 2.\gamma_M.N.\pi r^2 + 4\pi r^2.N.\gamma_{ox}$

Nous supposons que la solubilité de l'oxyde dans son métal est nulle. Le volume d'oxyde reste donc inchangé :

$$Sh = N\frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \text{III.23}$$

D'où :

$$N = \frac{3}{4}\frac{Sh}{\pi r^3} \qquad \text{III.24}$$

Pour que le système évolue vers la formation des sphères d'oxyde il faut minimiser l'énergie du système. Il faut donc que l'inégalité suivante soit vraie :

$$2\gamma_{ox}S > 2\gamma_M S - 2\gamma_M N\pi r^2 + 4\pi r^2 N\gamma_{ox} \qquad \text{III.25}$$

En combinant les équations III.23 et III.24, nous trouvons :

$$\frac{h}{r} < \frac{4}{3}\left(\frac{1-\frac{\gamma_M}{\gamma_{ox}}}{2-\frac{\gamma_M}{\gamma_{ox}}}\right) \qquad \text{III.26}$$

En prenant γ_M égal à 1 J/m² (limite supérieure) et γ_{ox} égal à 2 J/m² (limite supérieure), nous trouvons un rapport h/r égal à :

$$\frac{h}{r} < \frac{4}{9} \sim 0{,}44 \qquad \text{III.27}$$

Pour le cuivre, h = 4 nm et r_{moyen} = 20 nm, d'où $\frac{h}{r} = 0{,}2$.

Pour le tungstène, h = 3 nm et r_{moyen} = 30 nm, d'où $\frac{h}{r} = 0{,}1$.

Dans les deux cas, la condition sur le rapport entre l'épaisseur de la couche d'oxyde et le rayon des nodules d'oxyde est vérifiée. Les couches d'oxyde auront donc tendance à former des nodules.

Pour le titane, une épaisseur d'oxyde de 8 nm (h = 8 nm) entrainerait des nodules de rayon supérieurs à 18 nm (r_{moyen} > 18 nm).

- *Prise en compte des effets cinétiques*

Les ordres de grandeur des énergies d'interface et de joints de grain indiquent que la le démouillage de la couche d'oxyde est favorable thermodynamiquement. En revanche, des considérations cinétiques peuvent le phénomène. Les conditions pour franchir ces barrières cinétiques dans le cas de nos couches collées seront discutées dans le paragraphe 3.4.3.1.

3.4.2.3 Comportement du collage lors du recuit à haute température

- *Réorganisation de l'interface*

Pour les trois métaux, nous observons des cônes de diffusion au niveau des joints triples. Pour le cuivre, le tungstène et pour le titane déposé sur TiN, des recuits ultérieurs conduisent à une croissance de grains. Une fois que l'oxyde n'est plus présent à l'interface de collage, les deux surfaces métalliques sont en contact et vont former un joint de grain. L'application d'un budget thermique autorise de la mobilité à l'échelle atomique, les grains vont ainsi se réorganiser.

NB : Nous allons parler ici de réorganisation de la matière et non de recristallisation. En effet, les budgets thermiques, $T \sim 0{,}4\ T_f$, sont insuffisants pour activer les phénomènes de recristallisation qui se produisent en général pour $T > 0{,}7\ T_f$.

La microscopie électronique nous permet d'observer une interpénétration des grains au niveau de l'interface de collage, conférant à cette dernière un aspect en zig-zag. Des observations similaires ont été réalisées par Chen et al. dans le cas de collages cuivre réalisés par thermocompression [Chen'02].

La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie des joints de grain qui est élevée dans le cas de joints triples en « T ». Le système tend ainsi à former des joints triples dont les angles sont régulièrement distribués, c'est-à-dire à 120° en supposant que tous les joints de grain ont la même énergie [Thompson'96]. Martinez et al. ont observé in situ en microscopie électronique la reconstruction des couches de cuivre [Martinez'13]. Ils montrent qu'un phénomène de plasticité basé sur la migration de dislocations n'est pas responsable de la formation de ces cônes. L'interpénétration des grains est due à de la diffusion atomique, et en particulier à de la diffusion aux joints de grains.

Pour des recuits ultérieurs, nous observons un grossissement des grains. Cela n'est pas surprenant dans la mesure où l'interpénétration des grains crée une courbure locale qui modifie le potentiel chimique entre deux grains et favorise la diffusion [Thompson'96] [Martinez'13].

- *Formation des cavités*

Dans le cas des collages cuivre et tungstène, des cavités apparaissent lors des recuits après collage au niveau des joints de grain et, pour le cuivre, de l'interface TiN/Cu. Nous ne discuttons ici que de celles formées après l'application d'un budget thermique, et non celle déjà présentes à température ambainte (cf paragraphe 3.2.1.1). Ces cavités sont semblables à celles observées dans le cas de la dégradation des interconnexions métalliques attribuée au phénomène de stress-voiding [Mouis'06]. Ces trous sont dus à la diffusion des lacunes le long des joints de grain en direction soit des zones où la tension est forte, soit vers les surfaces de faible énergie. Les inclusions d'oxyde (i.e. les interfaces métal-oxyde) constituent des

discontinuités du réseau cristallin et donc des zones privilégiées pour la coalescence de ces lacunes. C'est pour cette raison que l'on retrouve ces cavités principalement au niveau de l'interface de collage, là où se trouvent les inclusions d'oxyde.

- *Cas particulier du titane*

Le titane possède deux particularités qui font que les observations diffèrent par rapport au cuivre et au tungstène : sa très grande affinité pour l'oxygène avec qui il est capable de former une solution solide à hauteur de 33% à 400°C et sa très petite taille de grains (de l'ordre de 20 nm à comparer à 1 µm par exemple pour le cuivre). La grande solubilité de l'oxygène dans le titane empêche la formation d'inclusions d'oxyde. En effet, la couche d'oxyde ne se sphéroïdise pas mais est complètement dissoute dans la matrice de titane. En effet, nous n'observons pas ce phénomène de sphéroïdisation dans les collages titane. La couche d'oxyde se solubilise avant que ce phénomène puisse se produire. En revanche, dans le cas de collage de fines couches de titane (épaisseur < 10 nm), ces dernières sont saturées d'oxygène. La dissolution de l'oxyde n'est plus possible. Nous observons alors en TEM des résidus d'oxyde allongés de la forme de grains de riz le long de l'interface (Figure 3-73). Ces ellipses semblent être le premier stade de la formation de ces nodules. Nous nous attendons ainsi à voir apparaître ces derniers pour des budgets thermiques plus importants. En particulier, si le stade des nodules est atteint, pour une épaisseur d'oxyde restant de 0,5 nm, les nodules auront un rayon supérieur à 1 nm.

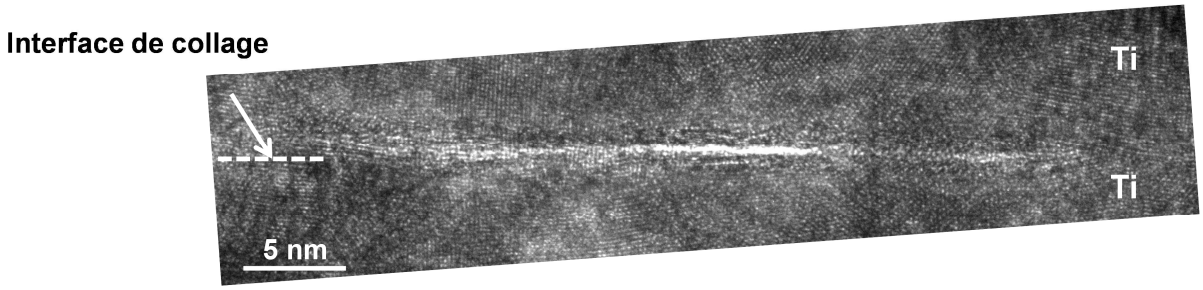


Figure 3 - 73 : Coupe TEM d'un collage Ti recuit à 400°C. Les couches de titane font 5 nm d'épaisseur. Leur épaisseur n'est pas suffisante pour dissoudre tout l'oxyde. Ce dernier forme des poches allongées le long de l'interface. Nous supposons que, pour des budgets thermiques plus importants, ces résidus vont prendre la forme de sphères pour minimiser leur énergie de surface.

De plus, l'absence de ces nodules d'oxyde à l'interface de collage signifie l'absence de points d'ancrage des lacunes. Nous ne retrouvons ainsi pas de trous à l'interface de collage. D'autre part, les grains sont très petits et donc les joints de grains sont très nombreux et constituent des pièges pour les lacunes. Par ailleurs, le titane contient initialement peu de lacunes. La première raison est qu'il est déposé par pulvérisation dans des conditions optimisées permettant une densité de lacunes minimale. La deuxième raison est que la rugosité initiale des surfaces est très faible (de l'ordre de l'angström), donc peu de lacunes sont créées par la réorganisation de ces surfaces.

3.4.3 Aspects cinétiques (approche quantitative)

3.4.3.1 Cas du cuivre et du tungstène : condition de démouillage

- *Cas du cuivre*

Un plan continu ne se sphéroïdise pas. Mais ce qui n'est pas possible d'un point de vue cinétique le devient si la continuité est brisée. Deux phénomènes sont susceptibles de casser cette continuité :

(i) Premièrement, même si la totalité de l'oxyde ne peut se dissoudre dans le cuivre en température, une partie peut tout de même diffuser par les joints de grains et en particulier aux joints triples. La couche d'oxyde se retrouve ainsi « pincée » au niveau de ces joints triples. Nous retrouvons les nodules d'oxydes principalement entre les grains.

(ii) Deuxièmement, lors du traitement thermique, le collage est soumis à des contraintes thermiques dues à l'hétérostructure que nous avons cherché à déterminé. La contrainte thermoélastique dans les couches minces est due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et ce film. La déformation dans le film, ε_f, s'exprime par :

$$\varepsilon_f(T) = \int_{T_0}^{T} \left(\alpha_s(T) - \alpha_f(T)\right) dT \qquad \text{III.28}$$

Avec : α_s : coefficient de dilatation thermique du substrat [Mouis'06]
pour Si : $\alpha_s = 2{,}6.10^{-6}\ K^{-1}$
α_f : coefficients de dilatation thermique du film [Moui'06]
pour Cu : $\alpha_f = 16{,}6.10^{-6}\ K^{-1}$
pour W : $\alpha_f = 4{,}5.10^{-6}\ K^{-1}$
T_0 : température pour laquelle le film et le substrat sont libres de contraintes (en général la température de dépôt) [Moui'06]
Pour Cu : $T_0 = 25$ °C
Pour W : $T_0 = 350$°C

Les contraintes dans les films sont mesurées in situ lors de cycles thermiques. La rampe de montée en température est de l'ordre de 1 °C/min. Les mesures s'effectuent tous les 20°C après une stabilisation de la température. Lorsque la température maximale est atteinte, un palier de 30 minutes est appliqué. La valeur de la contrainte est obtenue à l'aide de la méthode des $\sin^2\varphi$ présentée dans le chapitre 2. Guéguen et al. ont suivi les contraintes in situ sur un collage cuivre [Guéguen'10]. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 3-74.

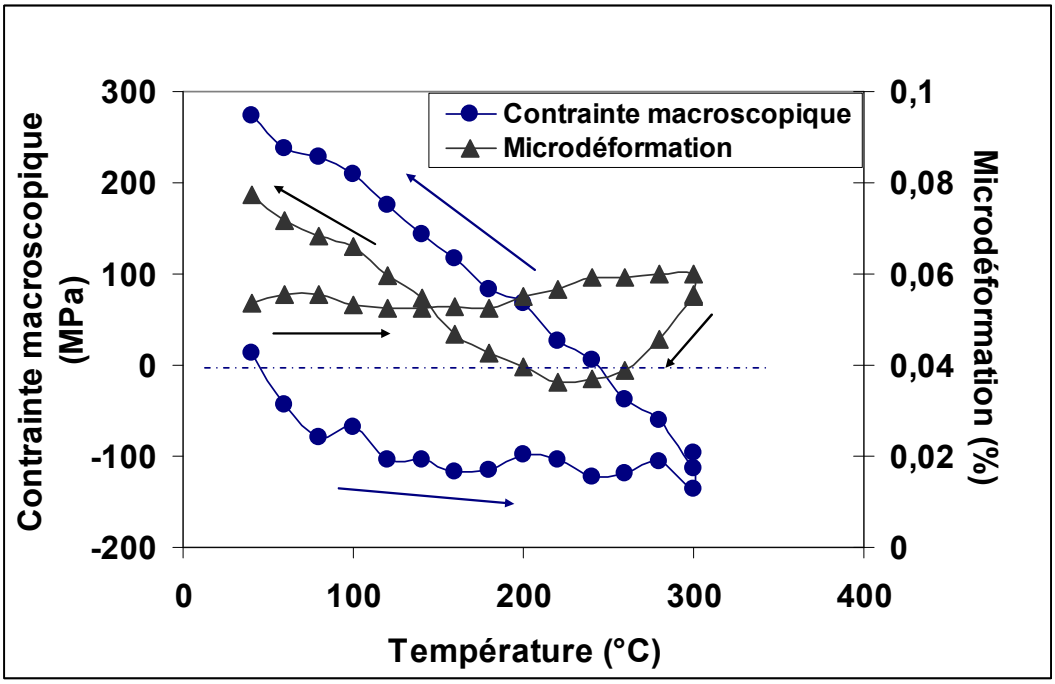


Figure 3 - 74 : Evolution de la contrainte bi-axial (en bleu) et de la microdéformation (en noir) pendant un cycle thermique [Guégeun'10-2].

Lors de la montée en température, la contrainte, initialement légèrement tensile, devient compressive. Elle augmente ensuite quasi linéairement de 25 à 120°C. Cette partie linéaire de la courbe traduit un comportement purement thermoélastique. De 120 à 300°C, la contrainte se stabilise autour de -100 MPa. Ce palier indique que le cuivre est entré en régime plastique pour relaxer ses contraintes. Lors du refroidissement, la contrainte décroît en compression (entre 300 et 240°C) puis augmente en tension jusqu'à atteindre une contrainte de 300 MPa environ à température ambiante. Ce cycle en température est caractéristique de ceux obtenus pour des cuivres utilisés dans les interconnections [Mouis'06].

Cette étude in situ des contraintes nous indique qu'à partir de 150°C, elles sont suffisantes pour que le cuivre soit en régime plastique et qu'il se déforme. Il se déforme notamment plus que son oxyde qui est mis en tension. Ce dernier peut alors se fracturer. Ces phénomènes sont décrits dans la littérature par Mohammed et al. dans le cas de collages par thermocompression [Mohammed'75] et détaillés dans le chapitre 1 de ce manuscrit (paragrpahe 1.2.1.1).

Sous l'effet d'une diffusion aux joints de grain et des contraintes induites par l'hétérostructure, la couche d'oxyde initialement plane perd sa continuité et devient ainsi instable. Elle va démouiller pour former les nodules d'oxyde observés à l'interface de collage.

- *Cas du tungstène*

A ce stade, nous nous demandons si les mécanismes mis en avant pour le cuivre sont également valables pour le tungstène. La diffusion de l'oxygène dans le tungstène aux températures étudiées est faible ($1{,}5.10^{-8}$ m²/s à 700°C [Alkamees'09]), sa dissolution même aux joints de grain est difficilement envisageable.

Nous nous sommes donc intéressés aux contraintes lors d'un cycle thermique en adoptant la même méthodologie de mesure que pour le cuivre. Guéguen et al. ont suivi l'évolution in situ de la contrainte sur un collage tungstène (Figure 3-75) [Guéguen'10]. La contrainte est fortement tensile à température ambiante et se relaxe de façon thermo-élastique juqu'à 600°C. A cette température, nous observons une déviation de la courbe du comportement thermoélastique à 600°C. Or 600°C correspond à la température de recuit après dépôt, autrement dit à la température maximale subis par les couches (le dépôt s'effectue à 450°C).

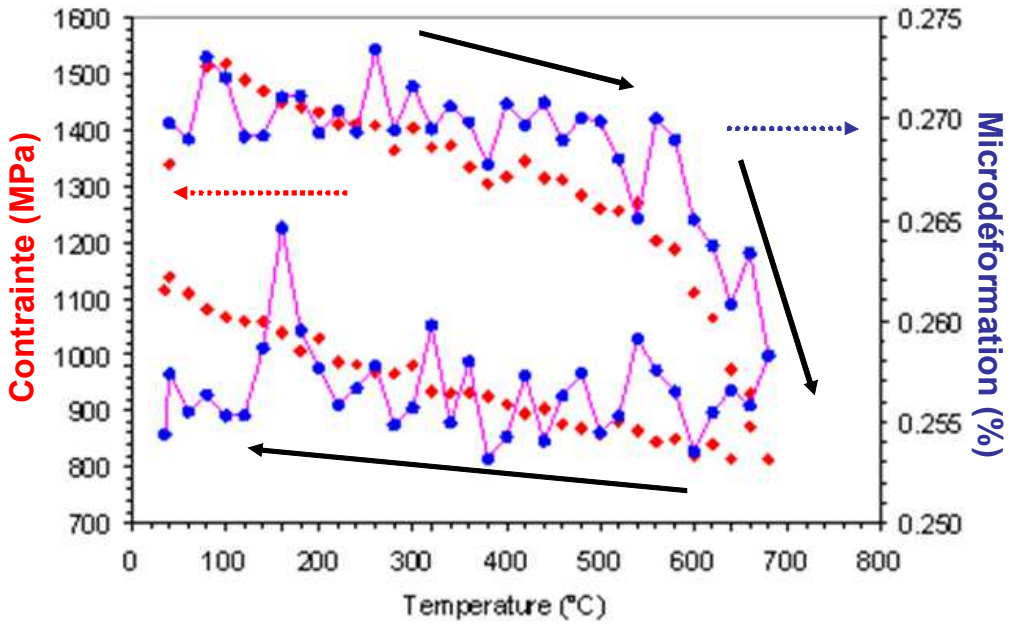


Figure 3 - 75 : Evolution de la contrainte bi-axial (rouge) et de la microdéformation (bleu) dans le tungstène pendant un cycle thermique [Guéguen'10].

Nous avons donc cherché à nous affranchir de cet effet en recuisant les dépôts à 900°C. Ce recuit ne modifie ni la microstructure, ni le comportement au collage (cf paragraphe 4.1.2). En revanche, la mesure de contraintes in situ est largement modifiée (Figure 3-76).

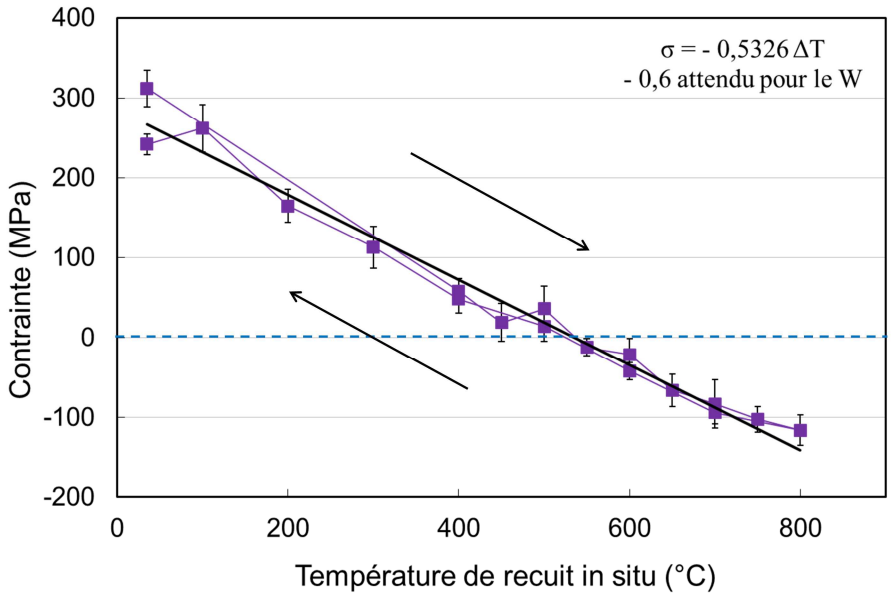


Figure 3 - 76 : Evolution in situ de la contrainte bi-axial dans le tungstène pendant un cycle thermique. Les couches de tungstène ont subi un recuit de 2 heures à 900°C après dépôt.

Le tungstène est initialement beaucoup moins contraint : 300 MPa contre 1500 MPa. De plus, les couches se comportent de façon purement thermoélastique, en suivant la dilatation du substrat silicium. La variation du coefficient de dilatation thermique est proche de celle attendu pour le tungstène (-0,53 pour -0,6 attendu). Enfin, lors du refroidissement, le tungstène revient à son état de contrainte initial.

Dans le cas du tungstène, la fermeture de l'interface ne semble donc pas liée à un phénomène de relaxation des contraintes. Un autre mécanisme est donc responsable du démouillage de la couche d'oxyde. Dans la littérature, il est montré que WO_3 présente un polymorphisme important en fonction de la température et de la pression et subit une transition de phase vers 700°C, température pour laquelle l'oxyde démouille. A température ambiante et sous pression atmosphérique, la phase stable est monoclinique (P21/n). De 300 à 740°C, WO_3 est orthorhombique et devient tétragonal à plus haute température :

$$\alpha WO_3 ortho \rightarrow \alpha' WO_3 tetra$$

La transition de phase s'effectue entre 727°C et 737°C. Ce changement de phase induit un changement de cinétique d'oxydation : αWO_3 croît de façon uniforme et compacte, $\alpha' WO_3$ croît de façon poreuse. De plus, lors de la transformation orthorhombique à tétragonale, le volume de la maille élémentaire de WO_3 change brusquement (Figure 3-77) [Perri'57].

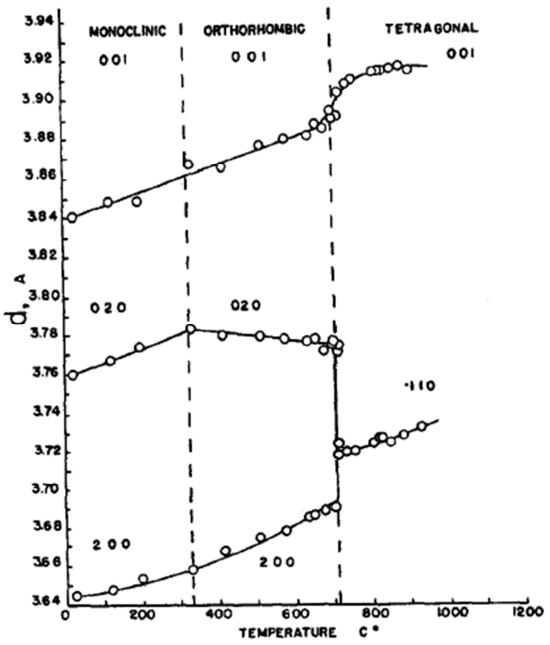


Figure 3 - 77 : Expansion des paramètres de maille du réseau en température [Perri'57].

Le phénomène ici est ainsi purement un démouillage et est gouverné par les énergies de surface. C'est sans doute pour cette raison que nous retrouvons les nodules d'oxyde exclusivement aux joints triples.

La couche d'oxyde piégée à l'interface de collage subit une transition de phase qui entraîne une transition de mouillage. Elle perd sa stabilité et démouille sous forme de nodules à l'interface de collage. Cependant, cette hypothèse reste à prouver, par une analyse in situ des différentes phases de l'oxyde au cours du recuit.

3.4.3.2 Cas du titane : modèle de dissolution

Pour le titane, la fermeture de l'interface de collage s'effectue par dissolution de la couche d'oxyde dans la matrice de titane. Nous avons cherché à mettre en évidence une cinétique de dissolution. L'énergie de collage a été mesurée à 100°C et 200°C pour différents temps s'échelonnant entre 10 minutes et 10 heures. Les courbes d'énergie de collage en fonction du temps sont données sur la Figure 3-78. Pour toutes les durées de recuit, l'ouverture des barrettes de mesure s'effectue à l'interface de collage Ti/Ti. Dans le cas du recuit à 100°C, l'énergie de collage n'augmente que faiblement et reste bien inférieure à celle du recuit à 200°C. Pour atteindre les 1 J/m², la durée du recuit nécessaire est de 38 heures (point non montré ici).

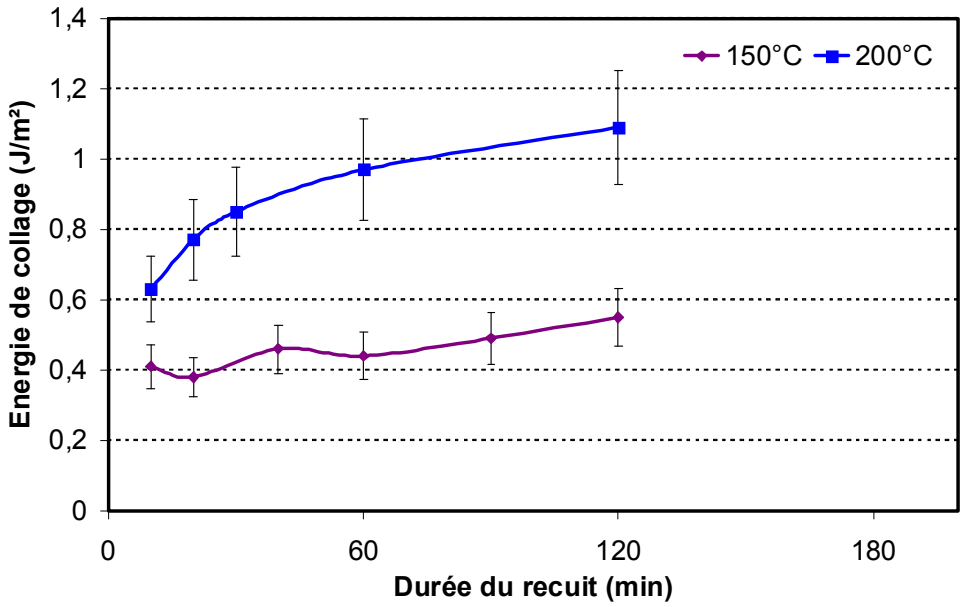


Figure 3 - 78 : Energie de collage en fonction de la durée du recuit pour deux températures: 150°C et 200°C. Dans tous les cas, l'ouverture s'effectue à l'interface de collage Ti/Ti.

Nous cherchons à modéliser la dissolution de la couche d'oxyde dans la matrice de titane. Pour cela, nous considérons un plan d'oxyde de titane d'épaisseur « e » entre deux couches finies de titane d'épaisseur « h ». L'oxygène (de la couche d'oxyde) se dissout dans la matrice de titane au cours du temps (Figure 3-79).

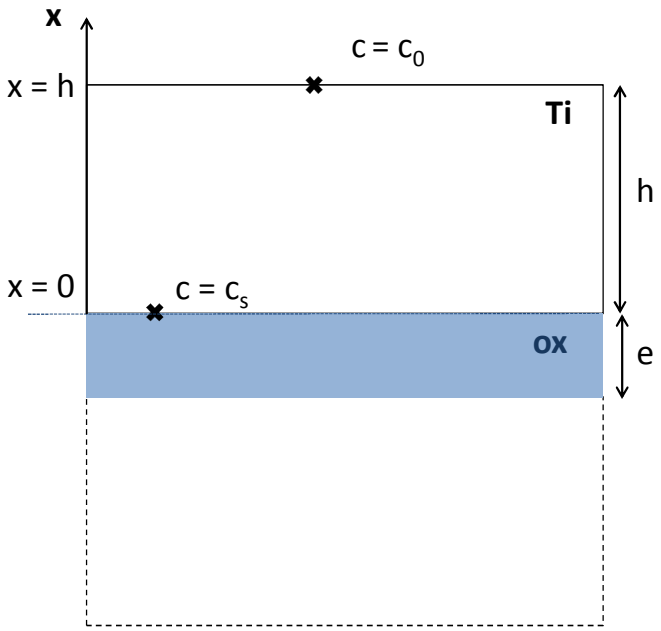


Figure 3 - 79 : Illustration et notations du système étudié pour modéliser la dissolution d'un plan d'oxyde de titane d'épaisseur « e » entre deux couches de titane d'épaisseur « h ».

Notations :

- h : épaisseur de la couche de titane
- t : durée du recuit
- c_0 : concentration d'oxygène dans le titane
- c_s : concentration d'oxygène à l'équilibre, i.e. limite de solubilité
- D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane

Nous avons :

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{dc}{dt} = D\left(\frac{c_s - c_0}{h}\right) \qquad \text{III.29}$$

et :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt}\left\{\left(\frac{c_s + c_0}{2}\right).h\right\} \qquad \text{III.30}$$

D'où :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dt}\left\{\left(\frac{c_s + c_0}{2}\right).h\right\} = h\frac{dc_0}{dt} \qquad \text{III.31}$$

$$\frac{dc_0}{dt} = D.\frac{(c_s - c_0)}{h^2} \qquad \text{III.32}$$

Ce qui donne en intégrant :

$$-h^2\int_{c_0=0}^{c_0}\frac{dc_0}{c_0 - c_s} = D\int_{t=0}^{t} dt \qquad \text{III.33}$$

$$h^2[\ln(c_0 - c_s)]_0^{c_0} = -Dt \qquad \text{III.34}$$

$$h^2\ln\left(\frac{c_s}{c_s - c_0}\right) = -Dt \qquad \text{III.35}$$

D'où :

$$c_0 = c_s\left(1 - e^{\frac{Dt}{h^2}}\right) \qquad \text{III.36}$$

Remarque : Il faut que $c_0 \neq c_s$ pour que l'équation ait III.36 ait un sens. D'un point de vue physique, si la limite de solubilité est atteinte, il n'y a plus de moteur de diffusion.

