



HAL
open science

Fabrication de semiconducteurs poreux pour améliorer l'isolation thermique des MEMS

Pascal Newby

► **To cite this version:**

Pascal Newby. Fabrication de semiconducteurs poreux pour améliorer l'isolation thermique des MEMS. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Lyon; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2013. Français. NNT: 2013ISAL0154 . tel-01127041

HAL Id: tel-01127041

<https://theses.hal.science/tel-01127041>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

Numéro d'ordre 2013ISAL0154

Année 2013

Thèse de doctorat en co-tutelle France-Québec

FABRICATION DE SEMICONDUCTEURS POREUX POUR AMÉLIORER L'ISOLATION THERMIQUE DES MEMS

Présentée devant

L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

École doctorale

Électronique, électrotechnique, automatique (EEA)

Spécialité

Micro et nano technologies

Par

Pascal Newby

(Ingénieur)

Soutenue le 12 décembre 2013 devant la Commission d'examen

Jury

Président :	Richard Arès	Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)
Rapporteurs :	Clara Santato	Professeur, Polytechnique Montréal (Canada)
	Gaël Gautier	HDR, Maître de conférences, Polytech' Tours
Examineur :	Daniel Barbier	Professeur, Insa de Lyon
Directeurs :	Luc G. Fréchette	Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)
	Vladimir Lysenko	HDR, Chargé de recherche (CNRS), Insa de Lyon
	Vincent Aimez	Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec : Insa : M. LAGARDE	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	<u>MATERIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://mega.universite-lyon.fr Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

RÉSUMÉ

L'isolation thermique est essentielle dans de nombreux types de MEMS (micro-systèmes électromécaniques). Elle permet de réduire la consommation d'énergie, améliorer leurs performances, ou encore isoler la zone chaude du reste du dispositif, ce qui est essentiel dans les systèmes sur puce. Il existe quelques matériaux et techniques d'isolation pour les MEMS, mais ils sont limités. En effet, soit ils ne proposent pas un niveau d'isolation suffisant, sont trop fragiles, ou imposent des contraintes trop importantes sur la conception du dispositif et sont difficiles à intégrer.

Une approche intéressante pour l'isolation, démontrée dans la littérature, est de fabriquer des pores de taille nanométrique dans le silicium par gravure électrochimique. En nanostructurant le silicium ainsi, on peut diviser sa conductivité thermique par un facteur de 100 à 1000, le transformant en isolant thermique. Cette solution est idéale pour l'intégration dans les procédés de fabrication existants des MEMS, car on garde le silicium qui est déjà utilisé pour leur fabrication, mais en le nanostructurant localement, on le rend isolant là où on en a besoin. Par contre sa porosité cause des problèmes : mauvaise résistance chimique, structure instable au-delà de 400°C, et tenue mécanique réduite. La facilité d'intégration des semiconducteurs poreux est un atout majeur, nous visons donc de réduire les désavantages de ces matériaux afin de favoriser leur intégration dans des dispositifs en silicium. Nous avons identifié deux approches pour atteindre cet objectif : *i)* améliorer le Si poreux ou *ii)* développer un nouveau matériau.

La première approche consiste à amorphiser le Si poreux en l'irradiant avec des ions à haute énergie (uranium, 110 MeV). Nous avons montré que l'amorphisation, même partielle, du Si poreux entraîne une diminution de sa conductivité thermique, sans endommager sa structure poreuse. Cette technique réduit sa conductivité thermique jusqu'à un facteur de trois, et peut être combinée avec une pré-oxydation afin d'atteindre une réduction d'un facteur cinq. Donc cette méthode permet de réduire la porosité du Si poreux, et d'atténuer ainsi les problèmes de fragilité mécanique causés par la porosité élevée, tout en gardant un niveau d'isolation égal.

La seconde approche est de développer un nouveau matériau. Nous avons choisi le SiC poreux : le SiC massif a des propriétés physiques supérieures à celles du Si, et donc a priori le SiC poreux devrait conserver cette supériorité. La fabrication du SiC poreux a déjà été démontrée dans la littérature, mais avec peu d'études détaillées du procédé. Sa conductivité thermique et tenue mécanique n'ont pas été caractérisées, et sa tenue en température que de façon incomplète.

Nous avons mené une étude systématique de la porosification du SiC en fonction de la concentration en HF et le courant. Nous avons implémenté un banc de mesure de la conductivité thermique par la méthode « 3 oméga » et l'avons utilisé pour mesurer la conductivité thermique du SiC poreux. Nous avons montré qu'elle est environ deux ordres de grandeur plus faible que celle du SiC massif. Nous avons aussi montré que le SiC poreux est résistant à tous les produits chimiques typiquement utilisés en microfabrication sur silicium. D'après nos résultats il est stable jusqu'à au moins 1000°C et nous avons obtenu des résultats qualitatifs encourageants quant à sa tenue mécanique. Nos résultats signifient donc que le SiC poreux est compatible avec la microfabrication, et peut être intégré dans les MEMS comme isolant thermique.

Mots-clés : Carbure de silicium poreux, silicium poreux, MEMS, isolation thermique, irradiation aux ions lourds, conductivité thermique, microfabrication.

ABSTRACT

Thermal insulation is essential in several types of MEMS (micro electro-mechanical systems). It can help reduce power consumption, improve performance, and can also isolate the hot area from the rest of the device, which is essential in a system-on-chip. A few materials and techniques currently exist for thermal insulation in MEMS, but these are limited. Indeed, either they don't provide a sufficient level of insulation, are too fragile, or restrict design of the device and are difficult to integrate.

A potentially interesting technique for thermal insulation, which has been demonstrated in the literature, is to make nanometer-scale pores in silicon by electrochemical etching. By nanostructuring silicon in this way, its thermal conductivity is reduced by a factor of 100 to 1000, transforming it into a thermal insulator. This solution is ideal for integration in existing MEMS fabrication processes, as it is based on the silicon substrates which are already used for their fabrication. By locally nanostructuring these substrates, silicon is made insulating wherever necessary. However the porosity also causes problems : poor chemical resistance, an unstable structure above 400°C, and reduced mechanical properties. The ease of integration of porous semiconductors is a major advantage, so we aim to reduce the disadvantages of these materials in order to encourage their integration in silicon-based devices. We have pursued two approaches in order to reach this goal : *i*) improve porous Si, or *ii*) develop a new material.

The first approach uses irradiation with high energy ions (100 MeV uranium) to amorphise porous Si. We have shown that amorphisation, even partial, of porous Si leads to a reduction of its thermal conductivity, without damaging its porous structure. This technique can reduce the thermal conductivity of porous Si by up to a factor of three, and can be combined with a pre-oxidation to achieve a five-fold reduction of thermal conductivity. Therefore, by using this method we can use porous Si layers with lower porosity, thus reducing the problems caused by the fragility of high-porosity layers, whilst keeping an equal level of thermal insulation.

The second approach is to develop a new material. We have chosen porous SiC: bulk SiC has exceptional physical properties and is superior to bulk Si, so porous SiC should be superior to porous Si. Fabrication of porous SiC has been demonstrated in the literature, but detailed studies of the process are lacking. Its thermal conductivity and mechanical properties have never been measured and its high-temperature behaviour has only been partially characterised.

We have carried out a systematic study of the effects of HF concentration and current on the porosification process. We have implemented a thermal conductivity measurement setup using the "3 omega" method and used it to measure the thermal conductivity of porous SiC. We have shown that it is about two orders of magnitude lower than that of bulk SiC. We have also shown that porous SiC is chemically inert in the most commonly used solutions for microfabrication. Our results show that porous SiC is stable up to at least 1000°C and we have obtained encouraging qualitative results regarding its mechanical properties. This means that porous SiC is compatible with microfabrication processes, and can be integrated in MEMS as a thermal insulation material.

Keywords: Porous silicon carbide, porous silicon, MEMS, thermal insulation, heavy ion irradiation, thermal conductivity, microfabrication.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie sincèrement mes trois directeurs de thèse, Prof. Luc Fréchette, Dr. Vladimir Lysenko, et Prof. Vincent Aimez pour leur encadrement tout au long de mon doctorat.

Luc, ta rigueur scientifique, ton esprit critique, tes idées et conseils innombrables, mais aussi ta disponibilité et ton écoute m'ont énormément appris et aidé au cours de ma thèse. Vladimir, ta passion pour la recherche, ton honnêteté scientifique, et ton pragmatisme m'ont grandement aidé à progresser et m'ont permis de débiter cette thèse dans les meilleures conditions. Vincent, ta vision scientifique, mais aussi tes encouragements, ton enthousiasme et ton soutien, ont toujours été bienvenus tout au long de ce projet.

Je remercie Prof. Clara Santato, Dr. Gaël Gautier, Prof. Richard Arès et Prof. Daniel Barbier d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Un grand merci à Jean-Marie Bluet, qui a beaucoup été impliqué dans ce projet, au point que certains ont cru que c'était mon 4e directeur de thèse !

De nombreuses personnes ont collaboré à ces travaux, et je tiens à les remercier. Bruno Canut a fait l'irradiation du Si poreux. Séverine Gomès, Patrice Chantrenne et Kostas Termentzidis ont participé à la modélisation et la mesure des effets de l'irradiation sur la conductivité thermique du Si poreux. Mykola Isaiev et Roman Burbelo pour leur aide avec l'interprétation des mesures Raman. Abdelatif Jaouad a développé le procédé de dépôt de polymère fluoré. Mehdi Aslaki a travaillé sur les propriétés du SiC poreux lors de son stage à Sherbrooke. Pierre-Olivier Chapuis et David de Koninck pour leurs connaissances de la technique 3ω . Merci aussi à Étienne Léveillé qui, grâce à ses nombreux conseils, a réussi à me faire apprécier l'électronique !

Tous ces travaux n'auraient pas été possibles sans les techniciens et professionnels de recherche dans les différents labos où j'ai travaillé. À l'Insa, Philippe, Joëlle, Khaled, Robert et Andrei. À la faculté de physique à Sherbrooke, Christian, Michael, Frédéric, et Keven. Le personnel du CRN2, Pierre, Guillaume, René, Denis, Daniel, Caroline, Marie-Josée, Damien, Étienne P. et Étienne G. Merci à tous pour votre aide précieuse !

Je remercie également Kader Souifi, qui m'a beaucoup aidé à régler les problèmes administratifs de la thèse en co-tutelle.

Un grand merci à tous mes amis et collègues côtoyés pendant cette thèse, que ce soit à l'INL, au Lénac, au Micros, au CRN2, ou au 3IT. Votre présence a rendu cette thèse beaucoup plus agréable, que ce soit autour d'une pause café, ou encore pendant les longs moments passés en salles blanches !

Je tiens à remercier ma mère, qui a eu le courage et la patience de corriger ma thèse !

Et finalement un gros merci à Pascale, qui m'a soutenu et supporté, en particulier pendant ces derniers mois de rédaction.

Je remercie également la région Rhône Alpes, le CRSNG, la chaire de recherche du Canada, et NanoQuébec, qui ont participé au financement de ce doctorat.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	1
1.1	Contexte - l'isolation thermique dans les MEMS	1
1.1.1	Quelques rappels de thermique	1
1.1.2	Cas générique	2
1.1.3	Les dispositifs où l'isolation thermique est nécessaire	4
1.1.4	Les matériaux d'isolation thermique	11
1.1.5	Discussion	17
1.2	Problématique, objectifs et approche	20
1.2.1	Problématique	20
1.2.2	Objectifs généraux	20
1.2.3	Approche générale	21
1.3	Choix de l'approche spécifique	21
1.3.1	Amélioration du silicium poreux	21
1.3.2	Développement d'un nouveau matériau	23
1.4	État des connaissances sur la fabrication et les propriétés du carbure de silicium poreux	26
1.4.1	Porosification ou électropolissage du carbure de silicium	27
1.4.2	Structure cristalline du carbure de silicium poreux	33
1.4.3	Études électrochimiques des mécanismes de gravure	33
1.4.4	Propriétés du carbure de silicium poreux	35
1.4.5	Masquage	38
1.4.6	Conclusion	38
1.5	Objectifs spécifiques	39
1.6	Contributions originales	39
1.7	Plan du document	40
2	MÉTHODES GÉNÉRALES DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DES SEMICONDUCTEURS POREUX	43
2.1	Fabrication de semiconducteurs poreux	43
2.1.1	Généralités sur la porosification du silicium et du carbure de silicium	43
2.1.2	Équipements de fabrication	44
2.1.3	Protocole	47
2.2	Méthodes de caractérisation des semiconducteurs poreux	49
2.2.1	Observation au MEB	49
2.2.2	Spectroscopie Raman	49
2.2.3	Mesure de la porosité par gravimétrie	50
2.2.4	Mesure de la porosité par réflectivité	51
2.2.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
3	RÉDUCTION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU SILICIUM POREUX PAR IRRADIATION AUX IONS LOURDS	53

3.1	Introduction	53
3.2	Antécédents théoriques : les mécanismes d'interaction ion-matière	53
3.3	Méthodes expérimentales	55
3.3.1	Fabrication des échantillons	55
3.3.2	Méthodes de caractérisation structurale	57
3.3.3	Méthodes de caractérisation de la conductivité thermique	59
3.4	Effets de l'irradiation sur la structure du silicium poreux	61
3.4.1	Étude qualitative de l'amorphisation du silicium poreux	61
3.4.2	Étude quantitative de l'amorphisation du silicium poreux	62
3.4.3	Analyse MEB (microscope électronique à balayage) de la microstructure	63
3.4.4	Effet de l'irradiation sur la chimie de surface du silicium poreux	64
3.4.5	Discussion de l'amorphisation par irradiation	65
3.5	Impact de l'irradiation sur la conductivité thermique du silicium poreux	67
3.5.1	Résultats et discussion	67
3.5.2	Discussion de l'impact sur la conductivité thermique	68
3.6	Réduction plus importante de la conductivité thermique grâce à la pré-oxydation du silicium poreux	69
3.7	Possibilité d'obtenir un effet similaire à plus faible énergie ou avec des espèces plus légères	70
3.8	Conclusion	72
3.8.1	Travaux futurs	73
4	FABRICATION DU CARBURE DE SILICIUM POREUX PAR GRAVURE ÉLECTROCHIMIQUE	75
4.1	Introduction	75
4.2	Méthodes expérimentales	76
4.2.1	Méthode pour tester plusieurs niveaux de courant sur un seul échantillon	76
4.3	Étude préliminaire sur substrats type-n Cree 6H face-Si	81
4.3.1	Paramètres de gravure	81
4.3.2	Effet de la densité de courant sur la morphologie	81
4.3.3	Effet de l'éclairage UV sur la morphologie	85
4.3.4	Étude Raman	85
4.3.5	Conclusion de l'étude préliminaire	88
4.4	Étude des substrats Tankeblue et SiCrystal	89
4.4.1	Cartes de procédé sur la face Si	89
4.4.2	Carte de procédé sur la face C	100
4.5	Effet de l'illumination UV sur les substrats Tankeblue et SiCrystal	102
4.6	Optimisation du procédé de porosification pour fabrication de couches de SiC poreux épaisses et uniformes	104
4.6.1	Optimisation du temps de repos	104
4.6.2	Amélioration de l'état de surface de la couche poreuse	106
4.6.3	Morphologie à faible porosité	109
4.7	Discussion	109
4.8	Conclusions	110
4.8.1	Travaux futurs	111

5	MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU CARBURE DE SILICIUM POREUX	113
5.1	Introduction	113
5.2	Choix de la technique de mesure de la conductivité thermique	113
5.3	Théorie de la technique 3 oméga	114
5.4	Implémentation du banc de mesure	121
5.4.1	Mesure 3ω	121
5.4.2	Mesure du TCR (<i>temperature coefficient of resistance</i> , ou coefficient de température de la résistance)	124
5.5	Méthode	125
5.5.1	Préparation des échantillons	125
5.5.2	Protocole de la mesure 3ω	127
5.5.3	Protocole de la mesure de TCR	129
5.6	Validation du banc avec un matériau connu	130
5.6.1	Effet de la pression sur la mesure 3ω	130
5.6.2	Mesure du TCR	131
5.6.3	Mesure 3ω	132
5.6.4	Conclusion	133
5.7	Conductivité thermique du carbure de silicium poreux	134
5.7.1	Mesures du TCR et courbes 3ω	134
5.7.2	Simulation des mesures 3ω sur des matériaux multi-couches	138
5.7.3	Simulation des effets des paramètres de la couche poreuse sur les courbes 3ω	139
5.7.4	Discussion : comparaison du modèle et des courbes expérimentales	143
5.8	Conclusions	144
5.8.1	Travaux futurs	144
6	ÉVALUATION DE L'APTITUDE DU CARBURE DE SILICIUM POREUX À S'INTÉGRER DANS LES PROCÉDÉS DE MICRO-FABRICATION ET DISPOSITIFS	147
6.1	Introduction	147
6.2	Résistance chimique du carbure de silicium poreux	148
6.2.1	Revue de littérature : la gravure humide du carbure de silicium	148
6.2.2	Choix de produits chimiques à tester	149
6.2.3	Protocole expérimental	150
6.2.4	Résultats et discussion	152
6.2.5	Conclusion des tests de résistance chimique	153
6.3	Comportement à haute température du carbure de silicium poreux sous atmosphère oxydante et inerte	155
6.3.1	Méthode expérimentale	155
6.3.2	Résultats et discussion	156
6.3.3	Conclusion des tests du comportement à haute température du carbure de silicium poreux	161
6.4	Évaluation des propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux	162

6.5	Utilisation de polymère fluoré déposé par PECVD comme masque de porosification du SiC	165
6.5.1	Méthodes expérimentales	166
6.5.2	Résultats	168
6.5.3	Conclusion des tests de masquage	169
6.6	Conclusions	170
6.6.1	Travaux futurs	171
7	CONCLUSIONS	173
7.1	Synthèse	173
7.2	Contributions originales	175
7.3	Travaux futurs	176
A	CALCUL DE LA FRACTION AMORPHE DANS LE SI POREUX IRRADIÉ À PARTIR DES SPECTRES RAMAN : PROCÉDURE POUR CALCULER L'INCERTITUDE	179
A.1	Introduction	179
A.2	Évaluation de l'incertitude	179
A.2.1	Sources d'erreur	179
A.2.2	Fittage du silicium poreux non-irradié	180
A.2.3	Position du pic du silicium cristallin	180
A.2.4	Position du pic du silicium amorphe	180
A.2.5	Décalage du spectre	180
A.2.6	Erreur sur l'intégration numérique de l'aire	180
A.2.7	Erreur causée par le bruit du spectre Raman	181
A.2.8	Soustraction de la ligne de fond	181
A.2.9	Choix de la borne de fittage supérieure à 570 cm^{-1}	181
A.2.10	Choix de la borne de fittage supérieure à 400 cm^{-1}	181
A.3	Calcul de l'incertitude	182
A.3.1	Cas général	182
A.3.2	Calcul lorsque $\rho_a > 92\%$	182
B	PRÉCISIONS SUR LE RÉGIME DE TRANSITION OBSERVÉ LORS DE LA POROSIFICATION DU CARBURE DE SILICIUM	183
C	ÉVALUATION DES ERREURS DE MESURE LIÉES À LA TECHNIQUE 3ω	187
C.1	Erreur de mesure sur $\frac{dR}{dT}$ et α	187
C.2	Erreur de mesure de la conductivité thermique	190
C.2.1	Erreur de mesure des tensions V_0 et $V_{3\omega}$ avec l'amplificateur lock-in	190
C.2.2	Autres paramètres	192
C.2.3	Calcul de l'incertitude sur la conductivité thermique	192
D	DÉTAIL DES TESTS DE GRAVURE CHIMIQUE SUBIS PAR CHAQUE ÉCHANTILLON DE CARBURE DE SILICIUM POREUX	195

E	RÉSOLUTION DE DÉTECTION DU CHANGEMENT DE POROSITÉ PAR GRAVIMÉTRIE	197
F	IMAGES MEB DES ÉCHANTILLONS H343F ET H343G AVANT ET APRÈS LES TESTS DE GRAVURE CHIMIQUE	199
	BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE	203
	LISTE DES RÉFÉRENCES	205

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure MEMS générique	3
1.2	Architecture typique d'un bolomètre commercial	7
1.3	Vues de la micro-turbine à cycle Rankine	10
1.4	Le silicium poreux	14
1.5	Valeurs de la conductivité thermique du Si poreux en fonction de la porosité publiées dans la littérature.	15
1.6	Géométries typiquement utilisées pour l'isolation thermique	18
1.7	Caisson isolant de silicium poreux à l'intérieur d'un substrat	19
1.8	Structure cristalline du SiC	25
1.9	Les morphologies poreuses sur la face Si du SiC type-n, telles que définies par Shishkin <i>et al.</i>	26
1.10	Courbes I-V illustrant l'effet de l'illumination sur la gravure chimique du SiC type-n.	35
1.11	Couche de SiC poreux avant et après un recuit à 1700°C sous argon.	37
2.1	Exemple de courant utilisé lors de la gravure pulsée.	44
2.2	Cellule de porosification	45
2.3	Système d'agitation utilisé en même temps que les lampes UV	46
2.4	Lampes UV utilisées pour la porosification du SiC	47
2.5	Exemple de spectre de réflectivité, obtenu sur une couche de silicium poreux ayant une épaisseur de 10 µm et 56% de porosité.	51
3.1	Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie.	55
3.2	Procédure de fittage des spectres Raman pour mesurer la fraction amorphe	58
3.3	Spectre Raman du silicium poreux en fonction de la dose	61
3.4	Fraction amorphe en fonction de la dose d'irradiation.	62
3.5	Images MEB du silicium poreux irradié.	63
3.6	Spectres FTIR du silicium poreux irradié	64
3.7	Conductivité thermique du silicium poreux irradié	67
3.8	Fraction amorphe et conductivité thermique du Si poreux pré-oxydé et irradié	70
3.9	Pouvoir d'arrêt et parcours pour différentes espèces dans le silicium.	71
4.1	Formation d'un échantillon avec trois couches de porosité différente en appliquant trois niveaux différents de courant successifs.	76
4.2	Images MEB d'un échantillon gravé à huit densités de courant différentes	78
4.3	Image MEB en coupe d'une couche de carbure de silicium poreux fabriquée avec une densité de courant de 100 mA/cm ²	79
4.4	Images MEB en coupe montrant des couches de carbure de silicium poreux fabriquées à 40 et 220 mA/cm ²	79
4.5	Images MEB en coupe montrant les morphologies observées sur les substrats Cree	82
4.6	Images MEB en coupe montrant la co-existence de différentes morphologies dans la même couche de carbure de silicium poreux	83

4.7	Images MEB montrant l'état de la surface du carbure de silicium poreux pour les différentes morphologies.	84
4.8	Effet de l'illumination UV sur les morphologies poreuses obtenues sur la face Si du SiC Cree 6H type-n	86
4.9	Spectres Raman du carbure de silicium poreux pour différentes morphologies.	87
4.10	Gravure à plusieurs niveaux de courant avec un électrolyte à faible concentration HF 48%-eau DI-éthanol (1:24:25) _{vol}	90
4.11	Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face Si du SiC Tankeblue 4H type-n.	91
4.12	Vitesse de porosification en fonction de la densité de courant pour les substrats Tankeblue 4H et 6H et SiCrystal 4H.	92
4.13	Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face Si du SiC Tankeblue type-n 4H.	94
4.14	Couche de SiC poreux formée à 360 mA/cm ² sur la face Si d'un substrat Tankeblue 4H type n	95
4.15	Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face Si du SiC SiCrystal type-n 4H.	96
4.16	Vitesse de porosification en fonction de la densité de courant pour le substrat SiCrystal 4H	97
4.17	Couche poreuse de 19 µm d'épais formée sur la face Si de substrat SiCrystal 4H type-n à 150 mA/cm ² et une concentration de (4:21:25) _{vol}	98
4.18	Carte de procédé qualitative décrivant les morphologies observées en fonction du courant et de la concentration en HF	99
4.19	Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face C du SiC Tankeblue type-n 6H.	101
4.20	Images MEB montrant un échantillon de SiC poreux fabriqué sous illumination UV et un fabriqué dans le noir.	103
4.21	Couche poreuse non-uniforme obtenue pour un temps de repos trop court	105
4.22	Couche poreuse de 104 µm à forte porosité	105
4.23	Couche épaisse de carbure de silicium poreux fabriquée dans le noir, sans illumination UV.	107
4.24	Images MEB d'une couche de carbure de silicium poreux épaisse et uniforme, fabriquée grâce à des paramètres de porosification optimisés.	108
5.1	Amplitude des oscillations de température ΔT en fonction de la fréquence d'excitation f	117
5.2	Valeurs exactes et approximation de ΔT en fonction de la fréquence	119
5.3	Schéma bloc du banc 3ω	121
5.4	Équipements utilisés pour la mesure 3ω et du TCR	123
5.5	Schéma bloc du banc de mesure du TCR	124
5.6	Vues des couches de carbure de silicium poreux avant et après le dépôt de SiO ₂	126
5.7	Motif utilisé pour fabriquer la ligne métallique par photolithographie	127
5.8	Effet de la pression sur la mesure 3ω	131
5.9	Résultats des mesures de TCR sur pyrex	132
5.10	Conductivité thermique du pyrex mesurée par la technique 3ω	133

5.11	Courbes 3ω expérimentales et simulées	134
5.12	Échantillon 1 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 25 mA.	135
5.13	Échantillon 2 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 15 mA. L'encart montre une vue agrandie des courbes entre 2 et 6 kHz.	136
5.14	Échantillon 3 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 15 mA.	136
5.15	Échantillon 4 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 21 mA.	137
5.16	Effet de l'épaisseur de la couche poreuse sur les courbes 3ω	140
5.17	Effet de la conductivité thermique sur les courbes 3ω	141
5.18	Effet du produit ρc_p et de la largeur de ligne $2b$ sur les courbes 3ω	142
5.19	Comparaison de nos résultats expérimentaux avec des simulations numériques	143
6.1	Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après les tests de gravure chimique	154
6.2	Images MEB des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit sous N_2	157
6.3	Images MEB de l'échantillon de carbure de silicium poreux à moyenne porosité, avant et après recuit à $1400^\circ C$ sous N_2	158
6.4	Images MEB des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit sous O_2	159
6.5	Images MEB de l'échantillon de carbure de silicium poreux à moyenne porosité, avant et après recuit à $1200^\circ C$ sous O_2	159
6.6	Image MEB en coupe de la couche de SiC poreux après le recuit à $1000^\circ C$ sous O_2 montrant une zone où localement une réorganisation plus marquée a eu lieu.	160
6.7	Images MEB de l'échantillon de carbure de silicium poreux à porosité élevée, avant et après recuit à $1200^\circ C$ sous O_2	160
6.8	Image MEB en coupe montrant la trace laissée par une pince sur un échantillon bicouche de carbure de silicium poreux	162
6.9	Images MEB montrant les poutres suspendues en carbure de silicium poreux	163
6.10	Procédé de mise en forme du film de polymère fluoré	167
6.11	Vitesse de gravure du polymère fluoré dans le plasma O_2	168
6.12	Résultats des tests de porosification localisée sur SiC	169
6.13	Image au microscope optique montrant l'existence de « pinholes » dans la zone masquée entre les tranchées	169
B.1	Images MEB montrant des exemples de variation dans le procédé de fabrication du carbure de silicium poreux.	184
C.1	Différence entre les températures mesurées par des RTD et celle mesurée par le thermocouple dans la plaque chauffante	188
C.2	Amplitude de la tension fondamentale V_0 en fonction de la fréquence.	191

F.1	Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux a) avant et b) après les tests de gravure chimique	200
F.2	Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux a) avant et b) après les tests de gravure chimique	201

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Propriétés de polymères pouvant être utilisés pour l'isolation thermique	13
1.2	Propriétés élastiques, thermiques, et chimiques du InP, GaAs, Si, SiC et GaN. . .	24
1.3	Résumé des principaux paramètres de gravure dans la littérature sur l'anodisation du SiC type-n	28
1.4	Résumé des principaux paramètres de gravure dans la littérature sur l'anodisation du SiC type-p	31
3.1	Conditions de fabrication des échantillons de silicium poreux utilisés dans les travaux présentés dans ce chapitre. Chaque série correspond à un substrat de 100 mm.	56
3.2	Principales propriétés des échantillons de silicium poreux utilisés dans les travaux présentés dans ce chapitre.	56
3.3	Les modes de vibrations moléculaires	65
4.1	Densité de courant et temps de gravure pour chaque couche	77
4.2	Morphologies poreuses observées en fonction du courant.	82
4.3	Temps de repos utilisé selon la densité de courant	89
4.4	Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 6H face Si	90
4.5	Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 4H face Si	93
4.6	Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons SiCrystal type-n 4H face Si	95
4.7	Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 6H face C	100
4.8	Temps de repos variables utilisés pour la fabrication de couches très épaisses de carbure de silicium poreux.	107
5.1	Procédé de fabrication de la ligne métallique sur carbure de silicium poreux. . .	128
5.2	Détail des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les mesures de conductivité thermique	135
5.3	Valeurs utilisées pour les simulations de mesures 3ω sur des matériaux multicouches	139
6.1	Produits chimiques testés et leur fonction.	150
6.2	Paramètres de fabrication des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les tests de résistance chimique	151
6.3	Paramètres de fabrication des échantillons de silicium poreux utilisés pour les tests de résistance chimique	151
6.4	Produits chimiques testés, temps d'exposition, et variation de la couche poreuse. .	153
6.5	Paramètres de fabrication des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les tests de tenue en température	156

6.6	Densités de courant et temps de gravure utilisés pour le test de porosification avec le polymère fluoré comme masque.	168
B.1	Nombre d'échantillons de SiC poreux uniformes et non-uniformes obtenus, en fonction de la densité de courant, sur la face Si de substrats 6H et 4H Tankeblue183	

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

- b Demi-largeur de la ligne métallique (m).
- c_p Capacité calorifique ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$).
- D Diffusivité thermique ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).
- I_0 Amplitude du courant $i(t)$ (A).
- I_a Intensité intégrée du spectre Raman correspondant à la phase de silicium amorphe (u.a.).
- I_c Intensité intégrée du spectre Raman correspondant à la phase de silicium cristallin (u.a.).
- $i(t)$ Courant sinusoïdal (A).
- K_0 fonction de Bessel modifiée du second type d'ordre 0.
- l Longueur de la ligne métallique (m).
- P Puissance dissipée par la ligne métallique (W).
- $p(t)$ Puissance instantanée (W).
- q Nombre d'onde thermique.
- R Résistance de la ligne métallique (Ω).
- r Rayon.
- R_0 Résistance de la ligne métallique à la température initiale T_0 (Ω).
- R_p Distance entre la surface de la cible et le point où l'ion s'est arrêté (*projected range*).
- S Pouvoir d'arrêt.
- S_e Pouvoir d'arrêt électronique.
- S_n Pouvoir d'arrêt nucléaire.
- $u(t)$ Tension aux bornes de la ligne métallique (V).

- V_0 Amplitude de la tension aux bornes de la ligne métallique à la fréquence fondamentale (V).
- $V_{3\omega}$ amplitude de la tension à la 3e harmonique (V RMS).
- y Rapport des cross-section Raman.

Symboles grecs

- α Coefficient de température de la résistance (K^{-1}).
- ΔT Amplitude des oscillations thermiques (K).
- κ Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$).
- λ Profondeur de pénétration thermique (m).
- ρ Densité ($kg\ m^{-3}$).
- ρ_a Fraction amorphe, ratio entre le volume de la phase amorphe d'un matériau et son volume total.
- ρ'_a Rapport des intensités intégrées $I_a/(I_a + I_c)$.
- Σ_a Section efficace d'interaction Raman pour la phase de silicium amorphe.
- Σ_c Section efficace d'interaction Raman pour la phase de silicium cristallin.
- Φ Porosité, rapport entre le volume des pores que contient un matériau poreux, et le volume total qu'il occupe (%).
- φ Phase d'un signal (rad).
- ξ Variable de la transformée de Fourier.
- ω Fréquence angulaire ($rad\ s^{-1}$).

LISTE DES SIGLES

AFM	<i>Atomic force microscopy</i> , ou microscopie à force atomique.
BCB	Benzocyclobutène.
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i> , technique de fabrication standard pour la fabrication de circuits intégrés.
CVD	<i>Chemical vapour deposition</i> , ou dépôt chimique en phase vapeur.
DEL	Diode électro-luminescente.
DI	Eau désionisée.
DRIE	<i>Deep reactive ion etching</i> , ou gravure ionique profonde.
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectrometry</i> , ou analyse dispersive en énergie.
ENBW	<i>Equivalent noise bandwidth</i> , ou bande passante équivalente de bruit.
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> , ou spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.
ICP	<i>Inductively coupled plasma</i> , ou plasma à couplage inductif.
IPA	Isopropanol.
LO	Phonon longitudinal optique.
LPCVD	<i>Low pressure chemical vapour deposition</i> , ou dépôt chimique en phase vapeur à basse pression.
LTCC	<i>Low temperature co-fired ceramic</i> , ou céramique à co-cuisson à faible température.
MEB	Microscope électronique à balayage.
MEMS	<i>Micro electro-mechanical systems</i> , ou micro-systèmes électro-mécaniques.
NC	Niveau de confiance.
PCR	<i>Polymerase chain reaction</i> , ou réaction en chaîne par polymérase.
PDMS	Polydiméthylsiloxane.

PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapour deposition</i> , ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
RTA	<i>Rapid thermal annealing</i> , ou recuit thermique rapide.
SMU	<i>Source-measurement unit</i> , ou unité de source et de mesure.
SOI	<i>Silicon on insulator</i> , ou silicium sur isolant.
SSE	Système de suivi des échantillons, système d'identification des échantillons utilisé dans les salles blanches à l'Université de Sherbrooke.
SThM	<i>Scanning thermal microscopy</i> , ou microscopie thermique à balayage.
TCR	<i>Temperature coefficient of resistance</i> , ou coefficient de température de la résistance.
TEM	Microscope électronique à transmission.
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium.
TO	Phonon transverse optique.
u.a.	Unités arbitraires.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les MEMS (*micro electro-mechanical systems*, ou micro-systèmes électro-mécaniques) sont des systèmes de dimension micrométrique qui peuvent comporter, comme leur nom l'indique, des fonctions mécaniques (donc des éléments mobiles miniatures) ou électriques, mais aussi des fonctions optiques, chimiques ou biologiques par exemple. Ils sont fabriqués avec des techniques de micro-fabrication issues du domaine de la microélectronique, le plus souvent sur des substrats de silicium. Une de leurs applications les plus communes est la fabrication de capteurs ou actionneurs.

C'est un domaine en plein essor actuellement et les MEMS se retrouvent de plus en plus dans des objets du quotidien. Le plus grand succès commercial dans le domaine des MEMS est sans aucun doute l'accéléromètre. Ce capteur permet de détecter les mouvements, ce qui a été exploité dans les téléphones intelligents, ou encore les manettes de la console *Wii*. Les accéléromètres MEMS ont aussi permis le déploiement massif des systèmes de coussins gonflables (airbag) dans les automobiles.

Nous nous intéresserons ici à une classe particulière de MEMS, les MEMS thermiques. Ces MEMS comportent une source de chaleur, ce qui crée plusieurs défis de gestion thermique. Comme nous allons le voir, une des solutions à ces défis passe par l'utilisation de matériaux d'isolation thermique efficaces.