Nous avons ainsi :

$$-\frac{dx}{dt} = D\left(\frac{c_s - c_0}{h}\right) = \frac{Dc_s}{h} e^{\frac{Dt}{h^2}} \qquad \text{III.37}$$

D'où :

$$-\frac{h}{Dc_s} dx = e^{\frac{Dt}{h^2}} dt \qquad \text{III.38}$$

En intégrant :

$$-\frac{h}{Dc_s} \int_{x=0}^{x} dx = \int_{t=0}^{t} e^{\frac{Dt}{h^2}} dt \qquad \text{III.39}$$

$$-\frac{hx}{Dc_s} = \left[\frac{h^2}{D} e^{\frac{Dt}{h^2}}\right]_{t=0}^{t} \qquad \text{III.40}$$

$$x = hc_s\left(1 - e^{\frac{Dt}{h^2}}\right) \qquad \text{III.41}$$

Nous cherchons alors une application numérique à 400°C. Nous prenons D = $1{,}1.10^{-20}$ m²/s [Gale'04], h = 100 nm, c_s = 0,33 [Okamoto'01] et traçons la position de l'interface oxyde/métal en fonction de la durée du recuit t.

Pour un recuit à 400°C, il faudrait 29 heures pour que l'interface oxyde/métal se déplace de 4 nm. Or les observations TEM présentées sur la Figure 3 - 59 montrent qu'à cette température, 2 heures seulement sont nécessaires pour que les 8 nm d'oxyde soient dissous. La seule donnée de l'équation III.41 qui puisse être erronée est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane à 400°C.

Le coefficient de diffusion nécessaire pour qu'environ 4 nm d'oxyde soit dissous lors d'un recuit de 2 heures à 4000C est de : $1{,}59.10^{-19}$ m²/s. Ce coefficient est d'un ordre de grandeur au-dessus du coefficient de diffusion en volume. Cela peut s'expliquer par des phénomènes de diffusion au niveau des joints de grains.

Le modèle proposé ne prend ainsi pas en compte l'effet des joints de grains et plus largement de l'effet de la taille des grains. Cela nous amène également à nous poser la question du mécanisme de fermeture de l'interface dans le cas de grains plus gros ou à l'extrême d'un monocristal.

3.4.4 Cohérence avec l'évolution de l'énergie d'adhésion

3.4.4.1 Collages stockés à température ambiante

- Pour le cuivre

L'oxydation du cuivre dans les cavités laissées par la rugosité initiale des surfaces conduit à l'augmentation de l'énergie de collage lors du stockage. Guéguen et al. ont mesuré l'évolution de l'énergie de collage au cours du temps (Figure 3-80).

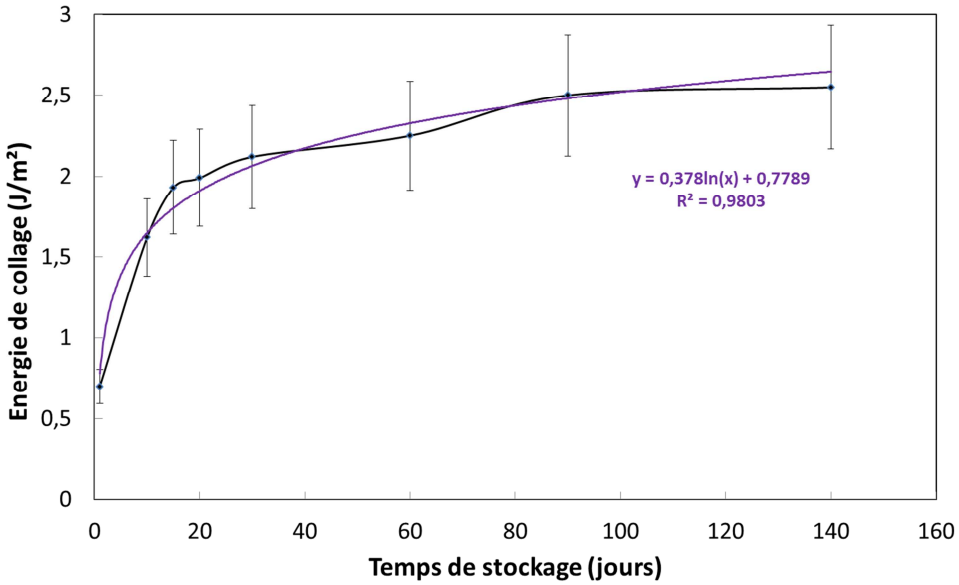


Figure 3 - 80 : Evolution de l'énergie de collage en fonction du temps de stockage à l'air en salle blanche [Guéguen'10]. L'énergie augmente de façon parabolique au cours du temps.

- Pour le tungstène

L'énergie est trop faible à température ambiante pour nous permettre de tracer l'évolution de ces oxydes à température ambiante. Néanmoins, nous ne nous attendons pas à voir une augmentation de l'énergie significative car l'oxydation du tungstène est très faible à température ambiante. Un budget thermique plus important est nécessaire pour renforcer l'énergie.

- *Pour le titane*

Le renforcement des collages à température ambiante est bien moins marqué dans le cas du titane que pour le cuivre. Le cuivre atteint 2,5 J/m² après 14 jours de stockage contre 0.5 J/m² pour le titane. Cette différence s'explique par le caractère passivant de la couche d'oxyde de titane. En effet, cela ralentit très fortement toute oxydation ultérieure. A ce stade, la tenue du collage est largement assurée par la très faible rugosité qui permet une aire de contact entre les surfaces d'oxyde très importante.

3.4.4.2 Collages avec recuit

- *Pour le cuivre*

L'augmentation de l'énergie de collage entre la température ambiante et 150°C s'explique par le renforcement des liaisons oxyde-oxyde à l'interface de collage. En effet, Guéguen et al observent par XRR une modification de la densité électronique de l'interface [Guéguen'10]. Au-dessus de 150°C, l'oxyde a démouillé et des liaisons métalliques entre les couches de cuivre ont pu se former. L'énergie d'adhésion augmente fortement. Nous ne pouvons cependant pas mesurer réellement cette augmentation puisque la propagation de la fracture initiée par l'insertion de la lame se propage à une interface de plus faible énergie à savoir l'interface TiN/Cu.

- *Pour le tungstène*

L'énergie de collage augmente très faiblement en-dessous de 400°C, l'oxydation du tungstène n'étant effective qu'à partir de 400°C. Entre 400°C et 700°C, l'énergie de collage ne varie pas. Il faut atteindre une température de 700°C pour que l'oxyde subisse une transition de phase et que la couche d'oxyde puisse démouiller. A ce stade, des liaisons métalliques peuvent se former. L'énergie de collage augmente alors très fortement.

- *Pour le titane*

Le mécanisme du collage titane passe par la dissolution de l'oxyde piégé à l'interface de collage. Ce phénomène passe par une diffusion de l'oxygène (présent dans la couche d'oxyde) dans le volume du dépôt. Nous avons cherché à mettre en évidence ce phénomène de diffusion par la mesure d'énergies de collage. Pour cela nous avons utilisés des couches de titane déposées sur TiN afin de prévenir toute interaction avec le substrat (ce point sera détaillé dans le chapitre suivant). Les seuls phénomènes diffusifs ont donc lieu à l'interface de collage. L'énergie de collage a été mesurée à 200°C pour différentes durées de recuit de collage s'échelonnant entre 10 minutes et 2 heures. La courbe d'énergie de collage en fonction de la durée de recuit après collage est donnée sur la Figure 3-81. Pour toutes les durées de recuit, l'ouverture des barrettes de mesure s'effectue à l'interface de collage Ti/Ti.

La courbe montre une très bonne corrélation entre l'énergie de collage et la racine carrée du temps, ce qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion [Rogers'88] [Takahashi'92] [Lawless'74]. Une fois tout l'oxyde dissout, la mesure d'énergie conduit soit à l'ouverture à une interface de plus faible énergie, soit à la casse de l'échantillon.

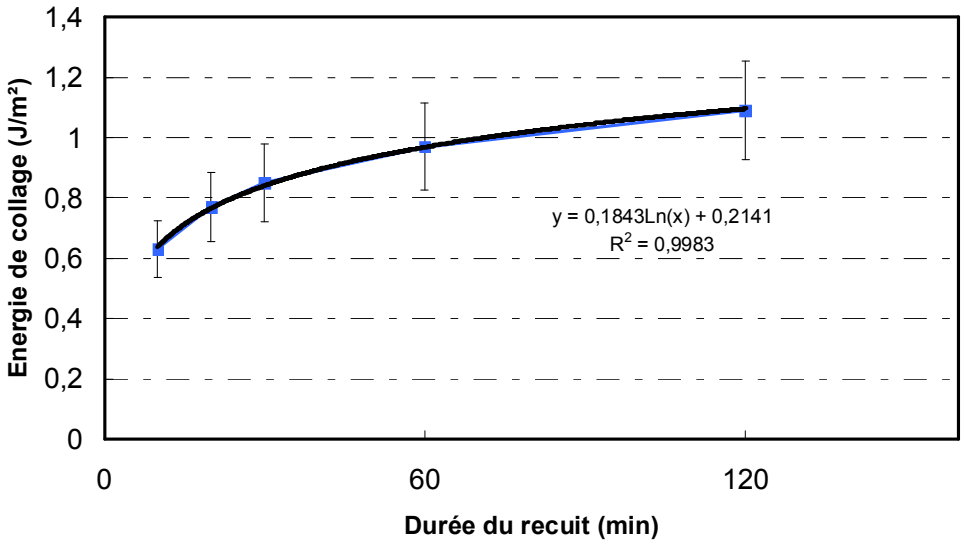


Figure 3 - 81 : Energie de collage à 200°C en fonction de différents temps de recuit. Les couches de titane font 30 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). La courbe présente une tendance logarithmique, avec un très bon facteur de corrélation (0.99). Le phénomène en présence est caractéristique d'un phénomène de diffusion. Les barrettes utilisées pour les mesures proviennent du même collage.

3.4.4.3 Résumé : compréhension de l'évolution de l'énergie de collage

La Figure 3-82 et la Figure 3-83 résument l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de stockage et du budget thermique appliqué pour les différents métaux étudiés.

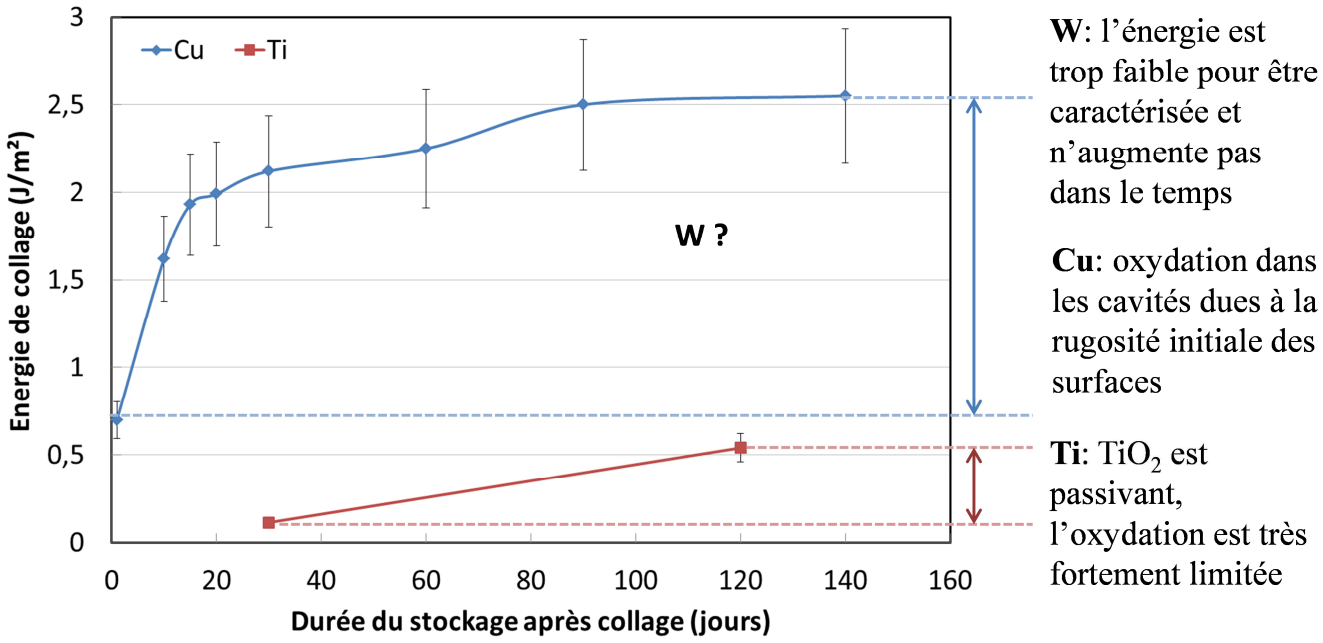


Figure 3 - 82 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de stockage. Le comportement à température ambiante est dicté par les propriétés d'oxydation des métaux.

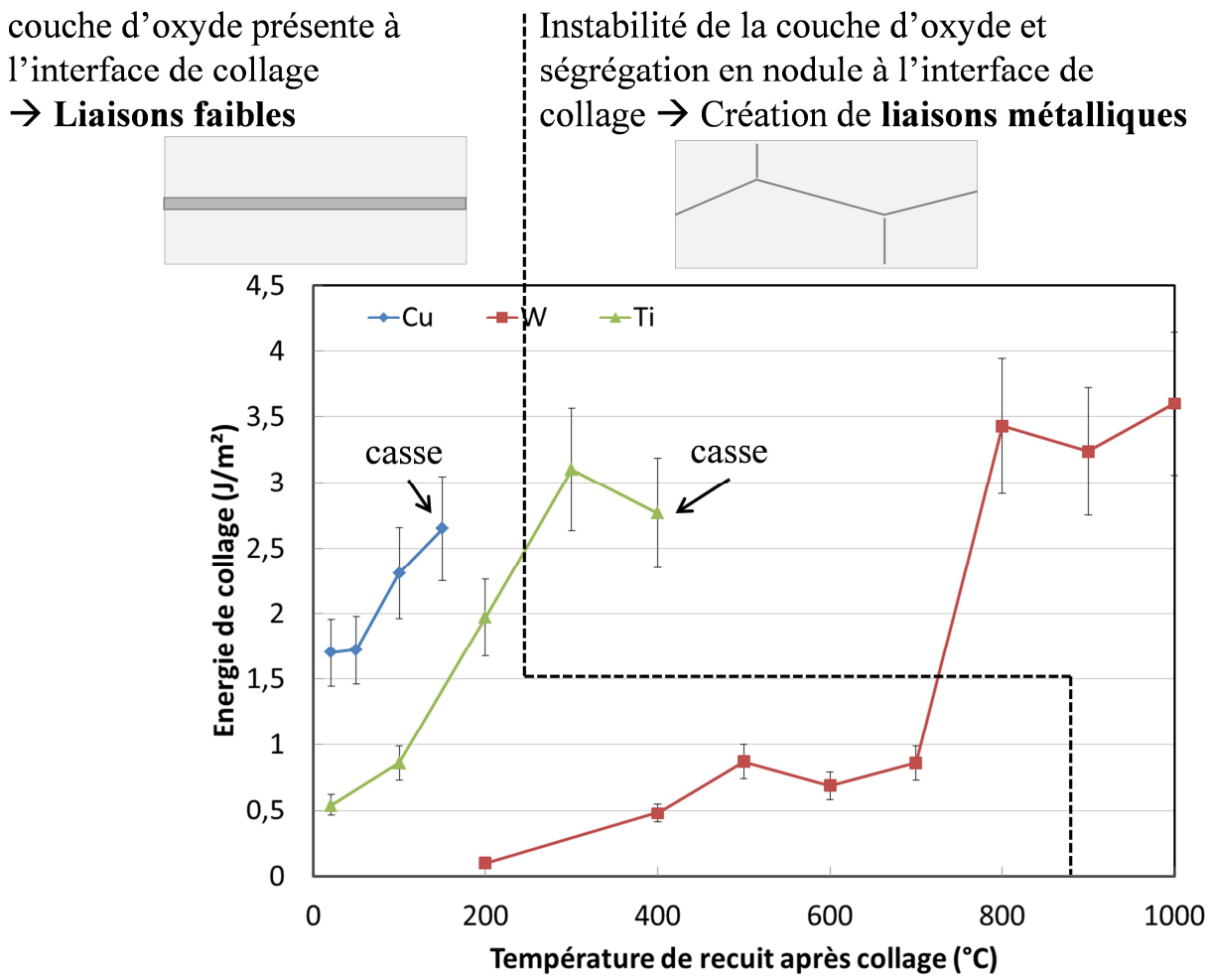
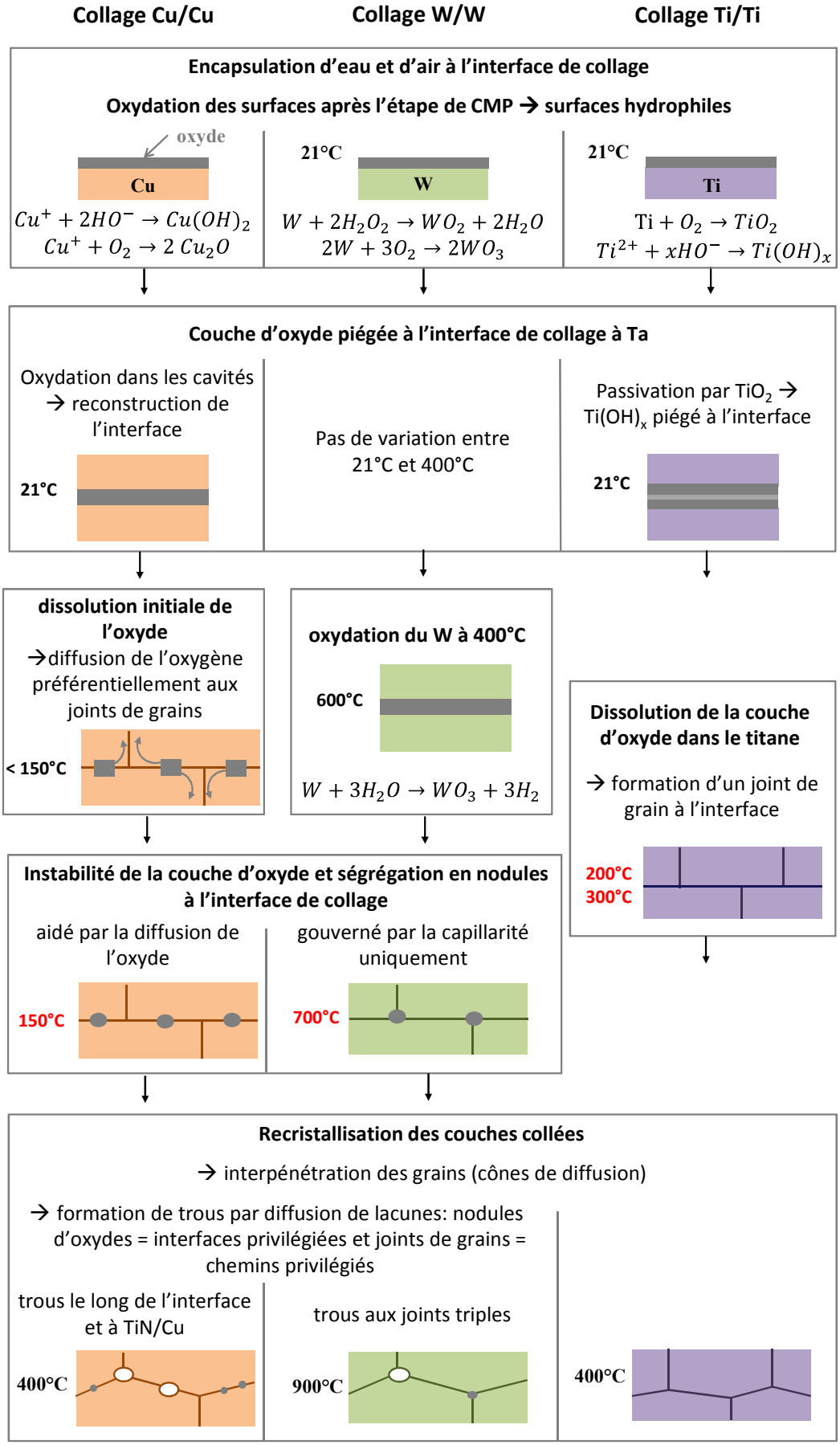


Figure 3 - 83 : Evolution de l'énergie d'adhésion en du budget thermique appliqué. Le comportement en température est dicté par l'instabilité de la couche d'oxyde.

3.4.5 Evolution physico-chimique



Pour le titane, les mécanismes de collage sont gouvernés par des phénomènes purement diffusifs. Le titane possède en effet la particularité de former une solution solide avec l'oxygène. Les mécanismes du tungstène, quant à eux, sont gouvernés par la chimie d'interface (capillarité). Le tungstène, métal à plus haut point de fusion, n'autorise pas de mobilité atomique à basse température. Enfin, les mécanismes du cuivre, correspondent à une situation intermédiaire, pour laquelle les effets diffusifs et capillaires interviennent.

A ce stade, il nous est possible de faire des hypothèses sur le comportement au collage d'autres métaux compte tenu de différents paramètres :

- l'affinité du métal pour l'oxygène. Nous pouvons ainsi supposer que les éléments de la colonne IV de la classification périodique (titane, zirconium, hafnium) qui ont une très forte affinité pour l'oxygène, adopterons un mécanisme de collage par dissolution de l'oxygène.

- les propriétés d'oxydation. Pour les métaux qui s'oxydent selon les mêmes modèles que le cuivre, (c'est le cas du nickel par exemple), nous nous attendons à obtenir un renforcement du collage dans le temps. Dans le cas, de l'or, qui ne développe pas de couche d'oxyde à la surface, le collage sera a priori contrôlé par la mobilité atomique de la surface. Un autre exemple intéressant serait l'étude de l'aluminium. Il forme un effet un oxyde extrêmement stable (Al_2O_3). Suga et al. Ont étudiés le collage par activation de surface sous vide d'aluminium [Suga'13]. Ils notent la présence d'une couche amorphe d'hydroxyde de quelques nanomètres en surface et la présence de nodules similaires à ceux de nos échantillons à l'interface de collage lors de recuits [Takahashi'91].

- Les propriétés de diffusion. Les phénomènes diffusifs contrôlent la réorganisation de l'interface. Une mobilité atomique élevée favorise par exemple l'interpénétration et la croissance des grains. Les métaux à faible coefficient d'autodiffusion tels que le tungstène, le tantale ou le molybdène nécessiteront des budgets thermiques élevés

3.5 Conclusion

Ce chapitre portais sur la réalisation et la caractérisation des collages cuivre, tungstène et titane. La première partie visait à caractériser les structures étudiées selon les pré-requis du collage direct afin d'en déterminer la faisabilité. Il en ressort que les dépôts étudiés répondent aux critères morphologiques de flèche et de planéité requis pour le collage direct. Cependant, les surfaces sont trop rugueuses pour autoriser le collage. Des traitements de surface spécifiques, comprenant une étape de CMP et de nettoyage, visant à diminuer la rugosité sont nécessaires pour leur réalisation. Les collages obtenus sont sans défaut et possèdent une très bonne stabilité en température.

Ensuite, nous avons mené des caractérisations mécaniques et morphologiques sur les collages. Le cuivre et le tungstène apparaissent similaires mais avec un décalage en température. Le scellement de l'interface est obtenu lorsque l'oxyde piégé perd sa stabilité et est mis sous forme de nodules. Ce phénomène autorise la mise en contact métal-métal et la diffusion aux joints de grains. Dans le cas du cuivre, le rôle des lacunes sur la défectivité du collage lors de cette étape a été mis en évidence. Le titane, quant à lui, adopte un comportement singulier. C'est en effet son effet getter, i.e. sa capacité à accepter une forte quantité d'oxygène en solution solide, qui détermine le mécanisme de collage. La couche d'oxyde peut ainsi se dissoudre complétement dans les couches en température entraînant la fermeture de l'interface de collage. Les mécanismes de collage semblent ainsi spécifiques à chaque couche métallique et il apparaissait intéressant de mener à ce stade une première étude comparative. Nous avons cherché à comparer en premier lieu le comportement mécanique. Cependant, la méthode de mesure utilisée ne nous permet pas de nous affranchir d'effets « parasites » de dissipation d'énergie lors de l'insertion de la lame et notamment les effets de la plasticité des métaux. Cela nous amène à nous demander si cette méthode de mesure constitue un critère suffisant pour évaluer la qualité d'un collage. Dans l'optique d'une intégration technologique, il conviendrait de prendre en compte d'autres considérations, par exemple de tenue aux futurs procédés, ou encore d'établir des critères vis-à-vis du comportement électrique. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à poser les bases d'un mécanisme de collage pour les trois métaux. A température ambiante, ce sont les propriétés d'oxydation des métaux qui gouvernent l'évolution de l'interface au cours du temps de stockage. Il nous faut donc étudier ces propriétés. En température, c'est l'instabilité de la couche d'oxyde piégée au niveau de l'interface de collage qui commande l'évolution de l'interface. Dans le cas du cuivre et du tungstène, l'origine de cette instabilité reste à clarifier. Pour le titane, l'instabilité de la couche d'oxyde résulte de la très grande affinité du titane pour l'oxygène.

La quatrième partie du chapitre a donc été naturellement consacrée à la mise en place d'un modèle décrivant les phénomènes observés. Pour cela, nous avons mené deux approches complémentaires : thermodynamique et cinétique. La capacité du cuivre à s'oxyder lui autorise une évolution à température ambiante. Il se distingue ainsi du tungstène et du titane

pour lesquels un stockage à 21°C n'a pas d'effet. Le tungstène ne s'oxyde pas à faible température ; le titane forme un oxyde passivant. Nous nous sommes ensuite penchés sur le comportement des couches lors de recuits. Tout dépend alors de la couche d'oxyde piégée à l'interface de collage. Cette dernière est instable d'un point de vue thermodynamique mais des effets cinétiques bloquent son évolution. Les trois métaux adoptent des comportements singuliers conduisant à sa disparition :

- Le démouillage de la couche d'oxyde de cuivre est favorisé par deux phénomènes concomitants qui viennent briser sa continuité. Le premier est la dissolution de l'oxyde le long des joints de grains. Le deuxième est l'activation de la plasticité du cuivre qui provoque la mise en tension de la couche d'oxyde favorisant sa rupture. Ce point nous a amené à étudier les contraintes en température des couches collées. Si la plasticité des couches de cuivre est évidente, cela n'est pas le cas du tungstène. L'instabilité de la couche d'oxyde de tungstène doit être régie par d'autres phénomènes.
- La littérature montre que l'oxyde de tungstène subit une transition de phase à la température à laquelle se produit la transition de mouillage. La transition de phase de l'oxyde est donc dans doute responsable du démouillage de la couche d'oxyde. Cette hypothèse reste cependant à prouver.
- Le titane est sans doute ici le cas le moins complexe. L'oxyde se dissout dans la couche de titane selon un modèle classique de diffusion. Un modèle plus précis pourrait toutefois être envisagé en prenant en compte l'effet des joints de grains.

A plus haute température, une fois débarrassés de l'oxyde encapsulé, les trois métaux adoptent des comportements similaires. Nous assistons à la mise en place de cônes de diffusion au niveau des joints triples, puis à une interpénétration des grains et dans certains cas à une forte croissance de grains. Pour le cuivre et le tungstène, les réminiscences de l'oxyde se traduisent par une défectivité notable à l'interface de collage. Les nodules d'oxyde constituent des lieux privilégiés à la condensation des lacunes et autres défauts des matériaux.

Enfin, il est important de noter, que ces éléments sont toutefois à prendre avec précautions. En effet, les propriétés mentionnées ci-dessus, dépendant très fortement de la microstructure des dépôts. Aussi, les mécanismes de collage sont gouvernés à la microstructure des couches à coller. Ceci ouvre un large champ d'étude. En effet, des métaux a priori difficilement « collables », peuvent le devenir en jouant sur la microstructure. En effet, diminuer la taille des grains (i.e. augmenter la densité de joints de grains) favorise les phénomènes diffusifs. L'inverse peut également se révéler intéressant si trop de lacunes sont présentes dans le matériau. Par ailleurs, l'oxydation s'effectuant différemment selon l'orientation des grains, certaines orientations cristallographiques sont à privilégier. Enfin, les traitements thermiques sont également à prendre en compte. Des recuits très longs ou à haute température peuvent permettre d'amplifier les phénomènes diffusifs. Finalement, l'épaisseur des couches est un paramètre important qui permet d'augmenter la résistance à la contrainte à basse température.

3.6 Bibliographie

[Alkhamees'09] A. Alkhamees, « First principles investigation on dissolution and diffusion of oxygen in tungsten », *Journal of Nuclear Materials* **393**, 508-512 (2009)

[Ahn'89] K.Y. Ahn, R. Stengl, T.Y. Tan, U. Gösele et P. Smith, "Stability of interfacial oxide layers during silicon wafer bonding", *Journal of Applied Physics* **65**, pp. 561 (1989)

[Bernard'06] P. Bernard, « Etude du polissage mécano-chimique du cuivre et modélisation du processus d'enlèvement de matière », Thèse de l'Ecole Doctorale de Lyon (2006)

[Bertel'84] E. Bertel, R. Stockbauer, T. Madey, "Electron emission and ion desorption spectroscopy of clean and oxidized Ti(0001)", *Surface Science* ***141***, pp. 355-387 (1984)

[Cabrera'48] N. Cabrera, N.F. Mott, "Theory of the oxidation of metals", *Rep. Prog. Phys*. **12**, pp. 163 (1948)

[Carreau'10] V. Carreau, « Contrôle microstructural du cuivre aux dimensions nanométriques: application à la maîtrise de la résistivité des interconnexions en microélectronique », thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2008)

[Chen'00] L.J. Chen, "Solid state amorphization in metal/Si systems", *Materials Science and Engineering*, **R29**, pp. 115-152 (2000)

[Chen'02] K.N. Chen, A. Fan, R. Reif, "Interfacial morphologies and possible mechanisms of copper wafer bonding", *Journal of Material Science* **37**, pp. 3441-3446 (2002)

[Derby'82] D. Derby et E.R. Wallach, "Theoretical model for diffusion bonding", *Met. Sci.* ***16***, pp. 49-56 (1982)

[Di Cioccio'10] L. Di Cioccio, E. Grouiller, P. Gueguen, L.Vandroux, V. Delaye, M. Rivoire, J.F. Lugand, L. Clavelier, "Vertical metal interconnect thanks to tungsten direct bonding", *Proceedings – Electronic Components and Technology Conference,* art no 5490643, pp. 1359-1363 (2010)

[Dragoi'12] V. Dragoi, E. Pabo, T. Wagenleitner, C. Flotgen, B. Rebhan, et K. Corn, « Metal wafer bonding for 3D interconnects and advanced packaging », *13th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, pp. 114-120 (2012)

[Dryzek'02] E. Dryzek, and J. Dryzek, "Positron annihilation studies of electrodeposited copper layers", *J. of Mat. Sci. Lett.* ***21***, pp.469-472 (2002)

[Eustathopoulos'85] N. Eustathopoulos, J.C Joud, *Current Topics in Materials Science, Ed. E. Kaldis*, vol. 4, pp. 281, North Holland publishing company, Amsterdam

[Eustathopoulos'99] N. Eustathopoulos, M. Nicholas, B. Drevet, "Wettability at high temperatures", *Pergamon Press*, Oxford, pp. 161-171 (1999)

[Friedrichs'61] R. Friedrichs, "Surface Mobility of Copper Ions on Cuprouos Oxide", *Physical review* ***121***, 4 (1961)

[Gale'04] W. Gale, T.Totemeier, *Smithells Metals Reference Book 8th Edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 8th Edition, pp. 2080 (2004)

[Gemelli'07] E. Gemelli, N.H.A.Camargo, "Oxidation kinetics of commercially pure titanium", *Revista Materia* ***12***, No. 3, pp. 525-531 (2007)

[Guéguen'10] Communication privée

[Hunter'81] R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid science, Principles and applications", Edited by R.H. Ottewill and R.L. Rowell, Academic Press (1981)

[Ijima'06] Ijima, "Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films", *Appl. Surf. Sci.* ***253***, 2825-2829 (2006)

[Israelachvili'92] J. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Academic Press limited (1992)

[Keil'10] Keil, "Native oxidation of sputter deposited polycrystalline copper thin films during short and long exposure times: comparative investigation by specular and non-specular grazing incidence X-ray absorption spectroscopy", *Corrosion Science* (2010)

[Kofstad'58] P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjollesdal, « Investigation on the oxidation mechanism of titanium », *Acta Chemica Scandinavica* ***12***, p.239-266 (1958)

[Kononchuk'08] O. Kononchuk, F. Boedt et F. Allibert, "Internal dissolution of buried oxide in SOI wafers", *Solid State Phenomena, Vol. 131-133*, pp. 113-118 (2008)

[Koyama'04] S. Koyama, M. Takahashi et K. Ikeuchi, "Behavior of superficial oxide film at solid-state diffusion-bonded interface of tin", *Materials Transactions*, Vol. 45, No. 2, pp. 300-302 (2004)

[Kunze'04] Kunze, "In situ study of the duplex passive films formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1M NaOH", *Corrosion Science* ***46***, pp. 245-264 (2004)

[Lassner] E. Lassner and W-D. Schubert, "Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element", Alloys and Chemical Compounds ED

[Leyens'03] Titanium and Titanium alloys, edited by C. Leyens and M. Peters, Wiley (2003)

[Lim'06] G. Lim, J.H. Lee, J.W. Son, H.W. Lee et J. Kim, "Oxidation behaviour of tungsten in H2O2 and $Fe(NO_3)_3$-base aqueous slurries", *Journal of the Electrochemical Society* ***153***, B169-B172 (2006)

[Lutjering'07] G. Lütjering, J.C. Williams, Eds. Titanium, 2nd ed, Verlag GmbH, Berlin, Germany (2007)

[Martin'94] M. Martin, W. Mader, E. Fromm, "Oxidation of iron, aluminium and titanium films in the temperature range 50-200°C", *Thin Solid Films* ***250***, pp. 61-66 (1994)

[Martinez'13] M. Martinez, M. Legros, T. Signamarcheix, L. Bally, S. Verrun, L. di Cioccio and C. Deguet, "Mechanism of copper direct bonding observed by in-situ and quantitative transmission electron microscopy", *Thin Solid Films* ***530***, pp. 96-99 (2013)

[Millet'12] Techniques de l'Ingénieur (cor320), « Corrosion du titane et de ses alliages », par Y. Millet (2012)

[Mindel'69] M.J. Mindel and S.R. Pollack, "The room temperature of titanium thin films", *Acta Metallurgica* ***17*** (1969)

[Mouis'06] M. Mouis, Contraintes mécaniques en micro, nano et optoélectronique, Ed Lavoisier (2006)

[Murray'87] J.L. Murray, H.A. Wriedt, « The O-Ti (oxygen-Titanium) System », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 8, No. 2 (1987)

[Nikolopoulos'85] P.Nikolopoulos, "Surface, grain-boundary and interfacial energies in Al_2O_3 and Al_2O_3-Sn, Al_2O_3-Co systems", *Journal of Material Science, vol. 20*, pp.3993 (1985)

[Ocal'85] C. Ocal, S. Ferrer, N. Garcia, "Cabrera-Mott mechanism for oxidation of metals explains diffusion of metallic atoms through thin defective oxide layers", *Surface Science **163***, pp.335-356 (1985)

[Ohring'02] M. Ohring, Materials Science of Thin Films (Second Edition), Academic Press, San Diego, p. 794 (2002)

[Okamoto'01] H. Okamoto," O-Ti (Oxygen-Titanium)", *Journal of Phase Equilibria **22***, pp. 515 (2001)

[Peksheva'79] N.P. Peksheva, V.M. Strukov, « Kinetics and catalysis of the oxidation of titanium, silicon, germanium, and gallium arsenide », *Russian Chemical Reviews*, vol.48, p.1092-1108 (1979)

[Pelissier'08] B. Pelissier, A. Beaurain, J.P. Barnes, R. Gasilloud, F. Martin, O. Joubert, "Parallel angle resolved XPS investigated on 12 in. wafers for the study of W and WSi oxidation in air", *Microelectronic Engineering **85***, pp. 1882-1887 (2008)

[Perri'57] J.A. Perri, E. Banks and B. Post, "Study of phase transitions in WO_3 with a high temperature X-ray diffractometer", *Journal of Applied Physics **11***, 1272 (1957)

[Platzman'08] I. Platzman, R. Brener, H. Haick, R. Tannenbaum, "Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions", *J. Phys. Chem. C*, 112, 1101-1108 (2008)

[Platzman'10] I. Platzman, "Formation of Ultrasmooth and Highly Stable Copper Srfaces through Annealing and Self-Assembly of Organic Monolayers", *Langmuir, **26(1)***, 191-201 (2010)

[Pourbaix'63] M. Pourbaix. Atlas des équilibres électrochimiques à 25 °C. Ed. Gauthier-Villars, Paris (1963)

[Rieutord'06] F. Rieutord, C. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A.M. Charvet, H. Moriceau, « Rough surface adhesion mechanisms for wafer bonding », *ECS Transactions 3 (6),* pp. 205-215 (2006)

[Rogers'88] J.W. Rogers, K.L. Erikson, D.N. Belton, R.W. springer, T.N. Taylor and J.G. Beery, "Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films", *Applied Surface Science* ***35***, pp. 137-152 (1988)

[Rogers'89] J.W. Rogers Jr., K.L. Erickson, D.N. Belton, "Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films", *Applied Surface Science* ***35***, 137-152 (1989)

[Shacham'91] Y. Shacham-Diamand, J. Li, J.O. Olowlafe, S. Russel, Y. Tamou, J.W. Mayer, "Oxidation and Thermal Stability of Thin CopperLayers", *IEEE* conference (1991)

[Singh'02] R.K. Singh, S.M. Lee, K.S. Choi, G.B. Basim, W. Choi, Z. Chen et B.M. Moudgil, Fundamentals of slurry design for CMP and dielectric materials, MRS Bulletin, pp. 752-760 (2002)

[Smedskjaer'84] L.C. Smedsjaer, G.D. Loper, M.K. Chason and R.W. Siegel, "Positron annihilation studies of vacancy formation in tungsten, chromium and niobium", *MRS Proceeding*, Vol. 41 (1984)

[Smith'73] T. Smith, "Oxidation of titanium between 25°C and 400°C", *Surface Science* ***38***, Issue 2, pp.292-312 (1973)

[Sohal'09] R. Sohal, "Thermal oxidation of chemical vapour deposited tungsten layers on silicon substrates for embedded non-volatile memory application", *Thin Solid Films* ***517***, pp. 4534-4539 (2009)

[Suga'13] Private communication

[Suzuki'06] T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Mizushima, T. Kouno, A. Uedono and H. Tsuchikawa, "Characterization of vacancy defects in Electroplated Cu films by positron annihilation and its impact on stress migration reliability", *AIP conference proceedings*, 8th workshop on stress-induced phenomena in metallization, (2006)

[Taïbi'11] R. Taîbi, L. Di Cioccio, C. Chappaz, M. Francou, J. Dechamp, P. Larre, S. Moreau, L.L. Chapelon et R. Fortunier, "Investigation of stress induced voiding and electromigration phenomena on direct copper bonding interconnects for 3D integration", *Technical Digest, International Electron Devices Meeting, IEDM*, n° 61131502, pp. 651-654 (2011)

[Takahashi'91] Y. Takahashi, H. Takagi, T. Suga, B. Gibbesch, G. Elssner et Y. Bando, "Environmental effects on structural, mechanical and electrical properties of Al/Al interfaces joined at room temperature", *J. Japan. Inst. Metals* **55**, No. 9, pp. 1002-1010 (1991)

[Takahashi'92] Y. Takahashi, T. Nakamura and K. Nishiguchi, "Dissolution process of surface oxide film during diffusion bonding of metals", *Journal of Materials Science **27***, pp. 485-498 (1992)

[Tanuma'94] S. Tanuma, C. J. Powel and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal. **21*** (3), 165-176 (1994)

[Tenchine'11] L. Tenchine, « Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS: étude de la relation Elaboration – Microstructure – Comportement », thèse de l'Université de Grenoble (2011)

[Thompson'96] C.V. Thompson and R. Carel, "Stress and grain growth in thin films", *J. Mech. Solids **44***, No. 5 ,pp. 657-673 (1996)

[Thompson'00] C.V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci. **30***, 159 (2000)

[Thorton'77] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth » , *Annual Review of Materials Science **7***, n° 1, p. 239-260 (1977)

[Triantafyllou'10] G. Triantafyllou, G. Angelopoulos, P. Nikolopoulos, "Surface and grain boundary energies as well as surface mass transport in polycrystalline yttrium oxide", *Journal of Material Science **45***, pp. 2015 (2010)

[Vanhellemont'87] J. Vanhellemont et C. Claeys, "A theoretical study of the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon", *Journal of Applied Physics **62***, pp. 3960 (1987)

[Vergara'02] L.I. Vergara, M.C.G. Passeggi Jr., J. Ferro´n, "The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects", *Applied Surface Science **187***, pp. 199-206 (2002)

[Wagner'33] C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* ***21B***, 25 (1933)

[Warren'96] A. Warren, "Oxidation of Tungsten and Tungsten Carbide in Dry and Humid Atmospheres*", Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials* ***14***, 345-353 (1996)

[Yang'01] J.C. Yang, "Surface Kinetics of Copper Oxidation Investigated by in-situ ultra-high TEM", *Micros. Microanal. 7*, 486-493 (2001)

[Yu'06] J. Yu, Y. Wang, R.J. Gutmann, "Low-temperature silicon wafer bonding based on Ti/si solid-state amorphization", *Applied Physics Letters* ***89***, 092104 (2006)

[Yu'07] J. Yu, Y. Wang, R.L. Moore, J.Q. Lu, R.J. Gutmann, "Low-temperature Titanium-based wafer bonding Ti/Si, Ti/SiO2 and Ti/Ti", *Journal of The Electrochemical Society* ***154*** (1) H20-H25 (2007)

[Zhou'05] G. Zhou and J.C. Yang, "Initial oxidation kintics of Cu(100), (110) and (111) thin films investigated by in situ ultra-high-vacuum transmission electron microscopy", *J. Mater. Res.* ***20***, No. 7 (2005)

Chapitre 4 – Collage direct de couches métalliques : maîtrise de l'intégration du collage

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les collages des trois couches métalliques étudiées sont sans défauts et possèdent une énergie de collage qui autorise des traitements post collage. Nous avons également esquissé les bases d'un mécanisme de collage gouverné par l'instabilité de la couche d'oxyde. Cependant, afin de maîtriser au mieux leur intégration technologique et de les optimiser, nous nous sommes intéressé au rôle de divers paramètres procédés, que cela soit au niveau du dépôt lui-même ou au niveau de la structure étudiée. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence des propriétés, spécifiques à chaque métal, sur le comportement du collage.

CHAPITRE 4 – COLLAGE DIRECT DE COUCHES METALLIQUES : MAITRISE DE L'INTEGRATION DU COLLAGE 197

4.1 Le collage de couches de cuivre 199

4.1.1 Quel est le rôle du « recuit cuivre » (recuit des couches après dépôt)? 199
4.1.1.1 Validation du collage 200
4.1.1.2 Caractérisation du collage à température ambiante 201
4.1.1.3 Comportement en température 202
4.1.2 Effet de la recristallisation à température ambiante 203
4.1.3 Quid d'un collage asymétrique « non recuit / recuit » ? 205
4.1.5 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages de couches de cuivre 212

4.2 Le collage de couches de tungstène 213

4.2.1 Quelle est l'influence du recuit après dépôt ? 213
4.2.2 Quelle est l'influence de la durée du recuit de collage ? 216
4.2.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de tungstène 217

4.3 Le collage de couches de titane 218

4.3.1 Quid du collage avec d'autres sous-couches ? 218
4.3.1.1 Objectif de l'étude 218
4.3.1.2 Caractérisations des dépôts et des collages 218
4.3.1.3 Caractérisation mécanique de l'interface 220
4.3.1.4 Caractérisation physico-chimique de l'interface 221
4.3.1.5 Conclusion 226
4.3.2 Que se passe-t-il lorsqu'on atteint la limite de solubilité de l'oxygène ? 227
4.3.2.1 Limite théorique d'épaisseur 227
4.3.2.2 Caractérisation des dépôts avant collage 229
4.3.2.3 Qualité des collages 229
4.3.2.4 Caractérisation mécanique des collages 230
4.3.2.5 Caractérisation physico-chimique des collages 231
4.3.2.6 Comportement électrique du collage 232
4.3.2.7 Conclusion 234
4.3.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de titane 234

4.4 Conclusion 237

4.5 Bibliographie 238

4.1 Le collage de couches de cuivre

Une des particularités du cuivre électro-déposé étudié est qu'il subit, après dépôt, une étape de recuit à 400°C. Cette étape joue-t-elle un rôle sur les propriétés du collage ? D'autre part, les recuits étudiés jusqu'ici duraient 2 heures. Comment les propriétés du collage sont-elles affectées par la durée des traitements thermiques post collage ? Nous allons aborder ces différentes thématiques.

4.1.1 Quel est le rôle du « recuit cuivre » (recuit des couches après dépôt)?

Le « recuit cuivre » est réalisé sous vide primaire et se décompose en différents paliers pour une température maximale de 400°C et une durée de 12 heures.

Ce recuit a pour objectif de :

- renforcer l'adhérence entre le cuivre et le TiN
- éliminer des impuretés : en effet, des impuretés liées à la technique de dépôt sont incorporées dans le dépôt. Elles proviennent des additifs présents dans le bain électrochimique. Les impuretés attendues sont le chlore, le soufre et les composés carbonés [Tan'03].
- stabiliser la structure : le cuivre électrodéposé a la particularité d'évoluer à température ambiante. Ce phénomène est appelé self-annealing. Il se traduit par une augmentation de la taille de grains, pour une épaisseur donnée, pouvant aller de 0,1 à 1 µm (diminution de la résistivité de l'ordre de 20%) [Harper'99]. Le self annealing est très fortement dépendant de nombreux paramètres tels que l'épaisseur des couches, la chimie des bains, ou bien la densité de courant. Différentes hypothèses sont envisagées sur l'origine de la force motrice des joints de grain. Elles invoquent la présence d'impuretés [Militzer'04], la texturation du film [Pantleon'06] ou la présence de défauts [Detavernier'03].

Dans ce paragraphe, afin d'éviter tout confusion entre les notions de recuit des couches après dépôt et le recuit de consolidation du collage, nous désignerons le recuit du cuivre après dépôt par le terme **« recuit cuivre »** et le recuit de consolidation des collages par le terme **« recuit collage »**. De même, le collage de couches de cuivre ayant subi le recuit cuivre est appelé **collage « standard »**. Sans précision particulière, les collages sont dits symétriques lorsque les mêmes couches sont collées deux à deux.

Nous avons ainsi étudié des couches de cuivre de 1 µm n'ayant pas subi de « recuit cuivre ». Dans un premier temps nous avons cherché à nous affranchir d'un éventuel effet du self-annealing du cuivre. Pour cela les dépôts de cuivre ont été stockés plusieurs semaines en salle blanche avant étude.

4.1.1.1 Validation du collage

Les rugosités des couches avec et sans « recuit cuivre » sont proches (Figure 4-1). En revanche, les deux couches ne se semblent pas se comporter de la même manière au polissage. En effet, les valeurs de RMS sont identiques mais le Peak-to-Valley (PV) est presque cinq fois supérieur pour les couches sans le « recuit cuivre ». Nous pouvons attribuer cet écart à un sur-polissage au niveau des joints de grain. En effet, le scan AFM montre la présence de petits (≈ 500 nm) et de gros grains (≈ 1 à 2 µm). Ces derniers témoignent du fait que l'étape de self annealing a déjà eu lieu. En effet, Alshwawreh et al. ont observé une morphologie similaire lors de l'étude du self annealing de dépôts de cuivre de 1 µm [Alshwawreh'12]. Dans leur cas, ils ne notent plus de modification de la microstructure et de la résistivité du film au-delà de 10 heures. Les dépôts ont été stockés en salle plusieurs semaines avant collage. Cette inhomogénéité, en termes de taille de grains, va avoir un impact sur le collage.

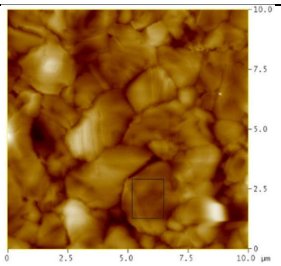
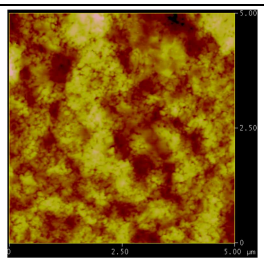
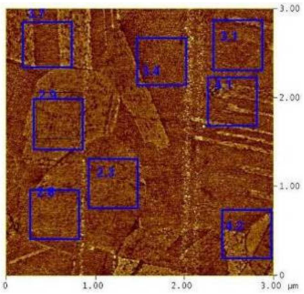
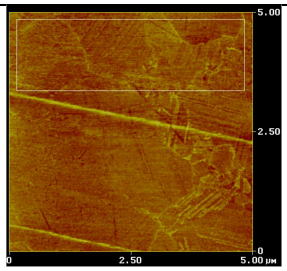
3.4.5.1	**3.4.5.2** Cu **« standard » - 1 µm**	**3.4.5.3** Cu **sans** « recuit cuivre » - 1 µm
3.4.5.4 AFM plusieurs semaines après dépôt	**3.4.5.5**  **3.4.5.6** Scan 10 µm² **3.4.5.7** RMS = 20 nm **3.4.5.8** PV = 170 nm	**3.4.5.9**  **3.4.5.10** Scan 5 µm² **3.4.5.11** RMS = 14 nm **3.4.5.12** PV = 122 nm
3.4.5.13 FM après CMP	**3.4.5.14**  **3.4.5.15** Scan 3 µm² **3.4.5.16** RMS = 0.36 nm **3.4.5.17** PV = 0.70 nm	**3.4.5.18**  **3.4.5.19** Scan 5x1 µm² (cadre blanc) **3.4.5.20** RMS = 0.3 nm **3.4.5.21** PV = 3 nm

Figure 4 - 1: AFM sur les dépôts de cuivre avec et sans "recuit cuivre" et stockés dans les deux cas plusieurs semaines en salle blanche. Les traits sur le scan après CMP des couches sans « recuit cuivre » sont un artéfact de mesure. Les valeurs indiquées sont mesurées hors de cette zone (cadre blanc).

Dans les deux cas, les collages sont sans défaut à l'ambiante (Figure 4-2).

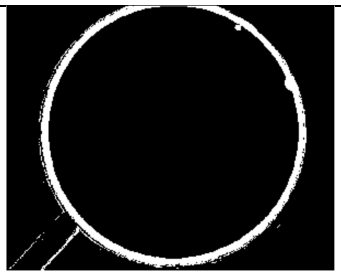
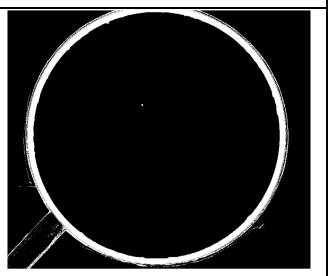
3.4.5.22 Collage « standard »	**3.4.5.23** Collage sans « recuit cuivre »
3.4.5.24 	**3.4.5.25** 

Figure 4 - 2: Microscopies acoustiques de collages standard et sans "recuit cuivre". Les deux collages ne présentent pas de défaut : scan 200 mm², équipement SONOSCAN, résolution latérale : 30 µm.

4.1.1.2 Caractérisation du collage à température ambiante

Des mesures d'énergie de collage ont été réalisées sur des collages stockés plusieurs semaines en salle blanche. L'énergie du collage à température ambiante est de 1,5 J/m², ce qui est du même ordre de grandeur que celle du collage standard (1,7 J/m²) compte tenu de l'erreur de mesure.

Les collages ont également été observés par MEB (Figure 4-3). L'interface de collage est linéaire et sans défaut. Cette observation confirme celle réalisée par AFM où nous retrouvons une répartition de la taille des grains inhomogène. Nous observons la présence de petits grains, c'est-à-dire de 200 à 500 nm, en présence de grains de 1 µm.

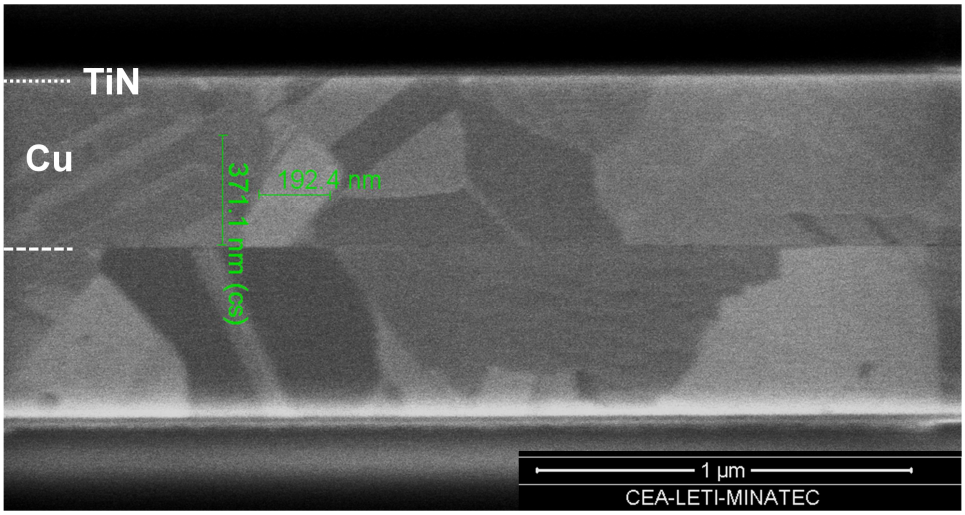


Figure 4 - 3: Observations MEB de collages standard et de couches sans "recuit cuivre". La répartition de la taille des grains est inhomogène. Nous observons des petits grains (typiquement 200 nm) en présence de gros grains (typiquement 1 µm).

4.1.1.3 Comportement en température

Des mesures d'énergies de collage ont été réalisées en fonction de la température du « recuit collage » (Figure 4-4).

Au-dessus de 100°C, pour le collage sans « recuit cuivre », l'ouverture s'effectue systématiquement à l'interface Cu/TiN. Dans le cas standard, l'ouverture systématique à cette interface ne se produit que plus tard en température (300-350°C). Cela suggère que l'adhérence de l'interface Cu/TiN est plus faible lorsque les couches n'ont pas subi le « recuit cuivre ». L'un des objectifs du « recuit cuivre » étant de promouvoir l'adhérence entre la seed layer Cu et la barrière TiN, ce constat est cohérent. Cependant, nous remarquons que l'énergie du collage sans « recuit cuivre » augmente légèrement pour un « recuit collage » à 400°C. Cette augmentation est due au démarrage de l'amélioration de l'adhérence Cu/TiN malgré la présence de trous.

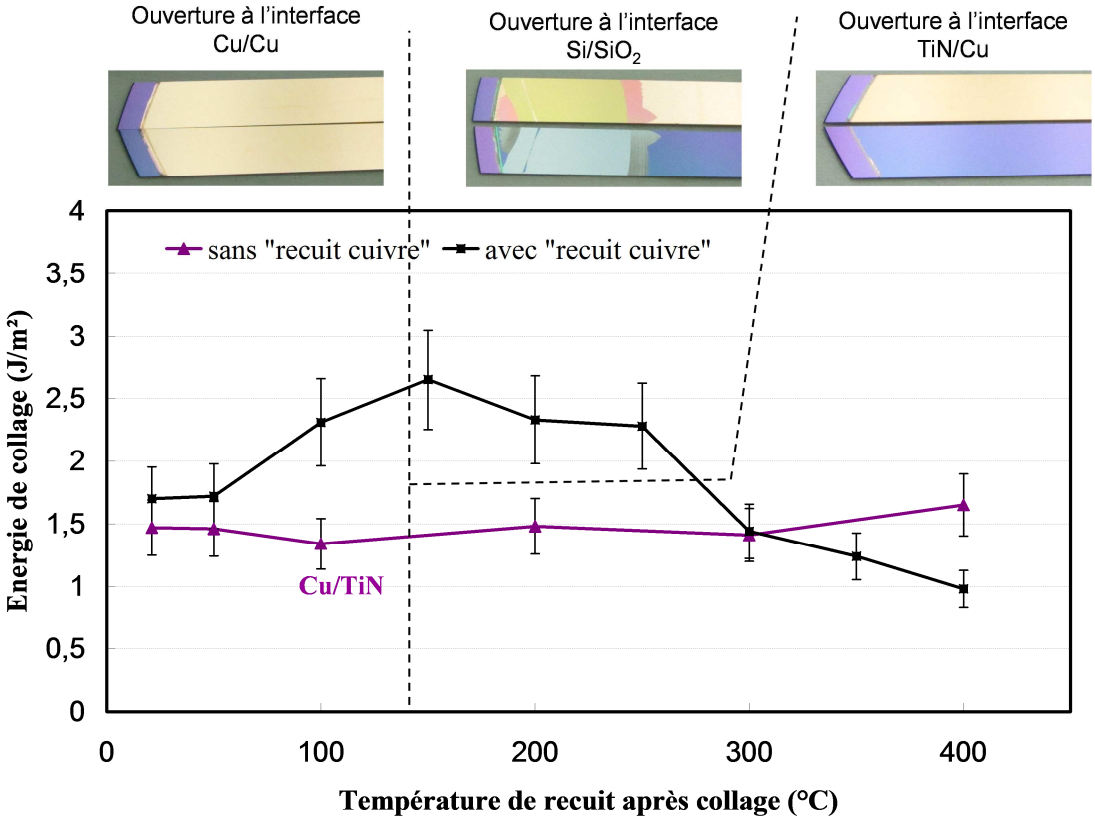


Figure 4 - 4: Energie de collage en fonction de la température du "recuit collage" pour les collages standard et sans "recuit cuivre". Les couches de cuivre font 500 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). Dans les deux cas au-delà de 100°C, l'ouverture ne se fait plus à l'interface de collage mais à l'interface Cu/TiN.