1.1 Contexte - l'isolation thermique dans les MEMS

Après avoir fait quelques rappels rapides de thermique, nous prendrons une structure MEMS générique afin de dégager quelques concepts importants concernant l'isolation thermique dans les MEMS. Ensuite nous examinerons le cas de plusieurs dispositifs où une bonne isolation thermique est nécessaire. Finalement nous comparerons les différentes solutions d'isolation thermique pour les MEMS.

1.1.1 Quelques rappels de thermique

La **conductivité thermique**, κ exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$, quantifie la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Ainsi un bon conducteur a une conductivité thermique élevée, et un bon

isolant une conductivité faible. La performance d'un matériau isolant ne dépend pas seulement de sa conductivité thermique, mais aussi de sa géométrie et de la quantité de matériau que la chaleur devra traverser (un peu comme un manteau d'hiver qui sera d'autant plus chaud qu'il est épais). Cela peut être exprimé par la **résistance thermique**, qui dépend de la conductivité thermique et de la géométrie du matériau.

On se place dans un cas simple : le transfert de chaleur par conduction le long d'une barre, de section A et longueur L , dont les deux extrémités sont à des températures différentes, avec un écart de température ΔT . Dans ce cas on peut décrire la conduction par la loi de Fourier à une dimension :

$$\dot{Q} = -\kappa A \frac{\Delta T}{L} \quad (1.1)$$

où \dot{Q} est le flux thermique et κ la conductivité thermique. En réorganisant on peut mettre en évidence la résistance thermique R , exprimée en $K.W^{-1}$:

$$R = \frac{L}{\kappa A} \quad (1.2)$$

$$\text{et } \Delta T = R\dot{Q} \quad (1.3)$$

Le changement de température d'un solide dans lequel a été transférée une quantité de chaleur Q dépend de sa **capacité thermique** C :

$$Q = C\Delta T \quad (1.4)$$

et la capacité thermique peut être exprimée en fonction de la masse m et la capacité massique spécifique c_p :

$$C = mc_p \quad (1.5)$$

1.1.2 Cas générique

La figure 1.1 illustre une structure rencontrée assez souvent dans les MEMS ayant besoin d'isolation thermique : une structure suspendue au-dessus d'une cavité, avec un élément chauffant sur le bloc suspendu.

Le bloc suspendu a une masse m , une capacité thermique C , et est fabriqué en silicium. Il peut être chauffé par l'élément chauffant, qui dissipe une puissance P . Le bloc est relié au substrat de silicium par une poutre, de faible section A et de longueur L . Celle-ci a une résistance thermique R . On néglige la capacité de la poutre puisqu'elle est de faible volume comparé au

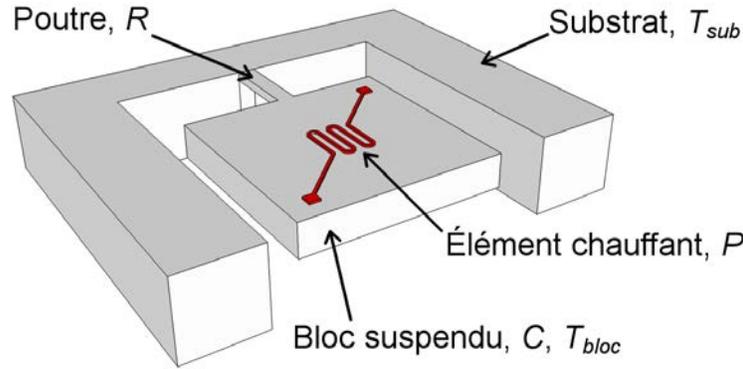


Figure 1.1 Structure MEMS générique : un bloc est suspendu par une poutre au-dessus d'une cavité. Un élément chauffant sur la structure suspendue dissipe une puissance P , le bloc suspendu a une capacité thermique C , et la poutre une résistance thermique R . Le bloc et le substrat sont aux températures T_{bloc} et T_{sub} respectivement.

bloc suspendu, et on néglige la résistance du bloc comparée à celle de la poutre. Le substrat a une température constante T_{sub} .

On cherche à calculer la température dans le bloc suspendu. La variation d'énergie dans le bloc suspendu est égale au flux thermique qui y rentre : $\frac{dU}{dt} = \dot{Q}$. En prenant les équations (1.3) et (1.4), on décrit la température du bloc suspendu en fonction du temps, T_{bloc} par :

$$T_{bloc} + RC \frac{dT_{bloc}}{dt} = RP(t) + T_{sub} \quad (1.6)$$

On note qu'on suppose ici que la température du bloc suspendu est uniforme. Dans la mesure où sa section est plus grande que celle de la poutre, et qu'il est en silicium (un bon conducteur), cela est raisonnable et cohérent avec le choix de négliger sa résistance thermique. La solution de l'équation est :

$$T_{bloc}(t) = PR \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \right] + T_{sub} \quad (1.7)$$

Le temps t requis pour atteindre une différence de température ΔT donnée entre le substrat et le bloc est donné par :

$$t = -RC \ln\left(1 - \frac{\Delta T}{PR}\right) \quad (1.8)$$

En examinant les équations (1.7) et (1.8) on peut tirer plusieurs conclusions. Tous les autres paramètres étant constants, t est proportionnel à la capacité thermique. Il en est de même pour l'énergie consommée $Q = P\Delta t$. Donc plus le bloc suspendu est gros, plus il sera **long à chauffer**, et plus la **consommation énergétique sera élevée**.

On remarque que la **constante de temps** de cette équation est $\tau = RC$. Si le bloc est bien isolé, alors R sera grand et τ aussi, donc les pertes par conduction seront plus lentes. S'il perd sa chaleur plus lentement, alors il requerra moins d'énergie pour maintenir sa température. En pratique cela pourrait se réaliser en diminuant la section ou augmentant la longueur de la poutre, ou encore en la fabriquant avec un matériau peu conducteur.

La constante de temps, τ , qui représente la vitesse de variation de la température du bloc dépend de R et C . Nous verrons dans la section suivante que les besoins concernant la vitesse de variation dépendent de l'application.

1.1.3 Les dispositifs où l'isolation thermique est nécessaire

Nous ferons maintenant une revue de littérature sur les MEMS où l'isolation thermique est nécessaire.

Les oscillateurs MEMS

Les oscillateurs sont des dispositifs qui servent à générer une fréquence de référence, et sont utilisés dans de nombreuses applications, comme les communications (les téléphones portables, émetteurs radio), les circuits électroniques, ou encore la mesure du temps. Jusqu'à récemment les oscillateurs étaient fabriqués presque exclusivement avec des cristaux de quartz, mais depuis quelques années les oscillateurs MEMS en silicium ont fait leur apparition sur le marché [132]. L'avantage des oscillateurs MEMS est leur petite taille et faible coût, mais ils ne sont pas encore assez stables pour rivaliser avec le quartz dans les applications à haute précision [272].

La fréquence de résonance des oscillateurs, qu'ils soient à base de quartz ou de MEMS, varie avec la température, et cela vient du fait que les propriétés mécaniques des matériaux varient également avec la température [131]. Les oscillateurs les moins précis ont une variation de l'ordre de 20 à 200 ppm sur une plage de températures de -40 à 85°C [272]. Il existe ensuite différentes stratégies pour augmenter leur stabilité.

La stratégie utilisée pour les oscillateurs quartz à très haute précision est de les encapsuler dans une enceinte à température contrôlée. Cette solution est efficace, puisqu'elle permet d'obtenir des stabilités de 0.1 à 10 ppb, mais elle consomme beaucoup d'énergie et nécessite des temps de stabilisation élevés au démarrage, de plusieurs minutes [117]. Jusqu'à très récemment il n'y avait pas d'oscillateur MEMS capable de rivaliser avec les oscillateurs quartz à haute précision, mais le plus grand fabricant d'oscillateurs MEMS, SiTime, vient d'annoncer le lancement d'oscillateurs MEMS à haute précision [249]. Ils ne révèlent pas quelle technique ils ont utilisés, mais quatre principales techniques étaient à l'étude dans la littérature : *i)* la compensation passive, en

exploitant le fait que le silicium et le SiO_2 varient de façon opposée avec la température [171] *ii*) des systèmes de compensation électronique avancée [232], *iii*) utiliser du silicium très fortement dopé, ce qui réduit la variation de ses propriétés avec la température [201], et *iv*) répliquer le principe de l'enceinte à température contrôlée utilisé par les oscillateurs quartz [117].

Nous allons nous attarder sur la dernière solution, puisqu'elle nécessite une bonne isolation thermique. Ce genre de dispositif requiert une faible consommation énergétique, et un temps de chauffage rapide [117, 133]. C'est une structure résonnante donc nécessairement suspendue, généralement reliée au substrat par quatre poutres. Les dispositifs sont encapsulés sous vide et la température ne dépasse pas 150°C , donc la majorité des pertes de chaleur se fait par conduction de la structure suspendue vers le substrat, en passant par les poutres de suspension [117]. L'approche adoptée est d'augmenter le plus possible la résistance des poutres qui relient la structure suspendue au substrat [117, 133, 154, 220], donc en les allongeant au maximum et en diminuant leur section. Cela permet de découpler thermiquement la structure suspendue du substrat, donc le volume à chauffer devient plus petit (la structure suspendue seule, sans le substrat), ce qui assure un chauffage rapide et une consommation faible, comme détaillé par les équations dans la section 1.1.2.

Les pré-concentrateurs pour la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer et d'identifier des composés chimiques volatiles. De nombreux travaux sont en cours dans le but de miniaturiser ces systèmes, en les microfabriquant, afin d'en faire des systèmes d'analyse portables [274]. Comme les dispositifs sont plus petits, les volumes analysés sont également plus petits, ce qui limite la sensibilité de l'analyse [283]. Une solution à cela est d'intégrer un **pré-concentrateur** au système. Un pré-concentrateur est recouvert d'une surface adsorbante, et va donc accumuler les composés pendant un certain temps avant de les analyser. Cela améliore la sensibilité de détection, d'un facteur de jusqu'à trois ordres de grandeur [263].

Pour analyser les composés accumulés, il faut les désorber rapidement, ce qui se fait en chauffant la surface adsorbante. Pour permettre de bien distinguer les différents composés, ils doivent être désorbés le plus rapidement possible, ce qui veut dire que la vitesse de chauffage doit être élevée. Le pré-concentrateur doit aussi se refroidir rapidement afin de permettre un cyclage rapide entre les mesures. Ces deux contraintes imposent une masse thermique faible. Comme ces dispositifs sont destinés à être portables, leur consommation énergétique doit être faible. Or le pré-concentrateur est le sous-système qui consomme le plus d'énergie dans un système de chromatographie [57].

Un compromis doit être fait entre la sensibilité et la constante de temps, puisque augmenter la surface de la structure adsorbante permet d'augmenter la sensibilité, mais augmente en même temps la masse thermique et donc le temps de réponse [283]. La majorité des dispositifs publiés sont des structures suspendues, plus ou moins épaisses selon les choix de conception [152, 263]. L'isolation est assurée en diminuant le plus possible la section des poutres qui relient la partie suspendue au substrat. Par contre, contrairement aux oscillateurs MEMS, ces dispositifs ne sont pas sous vide, et les pertes par convection peuvent représenter jusqu'à 50% des pertes thermiques [57]. On observe aussi des travaux où des géométries complexes sont employées et le substrat autour de la partie suspendue est gravé de façon extensive afin de réduire la masse thermique du système [226, 283].

Imageur infrarouge - les micro-bolomètres

Il existe plusieurs types d'imageur infrarouge, selon l'application et le niveau de performances visés. Pour les applications grand-public et portables ce sont les micro-bolomètres non-refroidis qui sont la technologie dominante parmi les imageurs disponibles dans le commerce [78, 204, 221]. Les micro-bolomètres comportent une couche sensible, dont la température augmente quand elle absorbe des rayonnements infrarouge. Cette augmentation cause une variation de la résistance de la couche sensible, et c'est cela qui est mesuré [204]. Les matériaux utilisés pour la couche sensible dans les bolomètres commerciaux sont l'oxyde de vanadium et le silicium amorphe [78, 204, 256].

La résistance thermique entre la couche sensible et le substrat a un rôle déterminant pour la sensibilité du bolomètre [203]. En effet, pour une quantité de rayonnement donnée, l'élévation de température, et donc la sensibilité de détection, seront plus élevées si la couche sensible est bien isolée. Toutefois, une résistance élevée augmente aussi la constante de temps [203] (voir équation (1.7)). La constante de temps est importante puisque ces imageurs sont souvent intégrés dans des caméras. Il y a donc un compromis à faire sur la résistance thermique, et l'autre levier pour réduire la constante de temps est bien sûr la capacité thermique du dispositif [204].

La technique adoptée dans les dispositifs commerciaux est de fabriquer les bolomètres sur des couches suspendues fabriquées par micro-usinage de surface. De plus, ils sont encapsulés sous vide, donc les pertes se font majoritairement par conduction à travers le substrat [117, 204]. Les dispositifs commerciaux sont sous forme d'une matrice de bolomètres, chacun correspondant à un pixel, et en-dessous de chaque bolomètre il y a une cavité optique pour augmenter la sensibilité, et l'électronique de lecture. Cette architecture typique est illustrée à la figure 1.2.

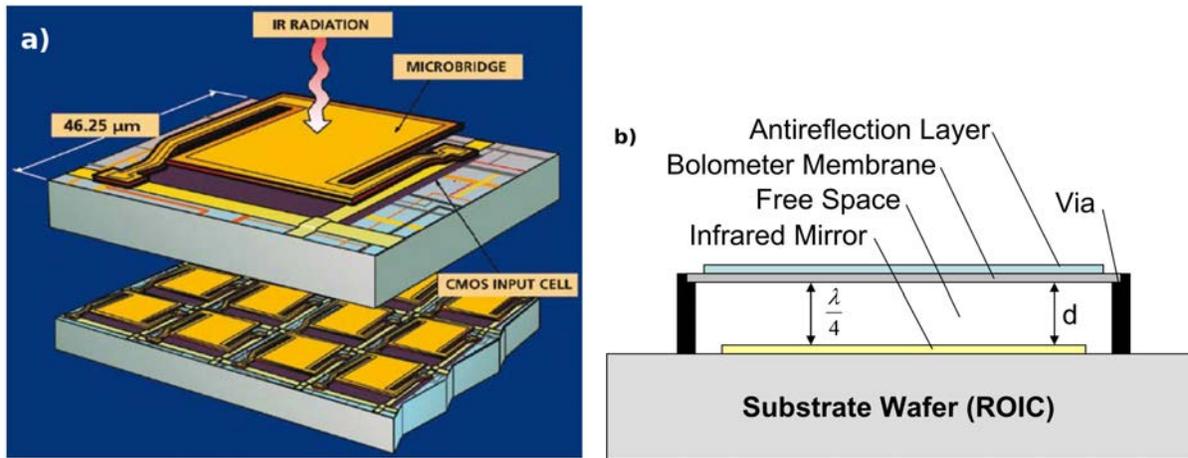


Figure 1.2 Architecture typique d'un bolomètre commercial, a) d'après [78] et b) d'après [204].

Cette technologie est mature, et les recherches actuelles visent à diminuer la taille des dispositifs, augmenter le facteur de remplissage (ratio entre la surface sensible et la surface occupée d'un pixel), réduire les coûts de fabrication, et surtout améliorer les matériaux de la couche sensible puisque c'est cela qui limite le plus la performance de ce type de dispositif [204].

Il existe quelques travaux proposant des bolomètres à pression ambiante qui seraient certes moins performants, mais coûteraient moins cher à fabriquer et seraient adaptés pour des applications d'entrée de gamme [188, 203]. Cela a été réalisé sur des films de polyimide et parylène par Narita *et al.* [188]. Des bolomètres à antenne couplée, qui permettent d'avoir des temps de réponse beaucoup plus faible, ont été réalisés sur des couches d'aérogel de silice [89].

Les capteurs de gaz

Il existe plusieurs types de capteur de gaz ; un des plus communs est le capteur résistif. Dans ce genre de capteur on utilise une couche de matériau sensible (le plus souvent du SnO_2) qui réagit avec les gaz environnants, ce qui modifie sa résistivité, et cette variation est détectée par des électrodes [247]. Ces capteurs doivent fonctionner entre 200 et 600°C [236, 247]. Des capteurs « macro » utilisant ce principe sont disponibles dans le commerce, mais depuis une vingtaine d'années des recherches sont en cours pour micro-fabriquer ces capteurs, afin de les utiliser dans des applications portables ou même dans des réseaux de capteurs sans-fil [3, 236, 247]. Cela implique donc une faible consommation, mais ces capteurs comportent des éléments chauffants, ce qui impose une bonne isolation thermique pour réduire la consommation.

De nombreux dispositifs ont été fabriqués avec des membranes suspendues comme technique d'isolation. Dans plusieurs travaux des membranes diélectriques, en SiO_2 ou Si_3N_4 , ont été utilisées [3, 30]. Briand *et al.* ont fabriqué des dispositifs à base de membrane de Si_3N_4 LPCVD

(*Low pressure chemical vapour deposition*, ou dépôt chimique en phase vapeur à basse pression) à faible contrainte d'environ $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, qui ont résisté à des températures d'opération de 550 à 700°C , et ont montré que ces membranes sont plus résistantes aux hautes températures que des bicouches $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [30]. Des membranes en SiO_2 ont été fabriquées avec des procédés CMOS (*complementary metal-oxide-semiconductor*, technique de fabrication standard pour la fabrication de circuits intégrés) sur des wafers SOI (*silicon on insulator*, ou silicium sur isolant), ce qui permettrait de fabriquer des dispositifs avec des circuits électroniques sur la même puce [3]. Des membranes épaisses (5 à $35\ \mu\text{m}$) de silicium poreux oxydé ou nitruré ont été utilisées également. La nitruration permet de fabriquer des membranes plus stables mécaniquement [161, 162]. Des dispositifs à base de membrane sont aussi utilisés dans des dispositifs commerciaux [10].

Des capteurs de gaz ont été fabriqués sur des substrats de polyimide avec de bons résultats [31, 59]. Ces auteurs ont étudié en plus des membranes de polyimide sur silicium, mais leur tenue mécanique est moins bonne [28]. La température de transition vitreuse (T_g) de ces substrats est de 500°C [28]. À une température de fonctionnement de 200°C ces dispositifs avaient une durée de vie supérieure à 500 jours [58]. L'utilisation de caissons remplis d'aérogel de silice a été proposée, mais les auteurs n'ont pas dépassé le stade de la conception [115].

Applications biologiques et micro-fluidiques

Dans le cadre des recherches sur la microfluidique et les « lab on chip », de nombreux dispositifs ont été réalisés mettant en jeu divers processus biologiques et cellulaires. La température a une importance fondamentale dans ces processus, et parmi eux, un des plus utilisés est la PCR (*polymerase chain reaction*, ou réaction en chaîne par polymérase) [113]. La PCR permet « d'amplifier » l'ADN, c'est à dire de répliquer la molécule d'ADN, en la chauffant successivement à trois températures différentes (94°C , 45 à 55°C , puis 72°C). La température de la première et troisième étape doit être contrôlée au degré près [113, 228], et 30 cycles permettent d'amplifier l'ADN d'un facteur d'un milliard ! En miniaturisant cette opération, les coûts sont réduits, puisque de plus petits volumes de réactifs sont nécessaires, et le temps requis pour le procédé passe de quelques heures à une dizaine de minutes [156].

Il y a deux approches typiques dans les dispositifs de PCR. Dans la première l'ADN reste au même endroit, et la température de chauffage est variée, et dans l'autre, l'ADN traverse trois zones à des températures différentes (technique « *flow-through* ») [113]. Dans le premier cas, il est important d'avoir une faible masse thermique pour assurer un cyclage rapide, et dans le deuxième une bonne isolation thermique est importante pour séparer les trois zones.

Évidemment dans les deux cas l'isolation thermique permet de réduire la consommation liée au chauffage.

Plusieurs matériaux sont utilisés pour cela. Le PDMS (polydiméthylsiloxane) est très utilisé en micro-fluidique pour son faible coût et sa simplicité d'utilisation [107]. Le verre a une meilleure rigidité, une faible conductivité thermique, et le fait d'être transparent permet de faire des caractérisations optiques *in situ* [75, 107]. Le silicium a de bonnes propriétés mécaniques, il est facile à usiner, et est également apprécié pour la PCR (statique surtout) car sa bonne conductivité thermique permet une très bonne uniformité de température [107, 113]. Les céramiques LTCC (*low temperature co-fired ceramic*, ou céramique à co-cuisson à faible température) ont également été utilisées [228]. Des techniques d'isolation thermique bas-coût ont été proposées par Yang *et al.* [282], qui consistent à fabriquer des membranes épaisses de silicium en découpant partiellement la face arrière avec une scie de type « dicer ».

Une autre application est la fabrication de micro/nano-particules dans des **micro-réacteurs**. Le fait de travailler avec des volumes de réactifs plus faibles permet de réduire les coûts, mais aussi d'avoir un très bon contrôle du procédé [165]. La température de réaction dépend du produit synthétisé, mais pour les nanoparticules semiconductrices (les points quantiques de CdSe en particulier), la température de réaction peut être supérieure à 300°C, et la pression peut être élevée également [165]. Pour ce genre de réactions, le PDMS n'est pas adapté, d'autant plus qu'elles impliquent souvent des solvants [165]. Ici le critère principal est la tenue en température et la résistance chimique, et les systèmes hybrides silicium-pyrex sont très adaptés [116]. Comme pour la PCR, le silicium assure une bonne uniformité de température et est facile à micro-fabriquer, et le pyrex permet la caractérisation *in-situ* [116, 165]. Les céramiques LTCC ont aussi été utilisées pour cette application [166], de même que des membranes ultra-minces en silicium/Si₃N₄ [264].

La microturbine à cycle Rankine

Une microturbine à cycle Rankine est en développement à l'Université de Sherbrooke [145, 146, 155]. Cette turbine utilise une source de chaleur quelconque pour évaporer l'eau et générer de l'électricité. Les températures de fonctionnement varient entre 342K et 873K, et le dispositif comprend quatre turbines en série pour réduire le gradient thermique subi par chaque étage. La figure 1.3a montre le schéma d'un étage de turbine. Il faut limiter les pertes de chaleur entre les côtés chaud et froid de la turbine à travers la structure de celle-ci. Des simulations ont montré que la majorité des pertes par conduction se font par le rotor et à travers les parois autour du rotor. L'isolation thermique est essentielle, puisque son absence nuit de façon dramatique à

l'efficacité de la turbine. Pour assurer une efficacité acceptable les matériaux isolants doivent avoir une conductivité thermique inférieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [155].

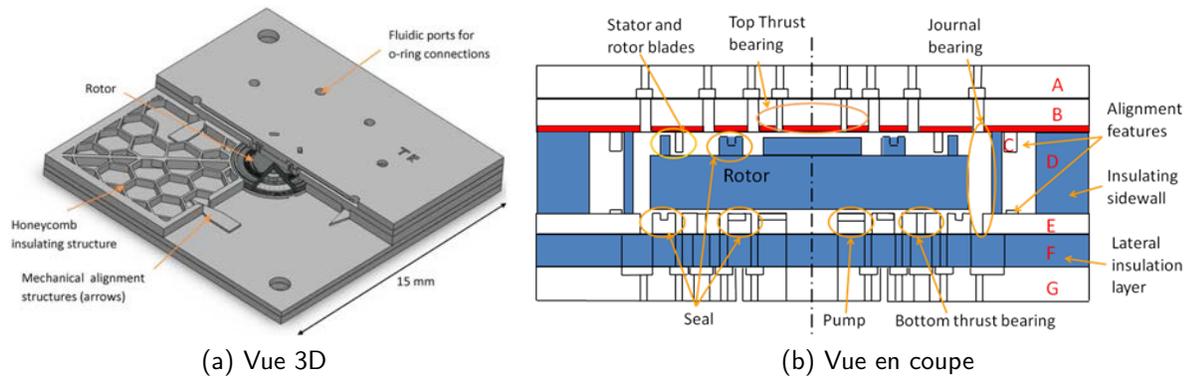


Figure 1.3 Vues de la micro-turbine à cycle Rankine, d'après [155].

La turbine est formée d'un empilement de substrats (voir la figure 1.3b), donc l'approche choisie est d'utiliser un substrat isolant pour les parties critiques. Les polymères ont été exclus d'office car non-compatibles avec les températures d'opération, et les matériaux doivent aussi être capables de résister à des contraintes élevées dues à la pression fluide et la rotation du rotor. Ils doivent également être facilement micro-fabricables. Le matériau sélectionné par les auteurs dans ce cas était donc la silice [155].

La gestion thermique

Les processeurs d'ordinateur dissipent de la chaleur qu'il faut évacuer, et ce défi devient d'autant plus grand que la puissance dissipée est concentrée par la miniaturisation des circuits intégrés. Par conséquent, un des défis majeurs actuels en micro-électronique est le refroidissement [81]. La co-intégration des capteurs et des circuits électroniques sur une seule puce est désirable en termes de miniaturisation et de coûts, en particulier dans une optique « More than Moore ». Par contre si les capteurs comportent des éléments chauffants, ceux-ci doivent absolument être thermiquement isolés de la partie électronique, pour ne pas rajouter à la charge de refroidissement. Donc des solutions d'isolation thermique performantes sont également essentielles pour une gestion thermique efficace.

Conclusion

D'après ces études de cas, on voit qu'une bonne isolation thermique est importante pour les raisons suivantes :

1. Elle permet de **réduire la puissance consommée** des dispositifs. Une structure bien isolée nécessitera moins d'énergie pour atteindre une température donnée. Cela est

d'autant plus important que la plupart des dispositifs présentés sont voués à être intégrés dans des applications portables.

2. Elle peut **augmenter les performances** de l'appareil, comme dans le cas du bolomètre, où l'isolation thermique améliore la sensibilité de détection en maximisant l'augmentation de température causée par les rayons infrarouges.
3. L'isolation thermique peut aussi être nécessaire afin de **séparer des zones de température différente**, comme les côtés chaud et froid de la microturbine, ou les zones de température différentes dans les dispositifs de PCR.
4. L'isolation thermique **affecte aussi la vitesse de fonctionnement** de l'appareil, mais ici les besoins dépendent de l'application. Dans certains cas, comme les oscillateurs dans une enceinte à température contrôlée, l'isolation réduit le temps de chauffage de l'appareil, donc a intérêt à être maximisée. Par contre, dans le cas du bolomètre ou du pré-concentrateur, l'appareil doit également se refroidir rapidement entre deux cycles, ce qui implique un compromis sur l'isolation thermique pour avoir un temps de réponse adapté. Pour cela, on peut aussi réduire la capacité thermique.

1.1.4 Les matériaux d'isolation thermique

Nous allons maintenant examiner les divers matériaux qui peuvent servir comme isolant thermique dans les MEMS.

Utilisation de substrats isolants

Une approche est de remplacer le substrat de silicium par un substrat isolant. Cela a été évoqué dans la revue des dispositifs, avec l'utilisation de substrats de verre et de céramiques LTCC. Cette solution assure de bonnes performances, mais limite les options en termes de micro-fabrication (surtout de volume), puisque la majorité de ces procédés ont été développés pour le silicium [155]. Cela exclut également l'intégration de circuits électroniques sur le même substrat.

Oxydes de silicium SiO₂ épais

L'oxyde de silicium a une faible conductivité thermique ($1.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et peut être utilisé comme matériau de membrane, dans les structures suspendues présentées précédemment, ou être utilisé en couche épaisse directement sur un substrat. Dans ce dernier cas, plus la couche est épaisse, plus l'isolation thermique sera bonne (par épais on entend $> 1 \mu\text{m}$).

La couche d'oxyde peut être obtenue de plusieurs façons. La première est par oxydation thermique du silicium. Cependant, cette technique est beaucoup trop lente pour être utilisée à cette fin. En effet, à 1200°C, une couche de 10 µm nécessiterait environ 100 h par oxydation humide, et environ 2000 h par oxydation sèche [64] ! Ces couches peuvent également être déposées par LPCVD ou PECVD (*Plasma enhanced chemical vapour deposition*, ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Le procédé LPCVD se déroule à des températures moyennes à élevées (300 à 800°C), donc la couche contient des contraintes intrinsèques importantes. Le dépôt d'oxyde PECVD se fait à faible température, mais la couche déposée ainsi est de moins bonne qualité. Un recuit de densification peut être utilisé, mais causera l'apparition de contraintes résiduelles également [50]. Si les contraintes sont trop importantes, elles entraînent la courbure, voire la rupture du substrat. Finalement, avec les techniques CVD (*Chemical vapour deposition*, ou dépôt chimique en phase vapeur), on est quand même limité à une épaisseur d'une dizaine de microns, ce qui n'est toujours pas optimal du point de vue de l'isolation thermique.

Une autre technique a été proposée, pour former des couches de SiO₂ pouvant aller jusqu'à 100 µm [294]. Dans cette méthode, des tranchées sont formées par DRIE (*deep reactive ion etching*, ou gravure ionique profonde), et ensuite oxydées. En ajustant la taille des tranchées afin de compenser le gonflement latéral lors de l'oxydation, on peut obtenir une couche épaisse d'oxyde. Ainsi, on obtient des caissons isolants épais à l'intérieur du substrat. Du point de vue de l'isolation, c'est une solution très efficace. Par contre, l'oxydation se fait à haute température (800 à 1000°C), donc la couche comprend encore des contraintes résiduelles. De plus, l'état de surface est mauvais, puisque les tranchées oxydées entraînent une surface non-plane. Une autre façon de fabriquer ce genre de couche est par la formation de couches de silicium méso- [69] ou macroporeux [15], qui peuvent être oxydées selon la même méthode. Ces méthodes ne réduisent pas le problème des contraintes résiduelles (le problème est même accentué dans [69]), mais ont l'avantage de ne pas nécessiter de gravure DRIE, qui utilise des équipements onéreux.

La technique présentée dans [69] a été utilisée dans la fabrication d'un débitmètre, et un élément chauffant a été fabriqué et testé sur les couches d'oxyde formées dans [294].

Les matériaux polymères

L'utilisation de divers polymères a été proposée pour l'isolation thermique [29, 150, 177, 273]. Les propriétés pertinentes de certains de ces polymères sont données dans le tableau 1.1. Ces matériaux ont tous des conductivités thermiques faibles, ce qui en fait de bons isolants thermiques. La résistance chimique est bonne pour la plupart d'entre eux. Par contre, leur plage de température d'opération est restreinte, bien que le BCB (benzocyclobutène) et le polyimide

puissent aller jusqu'à 350°C. De plus ils ont tous un module de Young faible, ce qui n'est pas adapté aux conditions mécaniquement exigeantes.

Tableau 1.1 Propriétés de polymères pouvant être utilisés pour l'isolation thermique. κ est la conductivité thermique, E , le module de Young, et T_g la température de transition vitreuse.

Matériau	κ ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	E (GPa)	T_g (°C)	Résistance chimique	Méthode de dépôt
Parylène	0.084 [205]	4-5 [97]	150 [97]	Très bonne inertie, même aux solvants. Gravure plasma possible [172].	CVD
BCB	0.29 [177]	2-2.9 [177]	350 [177]	Gravé par KOH chaud [177], piranha, acide nitrique concentré [70]	Par « spin coating ». Photosensible. Épaisseur jusqu'à 100 μm [164].
SU-8	0.2 [176]	2 [176]	200 [176]	Bonne inertie [68]	Par « spin coating ». Photosensible. Épaisseur jusqu'à 600 μm [25]
Polyimide	0.28 [29]	2,5 [72]	500 (feuille) [29] 350 (« spin coating ») [29]	Dépend des formulations. Bonne résistance aux solvants organiques. Moins résistant à certains acides et bases concentrés [72].	Feuille ou « spin coating »
PDMS	0,2 [170]	7.5×10^{-4} [170]	-125 [137]	Mauvaise résistance aux solvants [165]	Par moulage

L'aérogel de silice

Les aérogels sont obtenus à partir de gels colloïdaux, où on fait évaporer la phase liquide pour ne conserver que la phase solide. On obtient ainsi un solide poreux, comparable à une mousse. L'aérogel le plus commun est l'aérogel de silice.

Des porosités record de 99.99% ont été atteintes pour l'aérogel de silice [17]. Avec une porosité aussi élevée, l'aérogel peut aussi atteindre des valeurs extrêmement faibles de conductivité thermique, jusqu'à $0.006 W.m^{-1}.K^{-1}$ [293], ce qui est plus faible que celle de l'air ($0.025 W.m^{-1}.K^{-1}$). Toutefois, la tenue mécanique à des porosités si élevées n'est pas bonne. Lors d'un « scotch test » (test d'adhérence fait avec du ruban adhésif) sur de l'aérogel, le simple

fait d'appliquer le ruban adhésif était suffisant pour détruire les couches avec une porosité supérieure à 95% [105] !

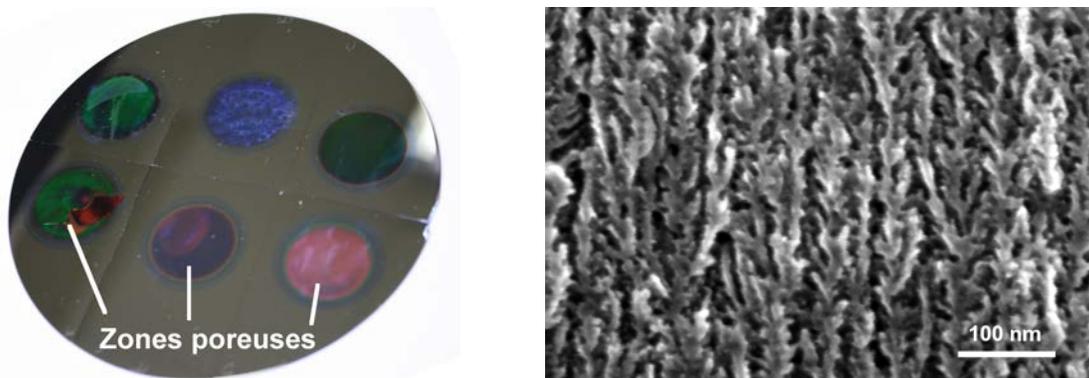
L'aérogel peut être appliqué en couche mince sur des substrats, grâce à des procédés de fabrication particuliers, et les propriétés thermiques sont très dépendantes du procédé de dépôt [17]. Pour de l'aérogel en couche mince, avec des porosités entre 30 et 77%, des valeurs entre 0.1 et 0.3 W.m⁻¹.K⁻¹ ont été mesurées [17, 52, 67, 106]. Des mesures de nanoindentation sur de l'aérogel à 72% ont montré que l'aérogel avait un module de Young de 2 GPa et une dureté de 12 MPa [285].

Le procédé de fabrication de l'aérogel est délicat, puisqu'il y a un risque que la structure poreuse ne s'effondre lors de l'évaporation de la phase liquide. La plupart des couches déposées ont une épaisseur de l'ordre du micron [17, 52, 67, 106, 285].

L'aérogel de silice a été intégré comme matériau d'isolation thermique, notamment dans des imageurs infrarouges [52, 89, 225]

Le silicium poreux

Le silicium poreux est obtenu à partir de la gravure électrochimique du silicium cristallin. Sa structure est formée de pores qui se propagent à partir de la surface du substrat de silicium, laissant des structures de silicium de faible taille. Selon la taille des pores, on parle de silicium **microporeux** ou **nanoporeux** (pores < 5 nm), **mésoporeux** (pores entre 5 et 100 nm), et **macroporeux** (pores > 100 nm). La figure 1.4 montre un exemple de silicium mésoporeux.



(a) Substrat de silicium de 100 mm de diamètre. Les six zones colorées correspondent à des zones poreuses.

(b) Vue en coupe d'une couche de silicium mésoporeux.

Figure 1.4 Le silicium poreux

Le silicium poreux a de nombreuses propriétés le distinguant du silicium massif, entre autres la particularité d'avoir **une faible conductivité thermique**. La figure 1.5 résume les principales

mesures de la conductivité thermique du Si mésoporeux et nanoporeux en fonction de la porosité qu'on retrouve dans la littérature. Les valeurs présentées ont été mesurées avec différentes techniques. On peut voir que la conductivité thermique varie avec la taille des pores et la porosité, mais pour le silicium nano- et mésoporeux, elle est en général 2 à 3 ordres de grandeur plus faible que celle du silicium cristallin ($156 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [86]).

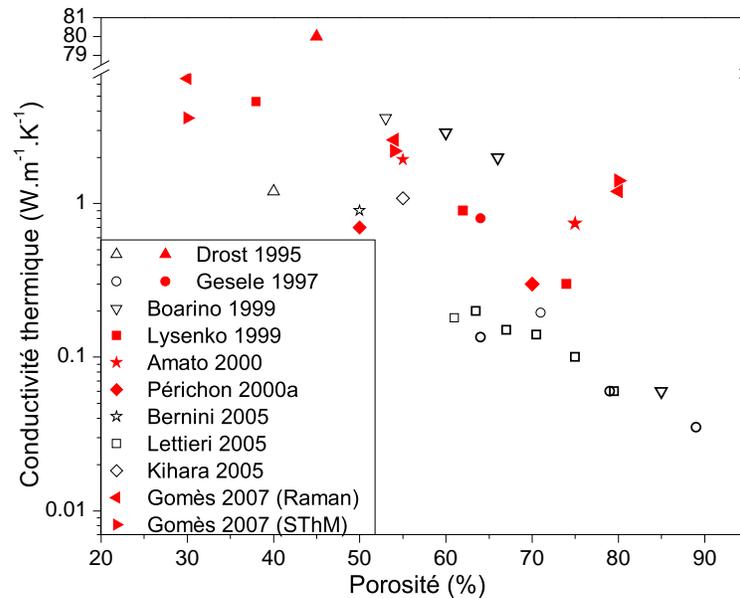


Figure 1.5 Valeurs de la conductivité thermique du Si poreux en fonction de la porosité publiées dans la littérature et mesurées avec diverses techniques. Les symboles pleins correspondent au silicium mésoporeux, et les symboles creux au silicium nanoporeux. Ces valeurs ont été publiées dans les références [71], [85], [24], [159], [5], [212], [19], [151], [130], [87].

Pourquoi la conductivité thermique du silicium poreux est-elle si faible, comparée à celle du Si massif? Lorsqu'on rend un matériau poreux, on enlève de la matière, qui est remplacée par de l'air, de conductivité thermique négligeable. Cela entraîne une réduction de la conductivité thermique d'un facteur $(1 - \Phi)$, où Φ est la porosité. Donc, pour du silicium poreux à 90% de porosité, la conductivité thermique du Si poreux devrait être 10 fois plus faible que celle du Si massif. Or, on voit sur la figure 1.5 que cela n'est pas le cas, puisque la conductivité thermique est environ trois ordres de grandeur plus petite que celle du Si massif. Donc la simple présence de pores ne suffit pas à expliquer la faible conductivité thermique du silicium poreux.

Afin d'expliquer l'origine de la diminution de la conductivité thermique du silicium poreux, nous allons nous servir d'un modèle décrivant la conductivité thermique en fonction de la porosité, d'abord proposé par Gesele [85], et raffiné par Lysenko [159]. Dans ce modèle, la conductivité

thermique du Si poreux, κ_{PSi} , est donnée par :

$$\kappa_{PSi} = (1 - \Phi) (1 - \Phi)^2 \frac{\kappa_{Si}}{1 + \frac{4}{3} \frac{\Lambda_{Si}}{r_{Cr}}} \quad (1.9)$$

où Φ est la porosité, κ_{Si} est la conductivité thermique du Si massif, Λ_{Si} le libre parcours moyen des phonons, et r_{Cr} le rayon moyen des cristallites formant le silicium poreux. On retrouve le facteur $(1 - \Phi)$ qui correspond à l'introduction de pores, mais l'équation comporte deux termes additionnels. Le premier, en $(1 - \Phi)^2$ décrit la percolation dans le matériau [85]. Le dernier terme exprime le fait que le transport phononique est perturbé, puisque la taille des cristallites, de l'ordre de 10 nanomètres, est inférieure au libre parcours moyen Λ dans le silicium massif, qui est de 43 nm à température ambiante [49]. Donc, en **nanosstructurant des substrats de Si massif**, on peut obtenir des réductions de leur conductivité thermique supérieure à ce qu'on devrait obtenir seulement grâce à la présence de pores.

Le silicium poreux a été utilisé comme isolant dans plusieurs dispositifs, notamment un débitmètre [121], un bolomètre [179], un micro-réacteur biochimique [51], et un capteur biologique [213]. En général on préfère le silicium mésoporeux pour cette application, puisqu'il constitue un bon compromis entre propriétés mécaniques et thermiques.

On peut utiliser des matériaux en couche mince comme **masque** lors du procédé de porosification [65]. De cette manière on peut définir les zones du substrat de silicium cristallin qui seront porosifiées. Par ailleurs, on peut aisément fabriquer des couches d'une centaine de microns d'épaisseur [192]. Cela veut dire qu'il est possible de créer des zones isolantes épaisses à **l'intérieur même du substrat** de silicium, tout en conservant le silicium massif en dehors des zones poreuses. De plus, le silicium cristallin est le matériau de base pour la grande majorité des circuits intégrés et MEMS, et le Si poreux devrait donc pouvoir s'intégrer facilement dans les procédés de fabrication.

Cependant, le silicium poreux a aussi des défauts, qui constituent des obstacles à son intégration.

1. Étant donné sa surface spécifique élevée, le silicium poreux est **très sensible à la gravure chimique** par certains produits, en particulier les hydroxydes comme KOH, NaOH et TMAH [138]. Plusieurs développeurs de photorésine standard sont à base d'hydroxyde, par exemple le développeur MF-319 peut dissoudre une couche de silicium mésoporeux en quelques minutes (voir chapitre 6). Cela exclut donc la photolithographie si le développeur est en contact avec le silicium poreux. De plus, la photorésine a tendance à rentrer dans les pores, et devient très difficile à enlever [138].

2. La porosité réduit les propriétés mécaniques du silicium poreux. Selon les auteurs, le module de Young diminue de façon quadratique [119] ou cubique [215] lorsque la porosité augmente. Lorsqu'on sèche le silicium poreux, les forces de capillarité créées par l'évaporation de l'eau suffisent à fissurer le silicium poreux ; si sa porosité est suffisamment élevée [6, 18, 192].
3. La structure du silicium poreux devient instable à des températures élevées : dès 400°C on observe une redistribution morphologique de la couche poreuse, avec un grossissement des pores et une réduction de la porosité [101, 286]. Cependant, la structure du silicium poreux peut être stabilisée en l'oxydant pendant une heure sous O₂ sec à 300°C, ce qui la rend stable jusqu'à 800°C [101, 286].
4. À cause de sa surface spécifique élevée, le silicium poreux s'oxyde plus rapidement et à de plus faibles températures que le silicium massif et de plus, étant donné la faible taille des structures composant le silicium poreux, il est plus facile de l'oxyder complètement. Par exemple, une couche de silicium mésoporeux peut être complètement oxydée en 50 min à 800°C [286]. Lorsqu'une couche de silicium poreux est oxydée, elle gonfle fortement [215], rendant impossible les étapes de micro-fabrication subséquentes, et devient fortement sous contrainte. Le silicium poreux ne peut donc pas être utilisé sous atmosphère oxydante à des températures supérieures à 400°C sans traitement préalable.

1.1.5 Discussion

On remarque qu'il y a trois structures de base pour l'intégration de matériaux d'isolation thermique : *i)* l'utilisation d'un substrat à faible conductivité thermique, *ii)* la membrane suspendue (voir la figure 1.6a), et *iii)* une couche plus ou moins épaisse déposée sur un substrat de silicium, comme illustré à la figure 1.6b. Il existe également de nombreux matériaux d'isolation thermique, certains d'entre eux pouvant être intégrés dans toutes ces structures.

L'utilisation d'un substrat à faible conductivité thermique est simple et assez efficace du point de vue de l'isolation thermique. Ces matériaux seront à priori du verre ou une céramique peu conductrice. Or la majorité des procédés de micro-fabrication sont conçus pour le silicium, donc cela limite les possibilités de fabrication, et l'intégration de circuits électroniques sur le même substrat est exclue.

Les structures suspendues permettent d'atteindre un très bon niveau d'isolation thermique puisque, en réduisant l'épaisseur de la membrane et la section des poutres de suspension, et en augmentant la longueur de ces dernières, on peut obtenir une résistance thermique élevée entre la membrane et le substrat. Cette solution est d'ailleurs utilisée dans des dispositifs

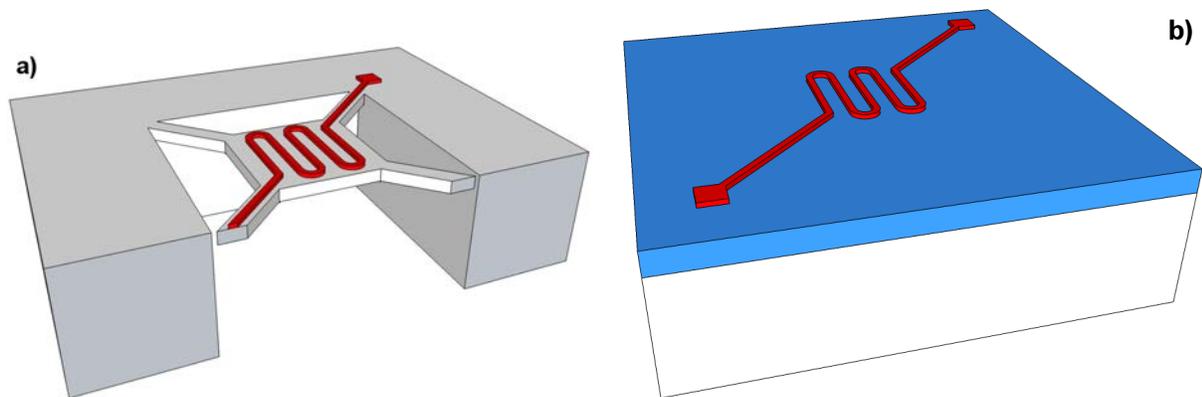


Figure 1.6 Géométries typiquement utilisées pour l'isolation thermique, a) la membrane suspendue et vue en coupe b) la couche « épaisse » déposée sur le substrat.

commerciaux, comme les bolomètres ou les capteurs de gaz. Cependant, cette solution comporte plusieurs désavantages. Ces structures sont fragiles, et un soin important doit être apporté lors de la fabrication, puisque chaque dispositif cassé diminue le rendement et augmente le coût par dispositif. Citons par exemple la référence [264], où les auteurs ont fabriqué des micro-réacteurs sur des membranes d'une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$! Cela est impressionnant d'un point de vue technique, et assure évidemment une isolation thermique excellente. Par contre, lors de leurs premiers tests de fabrication, avec de la micro-fabrication classique, le rendement était proche de 0%, ce qui les a obligés à développer des procédés non-standards spécifiques à leur application. De plus cette structure impose des contraintes au niveau de la conception, et n'est tout simplement pas utilisable dans certains dispositifs (la microturbine par exemple).

Malgré ces désavantages, la structure suspendue est très utilisée dans plusieurs des dispositifs que nous avons présentés. Une des raisons pour cela est probablement que l'alternative - l'utilisation de couches plus ou moins épaisses - n'est pas vraiment au point.

D'abord, pour les matériaux présentés, sauf certains des polymères, l'épaisseur maximale du matériau est environ $10\ \mu\text{m}$ ce qui limite les performances d'isolation thermique. L'oxyde de silicium est un bon isolant, mais il contient des contraintes élevées, qui augmentent avec l'épaisseur. Les polymères sont une solution intéressante, ayant une très faible conductivité thermique. Cependant certains ont une mauvaise résistance chimique, et tous sont plus ou moins limités en température (350°C pour les plus performants). De plus leur module de Young est très faible. L'aérogel de silice permet certes d'atteindre des valeurs de conductivité thermique extrêmement faibles, mais au prix d'une fragilité excluant toute application pratique. De plus la synthèse de ce matériau est compliquée, son épaisseur limitée à quelques microns, et sa mise en forme suite au dépôt n'est pas simple.

Le silicium poreux a plusieurs avantages par rapport aux autres solutions d'isolation que nous avons présentées. C'est un bon isolant, ayant une conductivité thermique légèrement inférieure à celle du verre, et il est possible de fabriquer sans problème des couches de l'ordre 100 μm d'épaisseur. Son avantage majeur est qu'il est fabriqué à partir des mêmes substrats de silicium qui sont utilisés pour la micro-fabrication de circuits intégrés et de MEMS. Il est donc compatible avec les procédés de micro-fabrication standards, ce qui facilite son intégration. De plus, par l'utilisation de masques lors de la porosification, on peut limiter sa formation aux seuls endroits où l'isolation est nécessaire. Un exemple d'une telle structure est donné à la figure 1.7. Autrement dit, la porosification permet de nanostructurer localement un substrat de silicium, et de le transformer d'un matériau conducteur thermique en un isolant thermique.

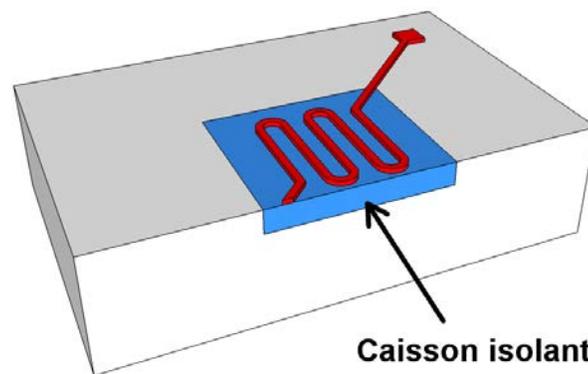


Figure 1.7 Caisson isolant de silicium poreux à l'intérieur d'un substrat

Nous avons mentionné que dans les dispositifs micro-fluidiques, le verre est apprécié pour sa faible conductivité thermique, et le silicium pour sa conductivité élevée, ce qui permet d'assurer une température uniforme. Avec le silicium poreux il est devenu possible d'avoir ces deux propriétés sur une même puce et avec un seul substrat, en conservant le silicium non-poreux là où l'uniformité de température est nécessaire, et en le porosifiant là où il y a besoin d'isolation. Cela facilite aussi l'intégration de l'électronique sur les parties non-poreuses, qui sera en plus isolée des zones chauffées.

Il est vrai que le silicium poreux ne peut pas forcément atteindre le niveau de performances d'une membrane mince suspendue, mais elle propose en contrepartie une plus grande souplesse lors de la conception et la fabrication d'un dispositif. En effet, elle permet d'avoir un substrat monolithique et relativement robuste sur lequel effectuer les étapes subséquentes de micro-fabrication. De plus, sa résistance thermique peut être ajustée en changeant la porosité ou l'épaisseur de la couche, ce qui donne un degré de liberté supplémentaire lors de la conception.

Comparé aux structures suspendues le silicium poreux permet, en première approximation, de diviser par deux les pertes par radiation (celles qui se font par le dessous de la membrane)

et, pour les dispositifs qui fonctionnent à pression ambiante, divise par deux les pertes par conduction gazeuse aussi. Dans une structure suspendue, ces pertes peuvent être diminuées en augmentant le gap avec le substrat, mais cela est également limité. De plus, le silicium poreux pourrait même être utilisé pour augmenter l'efficacité des structures suspendues, en le fabriquant au niveau des points d'ancrage sur le substrat, puisque c'est par les poutres et leurs points d'ancrage que se font toutes les pertes par conduction thermique. Cela permettrait soit de diminuer encore les pertes de chaleur vers le substrat, ou de diminuer la longueur ou augmenter la section des poutres de suspension, les rendant moins fragiles. On pourrait même ajouter de la fonctionnalité à la couche poreuse en l'utilisant comme « *getter* » (ou piège à gaz) dans les dispositifs encapsulés sous vide [178].

Ultimement, le choix du matériau dépend des besoins de chaque application, mais le silicium poreux est un candidat intéressant. Par contre il est instable au-delà de 400°C, n'a pas une bonne tenue mécanique, et a une mauvaise résistance chimique à plusieurs produits, notamment des produits communément utilisés en micro-fabrication. Ces désavantages limitent actuellement son adoption dans des applications à grande échelle, en particulier pour des applications en environnement exigeant.

1.2 Problématique, objectifs et approche

1.2.1 Problématique

Nous avons vu qu'il n'y a actuellement pas de solution parfaite pour l'isolation thermique : d'un côté les structures suspendues, de l'autre les couches isolantes déposées sur un substrat, et aussi, le silicium poreux, qui est intéressant au niveau de l'intégration, mais pas adapté à l'utilisation en environnement exigeant.

Il y a donc un besoin pour une solution d'isolation thermique qui puisse être utilisée dans des applications exigeantes, qui propose de bonnes performances thermiques, et qui soit facile à intégrer dans les procédés de micro-fabrication.

1.2.2 Objectifs généraux

L'objectif de ce projet est de développer un matériau d'isolation thermique qui soit performant, facilement intégrable dans des procédés de micro-fabrication standards, et qui propose une grande souplesse au niveau de la conception du dispositif. De plus il doit résister aux procédés de micro-fabrication et pouvoir fonctionner dans des environnements exigeants. Cela implique une

bonne inertie chimique, une stabilité à haute température (sous atmosphère inerte et oxydante), et de bonnes propriétés mécaniques.

1.2.3 Approche générale

Parmi les solutions présentées dans les pages précédentes, l'approche de transformer un semiconducteur bon conducteur thermique en un isolant thermique en le nanostructurant, tel qu'illustré avec le Si poreux, est particulièrement attrayante. En effet, c'est cette solution qui propose la plus grande compatibilité avec les procédés de microfabrication et la meilleure souplesse vis à vis de l'intégration. Nous faisons donc le choix de poursuivre cette approche.

Ce choix étant fait, il y a deux possibilités : *i*) améliorer les propriétés du silicium poreux afin de le rendre plus apte à être utilisé en milieu exigeant, ou *ii*) développer un nouveau matériau, en remplaçant le silicium par un autre semiconducteur. Si la résistance chimique, tenue mécanique, et stabilité en température de ce nouveau matériau sont supérieures au silicium à l'état non-poreux, alors on peut raisonnablement supposer qu'une fois porosifié, il devrait être plus performant que le silicium poreux. Ces deux approches ont été poursuivies dans ce projet.

Nous allons maintenant détailler ces deux approches.

1.3 Choix de l'approche spécifique

1.3.1 Amélioration du silicium poreux

La conductivité thermique du silicium poreux diminue de façon cubique lorsque la porosité augmente [85]. Toutefois, on ne peut pas augmenter indéfiniment la porosité, puisque cela a un effet négatif sur les propriétés mécaniques du silicium poreux [215]. En effet sa dureté varie selon $(1 - P)^{2/3}$ jusqu'à 75% de porosité, et diminue plus rapidement pour des porosités plus élevées [74]. Lorsqu'on sèche le silicium poreux, les forces de capillarité causées par l'évaporation du liquide dans les pores sont suffisantes pour causer la fissuration de la couche de silicium poreux [92].

S'il était possible de diminuer la conductivité thermique du silicium poreux autrement qu'en augmentant la porosité alors, tout en gardant un même niveau de performances thermiques, on pourrait diminuer la porosité, améliorant ainsi la tenue mécanique du matériau.

Une méthode couramment employée pour réduire la conductivité thermique du silicium poreux est de former une couche très mince de SiO_2 à la surface du silicium poreux (en l'oxydant 1h à

300°C). Cette technique permet de réduire la conductivité thermique du silicium poreux jusqu'à deux fois [159, 212]. Une oxydation plus poussée n'est pas utile, puisque l'oxydation à 300°C correspond au minimum de la courbe de conductivité thermique en fonction de la fraction oxydée [159, 212], et en plus, cela entraîne le gonflement de la couche poreuse et y crée des contraintes, pouvant aller jusqu'à la fissuration de la couche ou le voilage du substrat [16, 108]. Il serait donc souhaitable de trouver des techniques permettant de réduire la conductivité thermique du silicium poreux, sans augmenter sa porosité et sans l'endommager.

La conductivité thermique d'un solide cristallin peut être réduite en l'amorphisant [37]. En effet, la conductivité thermique du silicium amorphe est de 1 à 5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [100], contre 156 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le silicium cristallin [86]. On pourrait donc l'utiliser pour réduire la conductivité thermique du silicium poreux, mais la question est comment amorphiser le silicium poreux ?

L'irradiation du silicium cristallin non-poreux avec des ions de faible à moyenne énergie (< 0.1 MeV par unité de masse atomique) cause des collisions entre les ions et les atomes de la cible, ce qui engendre des déplacements atomiques dans la cible, et peut entraîner l'endommagement voire l'amorphisation de la cible à doses d'irradiation élevées. Ce régime s'appelle le « régime nucléaire » [191]. Toutefois, cette méthode n'est pas convenable pour la réduction de la conductivité thermique du silicium poreux. En effet il a été montré que l'irradiation au régime nucléaire avec des ions $^4\text{He}^+$ à 4 MeV entraîne la densification du silicium poreux, c'est à dire la couche est endommagée et sa porosité est diminuée (donc sa conductivité thermique devrait augmenter à priori) [246].

Lorsque l'irradiation est faite à énergie plus élevée (> 0.1 MeV par unité de masse atomique), les interactions ion-cible ont lieu dans le « régime électronique ». Dans ce régime les ions transfèrent leur énergie à la cible en excitant les électrons le long de leur parcours. Selon le matériau et le niveau d'énergie, la cible peut fondre très localement. Dans la plupart des diélectriques covalents et certains semiconducteurs binaires, cela se matérialise par une trace endommagée le long du parcours de l'ion [111, 277]. Dans le cas du silicium cristallin, cela a été réalisé avec des agrégats de C_{60} à 30-40 MeV, qui laissent une trace **amorphe** le long de leur parcours dans le silicium [40]. À part ces travaux, le silicium cristallin est réputé comme étant insensible à l'endommagement au régime électronique, en particulier quand il est irradié avec des espèces mono-ioniques [277]. L'irradiation du silicium poreux avec des ions lourds à haute énergie a déjà été faite, dans le but d'améliorer son efficacité de photoluminescence, mais ces travaux ne comportaient pas d'étude sur l'effet de l'irradiation sur la structure du silicium poreux [20, 112, 234], donc l'effet des interactions au régime électronique sur le silicium poreux est encore inconnu.

Nous proposons donc d'explorer l'irradiation avec des ions lourds à haute énergie afin d'amorphiser le silicium poreux et réduire sa conductivité thermique. Étant donné la faible dimension des nano-structures formant le silicium poreux, de même que sa faible conductivité électrique et thermique, nous émettons l'hypothèse que la densité d'énergie déposée par les ions sera plus élevée et donc que le silicium poreux sera plus sensible aux interactions au régime électronique que le silicium cristallin.

1.3.2 Développement d'un nouveau matériau

Choix du matériau

La deuxième approche est de développer un nouveau matériau. Nous avons fait le choix de conserver l'approche de la nanostructuration de semiconducteurs par porosification pour les rendre isolant thermique. Nous allons donc faire le tour des candidats parmi les matériaux semiconducteurs couramment utilisés. Le matériau choisi devra remplir deux conditions : *i*) être facilement porosifiable, à des vitesses de gravure permettant la formation de couches épaisses en un temps raisonnable, et *ii*) avoir des propriétés de tenue mécanique, thermique, et chimique supérieures au silicium monocristallin. Nous nous limiterons également aux semiconducteurs les plus communs. Les principaux semiconducteurs dont la porosification a été démontrée dans la littérature sont : Si, Ge [268], SiC, GaN [239], GaAs, InP [79, 80], GaP, ZnSe, et CdSe [140].

Au début de ce projet, la porosification du germanium était réputée difficile, en particulier pour obtenir des couches épaisses et uniformes [268]. Le problème de l'uniformité a été réglé depuis [268], mais la vitesse de gravure reste trop lente, de l'ordre de 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ [27, 268].

Parmi les autres semiconducteurs mentionnés, le SiC et le GaN ont été étudiés comme matériaux pour les MEMS, justement pour leurs très bonnes propriétés mécaniques et chimiques [53], de même que le GaAs et le InP [143, 216]. Nous allons donc comparer les propriétés de ces matériaux.

D'après ce tableau, c'est le SiC qui a les meilleures propriétés de tenue mécanique, stabilité en température et d'inertie chimique, suivi du GaN. Lorsque ce projet a débuté, le GaN n'était pas disponible sous forme de substrat monolithique, mais seulement déposé sur des substrats de saphir. Dans la mesure où le saphir est un isolant électrique, cela complique fortement la porosification. C'est donc le SiC qui a été retenu pour ce projet. Le SiC est environ un ordre de grandeur plus cher que le silicium. Cependant notre but est de développer un matériau plus performant que le Si poreux. Dans ce cas, le SiC poreux sera utilisé dans des applications où le gain de performance justifie le surcoût lié au matériau.

Tableau 1.2 Propriétés élastiques, thermiques, et chimiques du InP, GaAs, Si, SiC et GaN.

	InP	GaAs	Si	SiC	GaN
Constante élastique c_{11} (GPa)	101.1 [143]	118.8 [102]	165.6 [104]	3C : 290 [110] 4H/6H : 501 [110]	390 [110]
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	68 [110]	55 [110]	156 [86]	6H : 490 [110] 4H : 370 [110] 3C : 360 [110]	130 [53]
Température de fusion ($^{\circ}C$)	1060 [110]	1238 [102]	1413 [102]	3103 [53]	2400 [53]
Résistance chimique	Gravure possible dans plusieurs produits [54, 77]	Gravure possible dans plusieurs produits [54, 248]	Gravure possible dans plusieurs produits [279]	Excellente - inerte dans toutes les solutions aqueuses [295]	Excellente - inerte dans toutes les solutions aqueuses [295]

La conductivité thermique du SiC massif est très bonne, puisqu'elle est proche de celle du cuivre, mais cela n'est pas un problème, puisque nous allons le porosifier dans le but de le rendre isolant. Les mécanismes de réduction de la conductivité thermique décrits par l'équation (1.9) sont en principe possibles dans n'importe quel semiconducteur, y compris le SiC. Par contre, la réduction de la conductivité thermique causée par la dispersion de phonons n'aura lieu qu'à condition que les structures formant le SiC poreux soient de dimension inférieure au libre parcours moyen des phonons dans le SiC (400 nm, d'après [296]).

Le SiC est disponible sous plusieurs polytypes (voir section suivante) et aussi sous forme mono-cristalline, et poly-cristalline, alors il reste à choisir entre ces différentes formes.

SiC mono-cristallin vs. poly-cristallin et choix du polytype

Le SiC est formé d'atomes de silicium et de carbone, arrangés de façon tétraédrique (voir figure 1.8a). Ces tétraèdres peuvent être empilés de diverses façons, donnant différentes structures nommés *polytypes*. Une grande quantité de polytypes de SiC existe; cependant, les plus communs sont le 3C, 4H et le 6H, dont les structures sont illustrées à la figure 1.8b.

Des substrats mono-cristallins de SiC sont disponibles commercialement dans les polytypes 4H et 6H. Les substrats mono-cristallins du polytype 3C n'existent pas dans le commerce, mais il peut être déposé sous forme mono-cristalline par épitaxie, ou de façon polycristalline par CVD, tout comme les polytypes 4H et 6H.

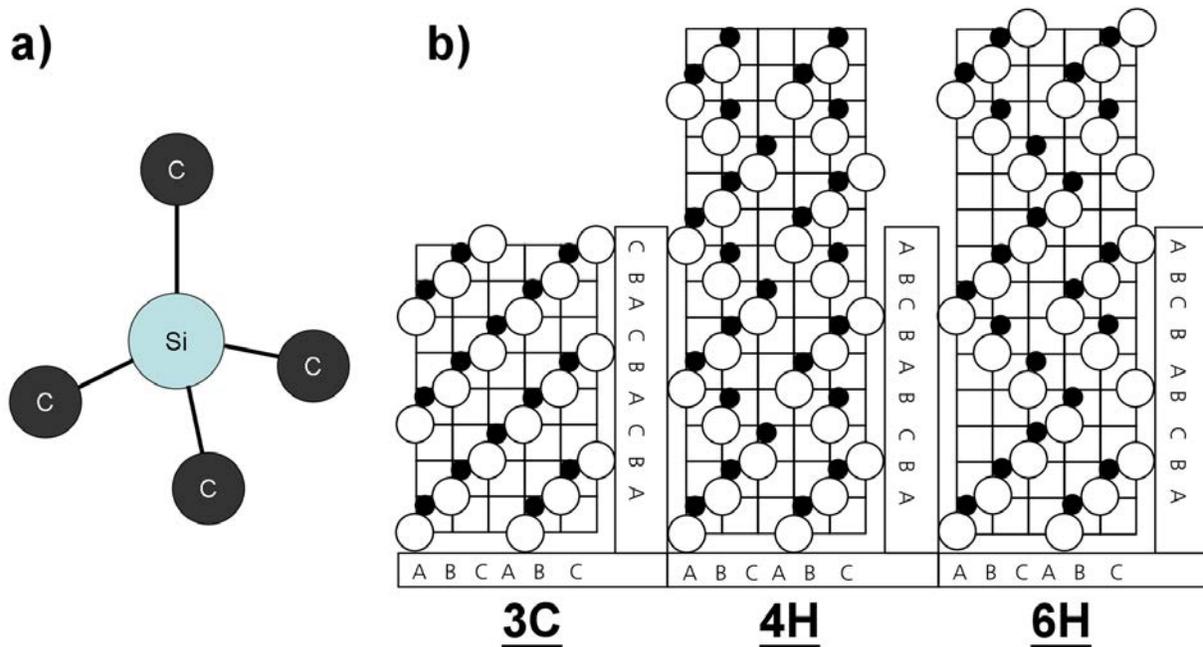


Figure 1.8 Structure cristalline du SiC. a) Tétrahédre de base du SiC. b) Séquence d'empilement cristallin pour les polytypes 3C, 4H et 6H du SiC (d'après [281]).

Lorsqu'on utilise des caissons de *silicium* poreux comme isolation thermique, l'épaisseur idéale est de 50 à 100 μm [223], afin d'avoir une résistance thermique suffisamment élevée. En supposant que la conductivité thermique du carbure de silicium poreux soit du même ordre, il faudrait la même épaisseur pour l'utiliser comme isolant. L'utilisation de SiC 3C déposé par épitaxie à cette fin impliquerait des dépôts longs.

Il n'existe pas de travaux sur la porosification du SiC polycristallin, mais la porosification de couches de *silicium* poly-cristallin mène à des couches poreuses non-uniformes. En effet, la porosification a lieu de façon préférentielle le long des joints de grains, résultant en la formation de macropores se propageant plus rapidement [8, 94, 96, 135], qui peuvent dans certains cas fragiliser la surface [96].

Il apparaît donc préférable de s'orienter vers des substrats mono-cristallins 4H ou 6H. D'après les travaux de Shishkin *et al.* [239], les mêmes morphologies peuvent être obtenues sur les deux polytypes. Nous utiliserons donc des substrats de SiC monocristallin de polytype 4H et 6H.

1.4 État des connaissances sur la fabrication et les propriétés du carbure de silicium poreux

Le carbure de silicium poreux a été fabriqué pour la première fois par Shor *et al.* [242] sur du SiC 6H dopé n, et quelques mois plus tard par Takazawa *et al.* sur du SiC 3C [258]. Depuis, il y a eu de nombreuses études sur la gravure électrochimique du SiC, soit dans le but de le porosifier, soit de l'électropolir. Certaines de ses propriétés ont été caractérisées, et quelques applications sont apparues pour ce matériau. Parmi les applications, mentionnons la photoluminescence [168], sa faible conductivité électrique [136] qui a été utilisée pour améliorer les performances d'inductances RF planaires [83], la fabrication d'émetteurs par effet de champ [122], comme membrane pour des applications biomédicales [222], comme capteur de gaz [55, 56], et comme substrat pour l'épitaxie de couches de bonne qualité de SiC [184, 254] et GaN [287].

Nous allons passer en revue les principaux travaux sur la fabrication du carbure de silicium poreux, de même que l'état des connaissances sur ses propriétés pertinentes. La référence [239] présente les principales morphologies de carbure de silicium poreux qui ont été obtenues par cette équipe, et leur donne un nom. Pour le moment nous utiliserons ces noms pour décrire les morphologies. Celles-ci sont présentées à la figure 1.9.

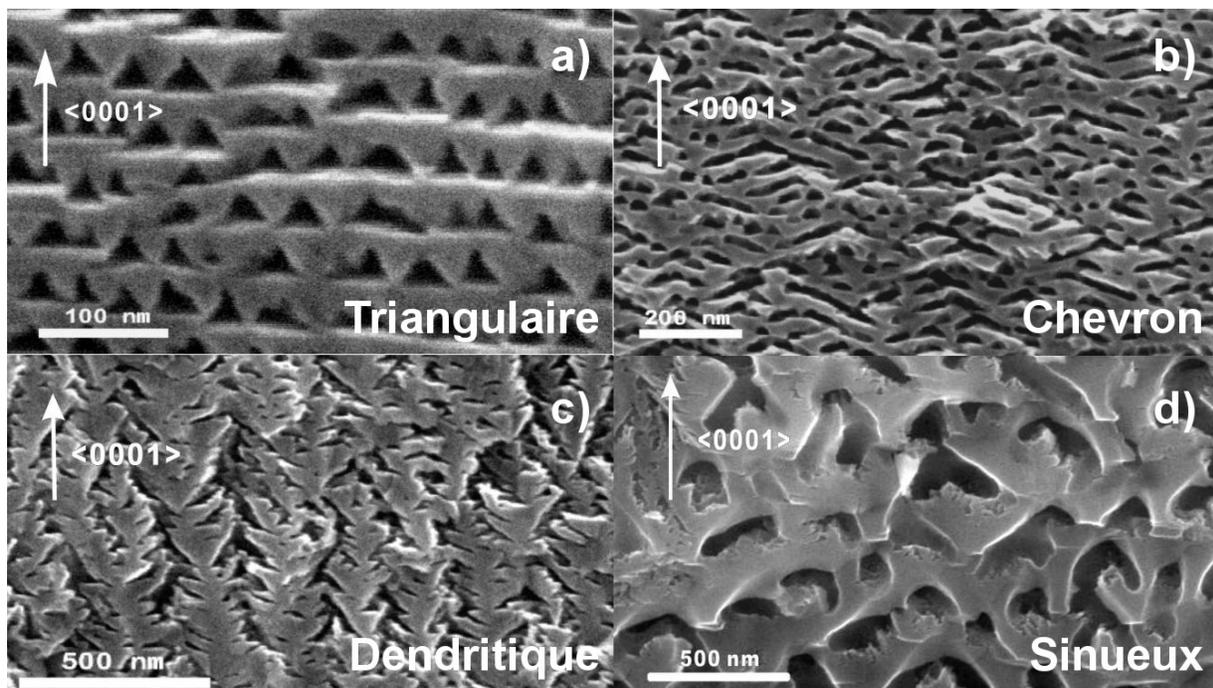


Figure 1.9 Les morphologies poreuses sur la face Si du SiC type-n, telles que définies par Shishkin *et al.* [239] : a) triangulaire, b) chevron, c) dendritique, et d) sinueux.