Des observations MEB ont également été réalisées sur les collages ayant subi le « recuit collage » à 400°C (Figure 4-5).

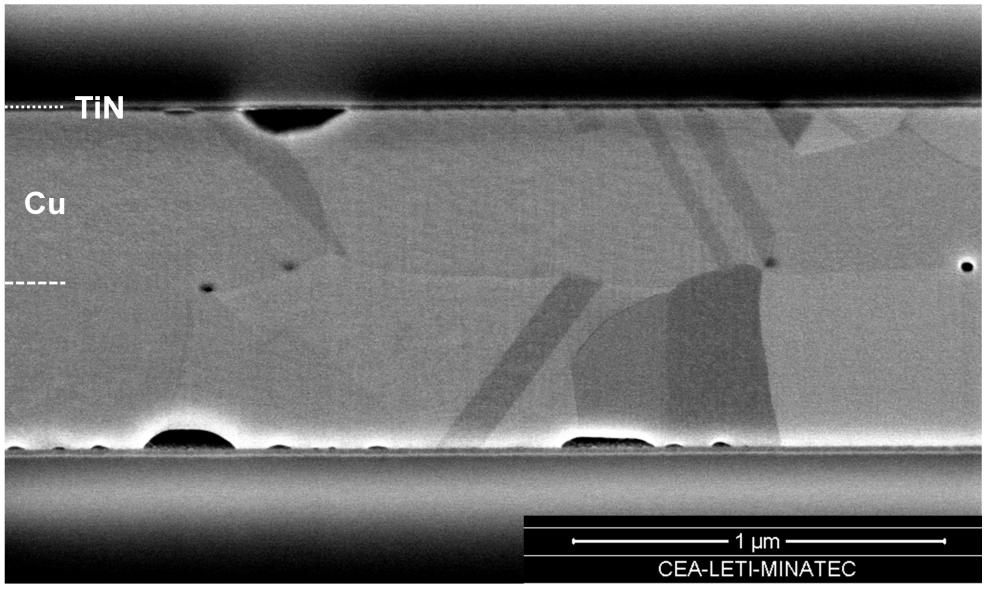


Figure 4 - 5: Observations MEB d'un collage sans "recuit cuivre" ayant subi un "recuit collage" de 2h à 400°C. De nombreux trous sont présents au niveau de l'interface de collage et de l'interface TiN/Cu.

Dans les deux cas, l'interface n'est plus linéaire mais en zig-zags. Il y a donc eu diffusion aux joints de grains et interpénétration.

Le collage sans « recuit cuivre » présente plus de cavités et de plus gros diamètre au niveau de l'interface de collage. Nous avons vu dans le chapitre précédent que ces cavités proviennent d'une réorganisation de la matière par la mise en mouvement des joints de grains, des impuretés et de lacunes. Ces deux dernières sont à priori plus nombreuses dans le cuivre n'ayant pas déjà subi cette étape de recristallisation après dépôt, autrement dit sans « recuit cuivre ».

4.1.2 Effet de la recristallisation à température ambiante

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à savoir quel peut être l'effet de la recristallisation du cuivre à température ambiante, ou self-annealing, sur le collage. Nous avons donc réalisé un collage en enchaînant rapidement (environ 12h) les étapes de dépôt électrolytique, CMP et collage. Le collage ne présente pas de défauts en microscopie acoustique.

Des mesures d'énergies de collage ont été réalisées en fonction de la température du « recuit collage ». La Figure 4-6 compare ces énergies avec celles du collage réalisé sans enchainer l'étape de dépôt et de CMP.

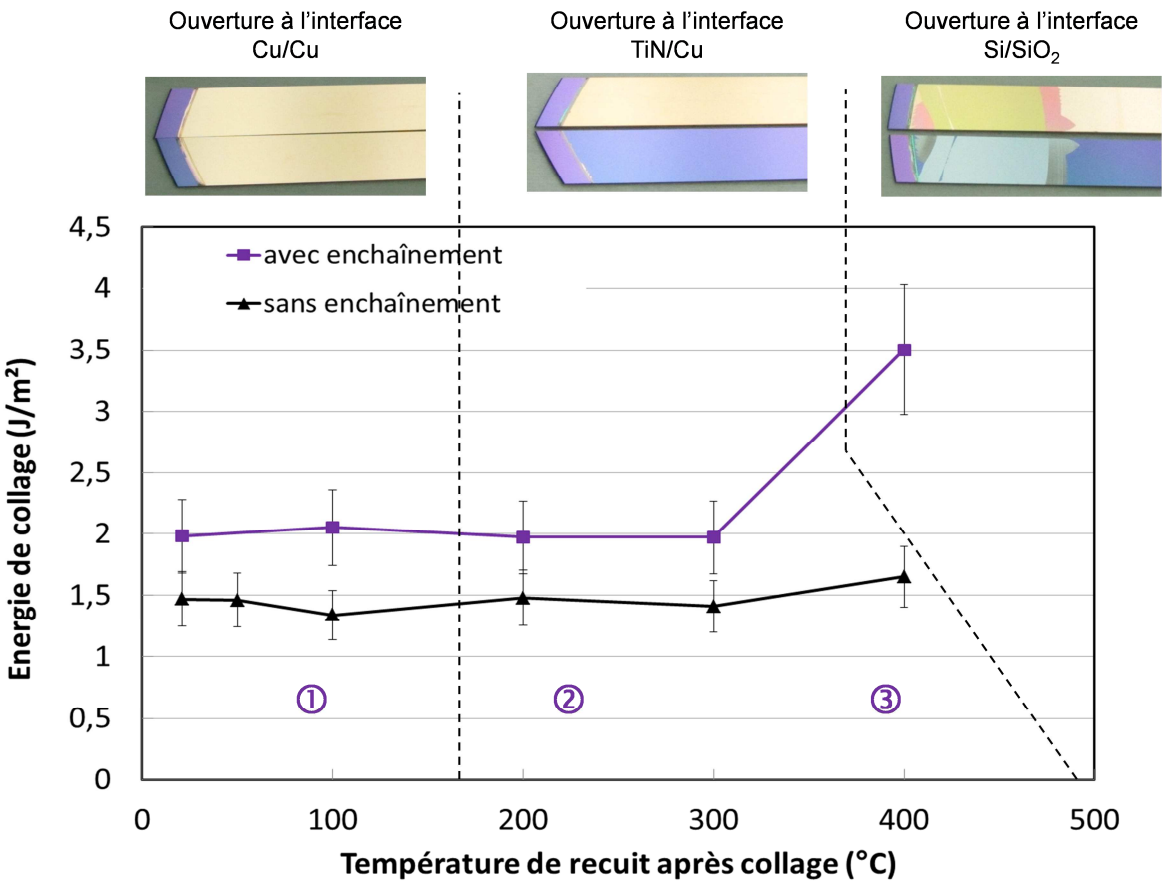


Figure 4 - 6: Energie de collage en fonction de la température du "recuit collage". Dans les deux cas, les collages n'ont pas subi le "recuit cuivre". Les collages sont réalisés avec et sans enchaînement après dépôt. Les couches de cuivre font 500 nm (épaisseurs après enlèvement de matière par CMP). Au-delà de 100°C, l'ouverture ne se fait plus à l'interface de collage mais à l'interface TiN/Cu. Pour le collage avec enchaînement, à 400°C, l'ouverture s'effectue à l'interface Si/SiO_2.

Trois domaines sont de nouveau visibles :

- ① A température ambiante, et jusqu'à 300°C, l'énergie du collage avec enchaînement est supérieure de 0,5 J/m².

- ② Au-delà de 100°C, l'ouverture des barrettes ne s'effectue plus à l'interface de collage mais à l'interface TiN/Cu.

- ③ A 400°C, de façon surprenante, l'énergie du collage avec enchaînement augmente fortement (3,5 J/m²) et l'ouverture s'effectue toujours à l'interface TiN/Cu. L'amélioration de l'adhérence TiN/Cu semble plus importante pour les collages avec enchaînement. La raison de cette très forte énergie à 400°C est sans doute une plus faible densité de trous à cette interface et une diffusion de lacunes moindre du fait de l'enchaînement.

Des observations MEB ont été réalisées sur les collages non recuit (plusieurs semaines après collage) après collage et pour un « recuit collage » à 400°C (Figure 4-7).

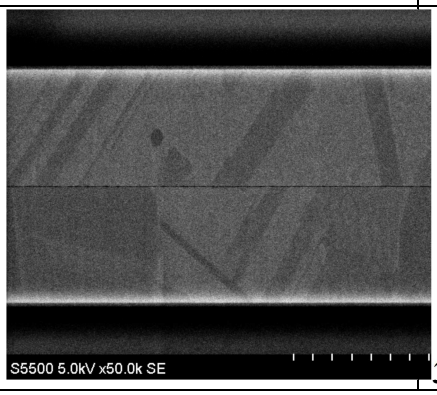
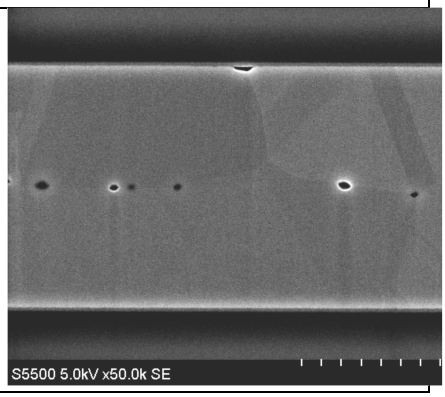
3.4.5.26 Collage avec enchaînement à température ambiante	**3.4.5.27** Collage avec enchaînement ayant subi un « recuit collage » à 400°C
3.4.5.28 	**3.4.5.29** 

Figure 4 - 7: Observations MEB des collages sans "recuit cuivre" (sans et pour un « recuit collage de 2h à 400°C) ayant subi un enchaînement rapide entre le dépôt et le collage.

Nous ne notons aucune différence, en termes de taille de grain et de défectivité, entre les deux types de collage (avec et sans enchaînement). Ceci n'est pas surprenant compte tenu de la durée d'enchaînement des étapes. En effet, le self annealing peut s'achever en moins de 10 heures selon les propriétés du dépôt (épaisseur, chimie, densité de courant,…) [Alshwawreh'12]. L'enchainement entre le dépôt et le collage a donc été trop long ; la recristallisation des couches était déjà achevée.

4.1.3 Quid d'un collage asymétrique « non recuit / recuit » ?

Nous avons réalisé un collage dit asymétrique en collant un dépôt de cuivre ayant subi le « recuit cuivre » et un dépôt de cuivre sans « recuit cuivre ». L'objectif est de profiter de la petite taille des grains du dépôt « non recuit » pour accélérer les phénomènes de diffusion.

Les collages obtenus présentent des zones non collées qui proviennent d'un problème survenu pendant l'étape de CMP (Figure 4-8). Toutes les analyses ont été menées en dehors de ce défaut.

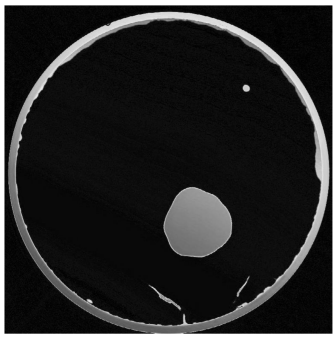


Figure 4 - 8: Microscopie acoustique d'un collage asymétrique (i.e. collage d'un dépôt de cuivre ayant subi le « recuit cuivre » et un dépôt de cuivre sans « recuit cuivre ») à température ambiante. Scan 200x200 mm² sur l'équipement Sonoscan (la résolution latérale est de 50 µm, 500 pixels par ligne).

Les défauts visibles proviennent d'un problème survenu pendant l'étape de CMP. Toutes les analyses ont été menées en dehors de ces défauts.

Des mesures d'énergies de collage ont été réalisées en fonction de la température du « recuit collage » (Figure 4-9). Ce collage diffère par les zones d'ouverture lors de la mesure d'énergie. Nous distinguons, comme pour le collage standard, trois domaines d'ouverture. Mais dans le cas du collage asymétrique, l'ouverture à Cu/TiN s'effectue à plus haute température que pour le collage standard, au-delà de 300°C contre 250°C. Par ailleurs, les valeurs d'énergies elles aussi diffèrent. Après un recuit à 100°C, l'énergie du collage asymétrique est plus élevée de 1J/m². Il en est de même après un recuit à 400°C.

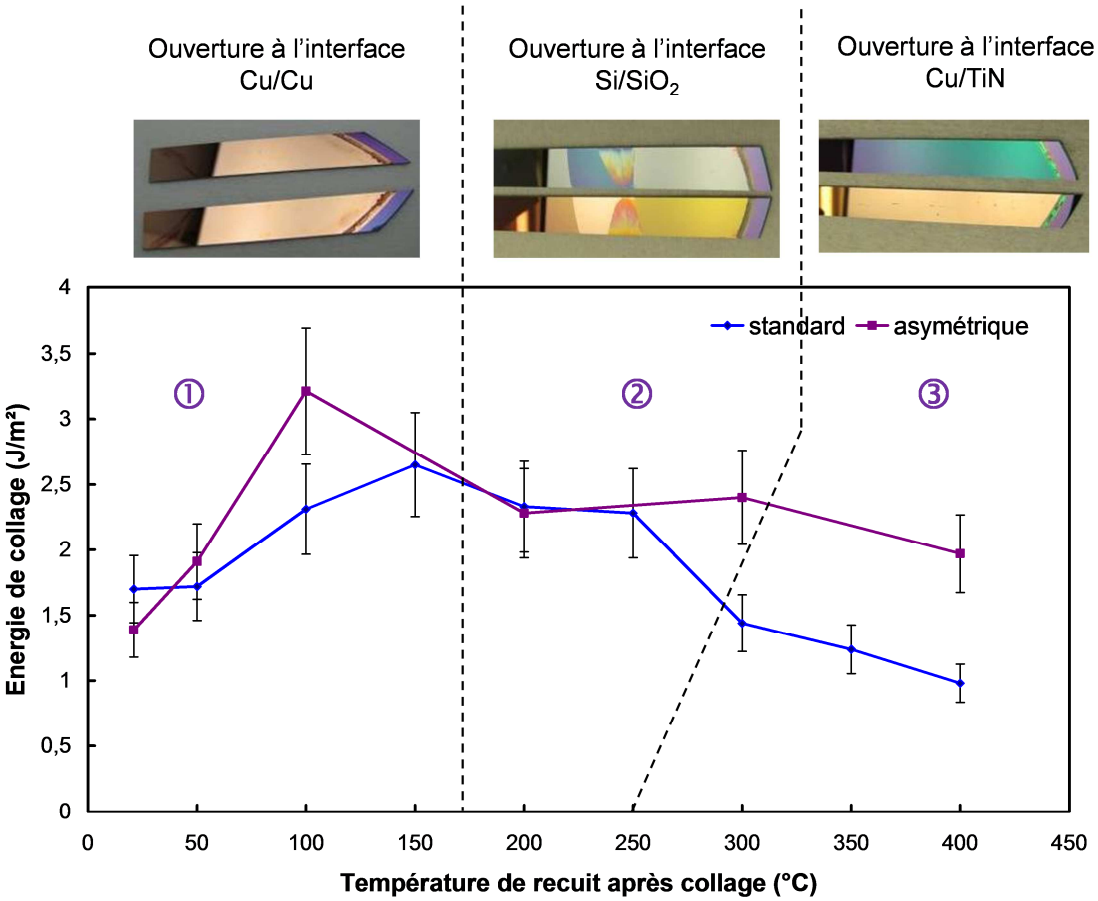
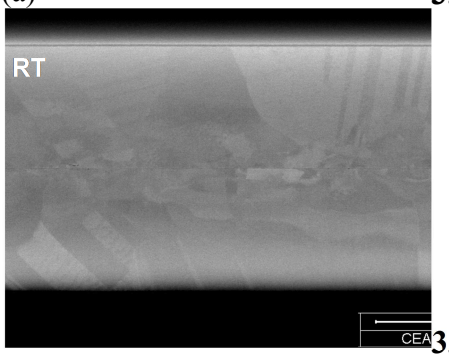
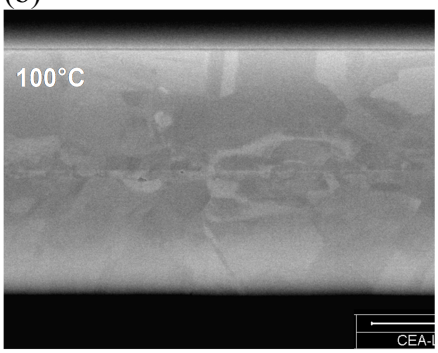


Figure 4 - 9: Energie de collage en fonction de la température de recuit post collage. Les couches de cuivre font 500 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). Le comportement des deux collages est similaire vis-à-vis des interfaces d'ouverture : pour T < 150°C ouverture à Cu/Cu, pour 150°C < T < 300°C ouverture à Si/SiO_2 et pour T > 300°C, ouverture à Cu/TiN.

Avec l'application d'un budget thermique, le collage asymétrique se renforce plus rapidement qu'un collage standard. Quant à l'interface Cu/TiN, elle semble se dégrader moins rapidement en température. Pour confirmer ces hypothèses, nous avons réalisé des observations MEB sur les collages asymétriques après des recuits à différentes température (Figure 4-10).

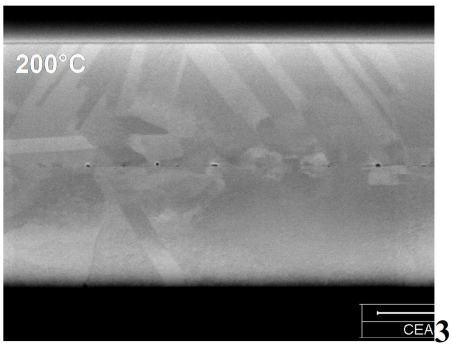
3.4.5.30 (a) 3.4.5.32 (b)

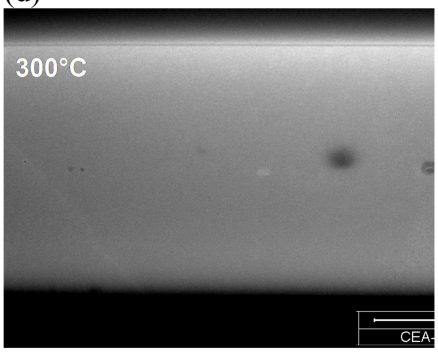




3.4.5.31 3.4.5.33

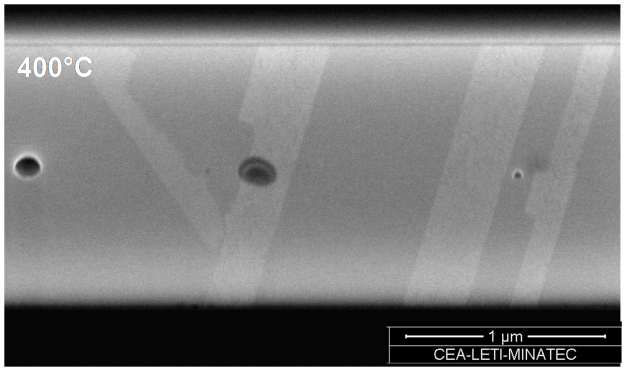
3.4.5.34 (c) 3.4.5.36 (d)





3.4.5.35 3.4.5.37

3.4.5.38 (e)



3.4.5.39

Figure 4 - 10: Observations MEB d'un collage direct asymétrique (a) à température ambiante, (b) après un recuit à 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C et (e) 400°C.

Il apparaît que, à basse température, l'interface de collage n'est pas du tout linéaire mais composée d'un assemblage de petits grains. Ces petits grains correspondent à ceux observés en AFM sur les couches non recuites (Figure 4-11).

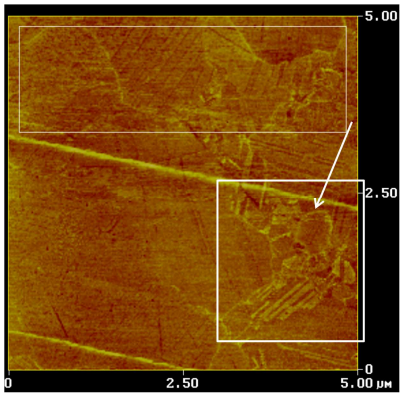


Figure 4 - 11: Scan AFM de 5 µm² sur une couche de cuivre non recuite après dépôt. Une inhomogénéité de la taille des grains est observée. Les raies obliques sont des artéfacts de mesure.

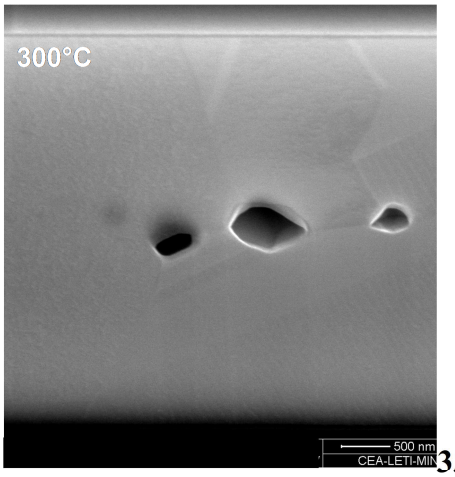
Ces observations nous permettent d'expliquer les trois domaines observés sur les courbes d'énergies (collage standard et collage asymétrique) :

- ① T < 150°C : L'énergie du collage asymétrique devient supérieure à celle du collage standard pour un recuit à 100°C. Les images MEB nous montrent la présence de petits grains à l'interface de collage d'où une forte densité de joints de grains. Les phénomènes diffusifs sont alors accélérés ; le collage asymétrique se renforce plus rapidement.

- ② 150°C < T < 300°C : Les deux collages adoptent un comportement identique. Dans les deux cas, l'interface de collage devient supérieure à celle du Si/SiO_2.

- ③ T > 300°C : L'énergie du collage asymétrique est de nouveau supérieure à celle du collage standard. Les couches de cuivre apparaissent, sur certains endroits, complètement recristallisées formant de très gros grains (plusieurs micromètres). L'interface n'est plus distinguable, des macles de la hauteur des couches collées sont même visibles (figure 10-e). La recristallisation est largement aidée par la présence des petits grains à l'interface de collage. Cette reconstruction de l'interface conduit à des énergies plus élevées au-dessus de 300°C. L'augmentation de la taille des grains explique cette différence pour deux raisons. La première est que la densité de joints de grains débouchant sur l'interface TiN/Cu étant plus faible, l'apport de lacunes par ce biais est limité et la dégradation d'interface plus faible. La deuxième est que les phénomènes de dissipation d'énergie dépendent de la taille des grains, l'énergie de collage en est donc affectée. Cependant, il est intéressant de noter que la recristallisation a conduit à la formation de très gros trous (Figure 4-12). L'augmentation de l'énergie de collage se fait donc au détriment de la qualité du collage.

3.4.5.40



3.4.5.41

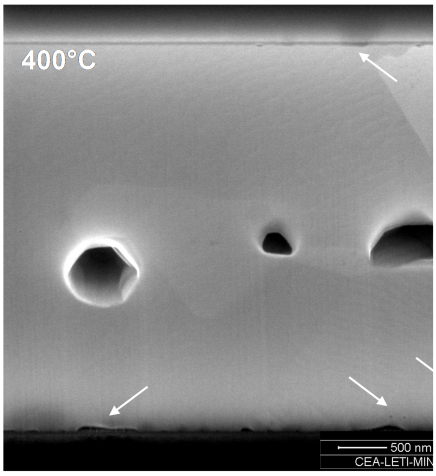


Figure 4 - 12: Observations MEB à un autre grossissement d'un collage direct asymétrique (gauche) après un recuit à 300°C et (droite) 400°C.

Nous voulions réaliser, à l'image du collage de couches fines sur épaisses présentés dans le chapitre 3, un collage de couches standard sur des couches avec des grains plus petits. Cependant nous avons été canulés par l'inhomogénéité de la taille des grains après l'étape de self annealing. Nous observons toutefois un effet des petits grains sur la reconstruction de l'interface.

4.1.4 Quelle est l'influence de la durée du recuit après collage ?

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence une augmentation de l'énergie de collage entre la température ambiante et 150°C. Au-dessus de 150°C, l'ouverture des barrettes ne s'effectue plus à l'interface Cu/Cu. L'énergie mesurée ne caractérise alors plus celle de l'interface de collage mais celle de l'empilement total. Nous nous intéressons au comportement de l'oxyde en-dessous de cette température.

Les recuits réalisés jusqu'à présent durent deux heures. Nous avons cherché à savoir quelle pouvait être l'influence de recuits plus longs sur l'énergie de collage. Pour cela, nous avons d'abord investigué deux durées « extrêmes », à savoir des recuits de 10 minutes et de 10 heures (Figure 4-13).

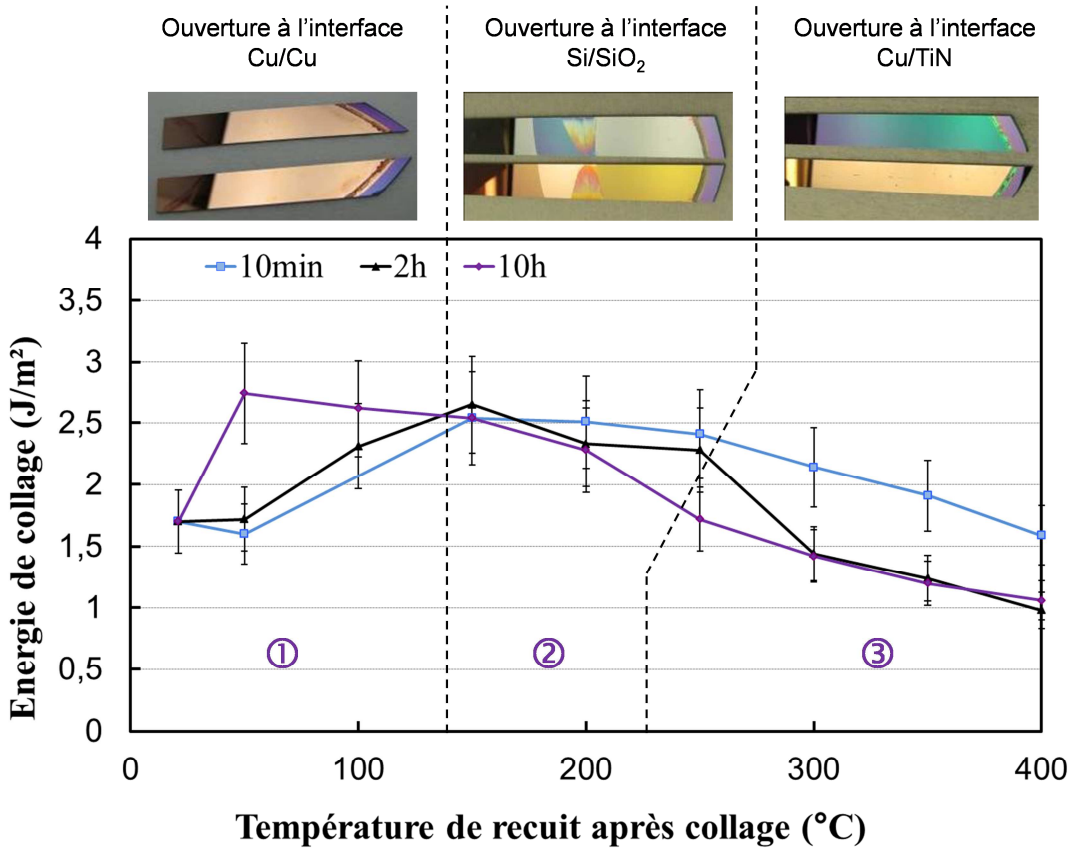


Figure 4 - 13: Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage pour trois durées: 10 minutes, 2 heures et 10 heures. Les couches de cuivre font 500 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). Pour des recuits de 10 min : l'ouverture s'effectue à : pour T < 150°C : l'interface de collage, 150°C < T < 250°C : à l'interface Si/SiO_2 et T > 250°C à l'interface Cu/TiN. Pour des recuits de 10 h : pour T < 150°C l'ouverture s'effectue à l'interface de collage, l'ouverture à l'interface Cu/TiN s'effectue plus tôt en température dans le cas du recuit de 10 heures (après 200°C, contre 250°C pour 2 heures de recuit).