1.4.1 Porosification ou électropolissage du carbure de silicium

Seuls les polytypes 4H et 6H existent sous forme de substrats mono-cristallins. Nous verrons par la suite que le 4H et le 6H se comportent de façon similaire lors de la gravure électrochimique. Dans les polytypes 4H/6H, la famille de plans cristallographiques $\{0001\}$ est dite *polaire*, c'est à dire que la face (0001) est terminée par des atomes de silicium et la face (000 $\bar{1}$) par du carbone [240]. Donc pour des substrats orientés selon les plans $\{0001\}$, une des faces est terminée par des atomes de silicium et l'autre par du carbone (voir figure 1.8b). Nous verrons que cela peut avoir un effet important sur la gravure, de même que le dopage (type p ou n). Par contre la gravure se comporte de façon similaire sur les polytypes 4H et 6H, aussi bien pour le dopage de type-n [239] que type-p [129].

6H/4H dopage type-n

Le tableau 1.3 résume les paramètres importants des principaux travaux concernant la gravure du SiC de type-n.

Shor *et al.* mettent en évidence l'existence d'une couche poreuse sur SiC suite à la gravure électrochimique [242], et leurs images TEM (microscope électronique à transmission), montrent des pores qui se propagent latéralement avec une influence de la structure cristalline. Suite à cela Konstantinov *et al.* ont montré que le **SiC peut être porosifié sous éclairage UV et dans le noir**, mais les morphologies résultantes sont différentes. Ils ne disent pas non plus sur quelle face ils ont travaillé [136].

Zangoie *et al.* ont publié une série de papiers, et ont été les premiers à publier des images MEB de bonne qualité du carbure de silicium poreux [288–290]. À travers leurs trois articles, ils ont étudié plusieurs conditions de dopage, polytype, et courant, mais ils obtiennent le même type de morphologie : en surface ils obtiennent des couches peu poreuses, semblables à la morphologie « chevron », et qui **évoluent avec la profondeur en devenant plus poreux** et moins influencé par la structure cristalline, et qui tend vers la structure dite « dendritique ». Ils ont également observé le dessus de la couche au MEB et ont observé qu'en dessous de **la couche peu poreuse en surface**, il y avait des pores en forme de « rosette », se propageant latéralement et de façon isotrope (dans le plan d'observation).

Les travaux de Mynbaeva *et al.* montrent l'existence de deux morphologies, la « microporeuse » dominante à faible courant, et la « macroporeuse » dominante à courant élevé [182, 185], et entre les deux extrêmes les deux morphologies peuvent coexister dans une même couche poreuse. L'explication proposée par les auteurs est que les macropores sont formés par coalescence lors de la gravure, au front entre la zone poreuse et le substrat, et ensuite diffusent jusqu'à la surface

Tableau 1.3 Résumé des principaux paramètres de gravure dans la littérature sur l'anodisation du SiC type-n. « éth » = éthanol. Les concentrations des électrolytes sont écrites telles que dans l'article, donc toute imprécision vient de l'article original.

Auteurs principaux	Substrat	Face	Dopage N_d (cm^{-3}) ou résistivité ρ ($\Omega.\text{cm}$)	J (mA/cm^2)	Électrolyte	Éclairage
Shor, Kurtz [242]	6H Cree	Si	$N_d : 3 \times 10^{18}$	10-30	HF 2.5%	UV
Konstantinov [136]	6H	?	$N_d : 1-3 \times 10^{18}$	2-5	2.5M NH_4F	UV et noir
Zangoie [289]	4H Cree	Si	$N_d : 9.5 \times 10^{18}$	≈ 25	HF-eau-éth (1.6:2.4:6) _{vol}	UV
Zangoie [290]	6H Cree	Si	$N_d : 4.3 \times 10^{18}$	25-100	Mélange HF-eau-éth	UV
Zangoie [288]	4H Cree	Si	$N_d : 9.5 \times 10^{18}$	25	HF-eau-éth (1.6:2.4:6) _{vol}	UV
Mynbaeva [182, 185]	6H	?	$\rho : 0.05-0.1$	1-120	HF 3% _{vol}	UV et noir
Shishkin [238]	4H Cree	Si, C, (1 $\bar{1}$ 00), (1 $\bar{2}$ 10)	$N_d : 5-7 \times 10^{18}$	1-5	HF 5% + éth (1:1) _m	UV
Wang [275]	6H	?	10×10^{18}	60	HF-eau (1:3) _{vol}	Sans
Tanaka [259]	6H	Si C	$\rho : 0.02-0.04$	10-20 20-30	HF-eau-éth (8:2:30) _{vol}	UV
Omiya, Tanaka [207]	6H SiCrystal	Si	$\rho : 0.06-0.1$	10-100	HF 10	
Naderi [186]	6H SiCrystal	Si	$\rho : 0.06-0.1$	10-20 pulsé	HF, ethylene glycol, H_2O_2 (2:1:1) _{vol}	UV
Gautier [84]	4H TB	Si et C	$\rho : 0.037$	25.5, 63.3	HF50% :acide acétique :eau (4.6:2.1:1.5) _{vol}	Ambiant
Gautier [82]	4H TB	Si	$\rho : 0.037$	12.7 pulsé et direct	HF, concentration et additifs variables	Noir
Wang [276]	6H	Si et C	$N_d : 5 \times 10^{17}$	50	Différentes concentrations. HF + éth. ou H_2O_2	UV

pour former des couches entièrement macroporeuses [185]. Cependant les auteurs travaillent à courant continu (et non pulsé), alors leurs observations pourraient être interprétées dans le cadre de l'appauvrissement de l'électrolyte généralement constaté dans la porosification du *silicium* [21, 262]. Les auteurs ont fait des essais de porosification sous éclairage UV et dans le noir, et **constatent que cela n'affecte pas les morphologies résultantes** [185].

Shishkin a mené une étude approfondie sur un régime de porosification à faible courant [238]. Ce régime mène à une morphologie avec des pores triangulaires, qui est très intéressante pour l'étude des mécanismes de porosification, mais qui a peu d'utilité pratique car les vitesses de gravure sont faibles. Notons qu'ici encore, **une couche peu poreuse en surface est observée**, et la lumière UV est nécessaire pour mener à bien la gravure.

Ke *et al.* ont testé de nombreux paramètres [124–126, 128] (trop nombreux pour être résumés dans le tableau 1.3), dans le but d'obtenir des morphologies colonnaires uniformes et épaisses. Ils observent deux morphologies distinctes. Une première *nano-colonnaire*, qui s'obtient sur la face C et également sur la famille de plans $\{11\bar{2}0\}$, mais pas sur la face Si. Ils ont ainsi pu obtenir des couches formées de pores nano-colonnaires sur 200 μm , mais toujours avec une couche non-uniforme sur les premiers μm en partant de la surface. À plus fort voltage (80V) ils obtiennent des pores plus larges, sous forme *macrocolonnaire*. Celle-ci peut être obtenue aussi bien sur la face C que Si.

Ke *et al.* ont également publié une étude consacrée aux liens entre l'état de surface du SiC [127]. Sur la face Si ils ont fait des tests de gravure sans illumination. Sur l'échantillon avec le meilleur état de surface, la nucléation des pores en surface était non-uniforme, ce qui a mené à des couches non-continues. Au contraire, pour le SiC où il restait de nombreuses traces du polissage, la nucléation était plus uniforme, puisque **les pores se forment de façon préférentielle au niveau des défauts de polissage**, ce qui a également été constaté par d'autres auteurs [240]. Cela signifie qu'il y a une bonne uniformité *latérale*, mais les auteurs ne donnent aucune information sur l'uniformité *en profondeur*. Sur la face C, sous éclairage, ils montrent que la morphologie change brusquement, d'une morphologie nanocolonnaire vers une morphologie macroporeuse, et que plus l'état de surface est bon, plus le changement se fait tôt.

Les travaux de Wang *et al.* sont intéressants principalement parce qu'ils font la porosification sans éclairage UV, mais leurs images MEB ne permettent pas d'identifier une quelconque morphologie [275].

Tanaka et Omiya [207, 259] ont cherché à développer une technique permettant d'**enlever la couche peu-poreuse en surface**, soit en coupant l'illumination UV à la fin de la gravure [259], soit en utilisant un pulse à courant élevé [207]. Dans les deux cas, le dégagement gazeux

plus élevé cause un gonflement de la surface qui se décolle. Cette technique n'est pas vraiment efficace puisque 40 à 100 μm de la couche poreuse est décollée par cette technique [207].

Naderi *et al.* gravent le SiC avec un électrolyte composé de HF, éthylène glycol, et peroxyde, et obtiennent des morphologies semblables à celles de Zangoie *et al.* [288–290]. Aussi, ils travaillent en gravure pulsée, mais avec une **période très courte** de 18 ms.

Wang *et al.* ont effectué de nombreux essais de gravure, mais les paramètres de gravure ne sont pas toujours très clairs dans leur article. Toutefois, ils confirment des morphologies constatées dans d'autres papiers [129, 289].

Finalement Gautier *et al.* ont publié deux études sur la porosification du SiC [82, 84]. Dans la première ils étudient les **faces Si et C**, et constatent **dans les deux cas que la porosité en surface est faible, et évolue avec la profondeur**. De plus, ils effectuent la gravure sous éclairage ambiant. Dans leur deuxième papier, ils mènent une **étude plus systématique** sur la face Si. Ils ont étudié l'effet de différents additifs dans l'électrolyte, et concluent que l'acide acétique, suivi du Triton, sont ceux qui favorisent le plus l'uniformité de leurs couches. L'éthanol, qui est communément utilisé comme additif pour la porosification, n'a pas été testé par cette équipe. Ils comparent aussi la gravure pulsée et continue. La gravure continue mène à un front de gravure non-uniforme, ce qui est résolu par la gravure pulsée. Avec ces conditions optimisées, ils obtiennent une morphologie dont la forme n'évolue pas avec la profondeur, mais la porosité augmente légèrement. La porosité obtenue ainsi est faible, et ils atteignent des épaisseurs de 13 μm .

En résumé, de nombreuses morphologies ont été obtenues sur les deux faces. Aucun article ne présente des couches qui soient à la fois uniformes en profondeur, et épaisses (dépassant les 20 μm). De plus, la majorité des articles constate la présence d'une couche en surface fine, mais très peu poreuse. La face Si, étant plus résistante à la gravure, favorise la gravure latérale, ce qui conduit à des morphologies plus ramifiées, alors que sur la face C on observe des formes plus colonnaires. De plus, la vitesse de gravure est plus élevée sur la face C [84, 238]. On remarque également que la nécessité de l'éclairage n'est pas certaine, puisque certains auteurs l'utilisent, et d'autres non.

6H/4H dopage type-p

Le SiC de type-p a été moins étudié, ce qui est probablement dû en partie à sa moins bonne disponibilité commerciale et son prix très élevé. D'ailleurs au début de ce projet, les principaux fabricants de substrats de SiC (Cree, SiCrystal, Tankeblue) n'en vendaient pas. Le tableau 1.4 résume les paramètres importants des principaux travaux concernant la gravure du SiC de type-p.

Tableau 1.4 Résumé des principaux paramètres de gravure dans la littérature sur l'anodisation du SiC type-p. « éth » = éthanol. Les concentrations des électrolytes sont écrites telles que dans l'article, donc toute imprécision vient de l'article original.

Auteurs principaux	Substrat	Face	Dopage N_a (cm^{-3})	J (mA/cm^2)	Électrolyte
Shor, Kurtz [241]	6H Cree	?	$2\text{-}5 \times 10^{18}$	5-150	HF aqueux dilué
MacMillan, Kurtz [163]	6H Cree	C	2×10^{18}	5-30	HF aqueux dilué
Zangoie [289]	6H Cree	?	8.8×10^{18}	≈ 25	HF-eau-éth (1.6:2.4:6) _{vol}
Shishkin, Ke, Devaty, Choyke [240]	6H Cree 6H Cree	C Si	2×10^{18} ?	0.5-60 ?	HF 10% + éth (2:1) _m 1-20% HF *
Chang [46]	6H Cree	C	2×10^{18}	50-150	1-8% HF
Ke, Devaty, Choyke [129]	4H Cree 4H Cree	Si C	$2.7\text{-}7.7 \times 10^{18}$ $> 2 \times 10^{18}$	10-150 2-70	0.5-5% _m HF + 5% _m éth. 1% _m , >5% _m *

* Les conditions ne sont pas claires pour ces tests.

Le premier article sur la porosification du SiC type-p a été publié par Shor *et al.* [241]. Leurs images MEB sont de faible qualité, mais ils distinguent une structure spongieuse, sans ordre apparent, avec une taille de nanostructure moyenne de 6 nm. Ils ne précisent pas sur quelle face ils ont travaillé, mais des travaux ultérieurs de la même équipe dans des conditions semblables ont été réalisés en travaillant sur la face C [163]. D'ailleurs dans ces travaux les auteurs obtiennent des couches de 128 μm d'épaisseur pour 74% de porosité, mais ils ne donnent pas d'images de leur structure et ne commentent pas leur uniformité.

Zangoie ont également fait quelques tests sur le SiC de type-p [289]. Il est intéressant de voir qu'ils obtiennent des structures très typiques de la face Si du SiC type-n, y compris la couche faiblement poreuse en surface. Tout comme sur type-p, leurs couches présentent une évolution de structure avec la profondeur, et ne dépasse pas 22 μm .

Une étude assez approfondie de la gravure électrochimique a été faite par Shishkin *et al.* [240]. Sur la face silicium, ils ont testé une large gamme de concentrations (1-20% HF) et ont constaté que dans cette plage il n'y avait pas de porosification, mais de l'électropolissage. Sur la face C ils observent deux morphologies poreuses différentes (« branches » et « filament »). La taille des nanostructures diminue lorsque la densité de courant augmente, et varie entre 40 nm et

quelques nm. Ils ont également mesuré la vitesse de gravure et la porosité en fonction de la densité de courant, entre 0.5 et 60 mA/cm². Ils atteignent ainsi des porosités de 95%, mais l'épaisseur des couches poreuses est entre 1 et 5 µm. Ce qui est intéressant pour la face C type-p est que, contrairement à la face Si de type-n, il n'y a pas de couche à faible porosité en surface, et seules les traces de polissage sont résistantes à la gravure.

Le fait que la face Si soit propice à l'électropolissage a été exploité par Chang [46] pour le micro-usinage du SiC. Ils arrivent ainsi à graver des cavités de 200 µm de profondeur en quelques heures avec un état de surface acceptable.

Ke *et al.* ont mené une étude en variant de nombreux paramètres dans le but d'optimiser l'électropolissage sur la face Si [129]. Cela leur a permis d'identifier des paramètres permettant de graver 20 µm en 30 minutes, avec une rugosité de 1.9 nm RMS. Ils ont aussi identifié une plage de paramètres (notamment une concentration en HF plus élevée) permettant de porosifier la face Si. Ils ont également optimisé l'électropolissage sur la face C ; le fini est moins bon (6.8 nm RMS), mais les vitesses de gravure comparables. Au final ils aboutissent à des cartes de procédé qui identifient les zones de porosification et d'électropolissage en fonction de la densité de courant et la concentration en HF.

En résumé, pour le SiC de type-p, la face Si est plus propice à l'électropolissage, et la face C à la porosification, même si des pores peuvent être obtenus sur la face Si également. La face C donne lieu à des structures très fines et poreuses, comparables au *silicium* mésoporeux. Sur la face Si, il y a moins de données sur les morphologies possibles [129, 289], mais un article montre des structures très similaires à celles qui peuvent être obtenues sur la face Si du SiC dopé n. L'éclairage UV n'est pas utilisé ici, puisque les trous sont le porteur majoritaire (voir section suivante pour plus d'explications). L'uniformité des structures obtenues n'est pas commentée, mais la porosification se fait dès la surface sur la face C. Finalement, l'effet des paramètres de fabrication a été bien décrit, en particulier sur la face C [129, 240].

Autres polytypes

La deuxième annonce de la porosification du SiC a été faite sur des couches épitaxiées de SiC 3C [258], et Shishkin *et al.* ont mis en évidence deux morphologies sur ce polytype [239]. Une étude a également été faite sur le polytype 15R [275]. À part ces travaux, l'immense majorité a été effectuée sur les substrats 4H/6H.

Conclusion

Le SiC de type-p semble plus facile à porosifier, puisque les couches sont poreuses dès la surface. Aussi, sa porosification est mieux décrite dans la littérature. Malheureusement, il est

aussi moins disponible commercialement, ce qui nous a imposé le choix du SiC de type-n. La majorité des travaux concernant la porosification du SiC a été faite sur ce dernier. Cependant, il n'y a quasiment pas eu d'études systématiques, et certaines publications ne décrivent pas suffisamment les paramètres utilisés pour reproduire leurs résultats. De plus les différentes publications ne sont pas toutes en accord, notamment quant à la nécessité d'utiliser de l'éclairage UV pendant la gravure. De plus, les couches poreuses formées sur le SiC de type-n ont l'air d'être moins uniformes et la plupart des auteurs sont d'accord sur la présence d'une couche très peu poreuse en surface du carbure de silicium poreux. L'absence de couches uniformes est un obstacle à la caractérisation des propriétés du carbure de silicium poreux, et une couche à faible porosité en surface pourrait constituer un court-circuit thermique.

Donc actuellement, la fabrication du carbure de silicium poreux n'est pas suffisamment décrite, et l'effet des paramètres de porosification n'est pas assez connu pour permettre la fabrication reproductible de couches uniformes et épaisses.

1.4.2 Structure cristalline du carbure de silicium poreux

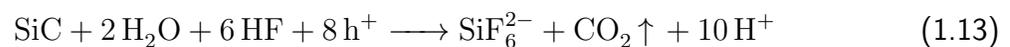
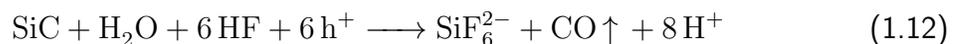
Quelques études TEM à haute résolution ont été faites sur les pores latéraux se formant à la surface d'échantillons de SiC dopés-n porosifiés sur la face Si [62, 253, 289]. Ils observent que le pourtour du pore est amorphe. Cette phase amorphe serait plus riche en carbone [253].

1.4.3 Études électrochimiques des mécanismes de gravure

La réaction de gravure qui a été proposée pour la gravure électrochimique du SiC est [141, 244] :



où h^+ représente les trous d'électrons. Cette réaction signifie que le SiC est oxydé électrochimiquement, ensuite l'oxyde de silicium résultant est gravé par l'acide fluorhydrique, ce qui donne les réactions globales [271] :



On remarque que ces deux dernières réactions ont respectivement des valences (le nombre de charges électriques échangées pendant la réaction) de 6 et 8. Des mesures pendant la gravure

de porosification ont donné des valences de 6.9 [243] et 7 [238], ce qui suggère que les deux réactions se déroulent en parallèle.

Les réactions chimiques présentées ci-dessus impliquent des échanges de charge électrique, en l'occurrence des trous d'électrons. Dans un semiconducteur dopé p, les trous sont les porteurs électriques majoritaires, alors que dans un semiconducteur dopé n, ils sont minoritaires, et ce sont les électrons les porteurs majoritaires. Donc dans le SiC dopé n, il faut créer des trous pour que la réaction puisse se dérouler. Pour cela il y a plusieurs méthodes. La première est d'éclairer le SiC, ce qui crée des paires électron-trou. Pour le SiC 4H et 6H, l'énergie du gap est de, respectivement, 3.23 eV et 3 eV, soit 384 nm et 413 nm. Pour être absorbée par le SiC, l'illumination doit avoir une énergie supérieure au gap, c'est à dire être dans l'UV. D'ailleurs, comme l'illustre la figure 1.10a, des mesures I-V et des voltamogrammes cycliques¹ sur le SiC de type-n montrent bien qu'en l'absence d'illumination le courant est nul [186, 227, 271]². Des courbes I-V comparant l'éclairage UV et la lumière ambiante montrent un faible courant sous éclairage ambiant [243]. Cependant, dans la littérature sur la gravure électrochimique du *silicium*, il est connu que le silicium type-n fortement dopé peut être porosifié sans illumination. Dans ce cas, les trous peuvent être créés par effet tunnel [114, 280] ou par claquage [149]. Par contre ce deuxième mécanisme implique de travailler à plus forte tension. C'est pour cela que dans le cas du SiC type-n, certains auteurs ont pu le porosifier dans le noir.

Une étude a comparé les courbes I-V des polytype 4H et 6H dopés-n. Dans cette étude, un cristal de SiC a été fabriqué de sorte à contenir une partie 4H et une 6H, ce qui veut dire que les deux polytypes devraient avoir des propriétés identiques (dopage, défauts etc) [227]. Les courbes I-V ont été faites sur chaque polytype séparément : la pente des deux polytypes est la même, mais on obtient un courant à plus faible potentiel pour le 4H (voir figure 1.10b). Ensuite les auteurs ont porosifié une zone comportant les deux polytypes, et seule la zone 4H a été porosifiée. Le fait que les courbes aient la même pente confirme l'observation que le 4H et le 6H permettent d'obtenir des morphologies similaires [129, 239], mais le décalage entre les courbes implique que les paramètres pour une morphologie donnée peuvent changer d'un polytype à un autre.

¹Technique électrochimique où on effectue une mesure I-V à tension croissante et décroissante aussitôt après.

²Pour les références [271], [227], et [186], le dopage ou la résistivité sont respectivement 0.01-0.07 Ω .cm, 7×10^{17} cm^{-3} , et 0.06-0.1 Ω .cm

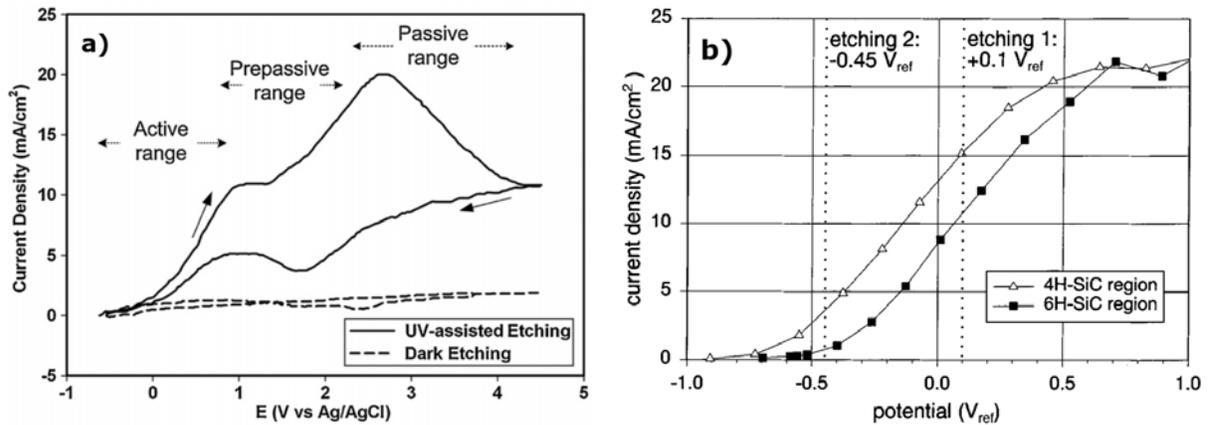


Figure 1.10 a) Voltammogramme cyclique pour du SiC 6H type-n dans un électrolyte à base de HF, avec et sans illumination UV, d'après [186]. b) Courbes I-V comparées des polytypes 4H et 6H du SiC dopé-n, d'après [227].

1.4.4 Propriétés du carbure de silicium poreux

Nous nous intéresserons ici aux propriétés pertinentes pour l'utilisation du carbure de silicium poreux comme isolant thermique dans les MEMS. La première est évidemment la conductivité thermique. Ensuite, au-delà de ses performances comme isolant thermique, le SiC poreux doit résister aux procédés de microfabrication et aux conditions de fonctionnement auxquels il sera exposé. Résister aux procédés de microfabrication implique une bonne inertie chimique, puisque la microfabrication emploie de nombreux produits chimiques corrosifs pour la photolithographie et la gravure humide. Cela implique également une bonne tenue en température pour survivre aux divers traitements thermiques qui peuvent être utilisés, comme les recuits, l'oxydation, ou les dépôts CVD. Les besoins lors du fonctionnement dépendent de l'application, mais pour bien définir les limites d'utilisation du carbure de silicium poreux, la résistance chimique et la stabilité à haute température sont de nouveau pertinentes, ainsi que les propriétés mécaniques.

Comportement à haute température

Grâce aux travaux sur l'utilisation du carbure de silicium poreux comme substrat pour l'épitaxie, il est connu que les températures supérieures à 1600°C causent une réorganisation de la structure du carbure de silicium poreux, avec une coalescence et un grossissement des pores [184, 217, 233]. Suite à cela, il y a eu quelques études sur l'effet des recuits à température élevée sous différentes atmosphères sur le carbure de silicium poreux.

Des recuits entre 900 et 1700°C sous argon pendant 30 min, sur du carbure de silicium poreux faiblement poreux, montrent une réorganisation de la structure à partir de 1500°C qui devient plus prononcée à 1700°C [14]. Ces résultats sont illustrés à la figure 1.11.

Des recuits ont été faits entre 900 et 1700°C, sous argon et sous vide, sur du carbure de silicium poreux nano-poreux et micro-poreux [183]. Ces travaux ont également montré une réorganisation de la structure à partir de 1500°C, similaire à celle illustrée à la figure 1.11. Avant les recuits, les échantillons étaient composés de silicium et carbone, dans une proportion de (1:1), mais suite aux recuits, la couche est graphitisée en surface (c'est à dire qu'elle est formée seulement de carbone). De plus, la stabilité du carbure de silicium poreux est moins bonne sous vide que sous azote, et la morphologie nanoporeuse (avec des pores de plus faible dimension) est plus stable que la micro-poreuse.

Des recuits sous hydrogène à 1600°C pendant 1 minute entraînent aussi une coalescence des pores [229], similaire à celle montrée à la figure 1.11.

Dans d'autres travaux, des recuits sous vide ont montré une graphitisation du carbure de silicium poreux qui commence à 700°C, et qui devient plus prononcée lorsque la température augmente [245]. Cette transformation a été caractérisée seulement par des mesures optiques, mais les auteurs pensent qu'il y a également une réorganisation de la structure à 1500°C. Ces travaux sont différents de ceux de Mynbaeva *et al.* mentionnés précédemment [183], puisqu'ils observent la graphitisation seulement à partir de 1500°C. Ces derniers spéculent que cela est dû au fait qu'ils n'utilisent pas d'éthanol lors de la porosification [183].

Il y a eu quelques études sur l'effet de recuits sur la chimie de surface du carbure de silicium poreux. La première [237] a montré qu'un recuit sous air à 600°C oxyde le carbure de silicium poreux à la surface des nanostructures le composant, mais que leur cœur reste du SiC. Cette oxydation s'accompagne d'un changement de couleur, puisque l'échantillon est passé du jaune-brun au blanc. Sous argon, il y a une légère graphitisation à 600°C qui devient plus prononcée à 1000°C, et à 1800°C il y a un effondrement de la structure. Un recuit sous N₂ à 600 et 800°C entraîne également une graphitisation de la surface. La graphitisation se manifeste également par un changement de couleur de la zone poreuse qui devient noire. Ces résultats sont confirmés par Alekseev *et al.* [2], qui identifient plus précisément les espèces présentes en surface par une étude FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, ou spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier). Toutefois, dans ces deux articles, les échantillons de carbure de silicium poreux étaient fabriqués à courant élevé et avec une forte concentration d'acide fluorhydrique. Comme nous verrons au chapitre 4, cela a tendance à former des couches peu uniformes. Il est donc possible qu'elles soient moins stables.

Ici il faut distinguer la réorganisation de toute la structure poreuse, et une simple modification de la chimie de surface. Cette dernière n'est pas à priori gênante pour les applications que nous visons, et est même attendue étant donné la surface spécifique élevée du carbure de silicium

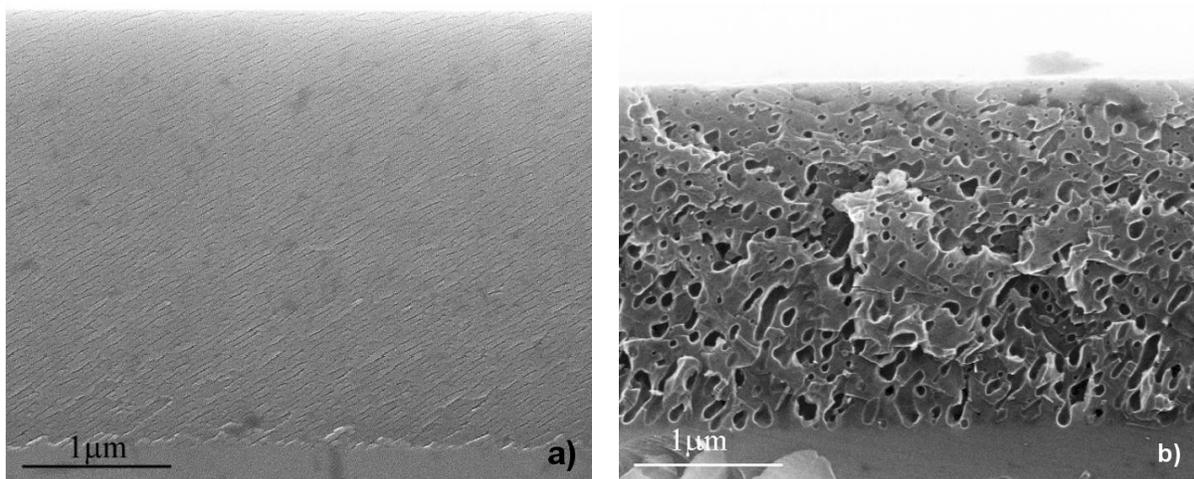


Figure 1.11 Couche de SiC poreux a) avant, et b) après un recuit à 1700°C sous argon, d'après [14].

poreux. La réorganisation de la structure n'est pas souhaitable par contre, puisque cela entraîne une diminution de la porosité. Tous les travaux sauf un s'accordent sur des changements de structure à partir de 1500°C. Shuman *et al.* [245] ont constaté un changement marqué à des températures plus faibles (700°C) qui n'affectaient pas seulement la surface du carbure de silicium poreux. Il est envisageable que le comportement en température soit affecté par la morphologie et les conditions de fabrication. Il faudra donc vérifier la tenue en température sur nos échantillons de carbure de silicium poreux.

Conductivité thermique

La conductivité thermique du SiC massif est élevée, avec 360, 370, et 490 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour, respectivement, les polytypes 3C, 4H et 6H [110]. Par contre la conductivité thermique du carbure de silicium poreux est inconnue. En effet, à la connaissance de l'auteur, il n'y a aucun travail publié à ce sujet.

Cependant, il y a un intérêt croissant pour les nanofils de SiC dans la littérature, à cause de leur potentiel comme matériau thermoélectrique [292]. La mesure expérimentale de la conductivité thermique de ces nanofils est difficile, mais il y a eu quelques publications à ce sujet [45, 147, 257]. Ces travaux ont mesuré une conductivité thermique de 82 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [147] et $>100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [257] pour des diamètres de 60 nm et 140 nm respectivement. Pour compenser le manque de données expérimentales, il y a eu de nombreux travaux qui simulent la conductivité thermique des nanofils de SiC [48, 160, 210, 261, 296]. Tous ces papiers s'accordent sur le fait que la conductivité thermique des nanofils diminue avec leur diamètre, jusqu'à des valeurs de 3 à 6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des diamètres de nanofil entre 2 et 5 nm [210, 261].

Propriétés mécaniques

Il n'y a eu aucune étude des propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux publiée à la connaissance de l'auteur.

Tenue chimique

À la connaissance de l'auteur, il n'existe pas d'étude dans la littérature dédiée à la résistance chimique du carbure de silicium poreux. Naderi *et al.* [186] ont fait des mesures gravimétriques sur le carbure de silicium poreux, et disent qu'ils ont enlevé la couche poreuse avec du KOH. Toutefois, ils ne donnent aucun détail supplémentaire (concentration, température, vitesse de gravure), et ils citent seulement une référence qui étudie la dissolution *électrochimique* du SiC dans le KOH [270]. Un capteur d'ammoniac a été fabriqué avec une couche de SiC polycristallin poreux [56]. Les auteurs font l'hypothèse que le carbure de silicium poreux devrait avoir une bonne résistance chimique, comme le matériau massif, et le capteur fonctionne. Par contre ils ne cherchent pas à détecter une éventuelle réaction chimique entre l'ammoniac et le SiC poreux. Une façon de graver le carbure de silicium poreux est de d'abord l'oxyder complètement et ensuite le graver dans de l'acide fluorhydrique, ce qui conduit à sa dissolution complète. Cela a été proposé par Shor *et al.* comme technique de microusinage du SiC massif [243].

1.4.5 Masquage

Une technique essentielle pour l'intégration du carbure de silicium poreux dans un dispositif est le masquage, qui permet de délimiter les zones qui seront porosifiées. Plusieurs matériaux de masquage ont été utilisés pour la porosification du silicium [192], mais comportent en général quelques désavantages (mauvaise adhérence au silicium, masque sous contraintes, difficile à enlever). Ces masques n'ont pas été testés pour la fabrication de carbure de silicium poreux, mais des masques chrome/or [243] et SiO₂/polysilicium [46] ont été utilisés pour l'électropolissage du SiC. Les masques développés pour le silicium poreux devraient en principe être utilisables pour la porosification du SiC. Il faudra donc sélectionner une des techniques existantes dans la littérature et la tester pour la porosification localisée du SiC.

1.4.6 Conclusion

En conclusion, les connaissances sur la fabrication du carbure de silicium poreux (avec des substrats de type-n) sont incomplètes et actuellement insuffisantes. La résistance chimique, les propriétés mécaniques et la conductivité thermique du carbure de silicium poreux n'ont jamais été caractérisées à ce jour. La tenue en température a été partiellement étudiée, mais il

n'y a pas de consensus dans la littérature, et cela devra être vérifié pour nos échantillons. Le masquage devra également être validé.

1.5 Objectifs spécifiques

Pour atteindre l'objectif global de ce projet, nous avons donc choisi deux approches différentes. Nous allons maintenant détailler les objectifs spécifiques pour chacune de ces approches :

Amélioration du Si poreux

L'objectif de cette partie est de caractériser l'effet de l'irradiation sur l'amorphisation du silicium poreux, et évaluer l'effet sur sa conductivité thermique.

Développement d'un nouveau matériau

Ici l'objectif principal est de démontrer que le carbure de silicium poreux peut être utilisé comme isolant thermique dans les MEMS, y compris ceux utilisés en environnement exigeant. Cela mène aux sous-objectifs suivants.

- Développer un procédé de porosification contrôlé, de façon à pouvoir fabriquer des couches de SiC poreux épaisses et uniformes.
- Mesurer la conductivité thermique du carbure de silicium poreux afin de démontrer qu'elle peut être réduite en nanostructurant le SiC par porosification.
- Démontrer que le carbure de silicium poreux est compatible avec les procédés de microfabrication et qu'il peut être utilisé en environnement exigeant.
 - Caractériser la tenue chimique du SiC poreux dans une sélection de produits couramment utilisés en microfabrication.
 - Mesurer jusqu'à quelle température la structure du SiC poreux reste stable, sous oxydante et inerte.
 - Évaluer les propriétés mécaniques du SiC poreux.
- Implémenter une technique de masquage pour la porosification localisée du SiC poreux, parmi les techniques existantes dans la littérature.

1.6 Contributions originales

Les travaux de cette thèse se répartissent selon deux axes : l'amélioration du silicium poreux et le développement d'un nouveau matériau pour l'isolation thermique dans les MEMS, le carbure

de silicium poreux. Dans le premier axe, nous avons développé une technique permettant de réduire la conductivité thermique du silicium poreux. Cela permet de réduire sa porosité tout en gardant un niveau d'isolation thermique constant, réduisant ainsi les problèmes mécaniques causés par la porosité élevée. Quant au carbure de silicium poreux, nous avons développé le contrôle de son procédé de fabrication, ce qui permettra de l'intégrer de façon reproductible dans des dispositifs. Nous avons également caractérisé ce matériau, ce qui permet de mettre en évidence son potentiel comme matériau d'isolation thermique pour les MEMS.

Les principales contributions originales spécifiques de cette thèse sont les suivantes :

- Réduction de la conductivité thermique et amorphisation du silicium poreux de façon contrôlée en l'irradiant avec des ions lourds
- Amorphisation au régime électronique du silicium poreux avec des espèces mono-ioniques
- Fabrication de couches épaisses (100 μm) et uniformes de carbure de silicium poreux
- Étude plus détaillée de l'effet des paramètres de fabrication sur la morphologie du carbure de silicium poreux que ce qui est actuellement disponible dans la littérature
- Mesure de la conductivité thermique du carbure de silicium poreux
- Démonstration de la compatibilité du carbure de silicium poreux avec les procédés courants de microfabrication, par son inertie chimique du carbure de silicium poreux dans de nombreux produits couramment utilisés en micro-fabrication et sa stabilité jusqu'à au moins 1000°C, selon la morphologie
- Développement d'une technique de porosification localisée, utilisant un matériau à base de polymère fluoré et une technique de dépôt plus simple et rapide que celles actuellement présentées dans la littérature

1.7 Plan du document

Les résultats sont répartis en quatre chapitres. Le **chapitre 3** présente les travaux d'irradiation ionique du silicium poreux, dans le but de réduire sa conductivité thermique. Le **chapitre 4** montre les résultats concernant la fabrication du carbure de silicium poreux. Les résultats des mesures de la conductivité thermique du carbure de silicium poreux sont donnés dans le **chapitre 5**. Finalement, le **chapitre 6** contient l'étude de la capacité du carbure de silicium poreux à être intégré dans les procédés de microfabrication et les dispositifs.

Chaque chapitre concerne des travaux assez différents, et par conséquent ils ont chacun leurs propres méthodes expérimentales. Celles-ci sont donc présentées au début du chapitre concerné afin de faciliter la lecture. Le **chapitre 2** détaille les méthodes de fabrication et caractérisation des semiconducteurs poreux, communes aux quatre chapitres de résultats.

Pour terminer, le **chapitre 7** contient les conclusions de ce manuscrit, de même que les contributions originales de cette thèse et les perspectives de travaux futurs.

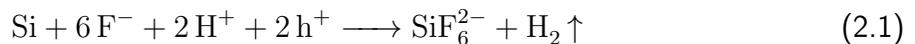
CHAPITRE 2

MÉTHODES GÉNÉRALES DE FABRICATION ET DE CARACTÉRISATION DES SEMICONDUCTEURS POREUX

2.1 Fabrication de semiconducteurs poreux

2.1.1 Généralités sur la porosification du silicium et du carbure de silicium

La réaction chimique décrivant la porosification du silicium est [230] :



Autrement dit, pour porosifier le silicium, on a besoin d'acide fluorhydrique et d'un courant électrique, plus spécifiquement des trous d'électrons. La porosification du carbure de silicium nécessite ces mêmes conditions (voir les équations (1.12) et (1.13)). Dans le cas d'un semi-conducteur de type-p, les trous d'électron sont les porteurs majoritaires, par contre dans les semiconducteurs de type-n les trous sont minoritaires. Une approche courante pour fournir les trous est d'illuminer l'échantillon pendant la porosification (à une énergie supérieure à la bande interdite du matériau).

Généralement l'acide fluorhydrique est mélangé avec de l'éthanol afin de favoriser la fabrication de couches uniformes. Le silicium fraîchement gravé par l'acide fluorhydrique est hydrophobe, et l'ajout d'éthanol favorise le mouillage des pores et facilite la circulation de l'électrolyte. De plus, en réduisant la tension de surface, l'éthanol favorise l'évacuation des bulles d'hydrogène qui se forment à la surface de la couche poreuse [7, 252]. Certains auteurs utilisent également des surfactants pour remplacer l'éthanol [66].

Lors de la fabrication de couches poreuses épaisses (plusieurs dizaines de microns), l'électrolyte s'appauvrit en réactifs, puisqu'il doit traverser toute la couche poreuse pour arriver au front de gravure. Cela affecte la concentration et donc l'uniformité de la couche. Une approche courante

pour contrer cela est d'utiliser un courant pulsé pendant la gravure, en alternant des périodes de gravure et des périodes de repos, ce qui laisse le temps à l'électrolyte de se régénérer [21, 262], tel qu'illustré à la figure 2.1.

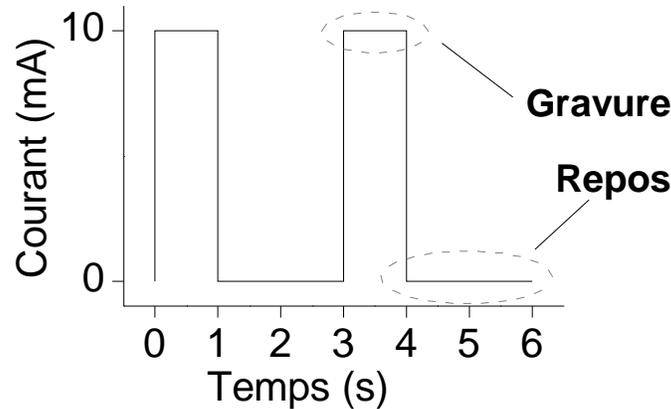


Figure 2.1 Exemple de courant utilisé lors de la gravure pulsée.

2.1.2 Équipements de fabrication

Une partie des travaux de porosification a été faite à l'Insa de Lyon et l'autre à l'Université de Sherbrooke. Les équipements de porosification aux deux sites sont sensiblement les mêmes, et seule la lampe UV pour la porosification du SiC change. Les mêmes équipements sont utilisés pour la porosification du silicium et du carbure de silicium. Les cellules de porosification ont été mises en place avant le début de ce projet. Dans le cadre de ce dernier, seuls les systèmes d'éclairage UV et d'agitation ont été développés dans le cadre de ce projet. L'implémentation des cellules de porosification à l'Université de Sherbrooke est détaillée dans la référence [192].

Cellule de porosification

La porosification s'effectue dans une cellule faite sur mesure, fabriquée en teflon et polypropylène afin de résister au mélange HF-éthanol. Cette cellule est illustrée à la figure 2.2. La contre-électrode est un fil de platine immergé dans l'électrolyte et l'échantillon de Si ou SiC constitue l'électrode de travail. Pour favoriser l'uniformité des échantillons nous ajoutons de l'éthanol à l'acide fluorhydrique et utilisons un courant pulsé pour la gravure.

Généralement nous effectuons les gravures électrochimiques à courant constant (versus à tension constante) et pour cela nous disposons de deux générateurs. Un Keithley 6221 pour les courants inférieurs à 100 mA et un Kepco BOP 100-4D pour les courants jusqu'à 4A. Les deux générateurs sont programmables et capables de fonctionner en mode pulsé.

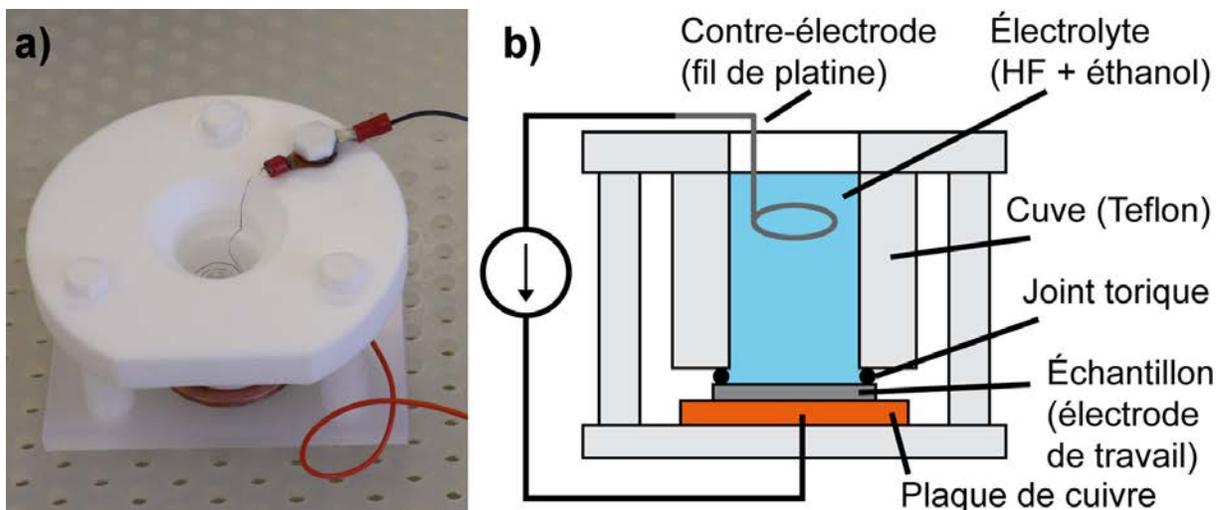


Figure 2.2 a) Cellule de porosification et b) vue en coupe de celle-ci .

La cellule de porosification dispose également d'un thermocouple et d'une électrode de référence au KCl résistants à l'acide fluorhydrique permettant de caractériser le procédé de porosification. L'électrode de référence est placée le plus proche possible de l'échantillon afin d'avoir une mesure juste du potentiel.

Systèmes d'agitation

Un système d'agitation pour l'électrolyte est nécessaire et permet de fabriquer des échantillons plus uniformes. Pour le silicium poreux un simple agitateur vertical placé au-dessus de la cellule est employé. Par contre lorsque des lampes UV sont utilisées pour fabriquer le carbure de silicium poreux, celles-ci sont placées au-dessus de la cellule (voir section suivante) et empêchent l'utilisation d'un agitateur vertical. Nous avons donc dû fabriquer un système d'agitation compatible pour remplacer notre agitateur vertical.

Ce système d'agitation utilise une pompe modifiée, sur laquelle nous avons ajouté une circuit électronique permettant de pulser l'alimentation, avec une période de 1 seconde environ. La pompe est reliée à un tuyau flexible, lorsqu'elle est alimentée elle aspire l'électrolyte, et lorsque l'alimentation est coupée, le liquide retourne dans la cellule, ce qui assure une circulation de l'électrolyte. Notez que l'aspiration fait remonter le liquide d'une dizaine de centimètres dans le tube, mais celui-ci ne va jamais jusqu'à la pompe¹.

¹Ce système est inspiré d'un système similaire développé par Dr. Pascal Kleimann à l'Université Claude Bernard à Lyon.

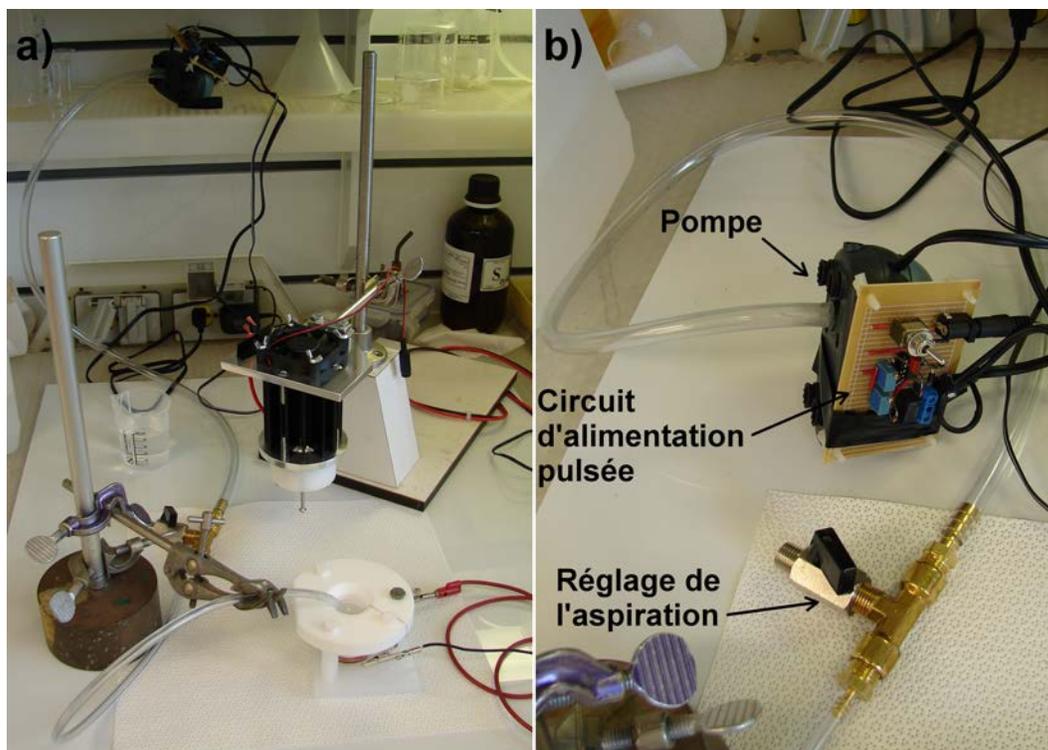


Figure 2.3 Système d'agitation utilisé en même temps que les lampes UV a) Vue d'ensemble et b) vue agrandie.

Lampes UV

Nous avons mentionné que les semiconducteurs de type-n pouvaient être illuminés puisque les trous d'électrons nécessaires à la porosification sont en minorité. Sur silicium nous travaillons généralement sur type-p, donc l'illumination n'était pas nécessaire. Par contre sur SiC seuls des substrats de type-n étaient disponibles. Nous avons donc eu besoin d'un système d'illumination. L'énergie lumineuse doit être supérieure à la bande interdite du matériau, ce qui implique de la lumière UV pour le SiC.

Deux systèmes d'illumination ont été utilisés. Le premier est une lampe UV à 365 nm pour le contrôle non-destructif, utilisée à l'Insa de Lyon (voir figure 2.4a). Cette lampe avait plusieurs désavantages : un faisceau divergent sur lequel il était difficile d'ajouter des optiques, un faisceau non-uniforme, et elle était peu pratique à installer au-dessus de la cellule de porosification, à cause de sa grande taille, et difficile à aligner avec la cellule.

Nous avons donc conçu des lampes plus performantes qui ont été installées sur le banc de porosification à l'Université de Sherbrooke (voir figure 2.4b). Celles-ci sont à base de DEL (diode électro-luminescente) UV, à 365 ou 400 nm et disposent d'optiques compatibles-UV pour concentrer le faisceau et d'un système de refroidissement. Ces lampes ont été conçues pour être

installées juste au-dessus de la cellule de porosification et sont faciles à aligner. Les lampes sont alimentées par un circuit électronique fait sur mesure. L'alimentation peut être synchronisée avec le générateur pour fonctionner en mode pulsée, en s'éteignant en même temps que les périodes de repos du générateur. Généralement la lampe est réglée pour s'allumer 200 ms avant le début du pulse de courant et s'éteindre 100 ms après la fin de celui-ci.



Figure 2.4 Lampes UV utilisées pour la porosification du SiC. a) Lampe UV utilisée à l'Insa (source : www.uvp.com) et b) lampe UV à base de DEL construite à l'Université de Sherbrooke.

2.1.3 Protocole

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est différente pour le Si et le SiC. Les substrats de silicium sont simplement clivés et ensuite nettoyés aux solvants (acétone puis IPA (isopropanol), 5 minutes chaque avec ultrasons). Les substrats de type p+ que nous utilisons pouvaient être utilisés directement sans préparer des contacts ohmiques sur la face arrière. Par contre le SiC ayant une structure cristalline à base hexagonale ne peut pas se cliver facilement, et nécessite la fabrication de contacts ohmiques sur la face arrière des échantillons. Le protocole de préparation des échantillons de SiC est le suivant :

- Première découpe, facultative, utilisée pour les substrats polis double-face où on veut travailler sur la face Si avec une partie du substrat, et sur la face C avec l'autre partie.
 - Étalement de photorésine (S1818 par exemple) et recuit afin de protéger le SiC lors de la découpe.
 - Découpe du substrat en deux parties à la scie

- Nettoyage de la résine : remove 1165 à 75°C et ensuite nettoyage aux solvants (acétone puis IPA, 5 minutes chaque avec ultrasons)
- Préparation du contact ohmique
 - Nettoyage piranha
 - Dépôt de 200 nm de nickel par évaporation
 - Recuit RTA (*rapid thermal annealing*, ou recuit thermique rapide) : 2 minutes à 900°C sous azote²
- Découpe, en puces de 8 mm × 8 mm. Même procédé que la première découpe. La photorésine est seulement nécessaire pour protéger la face qui sera porosifiée

Après avoir nettoyés les échantillons de SiC suite aux découpage, ils sont prêts à être porosifiés.

Procédé de porosification

Le procédé de porosification du Si et du SiC est sensiblement le même.

- Assemblage de la cellule.
- Remplir la cellule avec l'électrolyte. Pour le SiC nous utilisons une solution fraîchement préparée pour chaque gravure.
- Installer le système d'agitation. Si nécessaires, installer la lampe, le thermocouple et l'électrode de référence.
- Démarrer la porosification.
- À la fin de la porosification vider, rincer, et désassembler la cellule.
- Placer l'échantillon dans deux bains successifs d'éthanol absolu pour le rincer.
- Sécher l'échantillon délicatement sous flux de N₂.

Il est important de rincer les échantillons de silicium poreux à l'éthanol, d'une part parce que l'éthanol circule mieux dans les pores (voir paragraphe 2.1.1) assurant un meilleur rinçage. D'autre part, comme mentionné à la section 1.1.4, les forces de capillarité causées par l'évaporation de l'eau peuvent détruire la couche poreuse. Rincer avec un liquide ayant une plus faible tension de surface, comme l'éthanol, permet de réduire ces forces et sécher le silicium poreux sans le détruire.

²Ici, si possible, il est préférable de faire le recuit sous argon.

2.2 Méthodes de caractérisation des semiconducteurs poreux

Nous décrivons ici quelques techniques de caractérisation qui ont servi à plusieurs reprises dans nos travaux.

2.2.1 Observation au MEB

Le MEB, ou microscope électronique à balayage, est un type de microscope utilisant un faisceau d'électrons à la place de la lumière pour observer. La plus faible longueur d'onde des électrons, comparé à la lumière visible, permet d'atteindre des résolutions nanométriques. Cet appareil est très utile pour l'étude structurale des semiconducteurs poreux. Dans ce projet, il a été utilisé pour caractériser leur morphologie, et de mesurer l'épaisseur et la vitesse de porosification. Lorsque les observations se font sur la tranche de l'échantillon pour voir la couche poreuse en coupe, il faut couper l'échantillon. Le silicium peut être clivé aisément. Par contre, comme nous l'avons mentionné plus haut, le SiC ne se clive pas facilement à cause de sa structure à base hexagonale. Dans ce cas, on utilise une pointe diamant pour graver un trait sur la face arrière de l'échantillon, et ensuite en alignant ce trait sur une lame de verre on fracture l'échantillon. Cela est légèrement moins propre que le clivage, mais donne généralement de bons résultats.

2.2.2 Spectroscopie Raman

Cette technique exploite l'effet Raman : lorsque la lumière est diffusée par un matériau, la majeure partie est diffusée de façon élastique, c'est à dire qu'elle est diffusée sans perte d'énergie. Par contre une très faible partie subit une diffusion inélastique et transfère une partie de son énergie au matériau. La lumière est donc diffusée à une longueur d'onde différente. L'énergie fournie au matériau est échangée avec les phonons, c'est à dire les vibrations du réseau cristallin.

Si on éclaire le matériau avec une source monochromatique (un laser), on peut détecter la lumière diffusée de façon inélastique et mesurer la quantité d'énergie échangée avec le matériau. Cette énergie est caractéristique de chaque échantillon, puisqu'elle dépend des modes de vibrations du réseau cristallin du matériau, et donc de sa structure atomique. Cette méthode est très riche, puisqu'elle permet d'identifier les matériaux ou évaluer leur qualité cristalline. De plus la forme du spectre Raman varie selon l'état de contrainte et la température du matériau, ce qui permet par exemple de mesurer sa conductivité thermique. Dans le chapitre 3 la spectroscopie Raman a été utilisée spécifiquement pour mesurer la fraction amorphe du silicium poreux et

sa conductivité thermique. Les détails de ces méthodes seront expliqués dans ce chapitre, aux sections 3.3.2 et 3.3.3.

En pratique un spectromètre Raman utilise une source de lumière monochromatique (un laser) focalisée sur l'échantillon à étudier. La lumière diffusée est filtrée pour éliminer la partie à la longueur d'onde d'excitation et ensuite envoyée dans un spectromètre pour mesurer sa longueur d'onde. Nous avons utilisé la technique micro-Raman, où le laser est focalisé à travers un objectif de microscope afin de sonder des zones plus petites du matériau.

2.2.3 Mesure de la porosité par gravimétrie

Un des paramètres importants pour décrire un matériau poreux est sa **porosité**, Φ , c'est à dire le rapport entre le volume des pores, V_p , que contient le matériau, et le volume total qu'il occupe, V_T :

$$\Phi = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.2)$$

Une façon de mesurer la porosité est par **gravimétrie**, c'est à dire qu'on pèse l'échantillon avant et après porosification et on en déduit sa porosité. Soit m_0 la masse de l'échantillon avant porosification, et m_1 sa masse après porosification. Sa porosité est alors égale à :

$$\Phi = \frac{m_0 - m_1}{\rho V_T} \quad (2.3)$$

où ρ est la densité de matériau. Il y a deux façons de mesurer V_T . La première est la **gravimétrie à deux masses**. Les zones poreuses que nous formons ont une forme approximativement cylindrique, donc si on les clive et on mesure leur épaisseur e on aura :

$$\Phi = \frac{m_0 - m_1}{\rho e \pi r^2} \quad (2.4)$$

où r est le rayon de la zone poreuse. C'est cette technique qui est utilisée pour mesurer la porosité du carbure de silicium poreux. L'autre façon est de dissoudre la couche poreuse et de mesurer la masse m_2 . Cela est la **gravimétrie à trois masses** et la porosité vaut alors :

$$\Phi = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_2} \quad (2.5)$$

La gravimétrie à trois masses est plus précise que la gravimétrie à deux masses, à cause l'incertitude sur e et r , d'autant plus que e varie généralement avec r .

Le *silicium* poreux se dissout facilement, dans une solution de KOH ou de développeur à base de TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium) par exemple. Par contre, étant donné l'inertie chimique excellente du *carbure de silicium* poreux, il ne peut pas être dissous directement. Cependant, il est possible de d'abord l'oxyder complètement, et ensuite de le dissoudre dans de l'acide fluorhydrique [243], mais cela est plus long.

2.2.4 Mesure de la porosité par réflectivité

La porosité peut également être mesurée par réflectivité dans l'infrarouge. La réflexion de la lumière à l'interface entre le substrat et la couche poreuse mène à des interférences et on obtient des spectres similaires à celui présenté à la figure 2.5.

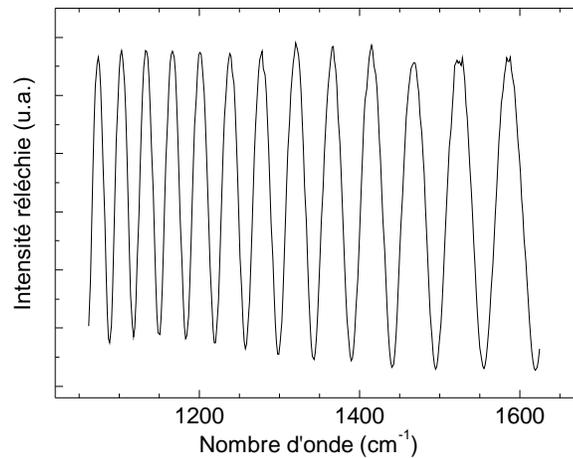


Figure 2.5 Exemple de spectre de réflectivité, obtenu sur une couche de silicium poreux ayant une épaisseur de 10 μm et 56% de porosité.

On peut utiliser ces spectres pour mesurer l'indice de la couche poreuse [1]. Chaque pic d'interférence vérifie l'équation :

$$N\lambda_{max} = 2dn_{por} \quad (2.6)$$

où N est un entier correspondant à l'ordre d'interférence du pic, λ_{max} est la longueur d'onde correspondante, d est l'épaisseur de la couche poreuse, et n_{por} est l'indice de réfraction du matériau poreux. Entre deux pics, d'ordre N_1 et N_2 , on a la relation :

$$N_2 - N_1 = 2dn_{por}(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1) \quad (2.7)$$

$\tilde{\nu}_1$ et $\tilde{\nu}_2$ étant les nombres d'onde correspondants. On a donc l'expression de l'indice :

$$n_{por} = \frac{1}{2d} \frac{N_2 - N_1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1} \quad (2.8)$$

Le terme $(N_2 - N_1) / (\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)$ peut s'obtenir en choisissant deux pics quelconques. En pratique on prend généralement deux pics espacés d'une dizaine de pics, afin d'avoir un certain moyennage, tout en restant dans une plage de longueurs d'onde suffisamment réduite pour pouvoir considérer l'indice du substrat comme étant constant.

L'indice dépend de la porosité de la couche, et peut être décrit avec un modèle des milieux effectifs, comme celui de Looyenga - Landau - Lifshitz [192, 206] :

$$n_{por}^{2/3} = (1 - P) n_{sub}^{2/3} + n_{air}^{2/3} \quad (2.9)$$

où n_{sub} est l'indice du substrat et n_{air} celui de l'air. En réorganisant on peut calculer la porosité par :

$$P = \frac{n_{por}^{2/3} - n_{sub}^{2/3}}{n_{air}^{2/3} - n_{sub}^{2/3}} \quad (2.10)$$

2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Il s'agit ici d'une autre méthode de spectroscopie. La spectroscopie FTIR utilise des longueurs d'onde dans l'infrarouge, ce qui correspond aux modes de vibration moléculaires. Lors d'une mesure FTIR on mesure le spectre d'absorption ou transmission du matériau. Les énergies absorbées sont caractéristiques des liaisons moléculaires, et donc cette technique permet d'identifier les éléments dans un matériau et la façon dont ils sont liés.

Le nom de la technique vient du fait qu'une lampe à large spectre est utilisée, et la réponse du matériau est convertie par une transformée de Fourier afin d'en obtenir l'information spectrale.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec un appareil *Bruker Vertex 70*.

CHAPITRE 3

RÉDUCTION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU SILICIUM POREUX PAR IRRADIATION AUX IONS LOURDS¹

3.1 Introduction

Nous voulons améliorer les performances du silicium poreux comme isolant thermique en réduisant davantage sa conductivité thermique. Pour ce faire, nous allons amorphiser le silicium poreux, puisque cela devrait réduire le transport thermique dans celui-ci. La technique sélectionnée pour amorphiser le silicium poreux est l'irradiation avec des ions lourds à haute énergie. Nous étudierons aussi l'effet combiné de la préoxydation et de l'irradiation, puisqu'il est connu dans la littérature que la préoxydation du silicium poreux permet de stabiliser sa structure [101] et réduire sa conductivité (jusqu'à un facteur 2 de réduction) [159, 212].

Objectif

Caractériser l'effet de l'irradiation sur l'amorphisation du silicium poreux, et évaluer l'effet sur sa conductivité thermique.

3.2 Antécédents théoriques : les mécanismes d'interaction ion-matière

Les interactions ion-matière constituent un domaine vaste et complexe, nous ne traiterons ici que l'essentiel nécessaire à la compréhension des résultats présentés dans ce chapitre. Si cela a éveillé votre curiosité, vous pourrez trouver de nombreux ouvrages spécialisés dans le domaine. Les références [39] et [189] ont été utilisées pour cette partie.

¹Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans la référence [200]. Les figures 3.1, 3.2a, 3.2b, 3.3, 3.4, 3.5, 3.7, 3.8a et 3.8b sont reproduites (et traduites) avec permission de [200]. ©2013, AIP Publishing LLC. La structure de l'article et de ce chapitre sont similaires, et il peut y avoir des ressemblances dans le texte, puisque certains passages ont été traduits de l'article en question. Une partie de ces résultats ont également été présentés en conférence [199]. Les résultats d'une étude préliminaire à ce sujet ont été partiellement publiés dans [88] et présentés en conférence [42, 43, 197, 198].

Pouvoir d'arrêt et distance parcourue par l'ion

À l'aide d'un accélérateur de particules, il est possible de créer un faisceau d'ions et de le diriger vers une cible solide, ce qui fait pénétrer les ions dans le matériau de la cible et d'interagir avec celui-ci. C'est ce principe qui est utilisé pour doper les semiconducteurs par implantation ionique par exemple. L'ion interagit avec la cible en y transférant de l'énergie, ce qui le fera ralentir et, finalement, arrêter dans la cible. L'énergie transférée vers la cible par unité de distance est caractérisée par le **pouvoir d'arrêt** (en anglais *stopping power*) $S = \frac{dE}{dx}$.

La distance parcourue par l'ion dans la cible augmente avec l'énergie d'accélération. On nomme la distance entre la surface de la cible et le point où s'arrête l'ion R_p (de l'anglais *projected range*). La distribution des ions autour de R_p est approximativement gaussienne.

Les régimes nucléaires et électroniques

On peut distinguer deux mécanismes d'interaction entre l'ion et la cible, qui dépendent de l'énergie de l'ion : l'interaction **nucléaire** et **électronique**. À faible et moyenne énergie (< 0.1 MeV par unité de masse atomique), c'est le régime nucléaire qui domine. Dans ce régime les interactions sont une cascade de collisions entre les ions et les atomes de la cible et à forte dose, cela peut endommager la cible de façon significative.

À plus forte énergie (> 0.1 MeV par unité de masse atomique) c'est le régime électronique qui domine. Dans ce cas, les ions transfèrent une portion de leur énergie aux électrons de la cible dans les 10^{-15} s suivant leur passage. Les interactions subséquentes peuvent être décrites dans le cadre du modèle de la **pointe thermique** (*thermal spike model*) [266]. Dans ce modèle, les électrons transfèrent cette énergie aux phonons du réseau cristallin (10^{-12} s), ce qui cause une vibration locale du réseau, qui peut aller jusqu'à la fonte de la cible autour du passage de l'ion si la densité d'énergie déposée est assez élevée. Donc lorsque son énergie est suffisamment élevée, l'ion laisse une trace « endommagée » le long de son parcours [111, 277].

Le pouvoir d'arrêt total S est donné par la somme du pouvoir d'arrêt électronique S_e et nucléaire S_n . Toutefois, selon l'énergie, un des deux régimes peut être dominant. Nous avons calculé, à l'aide du logiciel de simulation SRIM [298], le pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie pour de l'uranium dans une cible de silicium. Ces résultats sont illustrés à la figure 3.1 et montrent bien l'importance des deux régimes selon l'énergie.

En résumé, pour un ion à haute énergie, c'est le régime électronique qui dominera en début de parcours de l'ion et, en fin de parcours, lorsque l'ion aura transféré la majorité de son énergie à la cible, les interactions nucléaires deviendront plus importantes. Il est important de noter

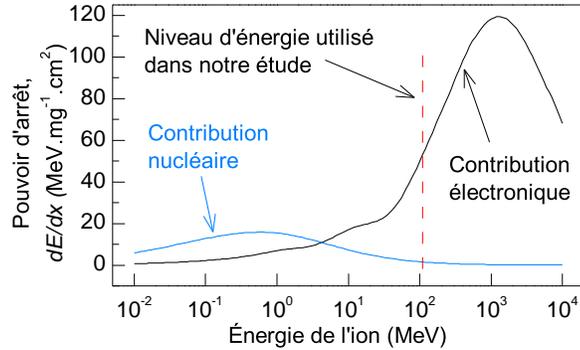


Figure 3.1 Pouvoir d'arrêt, en fonction de l'énergie, pour des ions uranium dans une cible de silicium, tels que calculés par SRIM [298]. On remarque la prédominance du régime électronique à haute énergie. Le niveau d'énergie utilisé dans nos tests (110 MeV) est également indiqué.

que les collisions causées par les interactions nucléaires seront principalement présentes à des valeurs autour de R_p .

L'irradiation du silicium

Le silicium cristallin est réputé comme étant insensible aux interactions du régime électronique lorsqu'il est irradié avec des espèces mono-ioniques [277]. Jusqu'à présent la seule façon connue de l'endommager au régime électronique était avec des agrégats de C_{60} , ce qui crée dans le silicium une trace amorphe le long du parcours des agrégats [40]. Les mécanismes d'interaction entre les ions et le silicium cristallin ne sont pas entièrement compris [181, 208], mais le modèle de la pointe thermique peut être appliqué au moins qualitativement [277].

Quant au silicium poreux, il a été montré que l'irradiation dans le régime nucléaire, avec des ions $^4\text{He}^+$ est destructive, car elle cause la densification de la couche poreuse, autrement dit, elle devient non-poreuse [246]. L'effet de l'irradiation au régime électronique sur la structure du silicium poreux est inconnu par contre. L'irradiation à haute énergie a bien été appliquée au silicium poreux pour augmenter son efficacité de photoluminescence, mais ces travaux ne comprennent pas d'étude de l'effet sur la structure du silicium poreux [20, 112, 234].

3.3 Méthodes expérimentales

3.3.1 Fabrication des échantillons

Les échantillons de silicium poreux ont été fabriqués par gravure électrochimique, selon le procédé détaillé au paragraphe 2.1. Nous avons utilisé des substrats de silicium 100 mm fournis par Siltronix, dopés p+ (résistivité de 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$), et orientés (100). L'électrolyte était

un mélange HF 48% et éthanol absolu (1:1)_{vol}. Une gravure pulsée a été utilisée, les temps et courants de gravure utilisés pour chaque wafer sont détaillés dans le tableau 3.1. Les temps de repos ont été choisis en se basant sur les résultats de la référence [192].