Nous observons trois domaines sur les courbes :

- ① Pour T < 150°C : La tendance générale est que plus le recuit est long, plus l'énergie est forte. Des temps plus longs favorisent les phénomènes diffusifs et donc le renforcement du collage.

- ② Pour 150°C < T < 250°C : Les énergies présentent un plateau et sont sensiblement égales.

- ③ Pour T > 250°C : Nous remarquons que les énergies sont clairement plus élevées (de l'ordre de 1,5 J/m²) lorsque le recuit est court. Nous savons que la diminution de l'énergie est due à la dégradation en température de l'adhésion de l'interface TiN/Cu Des recuits longs permettent la migration des lacunes et favorisent cette dégradation. Cela est confirmé pour les recuits longs. En effet, à 250°C, l'ouverture à l'interface TiN/Cu s'effectue plus tôt en température pour un recuit long.

- *Observations morphologiques*

Des observations MEB ont été réalisées (Figure 4-14).

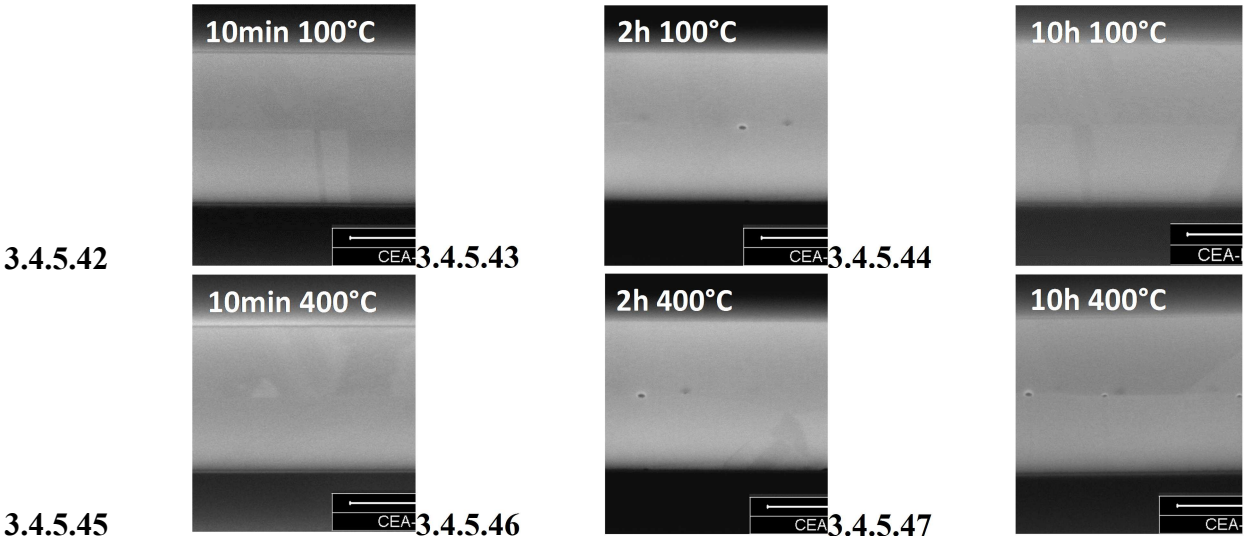


Figure 4 - 14: Observations MEB de collage direct Cu/Cu pour différents couples temps/température.

Nous remarquons d'une part, que pour un recuit de 10 minutes à 400°C, il n'y a pas d'interpénétration des grains. Une couche d'oxyde est toujours présente à l'interface de collage, le couple temps/température n'est pas suffisant pour activer les systèmes de diffusion aux joints de grain.
Dans le cas des recuits de 10 heures, à 400°C, nous observons plus de trous que cela soit à l'interface de collage ou à l'interface Cu/TiN. L'application d'un budget thermique plus long favorise la migration des lacunes et donc la formation de ces cavités.

4.1.5 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages de couches de cuivre

Pour maîtriser l'énergie et la morphologie des collages, trois paramètres sont à contrôler : la microstructure du dépôt, la couche d'accroche et les traitements thermiques, en fonction de température maximale et du temps de recuit autorisés, ainsi que de la résistance électrique souhaitée.

Nous avons vu, en premier lieu, que les mécanismes du collage cuivre sont gouvernés par des phénomènes de diffusion, eux-mêmes très dépendants, aux températures étudiées, de la densité de joints de grains disponibles. Aussi, nous aurons tendance à favoriser les petits grains pour obtenir une forte énergie à basse température. En revanche, ces petits grains favorisent également la diffusion des lacunes à haute température et donc la formation de trous à l'interface de collage. Un compromis temps/température est donc à trouver. A basse température, les petits grains sont favorables. A haute température, il faut minimiser les joints de grains ou optimiser le budget thermique.

La nature de la couche d'accroche du cuivre et en particulier son interaction avec le cuivre gouvernent la tenue mécanique de l'empilement. En effet, une fois que l'interface de collage est scellée, toute fissure initiée au niveau de l'interface de collage par une sollicitation mécanique, va se propager à l'interface de plus faible énergie.

Nous avons remarqué qu'à taille de grains équivalente, il est possible de « jouer » sur l'énergie de collage en faisant varier les budgets thermiques des collages. A basse température, un recuit long permet un fort renforcement de l'énergie de collage. A haute température, un recuit court limite la dégradation de l'interface TiN/Cu. Cependant, nous avons montré que les couches TaN/Ta permettaient une accroche sans dégradation en température.

4.2 Le collage de couches de tungstène

4.2.1 Quelle est l'influence du recuit après dépôt ?

Après dépôt, les couches de tungstène subissent un recuit à 600°C sous N_2. Il a été montré que ce recuit est nécessaire pour éviter la formation de défauts lors de recuit ultérieurs du collage [Di Cioccio'10]. En effet, les auteurs ont mis en évidence par microscopie acoustique, la formation de bulles à l'interface de collage lors du recuit après collage pour des températures supérieurs à 500°C (Figure 4-15).

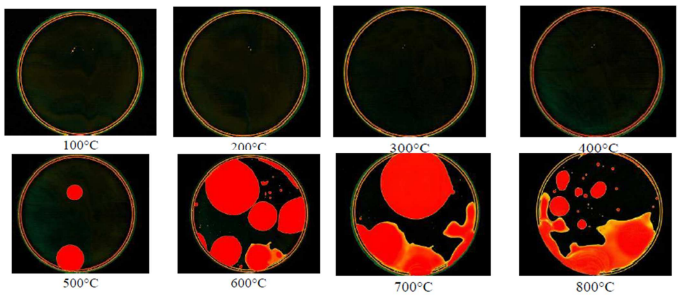


Figure 4 - 15: Microscopies acoustiques de collages W/W pour différents recuits après collage. La durée du recuit, dans tous les cas est de 2 heures. Des défauts sont visibles à partir de recuits à 500°C [Di Cioccio'10].

Le tungstène CVD est déposé à partir du précurseur WF_6. Du fluor serait donc emmagasiné dans les couches lors du dépôt. Lors de recuits ultérieurs, comme dans le cas du recuit de collage, ce fluor peut dégazer. Puisque les couches sont encapsulées lors du collage, le dégazage entraîne la formation de bulles qui peuvent conduire à l'ouverture complète du collage. Un recuit a donc été mis en place afin de faire dégazer les dépôts avant collage. Lorsque les dépôts ont subi ce recuit, il n'est pas observé de dégradation des collages jusqu'à 800°C (Figure 4-16).

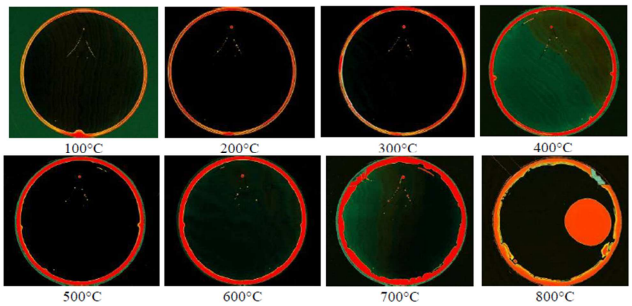
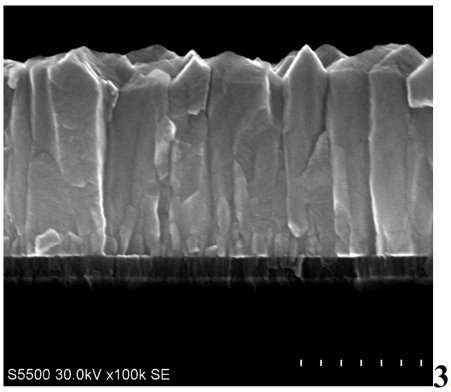


Figure 4 - 16: Microscopies acoustiques de collages W/W pour différents recuits après collage. Les dépôts de W ont subi un recuit de 2h sous N_2 à 600°C avant collage. Aucun défaut n'est visible jusqu'à 800°C.

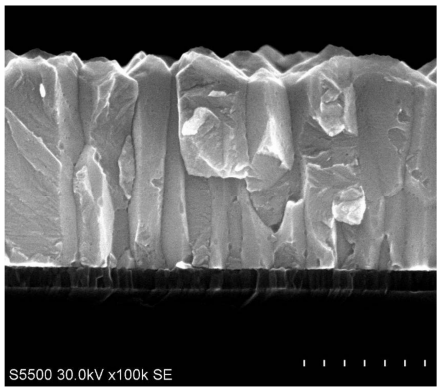
Le recuit après dépôt à 600°C a amélioré la défectivité du collage. Cependant, nous avons vu précédemment que l'énergie de collage augmente considérablement entre 600°C et 700°C. Nous nous sommes donc posé la question de savoir si un lien existe entre la température de recuit après dépôt et les mécanismes de scellement de l'interface. Pour cela, nous avons réalisé des collages avec des dépôts de tungstène ayant subi un recuit sous N_2 de 2 heures à 900°C. Nous avons d'abord cherché à savoir si le recuit à haute température, a affecté la microstructure du dépôt. Des observations MEB en coupe ont été réalisées et comparées à celles de dépôts recuit à 600°C (Figure 4-17). Dans les deux cas la structure est colonnaire et la taille de grains est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le recuit à plus haute température après dépôt n'a pas d'influence directe sur la microstructure des couches. Il s'agit de la structure classique des dépôts de métaux réfractaires déposés à $T < 0,3\ T_f$ [Petrov'03].

3.4.5.48 dépôt recuit à 600°C

3.4.5.49 dépôt recuit à 900°C



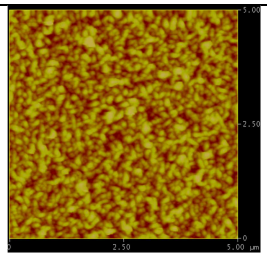
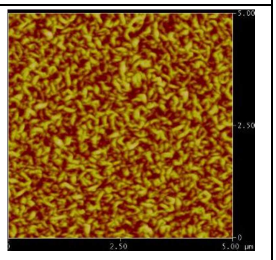
3.4.5.50



3.4.5.51

Figure 4 - 17: Coupes FIB/MEB de couches de tungstène CVD après deux recuits différents post dépôt. Dans les deux cas la structure est colonnaire et la taille de grain est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

La rugosité initiale des surfaces n'est également que peu modifiée par le recuit à 900°C (Figure 4-18). Nous avons également vérifié que les deux dépôts se comportent de manière identique lors du polissage mécano-chimique. Des analyses AFM ont montré que les rugosités après CMP sont du même ordre de grandeur.

3.4.5.52	**3.4.5.53** AFM dépôt recuit à 600°C	**3.4.5.54** AFM dépôt recuit à 900°C
3.4.5.55 après dépôt + recuit	 **3.4.5.56** **3.4.5.57** **3.4.5.58** **3.4.5.59** scan 5x5 µm² RMS = 19 nm PV = 165 nm	 **3.4.5.60** **3.4.5.61** **3.4.5.62** **3.4.5.63** scan 5x5µm² RMS = 20 nm PV = 160 nm

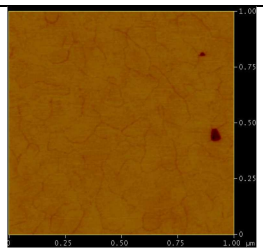
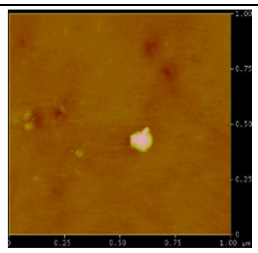
3.4.5.64 après CMP	**3.4.5.65**  **3.4.5.66** **3.4.5.67** **3.4.5.68** Scan 1x1 µm² RMS = 0,2 nm PV = 5,7 nm	**3.4.5.69**  **3.4.5.70** **3.4.5.71** **3.4.5.72** scan 1x1 µm² RMS = 0,2 nm PV = 4 nm

Figure 4 - 18: Résultats AFM après dépôt + recuit et après CMP pour les deux températures de recuit après dépôt. Les rugosités ne sont pas sensibles à la température de recuit après dépôt.

Il nous reste à comparer le comportement des énergies de collage en fonction de la température de recuit après collage (Figure 4-19).

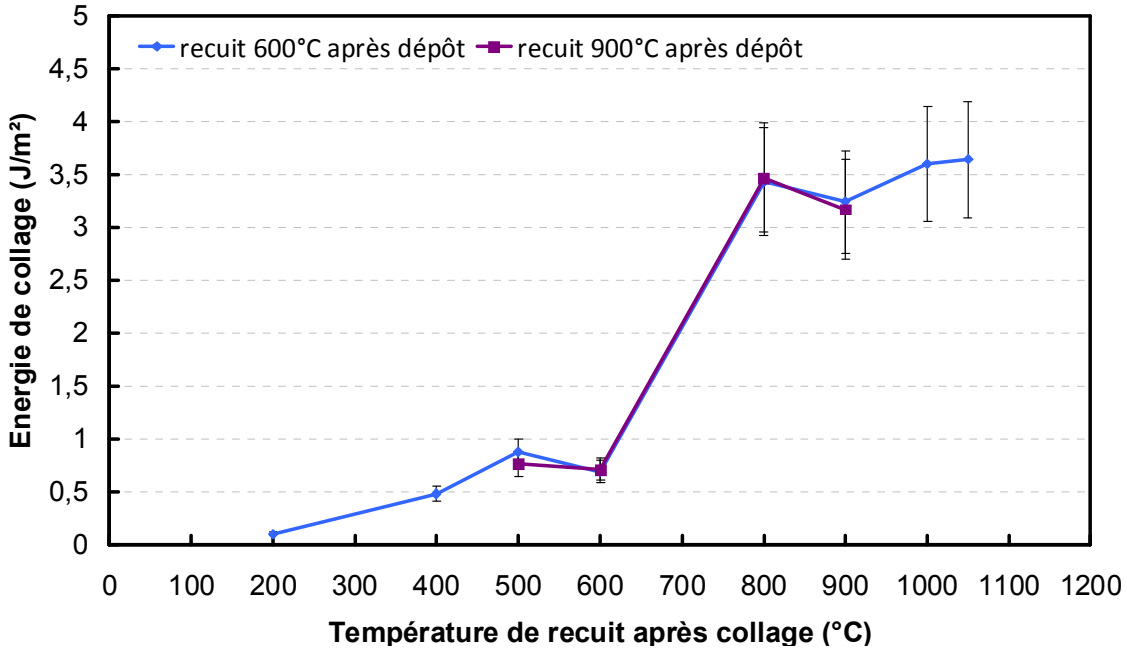


Figure 4 - 19: Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage. Les courbes correspondent à deux températures de recuit après dépôt (600°C et 900°C). Les couches de tungstène font 250 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). La température de recuit après dépôt n'influe pas sur le comportement du collage en température.

Une température de recuit après dépôt élevée ne modifie ni la microstructure, ni la rugosité du dépôt. De plus, nous n'avons pas observé d'effet sur le comportement du collage en température du collage et en particulier sur la température pour laquelle la couche d'oxyde perd sa stabilité.

4.2.2 Quelle est l'influence de la durée du recuit de collage ?

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence le fait que le collage tungstène, contrairement au collage cuivre, ne se renforce pas lors d'un stockage à température ambiante. En effet, l'oxydation de tungstène à basse température n'est pas suffisante pour permettre le remplissage des cavités dues à la rugosité initiale des surfaces. En revanche, pour des budgets thermiques entre 200°C et 400°C, l'énergie de collage augmente régulièrement puis se stabilise jusqu'à ce que la couche d'oxyde perde sa stabilité et se sphéroïdise autour de 700°C. Cette augmentation d'énergie peut traduire un renforcement du collage par oxydation dans les cavités décrit précédemment.

Nous avons cherché à mettre en évidence ce phénomène par la mesure d'énergies de collage. Pour cela nous avons mesuré l'énergie de collage pour différents budgets thermiques à 500°C. Le collage a préalablement subi un recuit à 400°C pour permettre sa découpe en barrettes. Les courbes d'énergie de collage en fonction du temps sont données sur la Figure 4-20. Pour toutes les durées de recuit, l'ouverture des barrettes de mesure s'effectue à l'interface de collage. Compte tenu de l'erreur de mesure, nous n'observons pas de variation de l'énergie de collage en fonction de la durée du recuit. Un recuit très court est suffisant pour atteindre l'énergie maximale.

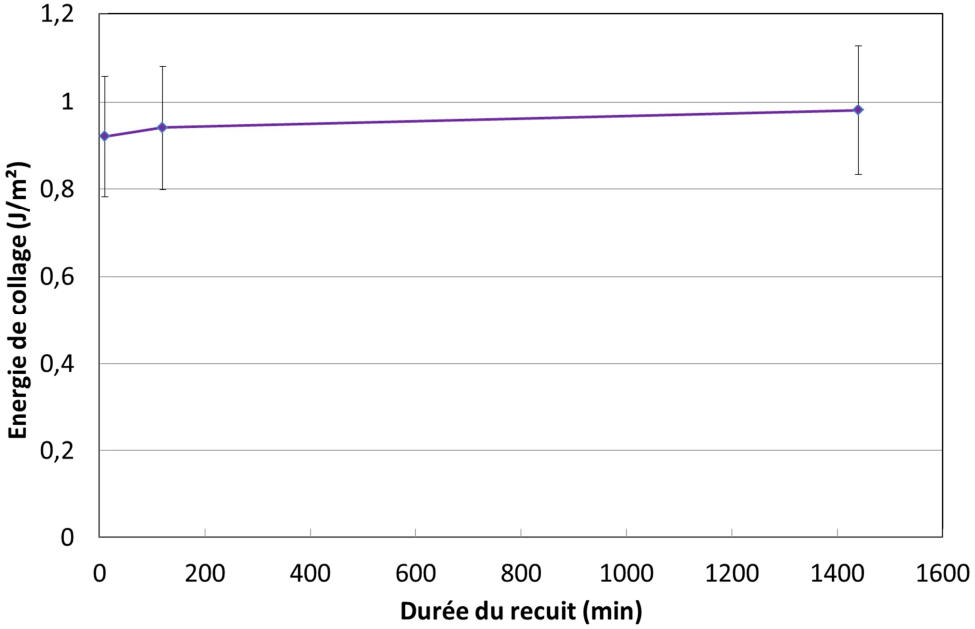


Figure 4 - 20: Energie en fonction de la durée du recuit après collage pour un recuit à 500°C. Les couches de tungstène font 250 nm d'épaisseur (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). Le collage a préalablement subi un recuit à 400°C pour permettre sa découpe en barrettes. Nous n'observons pas de variation de l'énergie en fonction de la durée du recuit.

4.2.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de tungstène

En premier lieu, un recuit des couches après dépôt est nécessaire pour éviter la formation de défauts lors de recuit ultérieurs.

Par ailleurs, l'intégration du collage tungstène dans les filières traditionnelles passe par l'augmentation de l'énergie de collage à basse température. Nous avons vu, que l'optimisation des budgets thermiques ne permet pas une augmentation significative de l'énergie de collage en-dessous de 600°C. Il est donc nécessaire de mener des études complémentaires. Cependant ce collage tient très bien aux hautes températures (1000°C) et peut être utilisé dans cette gamme.

La fine couche d'oxyde piégée à l'interface de collage est la cause de la faible énergie de collage à basse température. Nous pensons aussi à des collages de type SAB (Surface Activated Bonding) [Takagi'98]. Cette méthode permettrait de s'affranchir de la présence de l'oxyde et d'obtenir des liaisons covalentes dès la température ambiante. En revanche, ces collages doivent être réalisés sous ultra-vide est nous perdons alors le principal intérêt du collage direct qui est de pouvoir être mené à pression atmosphérique.

Il faut alors regarder l'effet de la modification des propriétés de surface et de la microstructure, i.e. des détails du procédé de dépôt. L'idée serait de favoriser localement la diffusion et la ductilité du matériau.

4.3 Le collage de couches de titane

4.3.1 Quid du collage avec d'autres sous-couches ?

4.3.1.1 Objectif de l'étude

Nous avons vu, dans le chapitre 3, qu'une réaction d'inter-diffusion intervient entre le titane et le silicium conduisant à la formation d'une amorphe d'une dizaine de nanomètres préjudiciable pour la conduction électrique. Afin de prévenir de la formation de cette couche, nous avons envisagé d'intercaler entre le silicium et le titane une couche barrière. L'objectif est ainsi d'étudier l'influence de cette sous-couche sur les propriétés du collage titane. Deux sous-couches sont étudiées : 60 nm de nitrure de titane déposé par pulvérisation et 500 nm d'oxyde thermique de silicium (Figure 4-21). Le TiN a l'avantage de maintenir une conduction verticale. Quant à l'interface Ti/SiO_2, son étude présente un fort intérêt dans les structures patternées.

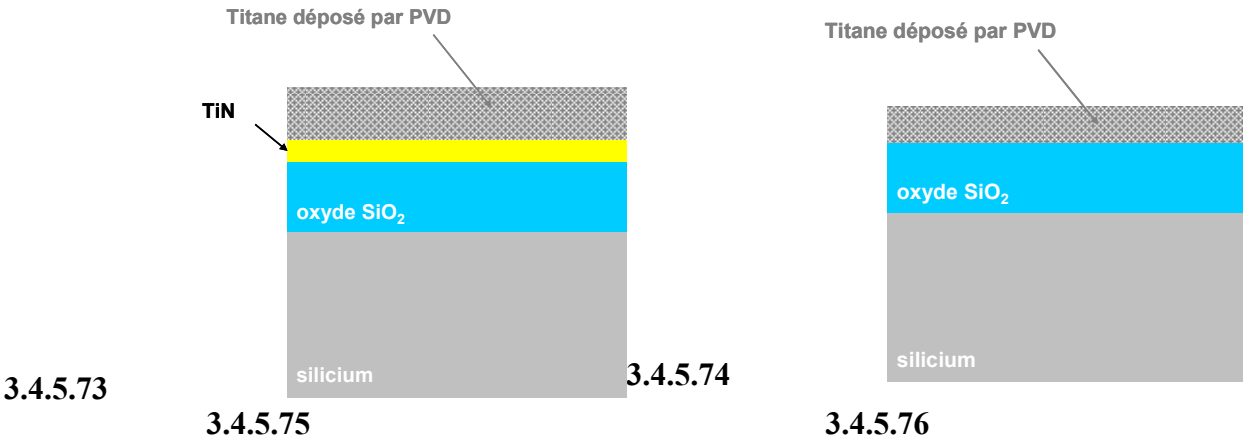


Figure 4 - 21: Illustration des empilements étudiés: le titane est déposé respectivement sur 60 nm de TiN et 500 nm de SiO_2

4.3.1.2 Caractérisations des dépôts et des collages

Le paragraphe suivant présente les caractérisations menées sur des couches de 100 nm.

Les couches répondent aux pré-requis du collage direct en terme de flèche et de planéité, les flèches étant de l'ordre de la vingtaine de micromètres. En revanche, la rugosité après dépôt est trop élevée. Comme dans le cas du titane déposé directement sur le substrat Si, une étape de polissage mécano-chimique est nécessaire. Les rugosités avant et après CMP sont présentées dans la Figure 4-22. Les rugosités varient selon la sous-couche. Cependant, dans tous les cas, l'étape de CMP permet de lisser la rugosité.

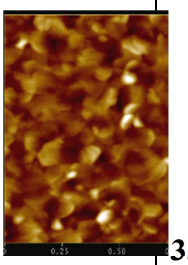
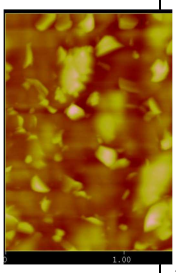
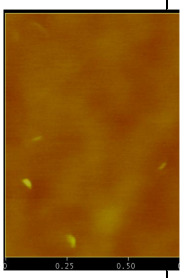
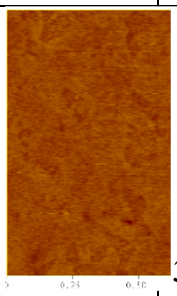
3.4.5.77	**3.4.5.78** Ti (100 nm)/Si	**3.4.5.79** Ti (100 nm)/TiN	**3.4.5.80** Ti (100 nm)/SiO_2
3.4.5.81	 **3.4.5.82** **3.4.5.83** **3.4.5.84** **3.4.5.85** Scan 1 µm² RMS = 2.6 nm PV = 19 nm	 **3.4.5.86** **3.4.5.87** **3.4.5.88** **3.4.5.89** Scan 2 µm² RMS = 2.2 nm PV = 17 nm	 **3.4.5.90** **3.4.5.91** **3.4.5.92** **3.4.5.93** Scan 1 µm² RMS = 0.2 nm PV = 3,6 nm
3.4.5.94	 **3.4.5.95** **3.4.5.96** **3.4.5.97** **3.4.5.98** Scan 1 µm² RMS = 0,2 nm PV = 4,8 nm	**3.4.5.99** **3.4.5.100** **3.4.5.101** **3.4.5.102** Scan 1 µm² RMS = 0,1 nm PV = 1,1 nm	**3.4.5.103** **3.4.5.104** **3.4.5.105** **3.4.5.106** Scan 1 µm² RMS = 0,1 nm PV = 0,8 nm

Figure 4 - 22: Rugosités AFM mesurées sur les dépôts avant et après CMP. La rugosité varie selon la nature de la sous-couche. L'étape de CMP est efficace et vient rattraper les différences. Pour les très faibles rugosités, en particulier pour les surfaces après CMP, nous sommes en limite de résolution de l'équipement utilisé.

Pour les deux sous-couches (TiN et SiO_2) les collages obtenus sont sans défaut après collage et également pour des recuits jusqu'à 400°C (Figure 4-23).

3.4.5.107 Ti/TiN **3.4.5.108** Ti/SiO_2

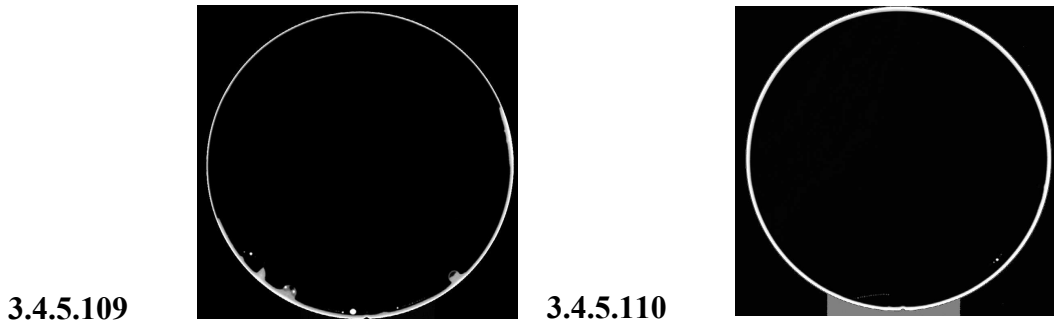


Figure 4 - 23: Microscopies acoustiques à température ambiante des collages Ti/Ti, le titane étant déposé sur (à gauche) 60 nm de TiN et (à droite) 500 nm de SiO_2. Equipement SAM450, scan 200x200 mm², résolution latérale de 10 µm (équipementier), 30 µm (observé).

4.3.1.3 Caractérisation mécanique de l'interface

L'énergie de collage en fonction de la température de recuit après collage a été mesurée par insertion de lame (Figure 4-24).