Tableau 3.1 Conditions de fabrication des échantillons de silicium poreux utilisés dans les travaux présentés dans ce chapitre. Chaque série correspond à un substrat de 100 mm.

Série	SSE	Densité de courant visée (mA/cm ²)	Courant (A)	Temps total porosification	Temps gravure/repos	Pré-oxydation
A	F326	35	2	10 min 34 s	1s/2s	Non
B	F327	150	8,5	6 min	1s/4s	Non
C	F329	410	23,3	5 min 30 s	0,5s/4,5s	Non
D	F328	150	8,5	6 min	1s/4s	Oui
E	F330	410	23,3	6 min 2 s	0,5s/4,5s	Oui

Les échantillons ainsi formés ont une structure mésoporeuse (voir Fig. 3.5) et leurs principales caractéristiques sont données dans le le tableau 3.2.

Tableau 3.2 Principales propriétés des échantillons de silicium poreux utilisés dans les travaux présentés dans ce chapitre.

Série	Porosité (%)	Épaisseur (µm)	Diamètre cristallites (nm)
A	41	9,8	13,8
B	56	10	10
C	75	9,1	7,3
D	Supposé égal à la série B	-	-
E	Supposé égal à la série C	-	-

La porosité a été mesurée par réflectivité (voir section 2.2.4), l'épaisseur d'après des images MEB en coupe, et le diamètre des cristallites avec la position du pic du silicium sur les spectres Raman.

Les séries D et E ont été oxydées pendant une heure sous O₂ sec à 300°C, un jour après porosification, et avant l'irradiation.

Les irradiations ont été faites au GANIL² sur la voie IRRSUD, avec des ions uranium à 110 MeV. Six doses ont été testées³ : 10¹² cm⁻², 3×10¹² cm⁻², 7×10¹² cm⁻², 10¹³ cm⁻², 3×10¹³ cm⁻², et 7×10¹³ cm⁻². Lors des irradiations une partie de chaque échantillon était masquée par

²Grand Accélérateur d'Ions Lourds, Caen, France

³Le nom de chaque échantillon est suivi d'un chiffre correspondant à la dose d'irradiation. En ordre de dose croissante, ce chiffre est 9, 1, 2, 3, 7, 8.

le porte-échantillon, et c'est cela qui constitue les références non-irradiées dans les résultats présentés par la suite.

3.3.2 Méthodes de caractérisation structurale

L'amorphisation du silicium poreux a été étudiée qualitativement et quantitativement par spectroscopie Raman. Les mesures ont été faites avec un laser à 532 nm, en surface des échantillons. Les appareils utilisés étaient le *Renishaw RM 1000* ou le *Thermo-Fisher DXR* du CECOMO⁴. Lors des mesures Raman, il faut veiller à ne pas introduire de décalage supplémentaire du spectre qui pourrait fausser la mesure. Concrètement, cela implique (i) de bien calibrer l'équipement Raman avec du silicium cristallin, en s'assurant que le pic soit bien à 521 cm^{-1} et (ii) d'éviter tout échauffement de l'échantillon à cause du laser employé pour faire les mesures (donc travailler à faible puissance laser).

Après avoir clivé les échantillons, nous avons observé les couches poreuses sur leur tranche au MEB (*LEO VP* ou *FIB LEO 1540 XB* à l'Université de Sherbrooke).

La chimie de surface du silicium poreux a été étudiée par FTIR, avec un *Bruker Vertex 70* à l'Insa Lyon.

Mesure de la fraction amorphe par spectroscopie Raman

Nous verrons que suite à l'irradiation du silicium poreux, une phase de silicium amorphe apparaît. Cela est reflété dans les spectres Raman, où on observe les contributions des deux phases. Un exemple de spectre est donné à la figure 3.2a. On peut mesurer le volume respectif des phases de Si amorphe et cristallin en intégrant l'intensité Raman des deux contributions, mais pour cela il faut d'abord les séparer. La méthode pour faire cela consiste à d'abord fitter le spectre du silicium poreux non-irradié, et ensuite de fitter le spectre du silicium poreux irradié avec la courbe correspondant au silicium poreux non-irradié et un pic correspondant à la phase amorphe. Cela revient en quelques sortes à soustraire la contribution du silicium poreux cristallin, et ce qu'il reste correspond donc au silicium amorphe.

La figure 3.2b montre un spectre typique du silicium poreux non-irradié, comparé au spectre du silicium cristallin. Comparé à ce dernier, le pic du silicium poreux est décalé et élargi de façon asymétrique vers les plus faibles énergies (donc vers la gauche sur cette figure). Cela a été attribué au confinement de phonons, dû à la faible dimension des cristallites formant le silicium poreux [38, 219]. Ce décalage augmente avec la porosité et, de plus, à porosité élevée, on peut observer une queue additionnelle à faible énergie, autour de 480 cm^{-1} [91]. Nous avons

⁴Centre commun de microspectrométrie optique, à l'Université Lyon I

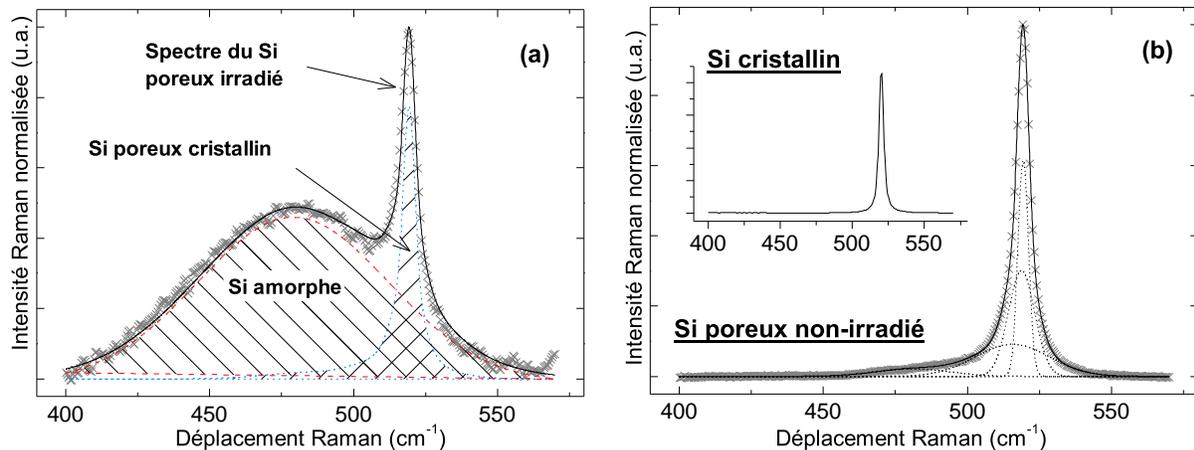


Figure 3.2 a) Illustration du procédé pour séparer les contributions des phases amorphes et cristallines dans le spectre Raman du silicium poreux irradié (ici du silicium poreux à 56% de porosité irradié à une dose de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Le spectre du silicium poreux irradié mesuré (croix, gris) est fitté avec une gaussienne correspondant à la phase amorphe (traits, rouge) et une courbe correspondant à du silicium poreux non-irradié (points, bleu), pour obtenir une courbe décrivant le spectre complet (continue, noir). b) Procédé de fittage du spectre du silicium poreux non-irradié (ici à 56% de porosité), grâce à quatre gaussiennes (pointillées), afin d'obtenir une courbe fittée (trait continu). En encart, un spectre de silicium cristallin non-poreux, pour comparaison.

donc fitté le spectre du silicium poreux non-irradié avec quatre gaussiennes : une autour de 520 cm^{-1} pour le phonon TO (transverse optique) du silicium cristallin, deux libres entre 490 et 520 cm^{-1} pour décrire les effets de confinement de phonons, et une à 480 cm^{-1} pour la queue à faible énergie. Ce dernier pic à 480 cm^{-1} est inclus dans la contribution du silicium poreux non-irradié, et le pic à 480 cm^{-1} fitté par la suite dans les spectres du silicium poreux irradié par la suite correspond donc uniquement au silicium amorphe créé par irradiation.

Pour séparer les contributions du silicium cristallin et amorphe dans les spectres du silicium poreux irradié, nous avons fitté ces spectres avec une courbe correspondant au spectre du silicium poreux non-irradié de même porosité (obtenue selon la procédure détaillée au paragraphe précédent), et une gaussienne à 480 cm^{-1} , ce qui est typique du silicium amorphe [251]. C'est cette étape qui est illustrée à la figure 3.2a. Le fittage de tous les spectres a été fait entre 400 et 570 cm^{-1} , et nous avons soustrait la ligne de base lors de l'étape de fit, en la supposant linéaire.

Une fois les deux contributions séparées, on peut intégrer l'aire sous les courbes pour en calculer la fraction volumique de silicium amorphe, ρ_a . Celle-ci est calculée par $\rho_a = yI_a / (I_c + yI_a)$ [32], où $y = \Sigma_c / \Sigma_a$ [267] est le rapport des sections efficaces Raman du silicium cristallin et amorphe,

et I_c et I_a sont les intensités intégrées des phases cristallines et amorphes. Le facteur y reflète le fait que l'intensité du rayonnement Raman émise par les phases amorphes et cristallines n'est pas la même. Cependant, il n'y a pas de consensus dans la littérature quant à la valeur correcte de y ; en effet plusieurs valeurs entre 0.1 et 1.7 ont été publiées [32, 95, 144, 250, 267, 269], et certains auteurs ont même remis en cause la validité de cette technique [209]. Le but ici n'est pas de répondre à cette question, mais simplement d'extraire des informations quantitatives sur l'amorphisation causée par l'irradiation. Nous utiliserons donc le rapport des intensités intégrées $\rho'_a = I_a / (I_c + I_a)$ pour estimer la fraction amorphe ρ_a , ce qui revient à prendre $y = 1$.

La méthode pour calculer les barres d'erreur sur les valeurs de ρ_a est expliquée à l'Annexe A.

3.3.3 Méthodes de caractérisation de la conductivité thermique

Deux techniques de mesure ont été employées pour mesurer la conductivité thermique. La première est la SThM (*Scanning thermal microscopy*, ou microscopie thermique à balayage). Cette technique est basée sur la AFM (*atomic force microscopy*, ou microscopie à force atomique). Une pointe thermo-résistive montée sur un AFM est chauffée par effet Joule et permet de transférer localement de la chaleur à l'échantillon sous étude. La puissance électrique nécessaire pour garder constante la température de la pointe dépend de la conductivité thermique de l'échantillon. On peut donc mesurer cette propriété après calibration avec des échantillons de référence bien connus [88, 200]. Ces mesures ont été effectuées par Dr. Séverine Gomès au CETHIL.⁵

La seconde technique utilisée pour mesurer la conductivité thermique est la spectroscopie Raman. La position du pic Raman d'un spectre dépend de plusieurs paramètres, et l'un d'entre eux est la température de l'échantillon étudié. En augmentant la puissance du laser utilisé pour la mesure Raman, on peut induire un échauffement dans le matériau. À puissance laser absorbée égale, l'augmentation de température en surface de l'échantillon dépend de sa capacité à dissiper la chaleur, autrement dit, sa conductivité thermique. Lysenko, Périchon, et al, ont montré que l'on peut exploiter ce phénomène pour mesurer la conductivité thermique d'un matériau [159, 211]. En fait, la relation entre le déplacement Raman et la puissance laser est linéaire, et la pente est inversement proportionnelle à la conductivité thermique. L'erreur associée à cette technique est de 30% [214].

Le modèle utilisé dans cette méthode suppose que la couche sondée a une épaisseur semi-infinie comparée au diamètre du faisceau laser. Or dans cette étude l'épaisseur des couches de silicium poreux est d'environ 10 μm et le diamètre du faisceau 1.5 μm , donc on sort du cadre de validité

⁵Centre de Thermique de Lyon.

de la technique. Un modèle permettant de calculer la conductivité thermique pour des couches non-semi-infinies a été développé par deux de nos collaborateurs, Mykola Isaiev et Dr. Roman Burbelo, et est présenté dans l'annexe B de la référence [200]. Ce modèle a été utilisé pour obtenir toutes les valeurs de conductivité thermique mesurées par Raman présentées par la suite.

Réalisation expérimentale de la mesure de conductivité thermique par spectroscopie Raman

Les spectres ont été obtenus avec les mêmes équipements que ceux utilisés pour la caractérisation structurale. Nous avons généralement suivi le protocole détaillé dans [214]. Nous mentionnons ci-dessous quelques points importants :

- Il faut bien calibrer le spectromètre Raman avec un échantillon de référence de silicium cristallin pour éliminer tout décalage parasite.
- La puissance du laser a été ajustée à l'aide de l'alimentation du laser et des filtres à densité neutre, et la puissance reçue par l'échantillon a été mesurée par un puissance-mètre laser.
- Après avoir changé la puissance du laser il faut attendre que la température de l'échantillon se stabilise. Une à deux minutes suffisent, et on peut confirmer que la température s'est stabilisée lorsqu'on n'observe plus que le décalage du pic change en fonction du temps. Il faut éviter de dépasser 515 cm^{-1} pour ne pas endommager le silicium poreux en le chauffant trop.
- Il faut utiliser la puissance absorbée par le silicium poreux, et non la puissance reçue, pour calculer la conductivité thermique. Nous avons calculé la puissance absorbée à partir des coefficients de réflexion donnés dans [214]. Nous avons utilisé des valeurs de 79%, 80% et 84% pour le silicium poreux à une porosité de, respectivement, 41%, 56% et 75%.
- Le calcul de la conductivité thermique nécessite de connaître le diamètre du faisceau laser, nous avons pris $1.5 \text{ }\mu\text{m}$. Cette valeur a été calculée à partir des diamètres des franges de diffraction observées et la formule de la tache d'Airy.
- Pour chaque valeur de conductivité thermique, la mesure a été faite à deux endroits différents des échantillons, à 8 à 10 niveaux de puissance différents, et une régression linéaire a été faite sur tous ces points de mesure.

3.4 Effets de l'irradiation sur la structure du silicium poreux

3.4.1 Étude qualitative de l'amorphisation du silicium poreux

Des mesures Raman ont été effectuées sur le silicium poreux avant et après irradiation. La figure 3.3 montre l'évolution de la forme de spectre Raman en fonction de la dose d'irradiation pour du silicium poreux à 56% de porosité.

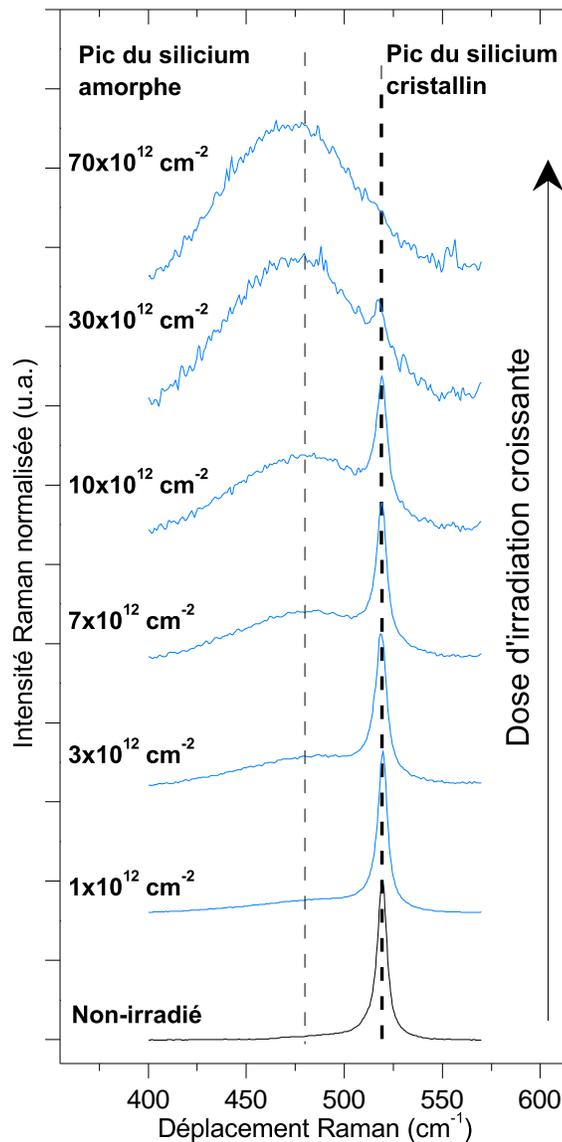


Figure 3.3 Spectre Raman du silicium poreux à 56% de porosité, pour différentes doses d'irradiation. Chaque spectre est normalisé par rapport à l'intensité de son pic le plus élevé. On peut observer que l'intensité du pic du Si amorphe (480 cm⁻¹) augmente relativement à celle du silicium poreux cristallin (≈ 520 cm⁻¹).

L'échantillon non-irradié présente un spectre typique du silicium poreux. Par contre, lorsque la dose augmente, on constate l'apparition d'un pic à 480 cm^{-1} qui augmente relativement au pic du silicium poreux cristallin (autour de 520 cm^{-1}). Ce pic large à 480 cm^{-1} est typique du silicium amorphe [251], donc cela montre que l'irradiation crée une phase amorphe dans le silicium poreux, et son importance augmente avec la dose d'irradiation. Nous avons également fait ces mesures sur le silicium poreux à 41% et 75% de porosité, et on observe la même tendance.

3.4.2 Étude quantitative de l'amorphisation du silicium poreux

La procédure détaillée à la section 3.3.2 a permis de mesurer quantitativement la fraction amorphe, ρ_a , à partir des spectres Raman. La figure 3.4 montre l'évolution de ρ_a en fonction de la dose d'irradiation pour du silicium poreux non-oxydé, avec trois porosités différentes. On observe que ρ_a croît de façon monotone avec la dose d'irradiation, jusqu'à atteindre un plateau pour $\rho_a = 100\%$. On peut voir également qu'à dose égale, la fraction amorphe augmente avec la porosité.

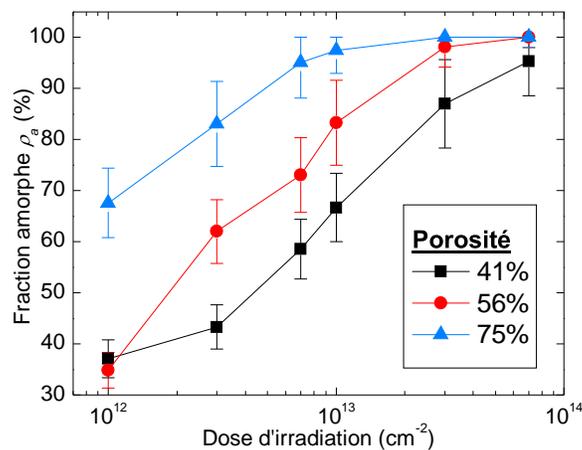


Figure 3.4 Fraction amorphe, ρ_a , en fonction de la dose d'irradiation, mesurée par spectroscopie Raman, pour différentes porosités, états d'oxydation, et énergies d'irradiation.

Ces résultats confirment les observations qualitatives de la section précédente. Ils montrent également que la quantité de Si amorphe créée dans le silicium poreux peut être contrôlée par la dose d'irradiation. Finalement, les échantillons très poreux sont plus sensibles à l'irradiation que ceux à plus faible porosité.

3.4.3 Analyse MEB de la microstructure

L'analyse Raman donne de l'information macroscopique sur la structure du silicium poreux. Nous avons ensuite utilisé l'imagerie MEB pour étudier l'effet de l'irradiation à l'échelle microscopique. La figure 3.5 montre des vues en coupe du silicium poreux à 56% et 75% pour différentes doses d'irradiation. On voit qu'il n'y a aucun changement de morphologie visible jusqu'à des hauts niveaux d'amorphisation. D'après ces images, la structure poreuse commence à évoluer pour $\rho_a > 83\%$ pour le silicium poreux à 56% de porosité, et entre $\rho_a = 68\%$ et 83% pour le silicium poreux à 75% de porosité. Au-delà, une réorganisation limitée a lieu, mais même lorsqu'on atteint une amorphisation totale, le silicium poreux reste poreux.

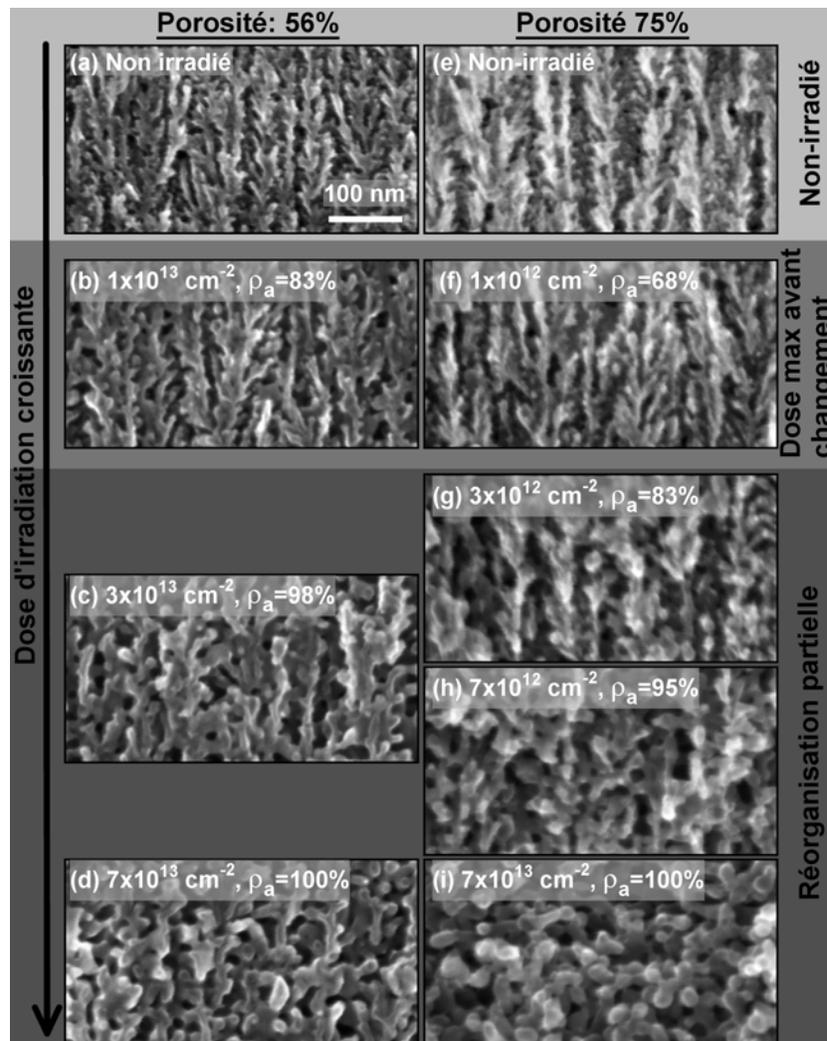


Figure 3.5 Images MEB en coupe du silicium poreux à 56% et 75% de porosité pour différentes doses d'irradiation. La dose et la fraction amorphe, ρ_a , sont indiquées sur chaque sous-figure, et toutes sont au même grossissement.

Ces observations ont été effectuées en haut, au centre, et en bas des couches poreuses. Lorsqu'un changement de morphologie était observé, il n'y avait aucune différence visible en fonction de la profondeur de la couche, donc nous en déduisons que l'amorphisation a eu lieu à travers toute la profondeur de la couche poreuse. De plus, les échantillons de silicium poreux étaient intacts après l'irradiation, et il n'y avait aucun signe visible d'endommagement, c'est à dire de fissuration ou de d'écrasement de la structure.

3.4.4 Effet de l'irradiation sur la chimie de surface du silicium poreux

La figure 3.6 montre les spectres FTIR du silicium poreux à 56% de porosité pour différentes doses d'irradiation. L'interprétation des spectres a été faite à l'aide des références [169] et [231]. Le tableau 3.3 indique les différents modes de vibrations moléculaires avec leurs équivalents en anglais, plus usités, et leurs abréviations [60]. On rappelle que le FTIR donne uniquement des informations sur la chimie de surface.

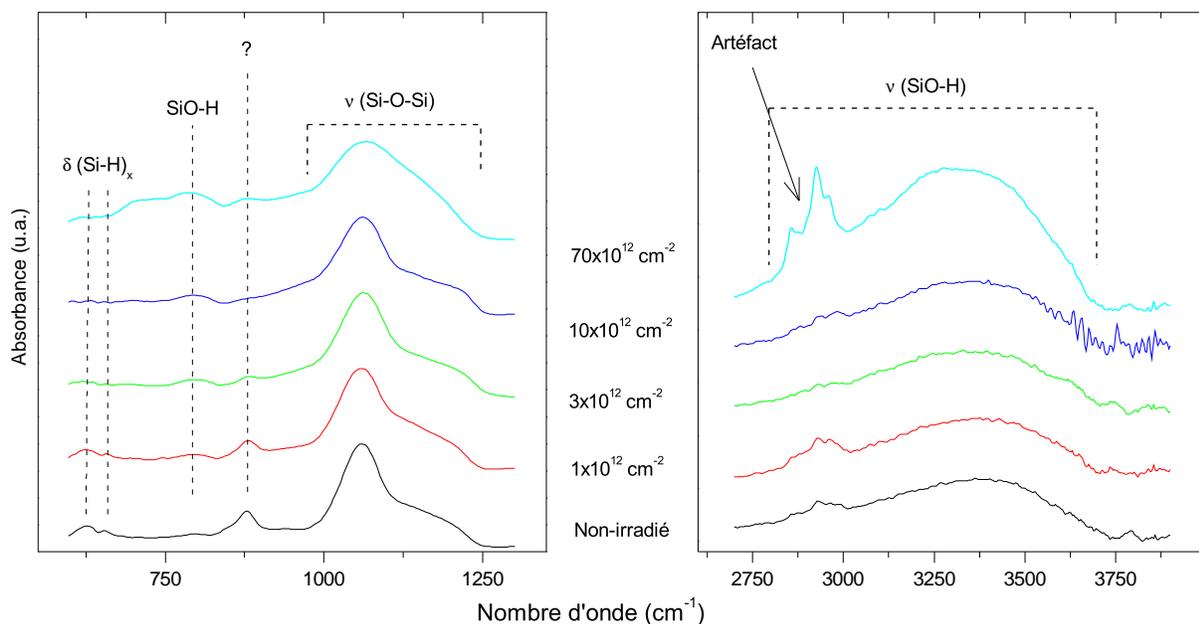


Figure 3.6 Spectres FTIR du silicium poreux à 56% de porosité à différentes doses d'irradiation.

Tout d'abord, on voit que l'échantillon non-irradié est oxydé, avec de l'hydrogène incorporé dans la couche. Suite à l'irradiation, on voit que les modes associés aux liaisons Si-H diminuent en intensité et ceux associés aux liaisons Si-O augmentent légèrement avec la dose. Le mode à 880 cm^{-1} , désigné par « ? » a déjà été attribué à des hydroxydes et des oxydes [169], et dans nos spectres on observe que ce pic diminue dans un premier temps avant de réaugmenter.

Tableau 3.3 Les modes de vibrations moléculaires

Mode de vibration		Abréviation
Français	Anglais	
Élongation symétrique	Symmetric stretching	ν
Élongation asymétrique	Asymmetric stretching	
Cisaillement	Scissoring	δ
Rotation pure	Rocking	
Balancement	Wagging	γ
Torsion	Twisting	

On observe les mêmes tendances sur les échantillons à 41% et 75%. Quant au silicium poreux pré-oxydé, il n'y a pas de différence dans les spectres FTIR avec l'irradiation, et les modes des liaisons Si-H ne sont pas présents, puisque l'oxydation à 300°C cause justement la désorption de l'hydrogène à la surface du silicium poreux [169].

Il est donc probable que l'énergie fournie par l'irradiation rompt les liaisons Si-H, laissant des liaisons pendantes qui réagissent avec l'oxygène ambiant à la sortie de l'accélérateur. Par contre ces spectres ont été faits plus d'un an après l'irradiation, et les échantillons ont donc été oxydés à température ambiante, comme en témoigne l'échantillon non-irradié. En conséquence, pour les échantillons irradiés il est impossible de séparer l'oxydation due à l'irradiation et l'oxydation à température ambiante. Il est possible que l'irradiation ait simplement accéléré l'oxydation à température ambiante. Cette question pourrait être réglée en faisant du FTIR sur les échantillons directement après l'irradiation.

3.4.5 Discussion de l'amorphisation par irradiation

Nous avons donc démontré que l'irradiation du silicium poreux avec des ions lourds à haute énergie crée une phase amorphe dans celui-ci. Le degré d'amorphisation peut être contrôlé par la dose d'irradiation, et la structure poreuse n'est pas détruite. À des fractions amorphes élevées, on observe une réorganisation partielle de la structure, mais elle reste poreuse.

La structure poreuse ne change pas jusqu'à $\rho_a = 83\%$ et $\rho_a = 68\%$ pour une porosité de, respectivement, 56% et 75%, et s'est seulement partiellement réorganisée pour $\rho_a = 100\%$. Ceci est remarquable quand on compare aux résultats obtenus dans la littérature pour l'irradiation du silicium poreux à plus faible énergie : en effet, l'irradiation avec des ions $^4\text{He}^+$ à 4 MeV résulte en la densification du silicium poreux [246], autrement dit la structure poreuse est détruite. Cela n'est visiblement pas le cas pour nos résultats, bien que des espèces plus lourdes à des énergies bien supérieures aient été utilisées. Quelle est l'explication pour cela ? Nous avons mentionné

dans l'introduction qu'il existe deux régimes distincts décrivant les interactions ion-matière : les régimes nucléaire et électronique. L'importance respective des deux régimes dépend de l'énergie des ions. La figure 3.1 montre les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique en fonction de l'énergie, calculés grâce au logiciel SRIM [298]. On peut voir que le régime électronique est dominant au niveau d'énergie utilisé dans notre étude (110 MeV). Des interactions au régime nucléaire auraient effectivement causé des dégâts collisionnels dans le silicium poreux, et donc un écrasement de sa structure. Par contre, dans le régime électronique, l'ion laisse simplement une trace amorphe le long de son parcours. Cela explique l'amorphisation du silicium poreux, sans destruction de sa structure poreuse, que nous avons observée.

La distance R_p parcourue par des ions uranium à 110 MeV dans une cible de silicium cristallin non-poreux, calculée par SRIM [298], est de 14 μm . Un des principaux paramètres utilisés dans ce calcul est la densité de la cible, donc nous pouvons estimer R_p dans le silicium poreux en utilisant sa densité effective. Ainsi, pour du silicium poreux à 75% de porosité nous avons calculé $R_p = 57 \mu\text{m}$. Cela signifie que les ions uranium traversent complètement la couche poreuse (d'une épaisseur de 10 μm environ) et s'arrêtent dans le silicium non-poreux en dessous de la couche poreuse. Les interactions nucléaires deviennent dominantes seulement à des profondeurs proches de R_p , donc la couche poreuse entière devrait être amorphisée. Cela est cohérent avec ce que nous avons vu lors des observations au MEB, c'est à dire que lorsqu'une modification de structure a eu lieu, elle a eu lieu à travers toute la profondeur de la couche poreuse.

Donc, les interactions au régime électronique sont responsables de l'amorphisation du silicium poreux. Cependant, nous avons mentionné dans l'introduction que le silicium cristallin est insensible à l'endommagement au régime électronique lorsqu'il est irradié avec des ions mono-atomiques. Qu'est-ce qui rend l'amorphisation du silicium poreux possible à des niveaux d'énergie qui n'ont pas d'effet sur le silicium cristallin ? L'endommagement au régime électronique peut être décrit par le modèle de la *pointe thermique* (voir section 3.2). Dans le cas du silicium poreux, il est possible que les faibles dimensions de sa nano-structure (des quasi-colonnes de silicium d'un diamètre d'environ 10 nm, entourées de pores) causent du confinement électronique, ce qui aurait pour effet d'augmenter la densité d'énergie déposée dans le matériau, jusqu'à atteindre des niveaux suffisants pour amorphiser le silicium poreux.

3.5 Impact de l'irradiation sur la conductivité thermique du silicium poreux

3.5.1 Résultats et discussion

La figure 3.7 montre la conductivité thermique du silicium poreux en fonction de la fraction amorphe ρ_a , pour du silicium poreux à 56% mesurée par SThM, et 41, 56, et 75% de porosité mesurée par Raman. Ces résultats sont également comparés à un modèle très simple (voir explications plus bas). On voit qu'une augmentation de ρ_a entraîne une réduction de la conductivité thermique pour toutes les porosités, le modèle montre également un bon accord avec ces tendances. À 41%, les résultats mesurés par SThM et Raman sont aussi en accord entre eux. La réduction de conductivité thermique suite à l'irradiation atteint un facteur de 3 pour 56% de porosité et une dose de 10^{13} cm^{-2} ($\rho_a = 83\%$), c'est à dire une réduction de $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $0.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ suite à l'irradiation. La valeur de conductivité thermique la plus faible mesurée est de $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pour du silicium poreux à 75% de porosité et $\rho_a = 68\%$. De plus, l'échantillon à 56% de porosité et partiellement amorphisé, avec $\rho_a = 83\%$, atteint une conductivité thermique légèrement plus faible que du silicium poreux à 75% de porosité non-irradié ($0.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ versus $1.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Donc, en irradiant et amorphisant du silicium poreux à moyenne porosité, on peut atteindre des valeurs de conductivité thermique inférieures à celles du silicium poreux à haute porosité non-irradié, ce qui permet d'éviter les problèmes mécaniques associés à une porosité élevée.

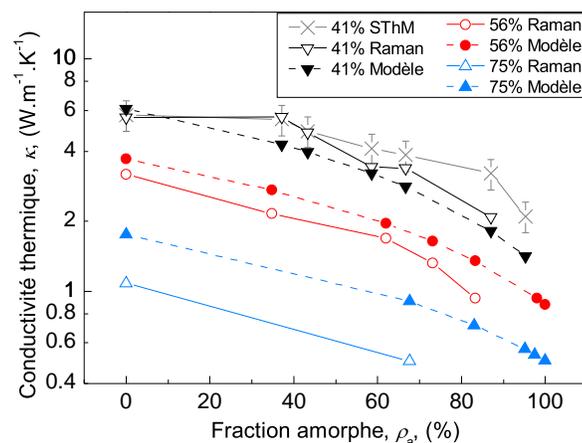


Figure 3.7 Conductivité du silicium poreux en fonction de la fraction amorphe, ρ_a , pour différentes porosités et mesurée par SThM et Raman, de même que les résultats de modélisation. On observe une réduction de la conductivité thermique lorsque la fraction amorphe augmente.

Les valeurs de conductivité thermique calculées à partir des mesures Raman ont été corrigées à l'aide du modèle décrit dans [200] afin de tenir compte des effets de l'épaisseur insuffisante de la couche poreuse. Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures SThM, et aussi avec des valeurs typiques de la littérature [5, 85, 87, 158] (pour le silicium poreux non-irradié), ce qui confirme la validité de cette technique. Les mesures SThM ne sont pas affectées par la profondeur des couches poreuses, puisque cette technique sonde une épaisseur de 1 μm environ [87].

Les échantillons irradiés ont été stockés pendant un an environ, sous conditions de température et pression de la pièce, entre l'irradiation et l'exécution des mesures de conductivité thermique. Les mesures FTIR montrent que ces échantillons ont subi de l'oxydation à température ambiante. Cependant, comme les mesures de conductivité thermique ont été faites au même moment sur les échantillons irradiés et non-irradiés, et que les échantillons non-irradiés sont une partie des échantillons irradiés masqués par le porte-échantillon pendant l'irradiation, la mesure de conductivité thermique est différentielle et ignore les effets de l'oxydation à température ambiante. De plus, les résultats FTIR montrent que l'oxydation supplémentaire causée par l'irradiation est très faible. Donc la réduction de conductivité thermique que nous mesurons est uniquement due à l'amorphisation suite à l'irradiation.

Le lecteur aura peut-être remarqué que la mesure de conductivité thermique par spectroscopie Raman n'a pas été faite pour les échantillons les plus amorphes. La raison pour cela est que l'intensité du signal Raman diminue fortement lorsque ρ_a augmente. À des fractions amorphes élevées le temps requis pour avoir un spectre propre devient très long, et le temps pour faire la mesure à plusieurs puissances différentes est excessif.

3.5.2 Discussion de l'impact sur la conductivité thermique

Nous pouvons conclure de ces résultats que l'apparition d'une phase amorphe dans le silicium poreux, suite à son irradiation, entraîne une réduction importante de la conductivité thermique du silicium poreux. La conductivité thermique du silicium amorphe est inférieure à celle des nanostructures du silicium poreux, donc l'introduction d'une phase amorphe réduira la conductivité thermique effective de toute la couche poreuse. En effet, si on décrit le silicium poreux partiellement amorphe par des fils de silicium soit amorphes, soit cristallins, en parallèle, on peut estimer la conductivité thermique dans la direction des fils par l'équation :

$$\kappa_{PSi} = (1 - \Phi) [\kappa_{Si} (1 - \rho_a) + \kappa_{aSi} \rho_a] \quad (3.1)$$

où Φ est la porosité, κ_{PSi} , κ_{Si} et κ_{aSi} sont la conductivité thermique de, respectivement, la couche de silicium poreux, les nanofils de silicium cristallin, et le silicium amorphe. L'hypothèse des fils en parallèle est raisonnable, et basée sur le fait qu'entre les spectres Raman du silicium poreux non-irradié et irradié, il n'y a pas de décalage significatif du pic du silicium cristallin (voir figure 3.3). La position de ce pic dépend de plusieurs facteurs, notamment les contraintes [167] du matériau et les dimensions caractéristiques des nanostructures du silicium poreux [38, 219]. Ainsi, en l'absence de décalage, nous pouvons penser que le diamètre des quasi-colonnes de silicium poreux ne change pas suite à l'irradiation, et qu'une quasi-colonne traversée par un ion devient complètement amorphe. Ceci est évidemment vrai seulement lorsqu'il n'y a pas de réorganisation de la structure du silicium poreux.

Nous obtenons la conductivité thermique des nanofils de silicium cristallin en extrapolant un modèle développé par Chantrenne et al [47]. En effet, ce modèle décrit la conductivité thermique de nanofils avec un diamètre de jusqu'à 22 nm, et a été validé par des résultats expérimentaux [11, 153]. Le diamètre des nanofils correspond au diamètre des cristallites de silicium poreux donné dans le tableau 3.2. La conductivité thermique du silicium amorphe varie dans la littérature entre 1 et 5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [100], alors nous avons pris une valeur intermédiaire du $\kappa_{aSi} = 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Les valeurs de κ_{PSi} calculées à l'aide de ce modèle simple sont présentées à la figure 3.7 et comparées aux données expérimentales. On voit que le modèle décrit bien les tendances la réduction de conductivité thermique suite en fonction de l'amorphisation. Cela confirme que l'introduction d'une phase amorphe dans le silicium poreux cause une réduction de la conductivité thermique. Le modèle pourrait être affiné afin de mieux décrire les valeurs expérimentales, car le modèle s'en écarte au fur et à mesure que la porosité augmente. Le modèle pourrait être amélioré notamment en tenant compte de l'état de surface des nanofils de silicium poreux et de leur diamètre variable, puisqu'il a été démontré que ces deux facteurs peuvent affecter la conductivité thermique des nanofils de silicium [103, 202, 297].

3.6 Réduction plus importante de la conductivité thermique grâce à la pré-oxydation du silicium poreux

Un substrat de silicium poreux à 56% de porosité a été oxydé pendant 1h à 300°C avant l'irradiation, et comparé à du silicium poreux non-oxydé ayant la même porosité. La figure 3.8a montre l'évolution de la fraction amorphe en fonction de la dose pour ces deux échantillons, et on voit qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux séries d'échantillons. Par contre, comme on peut voir à la figure 3.8b, à fraction amorphe égale, la conductivité thermique du

silicium poreux pré-oxydé est bien inférieure à celle du silicium poreux non-oxydé. La valeur de conductivité thermique la plus faible atteinte pour le silicium poreux pré-oxydé est de $\kappa = 0.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, pour $\rho_a = 81\%$, ce qui est équivalent à une réduction d'un facteur 5 par rapport au silicium poreux avant oxydation et irradiation. Donc l'oxydation et l'irradiation peuvent bien être combinées afin d'atteindre une plus grande réduction de la conductivité thermique.

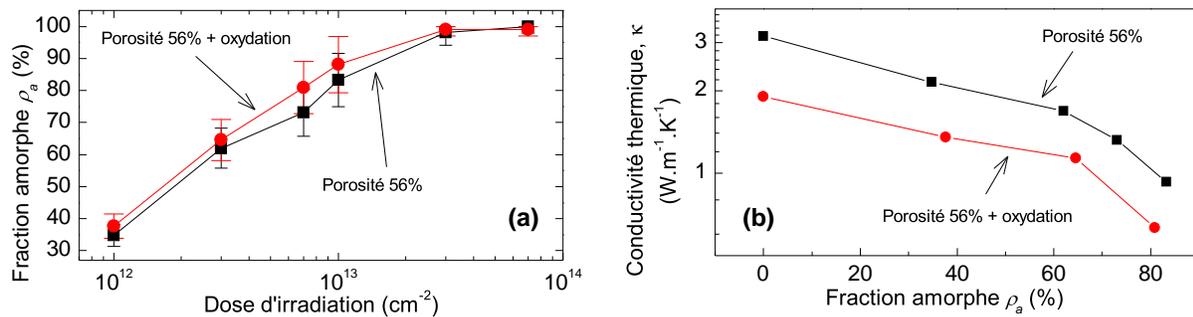


Figure 3.8 a) Fraction amorphe en fonction de la dose d'irradiation du silicium poreux, avec et sans pré-oxydation et b) conductivité thermique en fonction de la fraction amorphe du silicium poreux, avec et sans pré-oxydation.

3.7 Possibilité d'obtenir un effet similaire à plus faible énergie ou avec des espèces plus légères

Dans les implantateurs ioniques utilisés dans l'industrie des semiconducteurs, la gamme des « hautes énergies » se situe entre quelques centaines de keV et quelques MeV [190, 224]. L'énergie maximale disponible chez les deux plus grands fabricants d'implanteurs ioniques pour l'industrie des semiconducteurs, *Axcelis* et *Varian*, atteint respectivement 4.5 MeV [13] et 3.75 MeV [9]. Nos résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à 100 MeV, ce qui est bien supérieur aux capacités des implantateurs industriels, et constitue donc un obstacle à l'utilisation de cette technique dans des applications à grande échelle. Nous allons voir, à l'aide de simulations, s'il est possible d'amorphiser le silicium poreux à des énergies plus faibles.

Le pouvoir d'arrêt électronique S_e doit dépasser un certain seuil pour amorphiser le matériau irradié. Dans le silicium cristallin, celui-ci a été estimé à 30 keV/nm [40]. Pour le silicium poreux à 56%, Canut *et al.* ont trouvé un seuil d'environ 3 keV/nm [41], soit dix fois moins que le silicium cristallin. À l'aide du logiciel SRIM nous avons fait des simulations pour calculer S_e et R_p pour une sélection d'éléments à travers le tableau périodique.

La figure 3.9a montre le pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie pour divers éléments. La figure illustre également les deux contraintes à respecter. La première est l'énergie

maximale, qui a été fixée à 4 MeV, d'après les spécifications des appareils industriels mentionnés ci-dessus. La deuxième est le seuil d'amorphisation de 3 keV/nm pour le Si poreux à 56% de porosité. Ces deux contraintes délimitent la zone « favorable » dans laquelle il faudrait se situer (cadran nord-ouest). On constate qu'aucune des espèces testées ne permet d'amorphiser le silicium poreux à des énergies inférieures à 4 MeV. Toutefois avec un seuil légèrement plus bas, à 1 keV/nm, toutes les espèces testées sauf le bore permettraient d'amorphiser le silicium poreux à 4 MeV.

Nous avons également regardé le parcours de l'ion R_p . Pour être intéressante comme isolant thermique, la couche poreuse devrait être épaisse d'au moins une dizaine de microns, idéalement plus. Il est souhaitable que l'irradiation amorphise toute la couche, d'abord pour réduire sa conductivité thermique, mais aussi parce que les ions devraient arriver en fin de parcours dans le substrat non-poreux pour ne pas endommager le silicium poreux au régime nucléaire. La figure 3.9b montre R_p en fonction de l'énergie, pour les mêmes espèces qu'à la figure 3.9a. Cette figure est délimitée seulement par l'énergie maximale à 4 MeV. On voit qu'à 4 MeV seul le bore permet d'atteindre $R_p = 10 \mu\text{m}$.

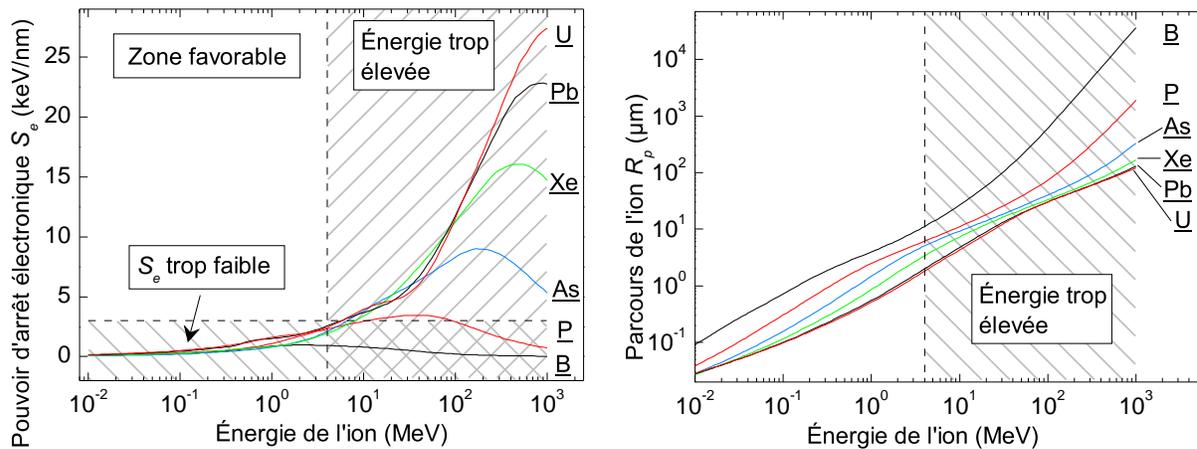


Figure 3.9 a) Pouvoir d'arrêt électronique S_e en fonction de l'énergie, calculé par SRIM, pour différentes espèces (bore, phosphore, arsenic, xenon, plomb, et uranium) dans du silicium non-cristallin. b) Parcours de l'ion R_p en fonction de l'énergie, calculé par SRIM, pour différentes espèces dans du silicium poreux à 56% de porosité.

Les valeurs de R_p ont été calculées pour le silicium poreux, en prenant la densité effective du silicium poreux. Ceci est normal, puisque le parcours de l'ion dépend de tout ce que l'ion a traversé, soit des cristallites de silicium, mais aussi des pores. Par contre les valeurs de S_e ont été calculées pour le silicium non-cristallin. En effet, S_e reflète la quantité d'énergie transmise localement et donc c'est la densité réelle du silicium qui compte ici.

Ces calculs ont été faits pour du silicium poreux à 56%, et on peut voir qu'aucune des espèces testées permet d'attendre son seuil d'endommagement $S_e = 3 \text{ keV/nm}$ à une énergie inférieure à 4 MeV. Dans ces conditions il apparaît difficile d'amorphiser le silicium poreux à 56 % avec des équipements industriels existants. Cela dit, il existe un autre levier : la porosité. La figure 3.4 montre que la sensibilité de silicium poreux augmente avec sa porosité. Logiquement en augmentant la porosité on devrait réduire le seuil d'endommagement, et réduire ainsi l'énergie nécessaire.

Aussi, ces résultats montrent que l'on devrait pouvoir obtenir des résultats similaires à des énergies bien plus faibles que 100 MeV et avec des espèces plus légères que l'uranium. Cela signifie que l'on peut utiliser des accélérateurs plus petits et plus accessibles que le GANIL, ce qui devrait faciliter grandement la suite des travaux.

3.8 Conclusion

Nous avons donc réussi à amorphiser le silicium poreux en l'irradiant avec des ions uranium à 110 MeV. Cela permet de réduire sa conductivité thermique jusqu'à 3 fois. Aussi, l'amorphisation et la réduction de conductivité thermique peuvent être contrôlées avec la dose d'irradiation. De plus, en pré-oxydant le silicium poreux on peut amplifier la réduction de conductivité thermique, sans affecter de façon significative la fraction amorphe, pour atteindre un facteur de réduction de 5. Aux fortes fractions amorphes on observe une réorganisation limitée de la structure, mais celle-ci reste poreuse, et l'irradiation ne cause pas de dommage (fissuration ou écrasement par exemple).

Ces résultats sont importants pour plusieurs raisons. D'abord cette technique est une façon intéressante de réduire la conductivité thermique du silicium poreux, puisque du silicium poreux à 56% de porosité et amorphisé à 83% a une conductivité thermique plus faible que le silicium poreux non-irradié à 75% de porosité. Cela permettrait de réduire la porosité tout en gardant le même niveau de performances d'isolation thermique, et donc d'atténuer les problèmes liés à la faible tenue mécanique du silicium poreux à forte porosité. De plus l'irradiation peut être combinée avec la préoxydation pour diminuer encore plus la conductivité thermique.

Ensuite, ces résultats sont intéressants d'un point de vue fondamental. En effet il s'agit de la première fois que le silicium a été endommagé au régime électronique par des espèces mono-ioniques. Le silicium poreux pourrait donc constituer un système intéressant pour l'étude des interactions au régime électronique dans le silicium.

Finalement, grâce à cette technique, nous avons créé un matériau nouveau : le silicium poreux amorphe (ou le silicium amorphe poreux !). Les couches de silicium amorphe ont typiquement une épaisseur de quelques microns, or ici nous avons créé des couches de 10 μm . Bien que nous n'ayons pas identifié d'application actuellement, ce nouveau matériau pourrait en susciter.

3.8.1 Travaux futurs

Afin d'approfondir les connaissances de ce phénomène, les travaux suivants sont suggérés :

- Tenter d'obtenir ces mêmes résultats à des niveaux d'énergie accessibles à des implantateurs ionique industriels. Une des voies les plus prometteuses serait d'augmenter la porosité (par rapport à 56%) dans le but de diminuer le seuil d'amorphisation.
- Mesurer l'effet de l'amorphisation sur les propriétés mécaniques du silicium poreux. On peut s'attendre à ce que le silicium poreux amorphe soit moins dur et ait un module de Young plus faible. Cela dit, ce n'est pas forcément une mauvaise chose, puisque le silicium poreux deviendrait également moins fragile.
- Déterminer à partir de quelle température le silicium poreux amorphisé se recristallise et évaluer les conséquences de cela.
- Nous avons observé qualitativement au MEB que l'évolution de structure causée par l'irradiation paraît uniforme. Il serait intéressant de faire des mesures Raman sur la tranche des échantillons pour évaluer quantitativement l'uniformité de l'amorphisation en fonction de la profondeur.
- Bien que la préparation des échantillons risque d'être difficile, des images TEM à haute résolution permettant de voir précisément la localisation des phases amorphes et cristallines seraient très intéressantes.
- Nous n'avons pas réussi à mesurer la conductivité thermique des échantillons très amorphes par spectroscopie Raman. Ces mesures devraient être complétées par une autre technique (SthM par exemple).
- Décrire l'amorphisation du silicium poreux quantitativement en utilisant le modèle de la pointe thermique.
- Irradier le carbure de silicium poreux afin de voir s'il est possible d'obtenir le même effet.
- Faire les mesures FTIR directement après l'irradiation pour voir comment l'irradiation affecte la chimie de surface du silicium poreux.

CHAPITRE 4

FABRICATION DU CARBURE DE SILICIUM POREUX PAR GRAVURE ÉLECTROCHIMIQUE¹

4.1 Introduction

Nous voulons caractériser les propriétés du carbure de silicium poreux et, à terme, l'intégrer dans des dispositifs micro-fabriqués. Cela implique de pouvoir fabriquer des échantillons uniformes et de bien contrôler le procédé de fabrication.

Objectif

Développer un procédé de porosification contrôlé, de façon à pouvoir fabriquer des couches de SiC poreux épaisses et uniformes.

Organisation du chapitre

Nous verrons au fil de ce chapitre que les propriétés physiques des substrats de carbure de silicium ont une importance déterminante sur leur comportement lors de la porosification, et en particulier, **ces propriétés varient fortement d'un fournisseur à un autre**. C'est pour cette raison que la présentation des résultats est organisée selon la provenance des substrats étudiés (Cree, Tankeblue, et SiCrystal). Une étude préliminaire a été faite à l'Insa de Lyon, en utilisant la première version du système d'illumination UV (voir section 2.1.2). Ensuite, à l'Université de Sherbrooke, nous avons amélioré le système d'éclairage et développé une approche permettant de tester plusieurs niveaux de courant sur un même échantillon, ce qui a permis d'utiliser moins d'échantillons, et surtout, réduire fortement la durée des tests. Grâce à cette méthode nous avons pu aboutir à des **cartes du procédé de porosification**, en fonction de la concentration en acide fluorhydrique et la densité de courant. Toutefois ces cartes ont été obtenues sur les substrats Tankeblue et SiCrystal, et l'étude préliminaire sur les substrats fournis par Cree. Étant donné les différences entre les résultats obtenus sur les substrats Cree et les deux autres, nous devons présenter également les résultats de l'étude préliminaire.

¹Les résultats de la section 4.3 ont été publiés dans [194] et présentés en conférence [193, 196]. Les résultats de la section 4.4 ont été partiellement présentés en conférence [195].

4.2 Méthodes expérimentales

Les méthodes et équipements de fabrication du carbure de silicium poreux sont décrits au chapitre 2. Nous décrirons ici une méthode permettant de tester plusieurs niveaux de courant sur un seul échantillon.

4.2.1 Méthode pour tester plusieurs niveaux de courant sur un seul échantillon

La gravure du SiC est un procédé relativement long (de l'ordre de l'heure pour un échantillon) et le matériau de base est coûteux. Nous avons développé une méthode permettant de tester plusieurs niveaux de densité de courant sur un même échantillon afin de réduire la durée et les coûts des tests. Le principe est d'appliquer successivement plusieurs niveaux de densité de courant différents sur un même échantillon, ce qui crée un échantillon formé de plusieurs couches de porosité différente. Nous avons vu lors de l'étude préliminaire que les différences entre les différentes morphologies sont assez marquées, ce qui permet à priori de relier facilement les différentes couches obtenues aux densités de courant. Ce principe est illustré à la figure 4.1. Ce procédé a été utilisé pour obtenir les cartes de procédés qui seront présentées à la section 4.4. Dans cette section nous allons étudier en détail l'exemple d'un échantillon gravé à 8 niveaux de courants différents pour illustrer comment les informations sont obtenues avec cette méthode.

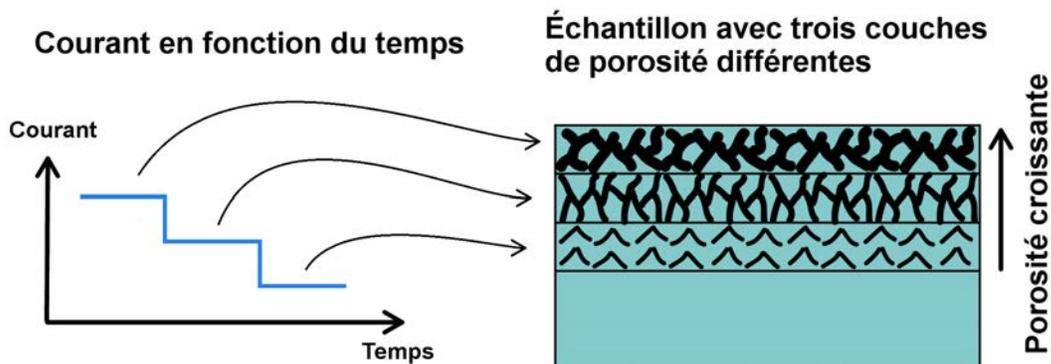


Figure 4.1 Formation d'un échantillon avec trois couches de porosité différente en appliquant trois niveaux différents de courant successifs.

L'échantillon utilisé est un morceau de substrat Tankeblue 6H dopé-n porosifié sur la face Si, orienté « on-axis ». Un contact ohmique de nickel est formé sur la face arrière. L'électrolyte est un mélange HF 49% - eau DI (désionisée) - éthanol absolu (1:4:5)_{vol}. Ces gravures ont été réalisées à l'Université de Sherbrooke sous illumination UV à 395 nm. Le tableau 4.1 donne les densités de courant et temps de gravure pour chaque couche. Le temps de gravure efficace

pour chaque couche est de 60 s, mais un temps de repos plus élevé est utilisé lorsque la densité de courant est plus élevée.

Tableau 4.1 Densité de courant et temps de gravure pour chaque couche. On remarque que chaque couche a le même temps de gravure efficace, soit 60s.

Ordre	Densité de courant (mA/cm ²)	Temps de gravure total (s)	Temps gravure/repos
1	470	240	1s-3s
2	220	240	1s-3s
3	100	240	1s-3s
4	47	180	1s-2s
5	22	180	1s-2s
6	10	180	1s-2s
7	4.7	120	1s-1s
8	2.2	120	1s-1s

L'échantillon fabriqué avec ces paramètres est illustré à la figure 4.2. La figure 4.2a montre une image MEB en coupe de toute la couche. On voit effectivement qu'il y a plusieurs couches de porosité différentes. Ensuite les figures b-f montrent des images à plus fort grossissement des différentes couches. Les images b-f sont en ordre de profondeur croissante dans la couche poreuse.

La plupart des transitions entre les couches sont nettes et faciles à identifier. À bas courant cela est un moins aisé à cause de la porosité et l'épaisseur faibles, mais la distinction reste possible. L'attribution de la zone à 100 mA/cm² vous surprendra peut-être puisque cette zone est clairement formée d'une bicouche (figure 4.2c). Nous verrons plus tard que ce genre de bicouche est typique de ce régime de courant, mais en attendant, nous avons fabriqué une couche poreuse gravée uniquement à 100 mA/cm². Une image MEB en coupe de cet échantillon est donnée à la figure 4.3, et on retrouve la même structure en bicouche, malgré l'utilisation d'une seule valeur de densité de courant.

Afin de confirmer la validité de cette technique, nous avons fabriqué deux échantillons de carbure de silicium poreux épais, le premier à une densité de courant de 40 mA/cm² et le deuxième à 220 mA/cm². On constate que l'on retrouve les mêmes morphologies (voir figure 4.4).

Discussion

Grâce à cette technique on a pu tester 8 niveaux de densité de courant sur un seul échantillon et identifier les morphologies correspondantes. De plus on peut extraire la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant en mesurant l'épaisseur de chaque couche.

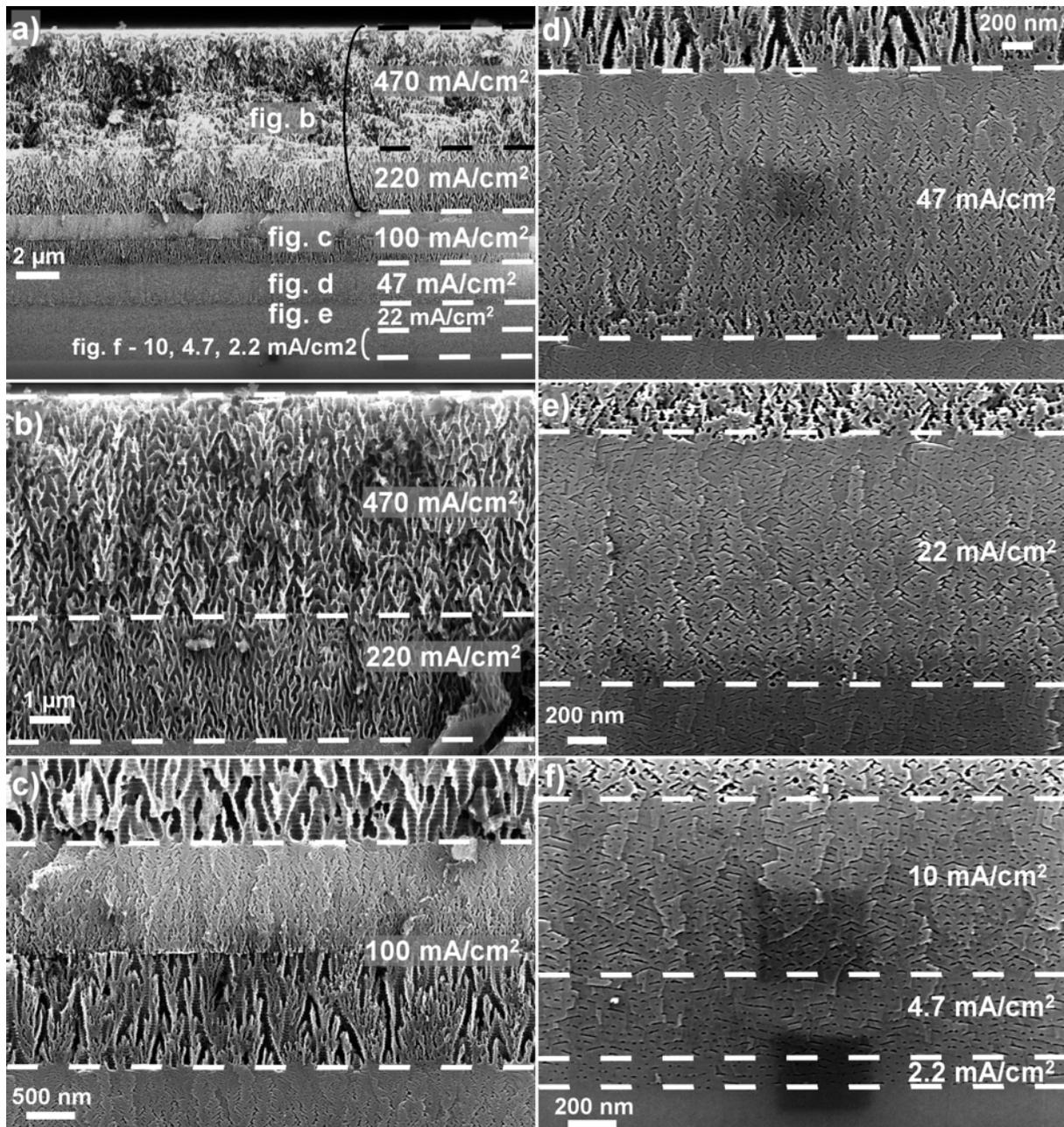


Figure 4.2 Images MEB en coupe d'un échantillon gravé à huit densités de courant différentes. a) La couche entière. Les différentes couches sont indiquées, de même que la densité de courant correspondante et le numéro de figure montrant le grossissement de cette couche. b) Grossissement des couches formées à 470 et 220 mA/cm². Les traits pointillés indiquent la limite entre les zones. c) 100 mA/cm² d) 47 mA/cm² e) 22 mA/cm² f) 10, 4.7 et 2.2 mA/cm².

On pourrait s'attendre à ce que les couches poreuses soient affectées par les couches supérieures fabriquées avant, soit en perturbant le transport de masse ou en affectant la nucléation des pores. Mais, lorsqu'on fabrique des couches poreuses avec une seule densité de courant, on

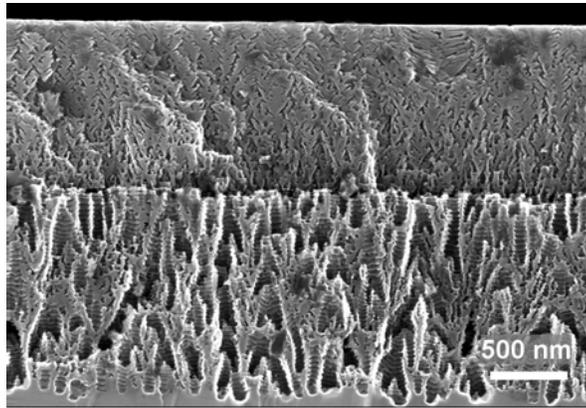


Figure 4.3 Image MEB en coupe d'une couche de carbure de silicium poreux fabriquée avec une densité de courant de 100 mA/cm^2 . On obtient une bicouche, comme celle observée à la figure 4.2c.

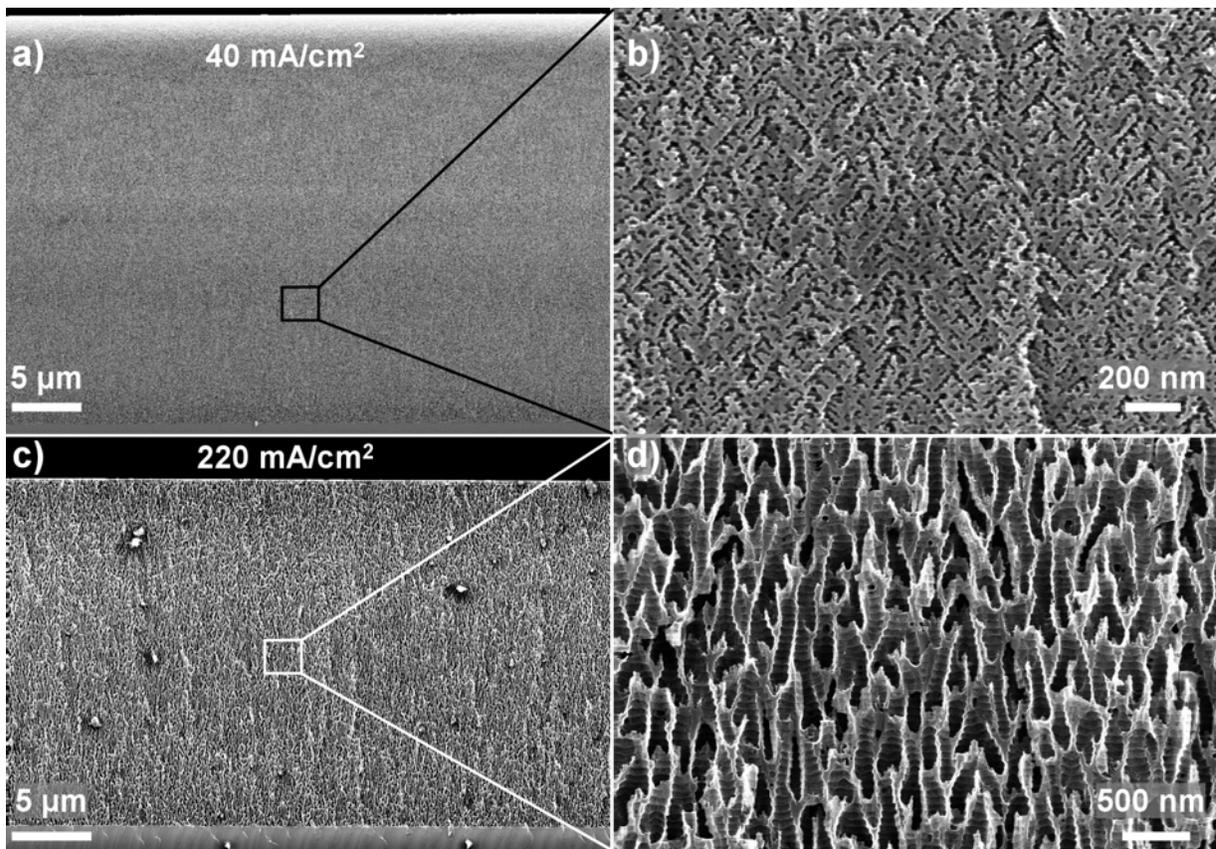


Figure 4.4 Images MEB en coupe montrant des couches de carbure de silicium poreux fabriquées à 40 et 220 mA/cm^2 . a) 40 mA/cm^2 , et b) grossissement d'une partie de cette couche. c) 220 mA/cm^2 , et d) grossissement.

obtient la même morphologie que dans le multi-couche. De plus, les vitesses de gravure mesurées sur les échantillons multi-couche sont sensiblement les mêmes que ceux observés lors de la fabrication de mono-couches épaisses (voir la fin de ce chapitre). Cela confirme la validité de la

technique, et montre que le transport de masse et la nucléation des pores ne sont pas perturbés par la présence des couches poreuses formées précédemment.

Dans l'exemple présenté, nous avons procédé dans le sens des densités de courant décroissantes, donc les couches les plus poreuses se retrouvent en haut. Nous avons également essayé de faire ce test dans le sens des densités de courant croissantes, mais les couches les moins poreuses se sont décollées. Cela pourrait être causé par un dégagement gazeux plus fort à densité de courant plus élevée qui pourrait causer le décollement des couches moins poreuses, comme constaté par Tanaka *et al.* [207, 259].

4.3 Étude préliminaire sur substrats type-n Cree 6H face-Si

4.3.1 Paramètres de gravure

Les paramètres suivants ont été utilisés dans toute cette section (4.3).

Propriétés du substrat : Cree 6H 2", dopé type-n, poli face Si, résistivité 0.062 Ω .cm, orientation « on-axis » (0.03°). Tous les tests ont été faits sur le même substrat.

Contact face arrière : Un contact ohmique n'a pas été fabriqué sur la face arrière de ces échantillons, ils ont été posés directement sur l'électrode en cuivre.

Électrolyte : HF 48% - eau DI - éthanol absolu (1:4:5)_{vol}.

Face du substrat de SiC : toutes les gravures ont été effectuées sur la face Si du substrat.

Temps de gravure : temps total de 30 min, gravure pulsée attaque/repos 1s-1s (soit un temps efficace de 15 min).

Banc de porosification : cellule simple face à l'Insa de Lyon.

Densité de courant : variable.

Éclairage UV : tests effectués sous illumination et dans le noir. Pour les tests sous illumination c'est la première version du système d'éclairage qui est utilisée 2.1.2.

Numéros SSE : F020A-Z, F268A-E.

4.3.2 Effet de la densité de courant sur la morphologie

Type de morphologies observées et relation entre densité de courant et morphologie

Nous avons fait des tests de porosification entre 5 et 300 mA/cm² et avons observé quatre morphologies différentes, qui sont illustrées à la figure 4.5. Le tableau 4.2 montre les morphologies obtenues en fonction de la densité de courant.