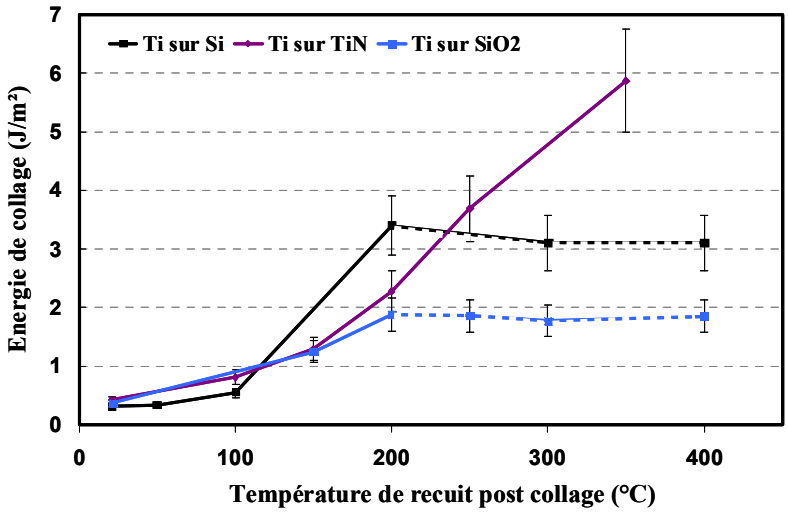


Figure 4 - 24: Energie de collage en fonction de la température de recuit après collage. Les traits en pointillés indiquent que l'ouverture des barrettes ne se fait pas à l'interface de collage mais à l'interface Ti/Si (pour le Ti déposé sur Si) et Ti/SiO_2 (pour le Ti déposé sur SiO_2). Dans les trois cas, les couches de titane font entre 30 et 50 nm (épaisseur après enlèvement de matière par CMP). Pour le Ti déposé sur TiN, les barrettes se cassent lors de la mesure à 400°C. Dans les trois cas, l'épaisseur des couches est de 150 nm après CMP (épaisseur du dépôt de 200 nm).

A température ambiante, nous ne notons pas de différence d'énergie entre les échantillons. Lors de l'insertion de la lame, l'ouverture s'effectue au niveau de l'interface de collage de collage. Nous cherchons à savoir si cette fracture se produit dans l'oxyde ou non. Pour cela, nous avons observé les faciès de rupture par AFM. Les grains sont visibles et très lisses

(Figure 4-25). Ceci suppose une rupture fragile. La fracture s'est propagée dans la couche d'oxyde piégée à l'interface durant le collage.

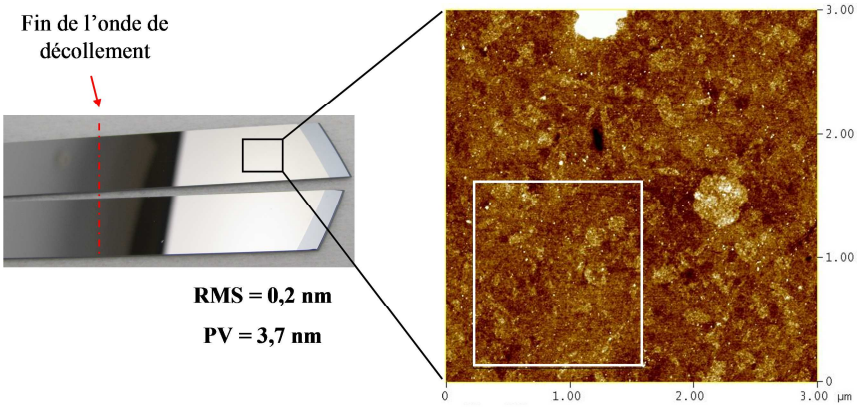


Figure 4 - 25: Faciès d'ouverture obtenu par AFM sur un collage Ti/Ti, non recuit après dépôt. La rupture est dans ce cas fragile.

En température, nous pouvons distinguer deux comportements : lorsque que le titane est déposé sur Si ou SiO_2 et lorsqu'il est déposé sur TiN.

Dans le premier cas, l'énergie de collage augmente régulièrement avec la température jusqu'à 200°C, température d'activation de l'effet getter du titane. Lors de l'insertion de la lame, l'ouverture s'effectue au niveau de l'interface de collage. Puis, au-dessus de 200°C, l'énergie présente un plateau et l'ouverture s'effectue à l'interface de dépôt, c'est-à-dire Ti/Si ou Ti/SiO_2. Dans le deuxième cas, lorsque le titane est déposé sur TiN, l'énergie du collage augmente très fortement avec la température jusqu'à 300°C et l'ouverture des barrettes s'effectue au niveau de l'interface de collage. Au-delà de cette température, l'insertion de la lame provoque la casse de l'échantillon. L'interface Ti/TiN est très adhérente. Nous mesurons donc un renforcement du collage continu avec la température jusqu'à 300°C, température de recuit pour laquelle, la contrainte initiée par l'insertion de la lame entraîne la casse de l'échantillon. Le collage se renforce par la solubilisation de l'oxygène dans le titane. Au-delà de 200°C, l'interface de collage devient plus adhérente que les interfaces de dépôt Ti/Si et Ti/SiO_2. Pour des températures supérieure, le collage continue de se renforcer jusqu'à 300°C où nous pouvons suggérer une interface parfaitement reconstruite. Afin de vérifier et mieux comprendre ces phénomènes, des caractérisations par TEM ont été réalisées sur les échantillons.

4.3.1.4 Caractérisation physico-chimique de l'interface

- *Titane déposé sur TiN*

Des observations TEM ont été réalisées sur des collages Ti/Ti avec 60 nm de TiN en sous-couche. A température ambiante (Figure 4-26), l'interface est parfaitement linéaire. Des analyses EELS nous indiquent la présence d'oxygène, il s'agit donc de l'oxyde de titane piégé

à l'interface lors du collage. Nous mesurons une épaisseur d'oxyde entre 6 et 7 nm, ce qui est cohérent avec deux fois l'épaisseur de 3,7 nm de TiO_2 sur les surfaces avant collage.

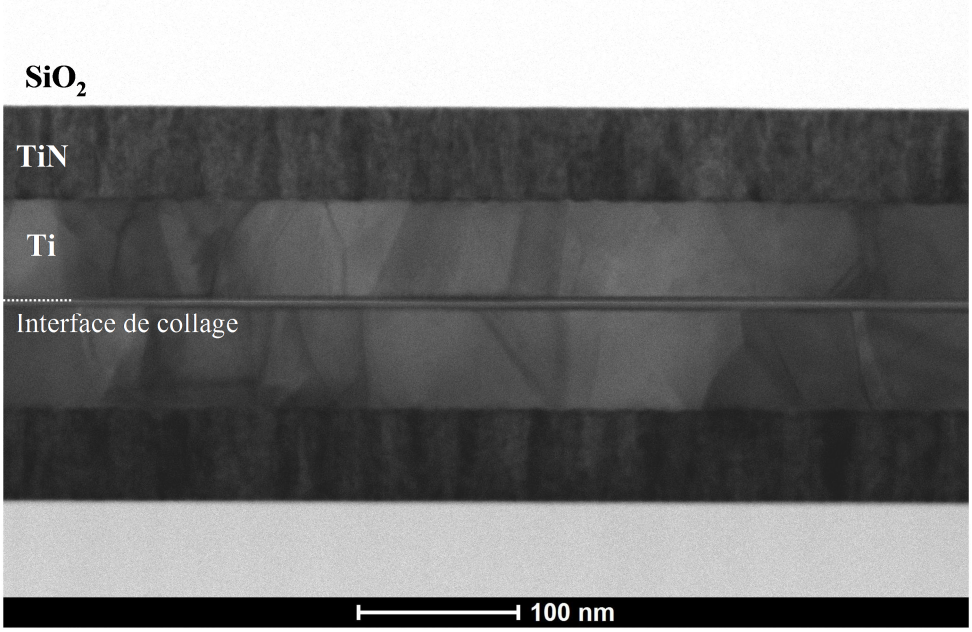


Figure 4 - 26: Coupe STEM-HAADF d'un collage Ti/Ti, le titane étant déposé sur 60 nm de TiN à température ambiante. L'interface de collage est linéaire et une couche d'oxyde de 7-8 nm est mesurée.

De plus, nous retrouvons la structure en trois couches, décrite dans le chapitre précédant (Figure 4-27).

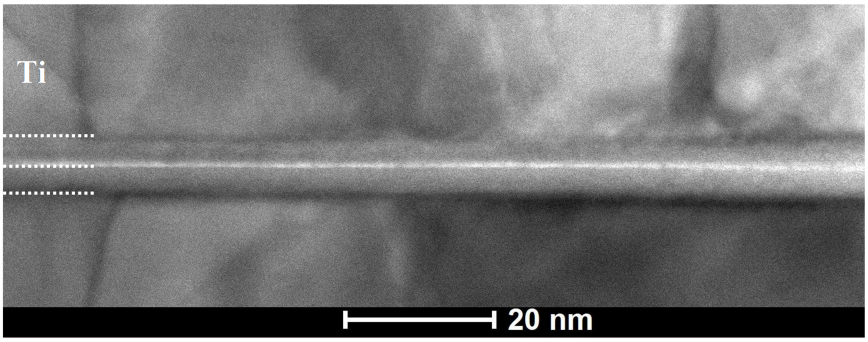


Figure 4 - 27: Coupe STEM-HAADF d'un collage Ti/Ti, le titane étant déposé sur 60 nm de TiN. L'oxyde piégé à l'interface de collage présente une structure en trois couches.

Après un recuit de 2 heures à 400°C, l'interface de collage est très différente de celle attendue (Figure 4-28). En effet, nous observons une croissance importante des grains de part et d'autre de l'interface de collage. Certains grains occupent même la hauteur complète du collage. Par des analyses EELS, nous ne détectons pas la présence d'oxygène. Par ailleurs, nous ne notons la présence d'aucun trou, semblables à ceux observés pour le cuivre.

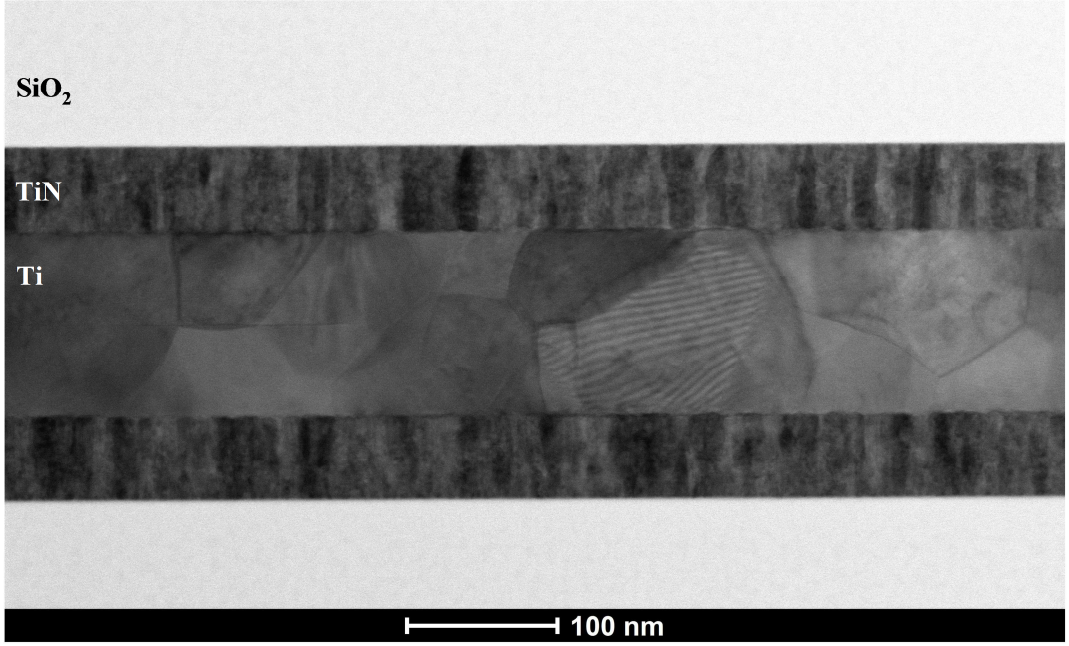


Figure 4 - 28: Coupe STEM-HAADF d'un collage Ti/Ti recuit 2 à 400°C après collage. Nous observons une forte croissance des grains de part et d'autre de l'interface de collage. La couche d'oxyde n'est plus visible.

Lorsque le titane est déposé sur du TiN, la sous-couche n'influe pas sur le comportement de l'interface à température ambiante. En revanche, en température, la présence de la sous-couche de TiN induit une forte croissance des grains. C'est pour cette raison que l'énergie de collage augmente avec la température de recuit. Après un recuit à 400°C, l'interface est parfaitement reconstruite, avec des même à certains endroits des grains traversant toute l'interface. La fracture initiée par l'insertion de la lame ne peut plus se propager, ce qui conduit à la casse de l'échantillon.

- *Titane déposé sur SiO_2*

Des observations TEM ont été réalisées sur des collages Ti/Ti avec 500 nm de SiO_2 thermique en sous-couche. A température ambiante (Figure 4-29), l'interface est parfaitement linéaire. Des analyses EELS nous indiquent la présence d'oxygène, il s'agit donc de l'oxyde de titane piégé à l'interface lors du collage (Figure 4-30). Nous mesurons une épaisseur d'oxyde entre 6 et 7 nm, ce qui est cohérent avec deux fois l'épaisseur de 3,7 nm de TiO_2 sur les surfaces avant collage.

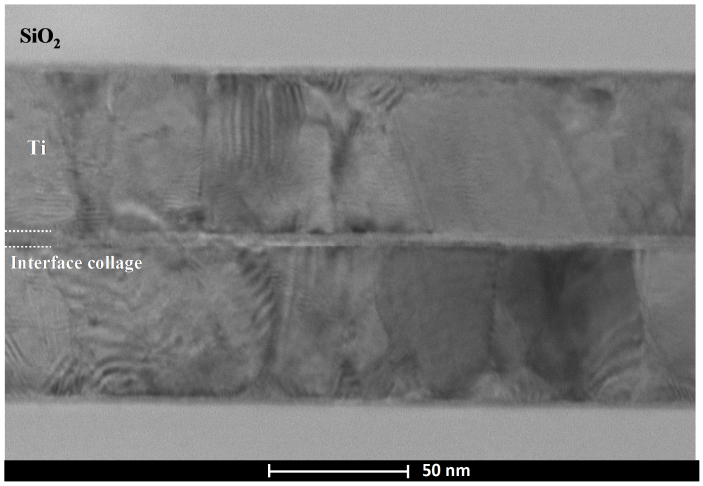


Figure 4 - 29: Coupe STEM-HAADF d'un collage Ti/Ti (le titane ayant pour sous-couche 500 nm de SiO_2) à température ambiante. L'interface de collage est parfaitement linéaire

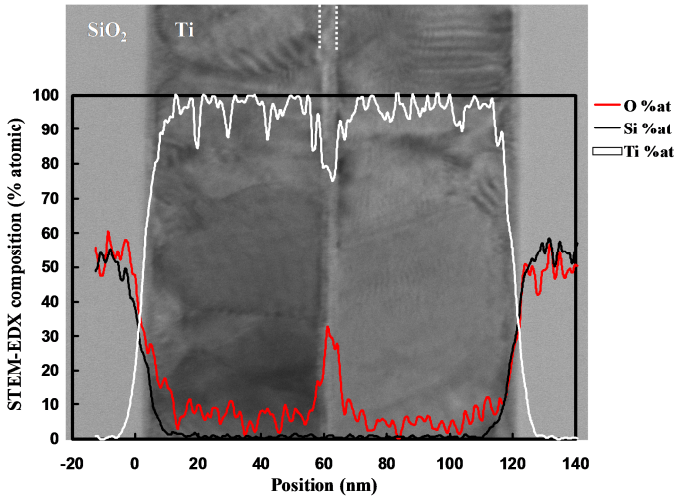


Figure 4 - 30: Coupe STEM-HAADF et profil EDX sur le collage Ti/Ti. De l'oxygène est clairement détecté au niveau de l'interface de collage. De plus, nous pouvons remarquer une inter-diffusion entre le Ti et le SiO_2.

Par ailleurs, nous notons la présence d'une couche à l'interface entre le dépôt titane et l'oxyde SiO_2 (Figure 4-31). Au regard des analyses EELS, cette dernière semble être le résultat d'une inter-diffusion conduisant à la formation d'un composé de type $Ti_xSi_xO_z$.

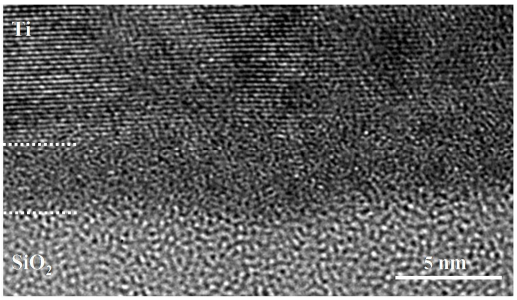


Figure 4 - 31: Coupe HRTEM de l'interface Ti/SiO_2. Une couche de réaction est clairement observée.

Après un recuit de 2 heures à 400°C, l'interface de collage est très semblable à celle observée lorsque le titane est déposé sur Si (Figure 4-32). En effet, nous observons une interface mise sous la forme d'un joint de grain. Des cônes de diffusion conduisent à une faible interpénétration des grains et rendent l'interface de collage non rectiligne. Par des analyses EELS, nous ne détectons pas la présence d'oxygène (Figure 4-33). Enfin, nous ne notons également la présence d'aucun trou à l'interface de collage.

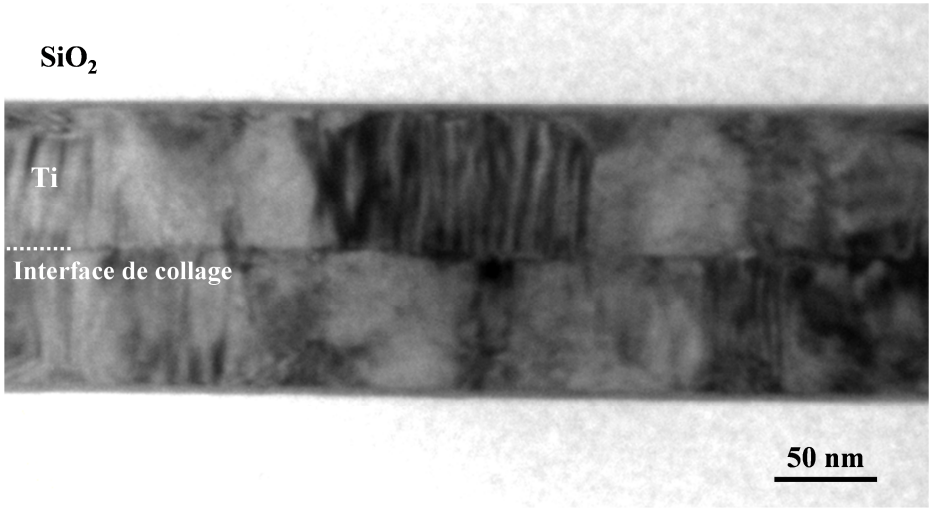


Figure 4 - 32: Coupe STEM-HAADF d'un collage Ti/Ti (le titane ayant pour sous-couche 500 nm de SiO_2) recuit 2h à 400°C. L'interface de collage est sous la forme d'un joint de grain. Des cônes de diffusion à l'interface de collage conduisent à une faible interpénétration des grains et rendent l'interface non rectiligne.

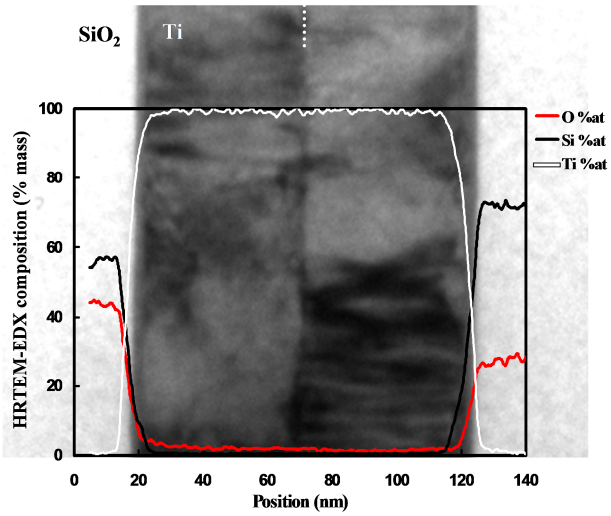


Figure 4 - 33: Coupe STEM-HAADF et profil EDX sur le collage Ti/Ti recuit 2h à 400°C. Il n'est plus détecté d'oxygène dans les couches.

Lorsque le titane est déposé sur de l'oxyde thermique, il se comporte de la même façon que dans le cas d'un dépôt sur silicium. Le scellement de l'interface s'effectue par diffusion de l'oxygène piégé à l'interface de collage dans les couches en température. Dans ce cas, le

titane et l'oxyde de silicium interagissent pour conduire à la formation d'une couche non identifiée. Au regard des énergies de collages, nous remarquons que l'adhérence entre cette couche et le titane est faible puisque l'ouverture des barrettes s'effectue à cette interface au-dessus de 200°C.

4.3.1.5 Conclusion

Le titane déposé sur SiO_2 semble posséder le même comportement au collage que celui déposé sur silicium, à savoir un scellement de l'interface par activation de l'effet getter du titane qui conduit à la dissolution de l'oxyde de titane dans la matrice de titane. A noter également que l'oxygène du SiO_2 diffuse dans le Ti, conduisant à la formation d'une couche amorphe de quelques nanomètres à l'interface Ti/SiO_2. Il est également intéressant de noter que dans tous les cas, nous n'observons pas de trous à l'interface de collage.

La sous-couche TiN exerce une très forte influence sur la morphologie de l'interface de collage à haute température. En effet, elle favorise une recristallisation des grains, conférant un aspect en zig-zag à l'interface de collage. Nous avons menée des mesures par diffraction X sur les couches. Les résultats, présentés sur la Figure 4-34, montrent que le titane déposé sur TiN est plus texturé que celui déposé sur SiO_2. Cette différence d'orientation préférentielle, qui induit certainement des différences au niveau de l'énergie des joints de grains, peut expliquer la différence de comportement au recuit.

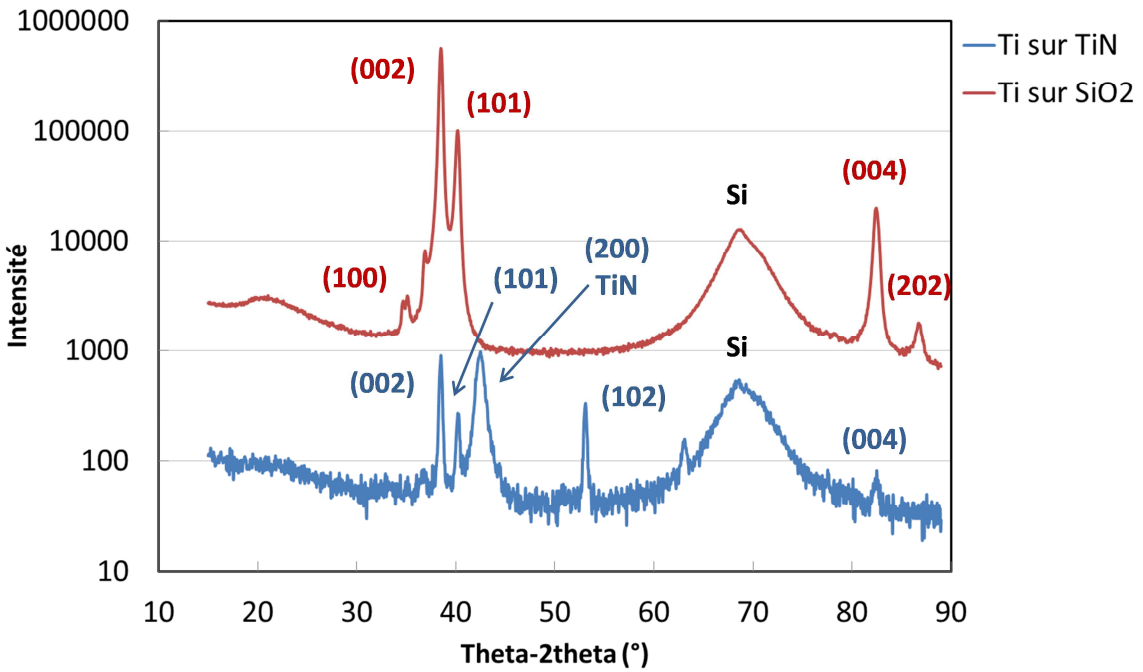


Figure 4 - 34: Spectre θ-2θ réalisé sur des collages Ti/Ti à température ambiante. Le substrat supérieur de silicium a été aminci à 10 µm pour permettre la mesure. Les couches sont déposées sur (en rouge) SiO2 et (en bleu) TiN. Les couches déposées sur TiN sont plus texturées.

4.3.2 Que se passe-t-il lorsqu'on atteint la limite de solubilité de l'oxygène ?

4.3.2.1 Limite théorique d'épaisseur

Nous avons vu que le scellement de l'interface de collage s'effectue par dissolution de l'oxygène dans les couches de titane. Cela engendre une forte contrainte sur l'épaisseur des couches de titane. En effet, leur épaisseur doit être suffisante pour dissoudre l'ensemble de l'oxygène contenu dans la couche d'oxyde. Sachant qu'à 400°C, la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane est de 32%at [Okamoto'10], nous allons chercher quelle est la limite d'épaisseur théorique du film de titane. Nous supposons que la couche d'oxyde est composée uniquement de TiO_2 en phase rutile et est parfaitement stœchiométrique. Nous cherchons à calculer la quantité d'oxygène dans cette couche. Le nombre d'atome d'oxygène, n_{ox}, est donné par :

$$n_{ox} = n_{rutile} \frac{S.e_{ox}}{V_{rutile}} \qquad \text{IV-1}$$

Avec : n_{rutile} : le nombre d'atome d'oxygène dans la maille rutile et qui est donné à 4
e_{ox} : l'épaisseur de la couche d'oxyde, mesurée à 3,7 nm (ellipsométrie)
S : surface considérée
V_{rutile} : le volume de la maille élémentaire rutile donné à 0,040 nm^3

Nous considérons un film de titane hexagonal de phase α. Le nombre d'atomes de titane dans le film, n_{Ti}, est donné par :

$$n_{Ti} = n_{hex} \frac{S.e_{Ti}}{V_{hex}} \qquad \text{IV-2}$$

Avec : n_{hex} : le nombre d'atomes de titane dans la maille hexagonale α donné à 6
e_{Ti} : l'épaisseur du film de titane
S : la surface considérée
V_{hex} : le volume de la maille élémentaire hexagonale donné à 0,106 nm^3

Nous supposons que la dissolution de la couche d'oxyde dans le titane est uniforme dans tout le volume du dépôt. La concentration atomique d'oxygène dans le titane après dissolution de tout l'oxyde, c_{ox}, est donné par :

$$c_{ox} = \frac{n_{ox}}{n_{Ti} + n_{ox}} \qquad \text{IV-3}$$

Nous avons alors :

$$c_{ox} = \frac{1}{1 + \frac{n_{hex}}{n_{rutile}} \frac{e_{Ti}}{e_{ox}} \frac{V_{rutile}}{V_{hex}}} \qquad \text{IV-4}$$

En traçant, c_{ox} en fonction de e_{Ti} (Figure 4-35), il apparaît qu'environ 13 nm de titane sont nécessaires pour dissoudre complètement la quantité d'oxygène contenue dans la couche d'oxyde de 3,7 nm.

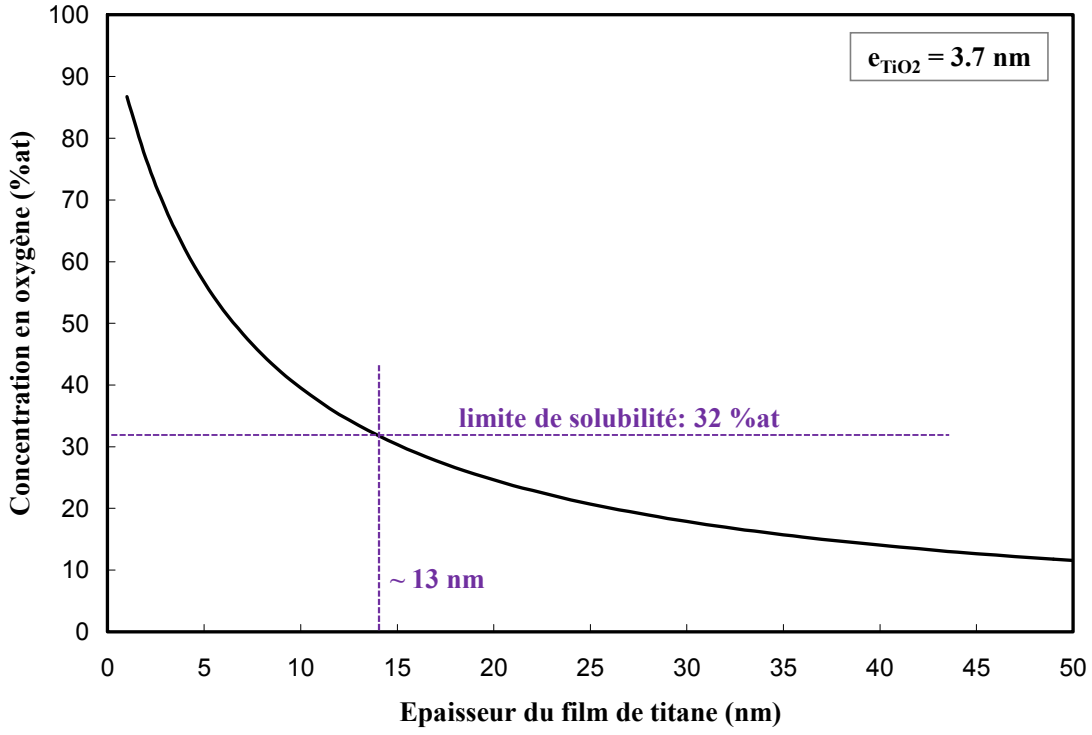


Figure 4 - 35: Calcul théorique de l'épaisseur de titane nécessaire pour dissoudre 3,7 nm de TiO_2. Les données bibliographiques utilisées pour le calcul sont : TiO_2 est supposé de structure cristallographique de type rutile de volume de maille élémentaire 0,040 nm^3 ; le titane est considéré de structure hexagonale α-Ti, de volume de maille élémentaire 0,106 nm^3 ; la concentration atomique d'oxygène dans le film de titane suite à la dissolution de l'oxyde est supposée uniforme dans tout le volume. Pour une limite de solubilité à 32 %at (à 400°C), environ 13 nm de titane est nécessaire.

Par ailleurs, nous avons vu que le titane peut également être consommé par une réaction d'inter-diffusion aux interfaces de dépôt Si et SiO_2 et ne participe pas à la dissolution de l'oxygène. Nous nous plaçons, ici dans le cas d'un dépôt de titane sur TiN, prévenant toute « consommation » du titane autre que la dissolution de l'oxyde à l'interface de collage.

Afin de valider par l'expérience la limite théorique obtenue précédemment, nous nous sommes placés dans trois conditions selon les épaisseurs des dépôts de titane :

- un dépôt de 5 nm de Ti pour lequel nous envisageons une dissolution incomplète de l'oxyde

- un dépôt de 10 nm de Ti pour lequel nous envisageons une dissolution « limite » de l'oxyde

- un dépôt de 100 nm de Ti, ramené à 30 nm après CMP et étudié précédemment pour lequel nous savons que la dissolution est complète

4.3.2.2 Caractérisation des dépôts avant collage

Pour des couches fines nous avons déposé directement 10nm et 5nm de titane. Afin de maîtriser précisément les épaisseurs de titane, les dépôts de 5 et 10 nm de titane n'ont donc pas subi de CMP. En revanche, pour éviter toute contamination et s'assurer d'une bonne hydrophilie des surfaces avant collage, les étapes de dépôt, nettoyage (par brossage des plaques dans le Scrubber) et collage ont été enchaînées en moins de 20 minutes.

Les rugosités AFM avant collages sont données dans la Figure 4-36. Le dépôt de 100 nm (ramené à 50 nm après CMP) est indiqué pour référence. Nous remarquons que, dans le cas du dépôt de 10 nm de titane, la rugosité RMS est élevée. Nous verrons son incidence sur les propriétés du collage dans la suite.

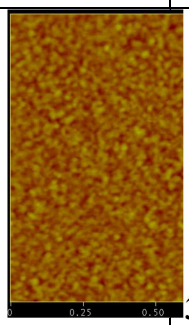
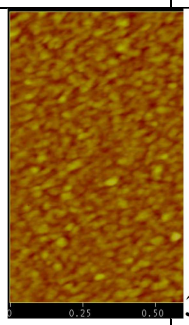
3.4.5.111 Dépôt de 5 nm de Ti	**3.4.5.112** Dépôt de 10 nm de Ti	**3.4.5.113** 50 nm de Ti (après CMP)
		
3.4.5.114 **3.4.5.115** **3.4.5.116** **3.4.5.117** Scan 1 µm² RMS = 0,4 nm PV = 4,0 nm	**3.4.5.118** **3.4.5.119** **3.4.5.120** **3.4.5.121** Scan 1 µm² RMS = 0,7 nm PV = 6,8 nm	**3.4.5.122** **3.4.5.123** **3.4.5.124** **3.4.5.125** Scan 1 µm² RMS = 0,1 nm PV = 1,1 nm

Figure 4 - 36: Rugosités AFM des dépôts de Ti.

La surface du dépôt ayant subi la CMP est très hydrophile (angle de goutte < 3°). Dans les deux autres cas, les surfaces sont légèrement moins hydrophiles (angle de goutte ~ 10°). Nous pouvons observer l'avancée de l'onde de collage sur le chanfrein des plaques. En effet, le dépôt métallique laisse une zone d'exclusion en bord de plaque ou seul l'oxyde de silicium est présent. Pour un collage Ti/Ti, l'onde de collage met typiquement 3 secondes pour traverser les 200 mm des substrats. C'est ce que nous observons pour les couches avec CMP. En revanche, pour les couches fines (5 et 10 nm), l'onde de collage met autour de 40 secondes. Cette différence est due à la rugosité élevée des surfaces n'ayant pas subi de CMP.

4.3.2.3 Qualité des collages

Les collages ont été observés par microscopie acoustique (Figure 4-37). Le collage pour 10 nm de titane présente de nombreux défauts, contrairement aux autres. Ces défauts sont liés à la forte rugosité des surfaces (0,7 nm RMS comparé à 0,1 et 0,4 nm). Par ailleurs, il est

intéressant de remarquer que certains de ces défauts disparaissent lors d'un recuit à 400°C. Cette évolution est liée au comportement de l'oxyde à l'interface de collage.

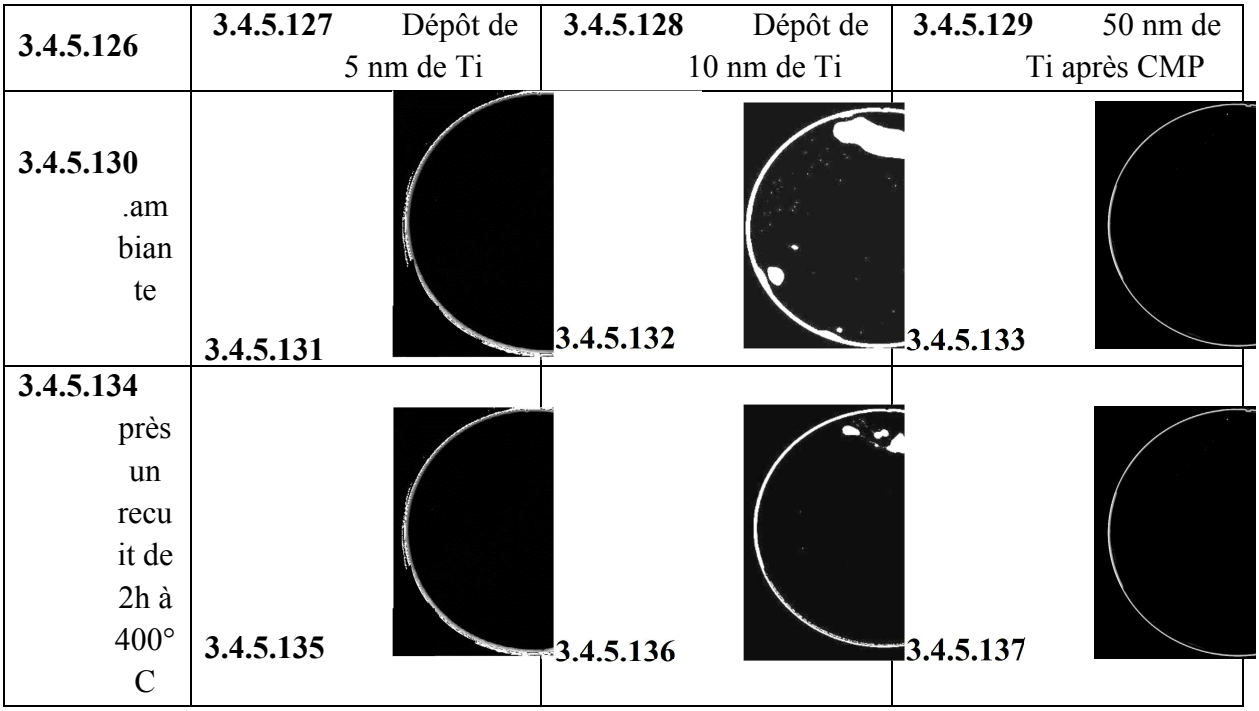


Figure 4 - 37: Microscopies acoustiques des collages à température ambiante et après un recuit de 2h à 400°C. Seul le collage de couches de 10 nm de Ti présente des défauts de collage qui se guérissent en température. Equipement Socoscan, scan de 200x200 mm², résolution latérale de 30 µm.

4.3.2.4 Caractérisation mécanique des collages

Les énergies de collage, mesurées par insertion de lame, pour les trois types de collages sont présentées dans la Figure 4-38. Dans les trois cas, et pour toutes les températures de recuit après collage, l'ouverture des barrettes s'effectue au niveau de l'interface de collage.

Nous remarquons tout d'abord que le décalage en énergie des courbes en-dessous de 150°C peut être relié aux épaisseurs et aux rugosités RMS. En effet, de fortes épaisseurs de métal favorisent la relaxation plastique et augmente ainsi la valeur d'énergie mesurée. De plus, de faibles rugosités favorisent de meilleures énergies de collage. Aussi, le collage 10nm/10nm, qui présente la rugosité RMS la plus élevée (0,7 nm), a une énergie de collage trop faible pour être mesurée à température ambiante.

D'autre part, au-delà de ces différences, deux comportements émergent de ces courbes. L'énergie du collage 50nm/50nm (CMP) augmente régulièrement jusqu'à atteindre 6 J/m² à 350°C. L'énergie de surface du titane étant de 2,5 J/m² [Vitos'98], nous ne devrions pas obtenir deux fois cette valeur lors de la mesure, i.e. 5 J/m². Des phénomènes de dissipation d'énergie, tels que l'activation de la plasticité, sont responsables de cette forte valeur de 6J/m² mesurée. Au-dessus de cette température, l'énergie est suffisante pour provoquer la casse de l'échantillon. Nous pouvons ainsi supposer que l'interface de collage est complètement

scellée au-dessus de 350°C. Ce comportement est différent de celui observé pour les collages 5nm/5nm et 10nm/10nm. Dans ces deux cas, l'énergie de collage augmente légèrement jusqu'à atteindre 2 J/m² puis présente un plateau.

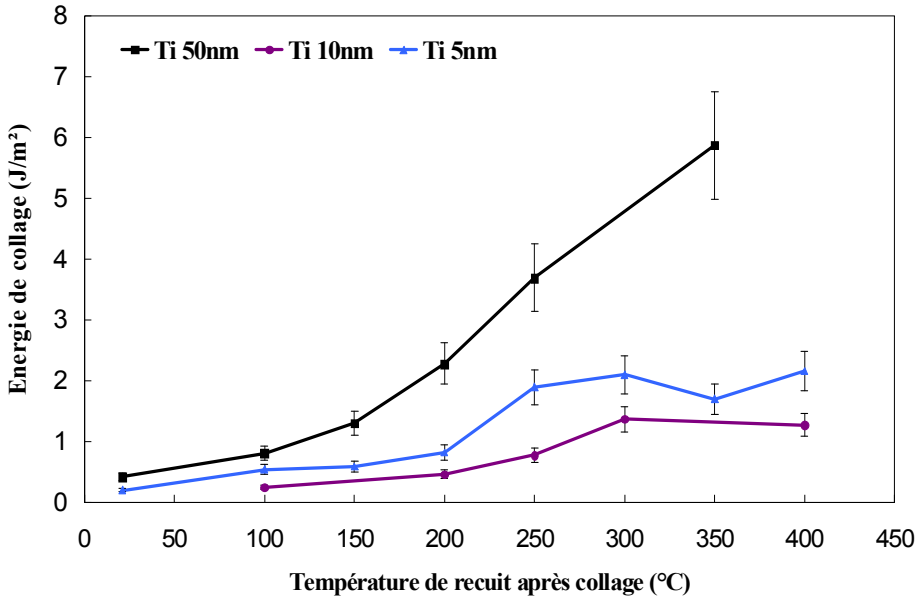


Figure 4 - 38: Energies de collage en fonction de la température de recuit après collage. Pour tous les points présentés, l'ouverture s'effectue à l'interface Ti/Ti. Deux comportements se distinguent. L'énergie du collage 50nm/50nm (CMP) augmente régulièrement jusqu'à atteindre 6 J/m² à 350°C. Au-dessus de cette température, l'énergie est suffisante pour provoquer la casse de l'échantillon. Nous pouvons ainsi supposer que l'interface de collage est complètement scellée au-dessus de 350°C. Ce comportement est différent de celui observé pour les collages 5nm/5nm et 10nm/10nm. Dans ces deux cas, l'énergie de collage augmente légèrement jusqu'à atteindre 2 J/m² puis présente un plateau.

Nous cherchons à déterminer l'origine de ce plateau en énergie. Pour cela, des caractérisations par TEM ont été menées sur les collages de type 10nm/10nm et 5nm/5nm.

4.3.2.5 Caractérisation physico-chimique des collages

L'énergie de collage à température ambiante n'est pas suffisante, dans les deux cas, pour autoriser les échantillons à supporter une préparation TEM. Nous n'avons donc pu mener des observations que sur les échantillons ayant subi un recuit de 2 heures à 400°C après collage. Les observations TEM sur les collages de type 10nm/10nm sont présentées sur la Figure 4-39. A certains endroits de l'interface de collage, une couche d'oxyde est clairement visible. Cela indique une dissolution incomplète de l'oxygène. 10 nm apparaissent ainsi comme une condition limite pour une complète dissolution de l'oxyde.

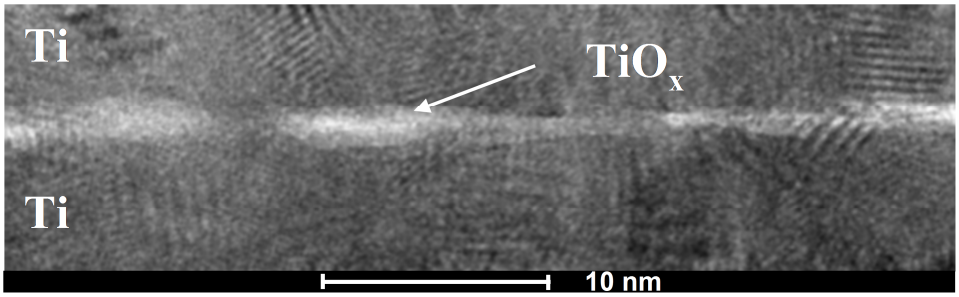


Figure 4 - 39: Coupe HRTEM montrant l'interface d'un collage 10nm/10nm recuit 2h à 400°C. De l'oxyde est clairement présent à certains endroits de l'interface.

Enfin, les observations TEM sur les collages de type 5nm/5nm sont présentées sur la Figure 4-40. Comme attendu, une couche d'oxyde est clairement visible à l'interface de collage.

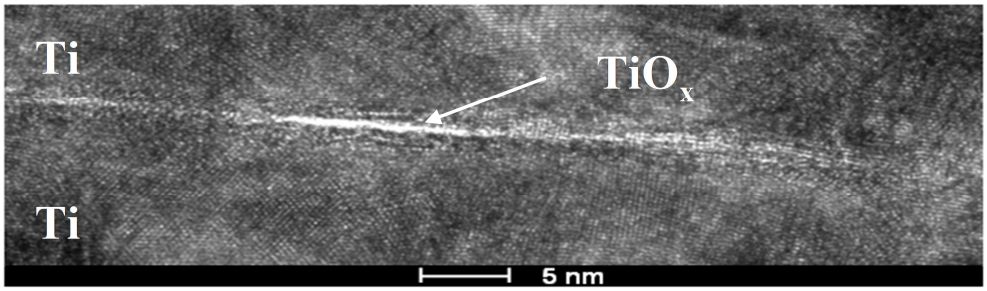


Figure 4 - 40: Coupe HRTEM montrant l'interface d'un collage 5nm/5nm recuit 2h à 400°C. De l'oxyde est clairement présent au niveau de l'interface de collage.

Nous pouvons désormais nous demander quelle est l'influence de cette couche d'oxyde sur les propriétés électriques du collage.

4.3.2.6 Comportement électrique du collage

Le comportement électrique de l'interface de collage a été étudié par SSRM sur les échantillons 5nm/5nm, recuit 2 heures à 400°C. Afin d'agrandir la surfaces d'analyse, un biseau à 2,85° a été réalisé de sorte que les couches apparaissent 20 fois plus grandes. Les mesures ont été réalisées sous N_2. Les couches collées sont clairement visibles (Figure 4-41).

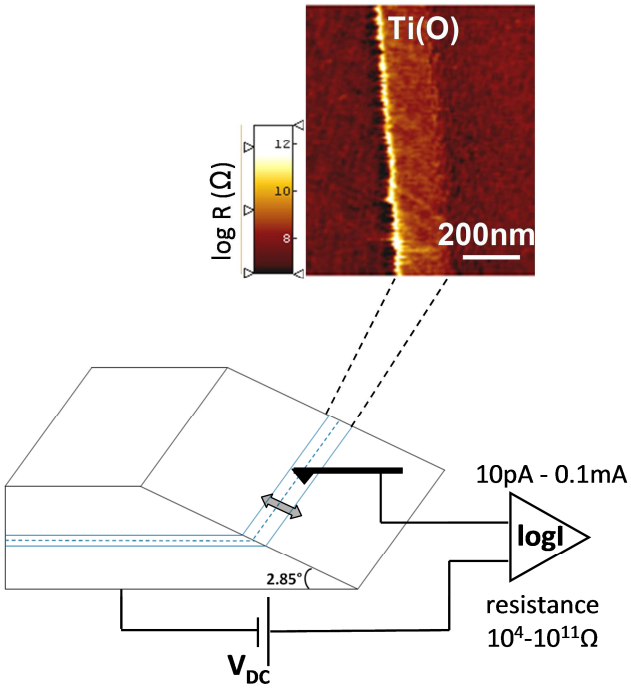


Figure 4 - 41: Dispositif expérimental et cartographie SSRM d'un collage 5nm/5nm recuit 2h à 400°C. L'interface de collage n'est pas visible. En revanche la résistivité des couches collées est supérieure d'une décade à celle attendue pour une couche métallique. Le liseré très résistif observables à gauche du collage est un artéfact de mesure dû à la préparation d'échantillon.

Cette couche visible correspond au collage dans son intégralité et nous ne distinguons pas l'interface de collage. Les couches moins résistives de part et d'autres correspondent au TiN. La très fine couche résistive observée sur la gauche du collage est un artéfact de mesure dû au sur-polissage de cette zone lors du biseautage de l'échantillon. La résistance des couches collées (~10^9 Ω) est supérieure d'une décade à celle attendue pour une couche métallique (~10^8 Ω) et d'une décade inférieure à celle mesurée sur le substrat Si (~10^{10}Ω) (Figure 4-42).

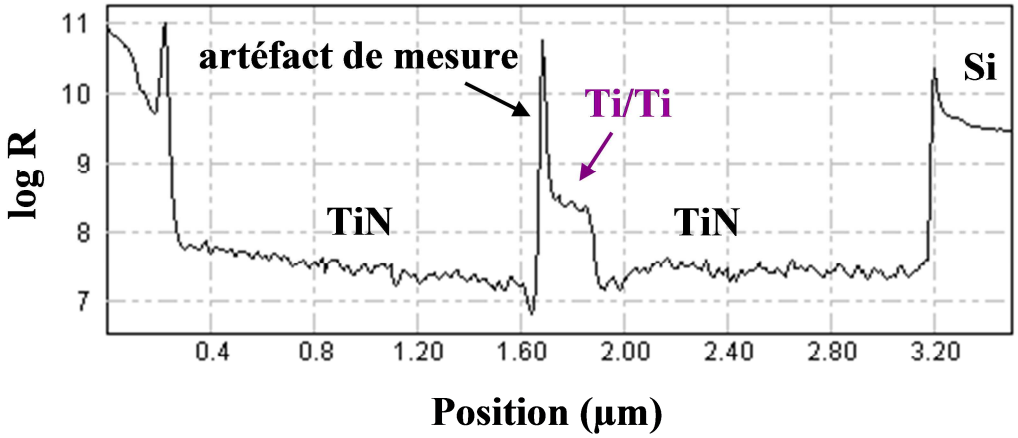


Figure 4 - 42: Résistance mesurée en fonction de la position sur l'échantillon. La résistance des couches collées (10^9 Ω) est supérieure d'une décade à celle attendu pour une couche métallique (10^8 Ω) et d'une décade inférieure à celle mesurée sur le substrat Si (10^{10}Ω).

Le collage apparaît clairement conducteur et il n'est pas observé d'augmentation de résistance au niveau de l'interface de collage. En revanche, nous observons une diminution de la conductivité globale par rapport à celle attendue pour des couches métalliques. Bel'skaya et al. ont montré qu'il existe une dépendance linéaire entre la résistivité et la concentration d'oxygène dans la solution solide Ti-O [Belskaya'11]. Par exemple, à 300K, la résistivité varie de 40 Ω.m (dans le cas de Ti à 0 %at d'oxygène) à 160 Ω.m (pour 10 %at d'oxygène). L'incorporation d'oxygène dans les couches de titane explique leur perte de conductivité.

4.3.2.7 Conclusion

Les collages de couches de titane de 50 nm, pour lesquels les surfaces sont très peu rugueuses (grâce à la CMP) constitue les conditions optimales pour la dissolution complète de l'oxygène. Les collages obtenus sont sans défaut et de forte énergie (> 4 J/m² au-dessus de 250°C).

Le collage de couches de titane de 10 nm, autrement dit en-dessous de la limite théorique de 15 nm. Les collages obtenus présentent de nombreux défauts en raison de la plus grande rugosité des surfaces avant collage (0,7 nm RMS). Cette forte rugosité peut également expliquer la faible vitesse de l'onde de collage. Le fait que certains de ces défauts disparaissent lors de recuits, suggère que l'activation de l'effet getter du titane se produit et conduit à leur guérison. L'énergie de collage augmente avec la température de recuit mais atteint un plateau à 2 J/m² à 300°C. Ce plateau, de plus faible énergie que ce qui a pu être mesuré sur les précédents collages, peut s'expliquer par le fait qu'il reste de l'oxyde à l'interface de collage, empêchant la reconstruction de l'interface par la formation de liaisons covalentes Ti-Ti. Les observations TEM le confirment en imageant clairement la présence de cet oxyde à l'interface de collage à 400°C.

Enfin, l'un des objectifs du collage de couches de titane de 5 nm, était d'étudier la qualité et l'énergie des collages pour une meilleure rugosité (0,4 nm RMS) que celle des collages de couches de 10 nm. En, effet, même si aucune amélioration n'est notable sur la vitesse de l'onde de collage, les collages sont sans défauts. Ceci confirme le rôle de la rugosité dans la formation des défauts. De plus, les énergies de collage sont supérieures. Puisque l'impact de la ductilité sur les mesures d'énergie aurait entraîné des énergies plus fortes pour les couches les plus épaisses, nous pouvons attribuer cette différence une fois de plus à la rugosité des surfaces. Les deux types de collage présentent les mêmes tendances d'évolution avec la température, nous pouvons supposer que les mécanismes sont identiques. Les observations TEM confirment la formation d'une couche enrichie en oxygène et la présence d'oxyde à l'interface de collage.

4.3.3 Recommandations pour une bonne intégration technologique des collages directs de couches de titane

L'énergie du collage titane est faible à température ambiante et se renforce peu dans le temps. En revanche, les mécanismes du collage titane étant régis par des phénomènes de diffusion, l'optimisation des recuits après collage permet de l'augmenter dans une large gamme. Des recuits courts à haute température (300 - 400°C) ou longs à plus basse température (100 - 200°C) permettent d'obtenir des énergies compatibles avec des étapes d'amincissement mécanique ou de Smart-Cut^{TM} par exemple.

Ainsi nous pouvons favoriser la diffusion en jouant sur la température. Si les budgets thermiques du procédé sont fixés, un autre moyen est de créer de nombreux courts-circuits de diffusion, en augmentant par exemple la densité de joint de grain à l'interface (i.e. diminuer la taille des grains).

D'autre part, la contrainte majeure du collage titane réside dans l'épaisseur des couches à coller. En effet, des analyses TEM ont confirmé l'existence d'une épaisseur critique, autour de 15 nm, en-dessous de laquelle la quantité de titane n'est pas suffisante pour dissoudre tout l'oxygène présent dans la couche d'oxyde. Si cet oxyde persiste à l'interface de collage, il n'est pas possible d'atteindre de fortes énergies de collage. Par ailleurs, l'incorporation d'une forte quantité d'oxygène dans les couches collées affecte significativement leurs propriétés électriques. Pour coller des couches fines, il faut diminuer au maximum l'oxyde en surface en développant par exemple des procédés de protection ou passivation des surfaces.

De plus, la disparition de la couche d'oxyde à l'interface de collage repose sur la diffusion de l'oxygène dans des sites interstitiels de la maille du titane. Pour s'assurer d'une dissolution complète, il est impératif que ces sites soient laissés libres pour les atomes d'oxygène. Le collage de couches de titane dopées pourrait ainsi être problématique, notamment en cas de dopage par de l'or. En effet, ce dernier se place dans les sites octaédriques de la maille du titane bloquant de cette manière la dissolution de l'oxygène dans le titane [Smith'73].

Par ailleurs, le choix de la sous-couche du dépôt titane est primordial. En effet, le titane réagit avec le silicium pour former des siliciures. Même si, dans nos conditions de dépôt (12 kW, 350°C), une couche amorphe et uniforme est formée. Elle atteint la dizaine de nanomètres pour des recuits de 2 heures à 400°C. Dans le cas d'un dépôt de titane sur SiO_2, De plus, ces derniers réagissent également. Ces réactions d'interface sont particulièrement problématiques pour le collage de couches fines de titane. En effet, elles « consomment » du titane qui n'est ainsi plus disponible pour la solubilisation de l'oxygène. Une solution simple pour bloquer ces réactions parasites est d'insérer une couche barrière à la diffusion entre le titane et le substrat. Le TiN constitue un excellent candidat puisqu'en plus de jouer son rôle de barrière, il promeut l'adhésion et favorise une forte croissance de grains conférant au système une excellente tenue mécanique.

Enfin, il est nécessaire de valider les résultats obtenus pour d'autres microstructures et d'autres niveaux d'impuretés. En effet, la microstructure colonnaire, conduisant à une forte densité de joints de grains débouchant sur l'interface de collage, favorise la dissolution de

l'oxyde. D'autre part, nous n'avons pas observé, à la différence du cuivre et du tungstène, la formation de cavités en température dues à la condensation des lacunes du matériau. Ces lacunes peuvent être intrinsèques et dépendre du procédé de dépôt ou être issues de la réorganisation de la rugosité de surface et dépendre de l'efficacité du procédé de polissage. Nous avons étudié des couches déposées par pulvérisation donc très pure (i.e. de la pureté de la cible) et peu rugueuses.

4.4 Conclusion

A partir des résultats obtenus dans le chapitre 3, nous avons étudié le rôle clé de certains paramètres dans les mécanismes de collage. Aussi, l'étape de recuit des couches de cuivre après dépôt se révèle primordiale pour limiter la défectivité des collages après leur recuit. En effet, le recuit après dépôt limite la quantité de lacunes présentes dans le matériau, lacunes moins susceptibles de migrer lors de recuits ultérieurs. Par ailleurs, des investigations sur les budgets thermiques appliqués au collage, nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la microstructure sur les propriétés du collage.

L'étude du collage tungstène est plus problématique. La faible tenue mécanique de l'interface ne nous permet pas l'étude du collage à faible température. Des techniques de préparation d'échantillons sont à optimiser. Par ailleurs, un large champ d'investigations reste ouvert. En effet, pour pouvoir être intégré dans les filières traditionnelles, le collage tungstène doit posséder une forte énergie dès les basses températures, typiquement en-dessous de 500°C. Il serait intéressant, pour cela, de regarder l'effet de la modification de la microstructure. Nous avons étudié le collage de couches de tungstène déposées par pulvérisation. Cette technique nous permet notamment de nous affranchir de la présence de la sous-couche de TiN (indispensable à l'étape de nucléation lors du dépôt par CVD). Nous avons pu constater un effet important de l'absence de cette sous-couche. En effet, lors de recuit au-dessus de 400°C, des défauts apparaissent conduisant au décollement des plaques. L'insertion du TiN entre le silicium et le tungstène résout le problème. Des études complémentaires sont à mener pour identifier les mécanismes responsables de l'apparition de ces défauts. Par ailleurs, des études sur la modification de la surface, en particulier par implantation, semblent prometteuses. L'objectif serait de modifier les propriétés de surface du tungstène pour le rendre localement plus ductile ou autorisant plus de diffusion.

Enfin, les études menées sur le titane nous ont montré l'importance de la couche d'accroche dans les mécanismes du collage ainsi que les limites de solubilité de l'oxyde à l'interface de collage

4.5 Bibliographie

3.4.5.138 [Belskaya'11] **3.4.5.139** E.A. Bel'skaya, *High Temperature **49***, No. 6, pp. 849-855 (2011)

3.4.5.140

3.4.5.141 [Bender'10] **3.4.5.142** M. Bender, H. kollmus, M. Bellachioma, W. Assmann, "UHV-ERDA investigation of NEG coatings", *Nuclear Instruments and Methods in Physic Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12), 1986-1990 (2010)

3.4.5.143

3.4.5.144 [Detavernier'03] **3.4.5.145** C. Detarvernier, S. Rossnagel, C. Noyan, S. Guhan, C. Cabral and Jr and C. Lavoie, "Thermodynamics and kinetics of room temperature microstructural evolution in copper films", *Journal of applied physics, **94**(5),* pg 2874-2881, 2003.

3.4.5.146

3.4.5.147 [Gao'01] **3.4.5.148** W. Gao, H. Gong, J. He, A. Thomas, L. Chain et S. Li, "Oxidation behavior of Cu thin film on Si wafer at 175-400°C", *Materials letters **51**,* pp. 78-84 (2001)

3.4.5.149

3.4.5.150 [Gulbransen'60] **3.4.5.151** E.A Gulbransen et K.F. Andrew, "Kinetics of the Oxidation of Pure Tungsten from 500°C to 1300°C", *J. Electrochem. Soc. **107***, Issue 7, pp. 619-628 (1960)

3.4.5.152

3.4.5.153 [Harper'99] **3.4.5.154** J.M.E. Harper, C. Cabral, P.C. Andricacos, L. Gignac, I.C Nayen, K.P Rodbell, C.K. Hu, "Mechanisms for microsctructural evolution in electroplated copper thin films near room temperature", *Journal of Applied Physics **85***, n°5 (1999)

3.4.5.155

3.4.5.156 [Jepson'61] **3.4.5.157** W.B. Jepson et D.W. Aylmore, "The formation of Porous Oxides on Metals II. Tungsten and the Paralinear Rate Law", *J. Electrochem. Soc. **108***, Issue 10, pp. 942-947 (1961)

3.4.5.158

3.4.5.159 [Lawless'74] **3.4.5.160** K.R. Lawless, "The oxidation od metals", *Rep. Prog. Phys. **37***, pp. 231-316 (1974)

3.4.5.161

3.4.5.162 [Massalski'86] **3.4.5.163** T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase

Diagrams", American Society for Metals (1986)

3.4.5.164

3.4.5.165 [Militzer'04] **3.4.5.166** M. Militzer, P. Freundlich and D. Bizzotto, "Abnormal grain growth in electrochemically deposited Cu films", *Materials Science Forum, Vol. 467-470*, pp. 1339-1334, 2004.

3.4.5.167

3.4.5.168 [Okamoto'01] **3.4.5.169** H. Okamoto, "O-Ti (Oxygen-Titanium)", *Journal of Phase Equilibria **22***, pp. 515 (2001)

3.4.5.170

3.4.5.171 [Ong'62] **3.4.5.172** J.N. Jr. Ong, "Oxidation of Refractory Metals as a Function of Pressure,Temperature and Time: Tungsten in Oxygen", *J. Electrochem. Soc. **109***, Issue 4, pp. 284-288 (1962)

3.4.5.173

3.4.5.174 [Pantleon'06] **3.4.5.175** K. Pantleon and M.A.J. Somers, "In situ investigation of the microstructure evolution in nanocrystalline copper electrodeposits at room temperature", *Journal of Applied Physics **100***, pg. 114319-1-114379-7, 2006.

3.4.5.176

3.4.5.177 [Pastor'85] **3.4.5.178** H. Pastor, « Propriétés du tungstène et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, dossier m570 (1985)

3.4.5.179

3.4.5.180 [Petrov'03] **3.4.5.181** I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no 5, p. S117-S128 (2003)

3.4.5.182

3.4.5.183 [Philibert] **3.4.5.184** J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, Métallurgie : du minerai au matériau, Masson

3.4.5.185

3.4.5.186 [Smith'73] **3.4.5.187** T. Smith, "Oxidation of titanium between 25°C and 400°C", *Surface Science **38***, pp. 292-312 (1973)

3.4.5.188

3.4.5.189 [Takagi'98] **3.4.5.190** H. Takagi, R. Maeda, T.R. Chung, T. Suga, "Low temperature direct bonding of silicon and silicon dioxide by the surface activation method", *Sensors and Actuators **A70***, pp. 164-170 (1998)

3.4.5.191

3.4.5.192 [Tan'03] **3.4.5.193** M. Tan, J.N. Harb, "Additive behaviour

during copper electrodeposition in solutions containing Cl-, PEG, and SPS", *Journal of the Electrochemical Society* ***150*** (6), pp. C420-C425, 2003.

3.4.5.194

3.4.5.195 [Vitos'98] **3.4.5.196** L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver et J. Kollar, "The surface energy of metals", *Surface Science* ***411***, pp. 186-202 (1998)

3.4.5.197

3.4.5.198 [Wang'85] **3.4.5.199** P.S. Wang and T.N. Wittberg, "Surface oxide dissolution in titanium subhydrides studied by Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Mat. Sci.* ***20***, pp. 1733-1738 (1985)

3.4.5.200

3.4.5.201 [Webb'56] **3.4.5.202** W. Webb, J.T. Norton et C. Wagner, "Oxidation of Tungsten", *J. Electrochem. Soc.* ***103***, Issue 2, pp.107-111 (1956)

3.4.5.203

Conclusion

Cette thèse se situe dans un contexte plus général d'utilisation du collage direct pour produire des substrats ou des applications innovantes. De nombreux travaux ont apporté les fondamentaux du collage direct d'oxyde : évolution des liaisons formées entre les aspérités mises en contact et gestion de l'eau piégée à l'interface qui évolue avec le recuit. La thèse de Pierric Guéguen a ouvert la voie du collage de couches métalliques et montré qu'il était gouverné par la gestion de l'oxyde métallique à l'interface. L'adhésion à température ambiante est obtenue grâce à la formation de liaisons faibles entre les deux surfaces d'oxydes métalliques. Lorsqu'un budget thermique est appliqué, l'oxyde perd sa stabilité et un contact métal-métal est alors possible. Ce travail de thèse avait pour objectif d'apporter des éléments de modélisation des mécanismes du collage direct métallique et de les valider pour d'autres couches métalliques. La compréhension des fondamentaux du collage métallique est indispensable pour optimiser le procédé et pour pouvoir l'intégrer efficacement dans un grand nombre de dispositifs.

Dans un premier temps, nous avons donc vérifié que les structures étudiées répondent aux prérequis du collage direct. Des étapes de polissage mécano-chimique et de nettoyage sont nécessaires pour diminuer la rugosité des surfaces pour obtenir des collages sans défaut. Cette étape influe sur l'oxyde métallique en surface que nous avons donc caractérisé. Dans un deuxième temps, les analyses morphologiques et chimiques des collages nous ont permis de dresser les traits d'un mécanisme de collage pour les trois métaux étudiés. Les mécanismes des collages cuivre et tungstène apparaissent similaires. Le scellement de l'interface est obtenu lorsque l'oxyde perd sa stabilité et est mis sous forme de nodules décorant l'interface de collage. Ce phénomène, qui intervient vers 150°C pour le cuivre et 700°C pour le tungstène, autorise la mise en contact métal-métal et la diffusion aux joints de grains. Pour le titane, c'est l'activation de son effet getter qui gouverne le mécanisme du collage en permettant la dissolution complète de la couche d'oxyde et donc le scellement de l'interface. Nous avons également analysé le rôle de la rugosité initiale des surfaces et la densité de lacunes intrinsèques sur la défectivité (formation de cavités) des collages en température. Enfin, nous avons mis en évidence les limites de la technique de mesure de l'énergie de collage par la méthode du double levier sur des couches métalliques. Des phénomènes, faisant notamment intervenir des effets de dissipation d'énergie par activation de plasticité, viennent parasiter les résultats. Cela n'est pas surprenant dans le sens où la technique de mesure a été développée dans le cas de matériaux fragiles. Nous pouvons ainsi nous poser la question de la suffisance de la mesure pour évaluer la qualité d'un collage. Dans l'optique d'une intégration technologique, il serait nécessaire de prendre en compte d'autres considérations que l'énergie de collage en établissant par exemple des critères sur le comportement électrique.

Dans un deuxième temps, nous avons abordé quelques éléments de modélisation des mécanismes du collage selon des approches thermodynamiques et cinétiques. A température

ambiante, l'adhésion des surfaces et le renforcement du collage passent par la formation et l'évolution de liaisons établies entre les couches d'oxydes et l'eau encapsulées entre les surfaces pendant le collage. Ce sont les propriétés d'oxydation des métaux qui gouvernent alors le comportement des collages. Le collage cuivre se renforce lors d'un stockage à température ambiante. En effet, l'oxydation du cuivre dans les cavités laissées par la rugosité initiale des surfaces conduit à la formation d'une interface continue et uniforme. Le tungstène, à l'inverse, s'oxyde très mal à basse température. Il est donc nécessaire « d'attendre » 400°C pour assister au renforcement du collage par oxydation dans les cavités et obtenir une interface de collage uniforme. Le titane, quant à lui, forme un oxyde à température ambiante mais qui est passivant, gênant toute oxydation ultérieure et limitant ainsi la consolidation de l'interface. Lorsqu'un budget thermique est appliqué à ces structures, la couche d'oxyde à l'interface est modifiée. Nous supposons que les liaisons initialement faibles, principalement des liaisons hydrogènes, évoluent vers des liaisons ioniques, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie de collage. A ce moment, le titane se distingue des autres métaux. En effet, pour le cuivre et le tungstène, à une certaine température (150°C pour le cuivre et 700°C pour le tungstène), les couches d'oxydes perdent leur stabilité. Afin de minimiser les énergies de surfaces, l'oxyde se met sous forme de nodules décorant l'interface. Pour le cuivre ce phénomène est aidé par la faible dissolution de l'oxyde dans le cuivre et par des effets de contraintes dus notamment à la différence de dilatation thermique entre le cuivre et son oxyde. Pour le tungstène, ce démouillage est purement dû à des effets capillaires sans doute induits par une transition de phase de l'oxyde. Dans le cas du titane, la fermeture de l'interface se fait par dissolution de l'oxyde dans la matrice de titane, ce dernier ayant la particularité d'accepter une forte concentration d'oxygène en solution solide, à la différence du cuivre et du tungstène. Enfin, pour les trois métaux et à plus hautes températures, nous assistons à la mise en place de cônes de diffusion au niveau des joints triples qui se mettent à l'équilibre. Cela conduit à une interpénétration des grains et une interface dite en zig-zags. Il y a croissance de grains et recristallisation des couches. Cependant, la température active également la diffusion des lacunes qui viennent se piéger aux interfaces de faible énergie, telles que les interfaces métal-oxyde ou les interfaces de dépôt et formant des cavités intergranulaires.

A partir des résultats obtenus, nous avons cherché à pousser plus loin l'étude en nous intéressant au rôle de certaines étapes du procédé de collage telles que les recuits des couches après dépôt ou les budgets thermiques appliqués aux collages. Dans le cas du cuivre, le recuit après dépôt permet de limiter la défectivité des collages. Cela s'explique par le comportement des lacunes du matériau. En effet, lors d'un traitement thermique, ces dernières peuvent diffuser, coalescer et ainsi former des trous aux interfaces de faible énergie. Les études menées sur le titane indiquent que les propriétés du collage dépendent très fortement de la nature de la couche d'accroche ainsi que de l'épaisseur du dépôt à coller. A travers ces exemples, il apparaît que trois paramètres sont à contrôler pour maîtriser l'intégration du collage : la microstructure des dépôts, la couche d'accroche et les traitements thermiques. En effet, les mécanismes du collage cuivre sont gouvernés par des phénomènes de diffusion, eux-mêmes très dépendants, aux températures étudiées, de la densité de joints de grains disponibles. Si nous recherchons une forte énergie à basse température, des petits grains, qui favorisent la diffusion, sont à préférer. En revanche, ces petits grains favorisent également la

diffusion des lacunes à haute température et donc la formation de trous à l'interface de collage ou toute autre interface de faible énergie. Un compromis temps/température est à trouver. Si le dispositif est destiné à travailler à haute température et qu'une forte énergie de collage est requise, il faut minimiser les joints de grains, en choisissant par exemple de coller des couches épaisses. S'il n'est pas possible de jouer sur la microstructure des couches, il est tout de même envisageable d'optimiser les budgets thermiques des collages. A basse température, un recuit long permet un fort renforcement de l'énergie de collage. A haute température, un recuit court limite la diffusion des lacunes. La densité de lacunes est également à maîtriser dans les métaux considérés.

Cette étude a mis en évidence le rôle clé des propriétés des dépôts à coller sur le comportement du collage : pureté, taille de grains, oxydation, affinité avec l'oxygène, orientations cristallines,... Les mécanismes du collage ne dépendent pas seulement du type de matériau ; ils sont largement tributaires du panel de propriétés induites par les conditions de dépôt. Etablir le rôle et l'influence de l'ensemble de ces paramètres sur les caractéristiques des collages est indispensable à une intégration intelligente du collage. Ces aspects sont aujourd'hui étudiés dans le cadre d'une thèse dans le laboratoire.

Il serait également intéressant de regarder l'étude de l'influence de la plasticité sur l'énergie de collage, en particulier dans le cas de couches très fines.

Par ailleurs, nous avons vu que c'est le comportement de l'oxyde qui dicte celui du collage. Comparer les résultats obtenus à ceux de collages sans oxyde, collage sous ultra-vide ou de métaux nobles (Au, Pt,…) par exemple, permettrait de s'affranchir de ces problématiques de gestion de l'oxyde.

L'augmentation de l'énergie de collage est liée à la perte de stabilité de la couche d'oxyde. Une modification de l'état de surface telle que la nature de l'oxyde ou sa ductilité serait susceptible de modifier les conditions de démouillage décrites dans cette thèse. Une approche dynamique reste également à mener. Les mécanismes détaillés ici sont-ils toujours valables pour d'autres traitements thermiques ? Nous pensons en particulier à des recuits très rapides.

D'autre part, les technologies utilisées pour étudier l'eau d'interface dans les collages oxydes ne sont pas directement applicables pour les couches métalliques. Nous ne pouvons donc que formuler des hypothèses quant à son évolution au sein de l'interface et son rôle sur l'oxyde métallique. Il en est de même pour l'analyse du comportement de l'hydrogène au sein des structures. En outre, des techniques de caractérisation spécifiques aux métaux, notamment l'analyse quantitative des microstructures, sont à instaurer. Une avancée importante dans la compréhension des mécanismes passe par l'adaptation et le développement de ces techniques de caractérisation aux métaux.

Enfin, il faut aller à la démonstration applicative en intégrant ces collages dans des dispositifs qui en verront leurs propriétés ou comportements améliorés. Intégration 3D, puissance, LED, packaging,… Plusieurs thèses et projets dans le département composant ont démarré ces études

Annexes

Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase mentionnés dans le manuscrit sont : Cu-O, W-O et Ti-O.

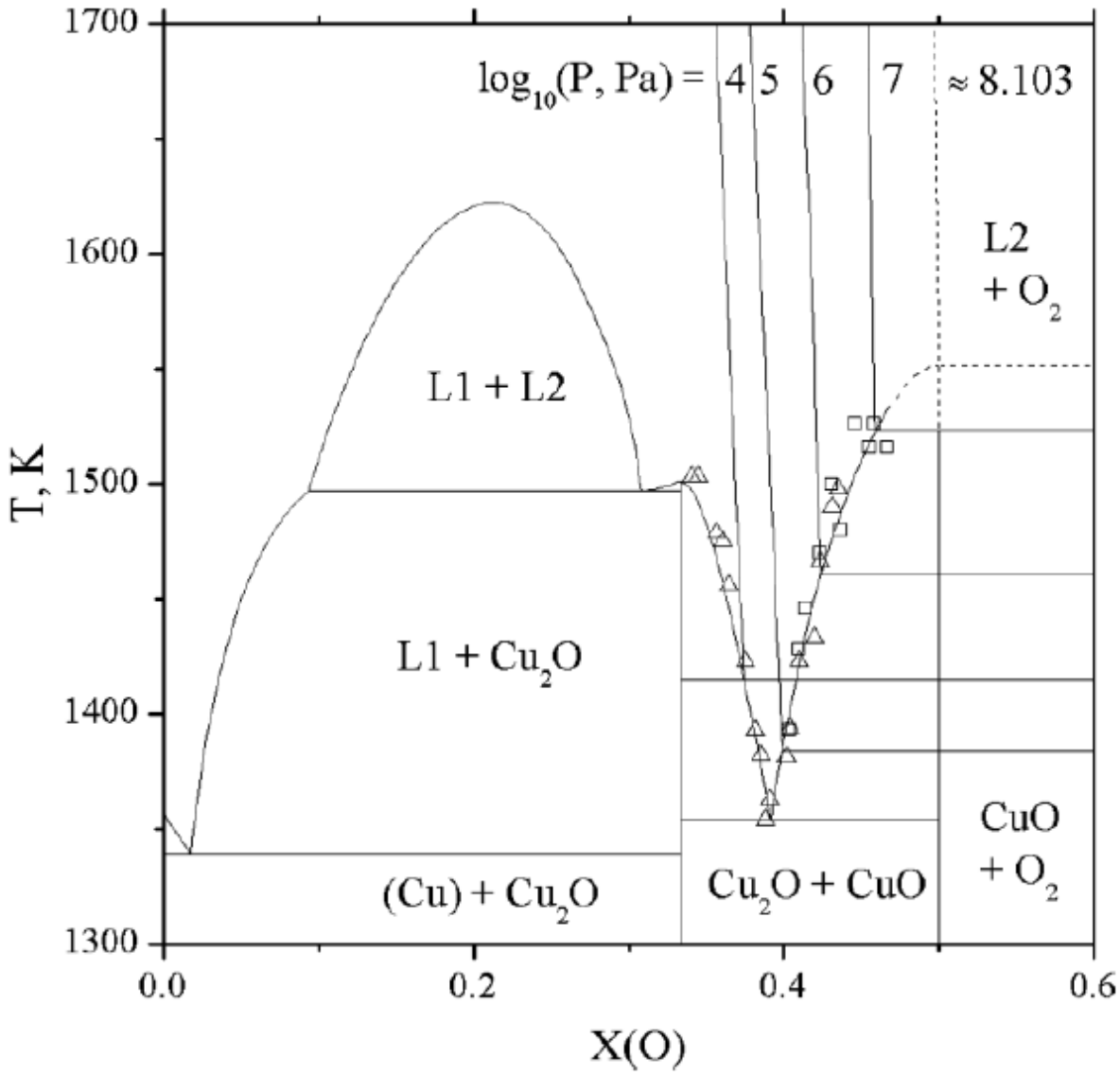
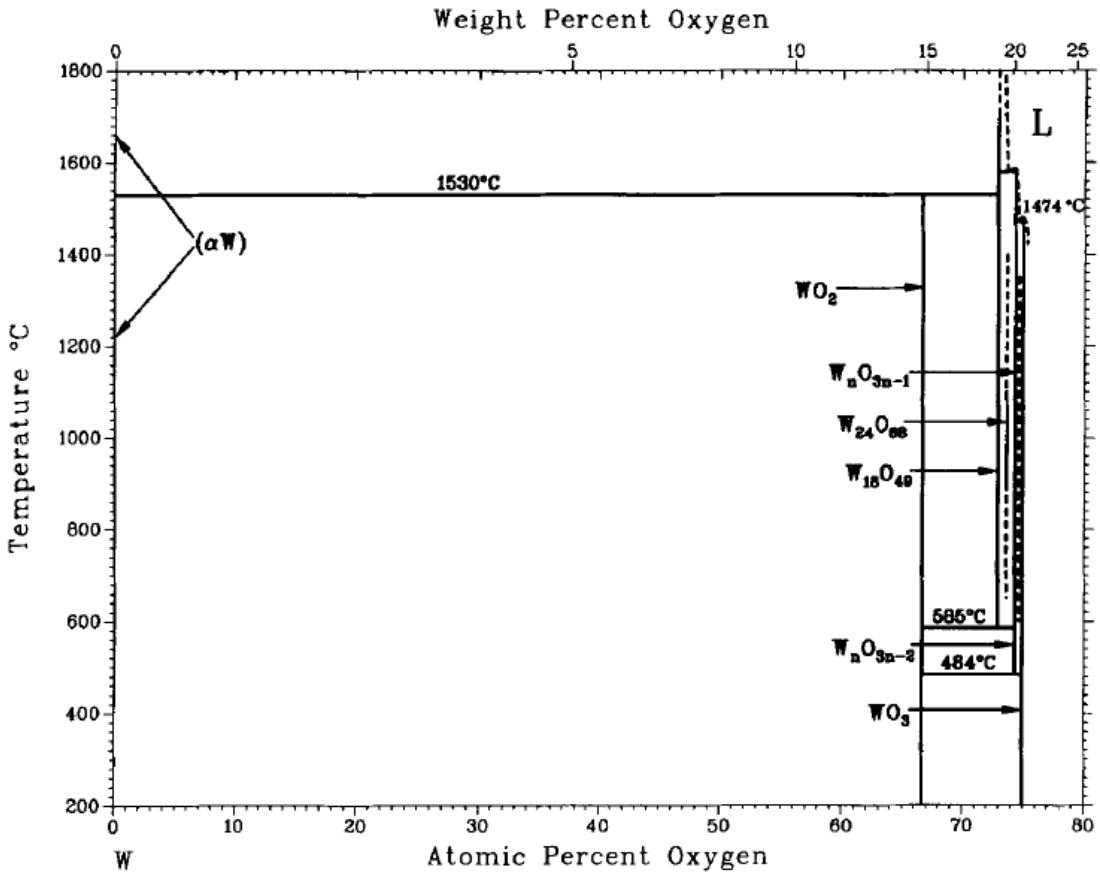
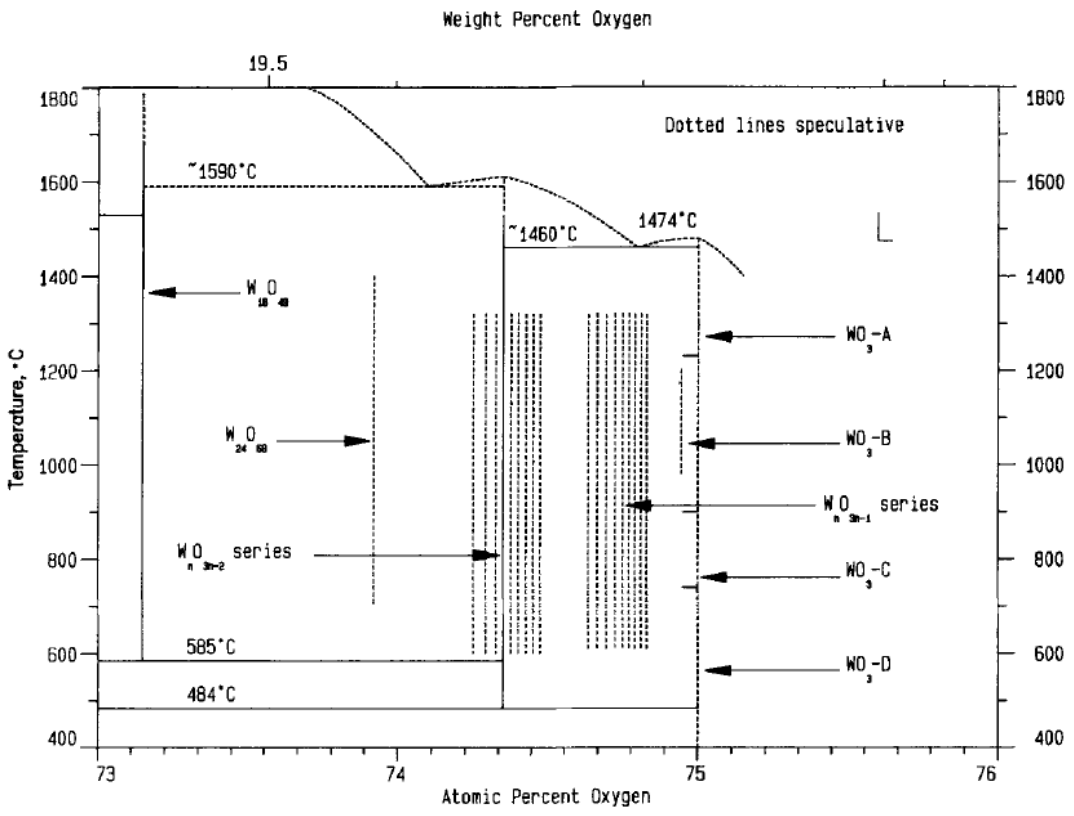


Diagramme de phase du système Cu-O [Schramm'05]



Digramme de phase général du système O-W [Wriedt'89]



Digramme de phase du système O-W de 73 à 75 at% O [Wriedt'89]

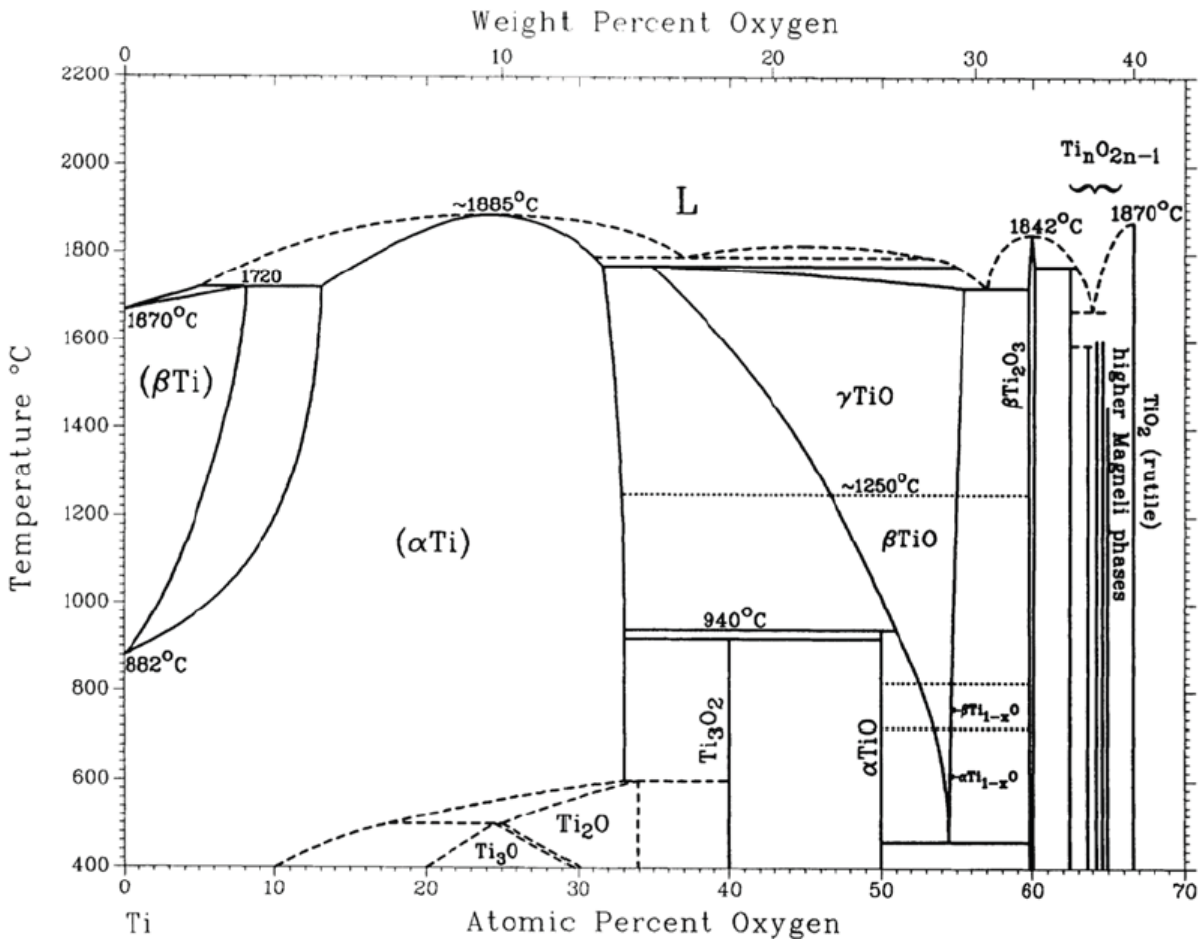


Diagramme de phase du système O-Ti [Okamoto'01]

Références

[Okamoto'01] H. Okamoto, "O-Ti (Oxygen-Titanium)", *Journal of Phase Equilibria* ***22***, pp.515 (2001)

[Schramm'05] L. Schramm'05, G. Behr, W. Loser et K. Wetzig, "Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram", *JPEDAV* ***26***, pp. 612 (2005)

[Wriedt'89] H.A. Wriedt, "The O-W (Oxygen-Tungsten) system", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 10, No. 4 (1989)