À faible courant on obtient la morphologie 1 dans des couches homogènes. À l'autre extrême des valeurs de courant, on obtient la morphologie 4 uniquement en bicouche, sous une couche de type 3 (voir figure 4.6b). Entre 7 et 20 mA/cm² on peut obtenir la morphologie 2 ou 3, soit séparément ou dans la même couche de carbure de silicium poreux. Plus le courant augmente, plus la morphologie 3 est probable, mais cette tendance n'est pas monotone : par exemple

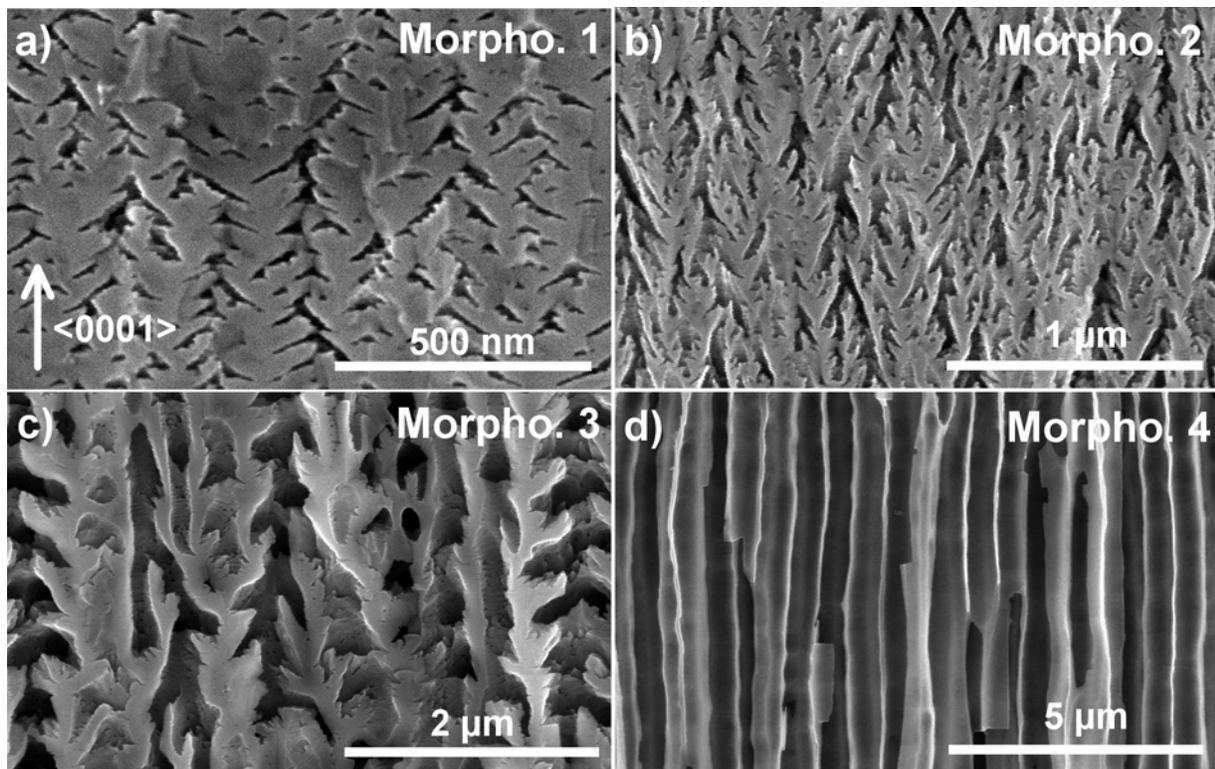


Figure 4.5 Images MEB en coupe montrant les morphologies observées sur les substrats Cree : a) morphologie 1, b) morphologie 2, c) morphologie 3, et 4) morphologie 4. Les figures b), c) et d) ont la même orientation cristalline que a).

Tableau 4.2 Morphologies poreuses observées en fonction du courant. Chaque valeur de densité a été testée une fois, sauf indication contraire.

Densité de courant (mA/cm ²)	Morphologie résultante
3, 5 (x2)	Morpho 1
7, 9, 11	Morpho 2, avec quelques inclusions de la morpho 3
13	Morpho 3
15 (x2)	Morpho 2, avec plusieurs inclusions de la morpho 3
15	Morpho 2 uniforme
20	Morpho 2, avec plusieurs inclusions de la morpho 3
25	Morpho 3
50, 75, 125, 200, 300	Bicouche morpho 3 + morpho 4

le troisième échantillon fabriqué à 15 mA/cm² donne la morphologie 2 et celui fabriqué à 13 mA/cm² donne la 3. Lorsque ces deux morphologies co-existent dans une même couche poreuse

la proportion de la morphologie 3 augmente globalement avec la densité de courant. Dans ce cas, l'inhomogénéité est latérale, comme le montre la figure 4.6a.

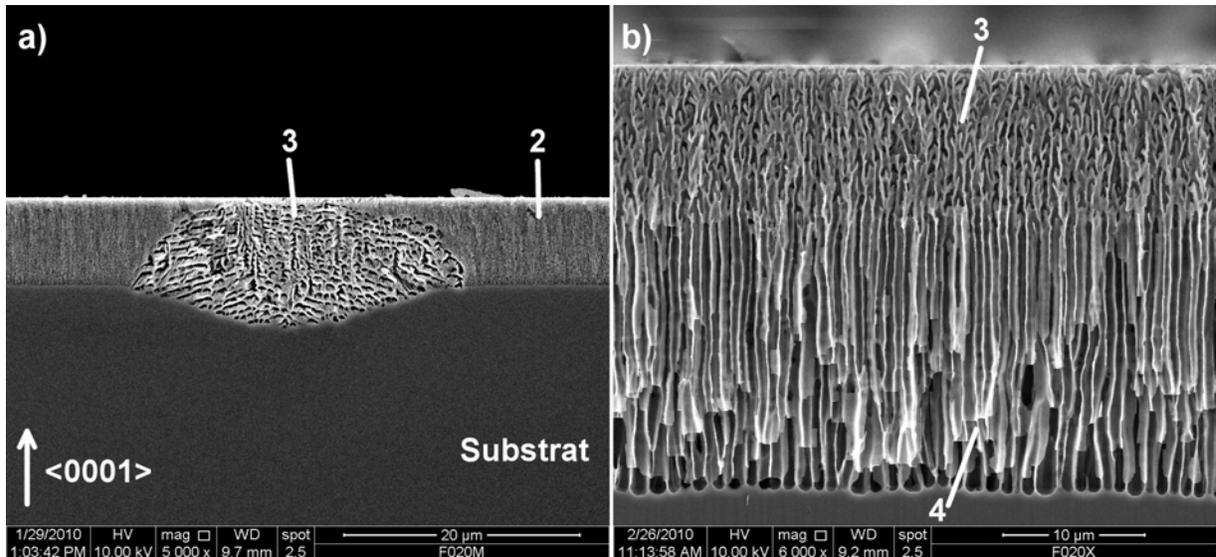


Figure 4.6 Images MEB en coupe montrant la co-existence de différentes morphologies dans la même couche de carbure de silicium poreux. a) Mélange de morphologies 2 et 3, fabriqué à une densité de courant de 15 mA/cm^2 . b) Mélange de morphologies 3 et 4, fabriqué à une densité de courant de 300 mA/cm^2 . L'orientation cristalline est la même dans les deux figures.

On observe aussi que la porosité augmente suivant l'ordre 1-2-3-4 des morphologies, et les pores deviennent également plus gros. De plus l'orientation suit de plus en plus l'axe cristallin $\langle 0001 \rangle$.

État de la surface des couches poreuse

L'état de surface est différent pour chaque morphologie (voir la figure 4.7). La surface de la morphologie 1 est très peu poreuse, avec des pores qui se propagent presque parallèlement à la surface de l'échantillon. Pour la morphologie 2 on observe deux cas de figure : soit une couche de transition formée de la morphologie 1 (figure 4.7b), soit des pores uniformes jusqu'à la surface (figure 4.7c). Ce deuxième cas est uniquement observé pour les échantillons où les morphologies 2 et 3 coexistent. La porosité de la surface semble augmenter avec la quantité de pores de type 3 dans la couche, mais plus de tests doivent être faits pour confirmer cela. Pour la troisième morphologie, on observe que la surface est moins poreuse, avec des nanostructures plus fines à la surface. La morphologie 4 est toujours observée en-dessous de la morphologie 3.

Discussion

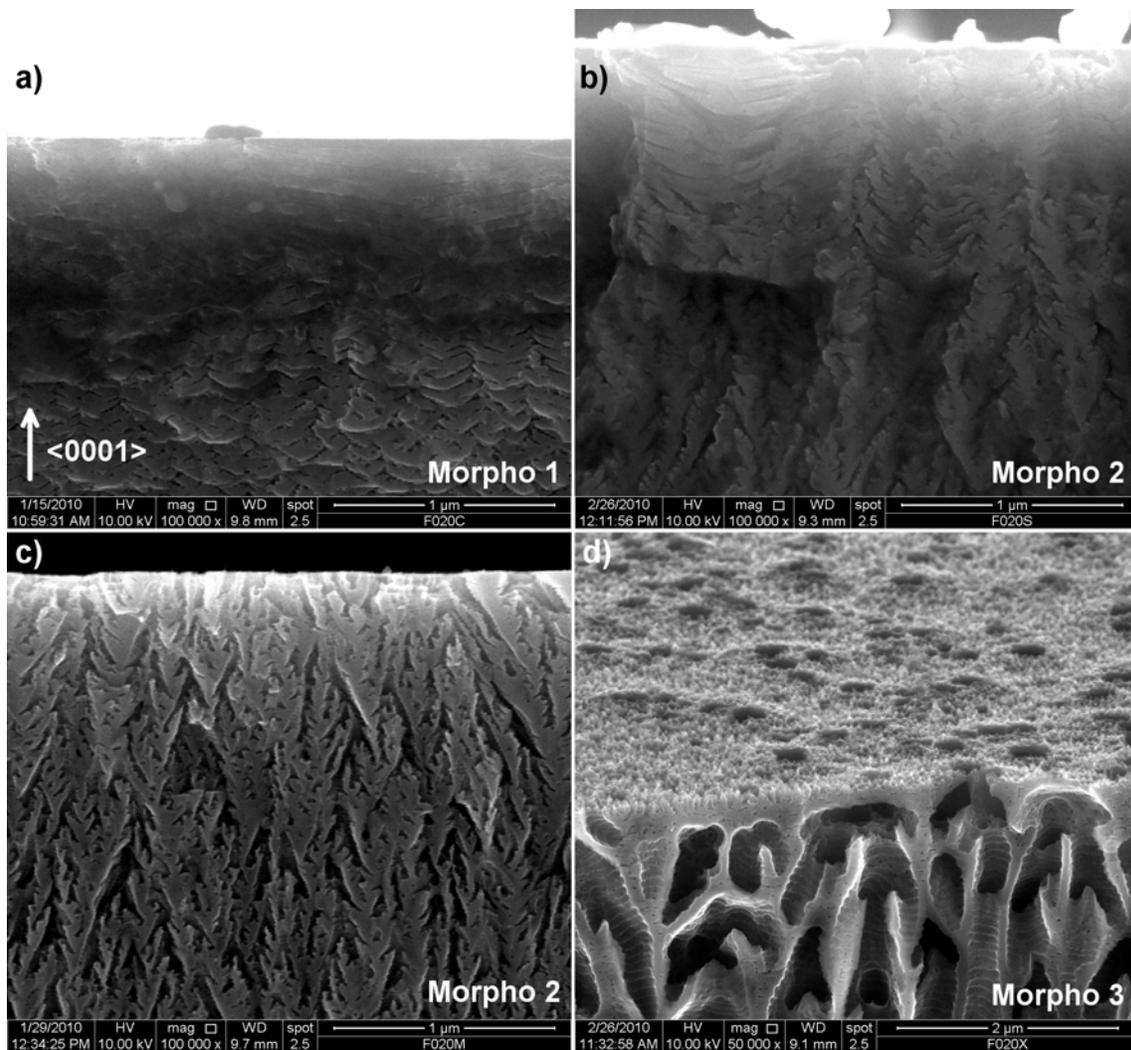


Figure 4.7 Images MEB montrant l'état de la surface du carbure de silicium poreux pour les différentes morphologies.

Les morphologies 1 et 4 sont semblables respectivement aux morphologies « dendritique » et « colonnaire » observées par Shishkin *et al.* [239], et les morphologies 2 et 3 ressemblent respectivement aux morphologies « nano-poreuse » et « micro-poreuse » décrites par Mynbaeva *et al.* [182], en particulier par rapport à leur comportement. Ces auteurs avaient observé que les deux types pouvaient exister dans un même échantillon, et que la quantité de type 3 augmentaient avec le courant, ce qui correspond également à ce que nous observons. Finalement, l'évolution de la porosité avec la profondeur (figure 4.7a et 4.7b) est cohérente avec ce qui a été observé dans la littérature [289, 290].

4.3.3 Effet de l'éclairage UV sur la morphologie

Nous avons fait une étude comparative sur l'effet de l'éclairage UV sur la morphologie du carbure de silicium poreux a trois densités de courant différentes (5, 25 et 200 mA/cm²). Les images MEB de ces échantillons sont présentées à la figure 4.8.

À 5 mA/cm², nous retrouvons la morphologie 1 dans une couche uniforme. Par contre en absence de lumière, la couche est non-continue, avec un front de gravure approximativement circulaire, suggèrent une gravure isotrope (figure 4.8a-b). À 25 mA/cm² on retrouve une couche homogène de la morphologie 3 sous illumination UV (figure 4.8c-d). En revanche dans le noir la couche-poreuse est très inhomogène et est composée de plusieurs morphologies distinctes. La couche poreuse est continue, mais le front de gravure n'est pas droit. Cette forme pourrait correspondre à des îlots poreux isolés, comme ceux observés à 5 mA/cm², qui se rejoignent lorsque la gravure est prolongée. Finalement à 200 mA/cm², nous observons la même morphologie avec et sans illumination, et la vitesse de gravure est également pareil (figure 4.8e-f). Toutefois, en absence d'éclairage, les pores sont moins droits.

L'éclairage UV a donc un effet plus marqué à faible courant. À 5 et 25 mA/cm² en absence de lumière UV, on constate une nucléation non-uniforme ce qui mène à des fronts de gravure inhomogènes. À l'intérieur des couches poreuses obtenues dans le noir, il y a un mélange assez chaotique de morphologies, par contre, les *types* de morphologie observés dans le noir sont les mêmes que ceux obtenus sous éclairage. Étant donné que les morphologies poreuses sont généralement reliées au mécanisme de génération des trous d'électrons, cela laisserait supposer qu'une fois la porosification amorcée, les trous ne sont pas photo-générés.

Nous avons constaté que les morphologies 2 et 3 correspondent aux morphologies « nano-poreuse » et « micro-poreuse » de Mynbaeva *et al.*, et exhibent un comportement similaire. Cependant ces auteurs constatent que l'absence d'éclairage n'a pas d'effet sur la morphologie de leurs échantillons [185], ce qui n'est pas le cas ici.

4.3.4 Étude Raman

Nous avons fait des mesures Raman sur les quatre morphologies observées, à une longueur d'onde de 532 nm. Les mesures ont été réalisées sur la surface des échantillons pour les morphologies 1 à 3, pour la morphologie 4 nous avons dû faire la mesure sur la section d'un échantillon clivé, puisque cette morphologie se trouve toujours en bicouche, sous une couche de la morphologie 3. On remarque plusieurs différences entre les spectres du SiC massif et poreux : *i)* le mode TO interdit E₁ à 797 cm⁻¹ est visible, *ii)* le pic LO (longitudinal optique) à 967 cm⁻¹ se décale vers les hautes énergies et son intensité diminue, et *iii)* un nouveau pic assez large

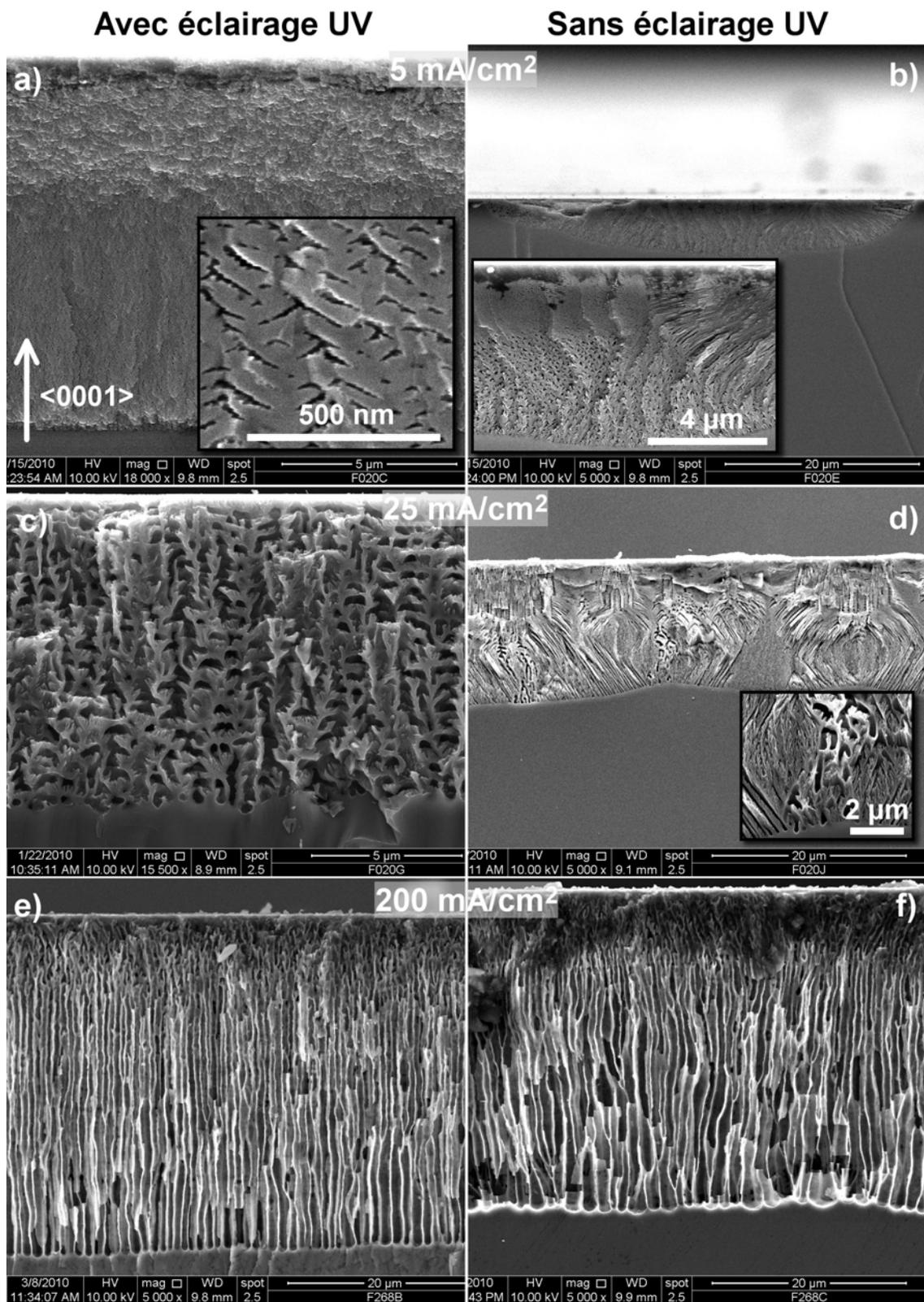


Figure 4.8 Effet de l'illumination UV sur les morphologies poreuses obtenues sur la face Si du SiC Cree 6H type-n. Colonne de gauche : avec illumination UV. Colonne de droite : sans illumination UV. a,b) 5 mA/cm², c,d) 25 mA/cm², e,f) 200 mA/cm².

apparaît autour de 945 cm^{-1} . Ces deux dernières différences deviennent plus prononcées lorsque la porosité des échantillons augmente. Le pic $E_2(6/6)$ est moins intense pour le spectre de la morphologie 4, mais cela est probablement dû au fait que la mesure a été faite sur la section de l'échantillon. Le mode interdit E_1 TO est très légèrement visible dans le SiC massif, puisque l'utilisation de la configuration micro-Raman fait en sorte que la lumière incidente n'est pas parfaitement perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

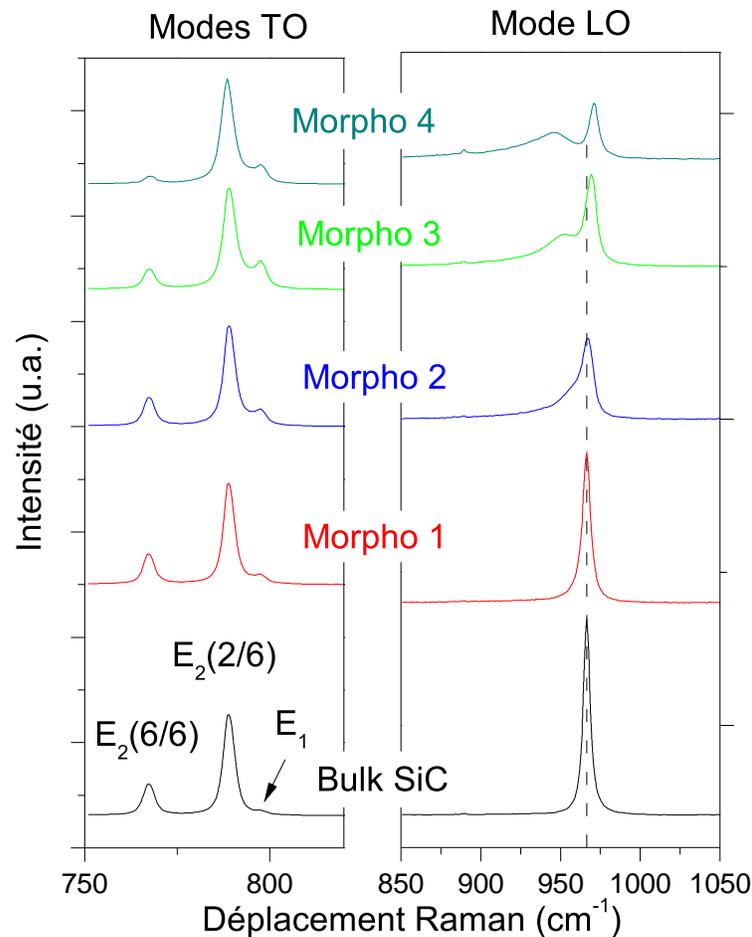


Figure 4.9 Spectres Raman du carbure de silicium poreux pour différentes morphologies.

L'apparition du mode interdit E_1 TO dans le carbure de silicium poreux est due à une relaxation des règles de sélection Raman à cause de la diffusion de la lumière à l'intérieur de la couche poreuse. Le décalage du pic LO vers les plus hautes énergies peut être expliqué par un couplage plasmon-phonon (pic LOPC). Ce phénomène est bien connu pour le SiC massif [187], la fréquence du plasmon ω_p est donnée par : $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}}$, où n est la densité de porteurs libres, e la charge de l'électron, m^* leur masse effective, et ϵ la constante diélectrique. Dans

le cas du SiC massif, le décalage du pic LOPC est habituellement causé par une variation du dopage du matériau. Dans le cas de la porosification du SiC, aucun de ces paramètres ne devraient changer par rapport au SiC massif à part la constante diélectrique. En effet, en formant des pores dans le SiC, sa constante diélectrique effective diminue, ce qui augmente la fréquence du plasmon ω_p et cause un décalage du pic vers les plus hautes énergies.

L'apparition d'un nouveau pic autour de 945 cm^{-1} a déjà été observée et attribuée au mode du polariton de surface [265]. L'intensité de ce pic augmente avec la porosité, puisque le rapport surface-volume augmente également avec la porosité.

D'autres auteurs [186] ont fait des mesures Raman sur du carbure de silicium poreux et observent un décalage du pic LOPC, mais contrairement à nos spectres, vers les plus faibles énergies, ce qu'ils attribuent à des contraintes en tension dans le matériau. De plus ils n'observent pas de pic supplémentaire à 945 cm^{-1} , donc il est possible que leurs échantillons poreux soient de nature différente aux nôtres.

Cette étude est intéressante puisqu'on voit qu'il y a une corrélation entre la forme des spectres Raman et le type de morphologie et la porosité. En développant davantage cette étude, la spectroscopie Raman pourrait être utilisée pour caractériser les couches poreuses de façon rapide et, surtout, non-destructive.

4.3.5 Conclusion de l'étude préliminaire

Nous avons fait une étude préliminaire sur la face silicium d'un substrat de SiC 6H type-n de Cree. En faisant varier la densité de courant lors de la porosification, on peut contrôler la morphologie, et quatre morphologies distinctes ont été observées. Une étude comparative de l'effet de l'éclairage UV montre que celui-ci améliore l'uniformité des couches, et est essentiel pour assurer une nucléation des pores homogène à plus faible courant. Finalement, la caractérisation par spectroscopie Raman montre une forte corrélation entre les spectres Raman et la morphologie poreuse, donc cette technique pourrait être utilisée pour la caractérisation non-destructive du SiC poreux.

4.4 Étude des substrats Tankeblue et SiCrystal

L'étude préliminaire sur les substrats fournis par Cree montre que le courant de gravure a un effet important sur la morphologie du carbure de silicium poreux et montre également qu'il est difficile d'obtenir des couches uniformes. Nous avons donc cherché à établir des cartes du procédé de porosification afin de mieux identifier les paramètres menant à des échantillons poreux uniformes.

4.4.1 Cartes de procédé sur la face Si

Les tests suivants ont été réalisés à l'Université de Sherbrooke, selon le procédé et l'équipement décrits au chapitre 2. Les cartes de procédé ont été faites en fonction de la concentration en HF et la densité de courant. Nous avons utilisé la méthode présentée au début du chapitre (section 4.2.1) pour tester plusieurs niveaux de courant avec un seul échantillon.

La concentration en éthanol est restée constante et nous avons varié le ratio HF/eau. Le temps de gravure efficace était toujours de 1 min, mais le temps de repos a été ajusté selon la densité de courant, tel que détaillé au tableau 4.3. Tous les substrats avaient des contacts ohmiques (Ni 200 nm) sur la face arrière.

Tableau 4.3 Temps de repos utilisé selon la densité de courant

Densité de courant (mA/cm ²)	Temps gravure/repos	Temps de gravure efficace (min)	Temps de gravure total (min)
[100-1000[1s/3s	1	4
[10-100[1s/2s	1	3
[1-10[1s/1s	1	2

Tankeblue type-n 6H face-Si

Ce substrat avait une résistivité de 0.047 Ω .cm et la lampe à 395 nm a été utilisée. Cinq concentrations ont été testées à différents niveaux de courant (voir tableau 4.4).

La figure 4.10 montre la couche obtenue pour la plus faible concentration en HF testée (HF 48%-eau DI-éthanol (1:24:25)_{vol}). La couche obtenue est très mince, et on distingue au moins trois porosités, alors que neuf densités de courant différentes ont été utilisées. D'après l'état de la surface de l'échantillon, visible à la figure 4.10b, l'échantillon a visiblement subi de l'électropolissage pour les densités de courant plus élevées. Quant à l'échantillon porosifié à la plus forte concentration en HF (HF 48%-eau DI-éthanol (25:0:25)_{vol}), la couche est en très mauvais état, puisque elle s'est délaminé, mais elle a aussi subi de l'électropolissage.

Tableau 4.4 Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 6H face Si

HF 48% - eau DI - éthanol	No. SSE	Densités de courant (mA/cm ²)
(1:24:25) _{vol}	H341C	1, 2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(2.5:22.5:25) _{vol}	H341E	1, 2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220
(5:20:25) _{vol}	H341B, H341G	2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(10:15:25) _{vol}	H341D	1, 2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(25:0:25) _{vol}	H341A	4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470

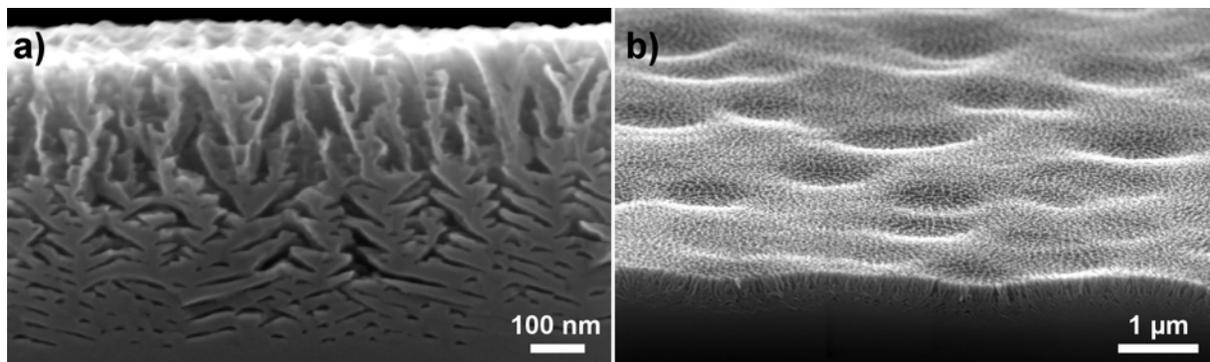


Figure 4.10 Gravure à plusieurs niveaux de courant avec un électrolyte à faible concentration HF 48%-eau DI-éthanol (1:24:25)_{vol}. a) Vue en coupe, où on peut distinguer au moins trois niveaux de porosité, et b) vue en angle permettant de voir la surface qui a subi de l'électropolissage.

La figure 4.4 montre la carte courant/concentration pour les trois autres concentration testées. Pour les concentrations (2.5:22.5:25)_{vol} et (10:15:25)_{vol} il y a un doute sur l'attribution des couches aux niveaux de densité de courant, puisque d'une part il manque des couches à cause du décollement ou de l'électropolissage, et d'autre part les niveaux de courant les plus faibles (1 et 2 mA/cm²) donnent des couches très minces et peu poreuses et la limite est difficile à distinguer. Il se peut donc que les morphologies soient « décalées » d'un niveau de densité de courant, mais cela ne change rien aux tendances que nous allons extraire. Il n'y a pas de doute sur l'attribution des couches pour la concentration intermédiaire (5:20:25)_{vol}. La figure 4.12 montre la vitesse de porosification en fonction de la densité de courant, à partir des épaisseurs mesurées au MEB pour chaque couche.

On peut observer plusieurs tendances à partir de cette carte et la courbe de vitesse de gravure :

- À concentration égale la porosité augmente visiblement avec la densité de courant.

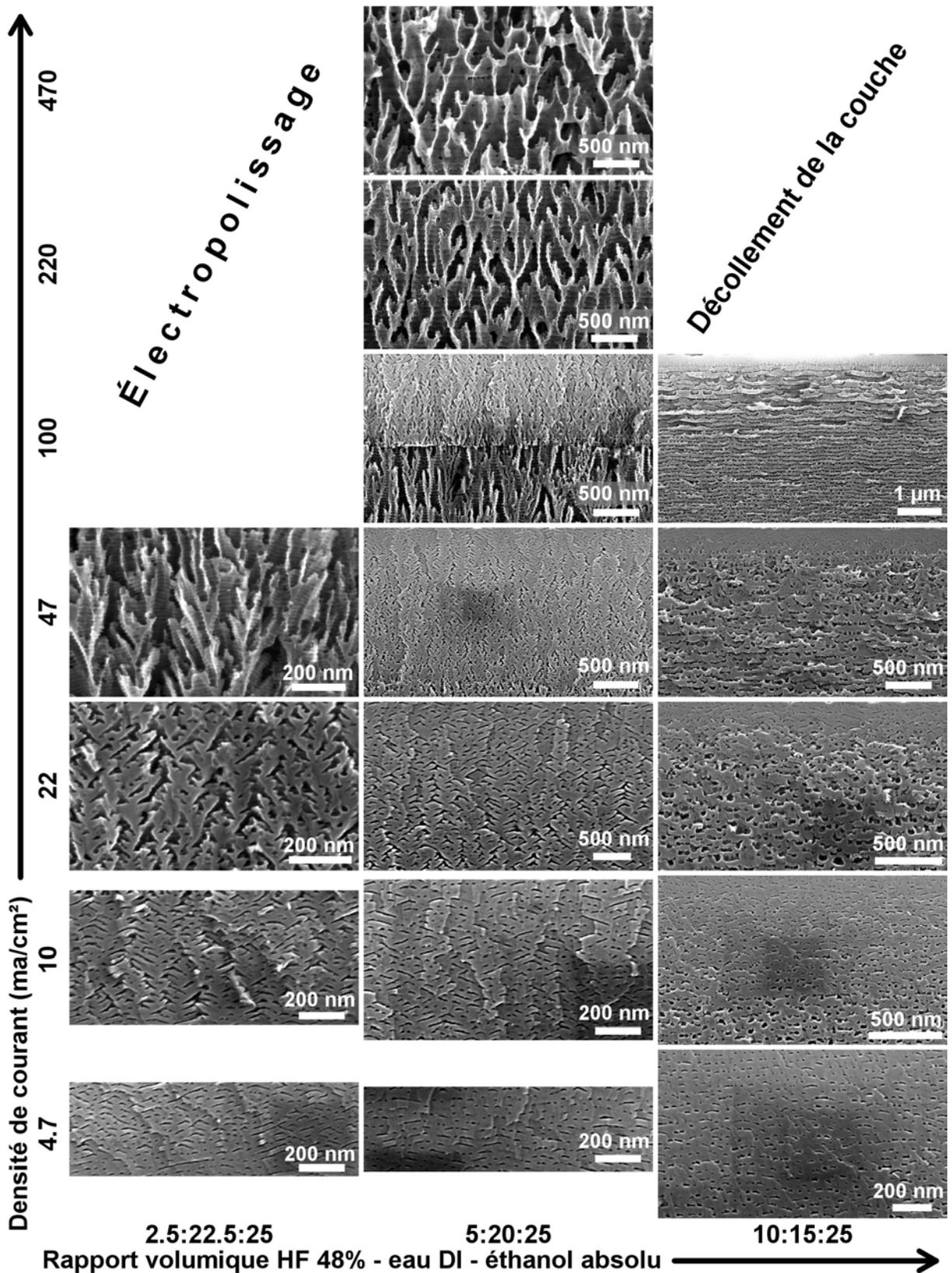


Figure 4.11 Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face Si du SiC Tankeblue 4H type-n.

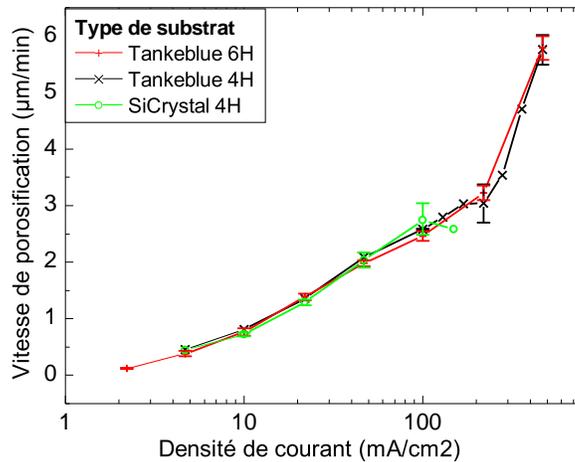


Figure 4.12 Vitesse de porosification en fonction de la densité de courant pour les substrats Tankeblue 4H et 6H et SiCrystal 4H pour la concentration $(5:20:25)_{vol}$. Les barres d'erreur représentent l'écart par rapport aux valeurs minimales et maximales lorsqu'il y a plusieurs valeurs.

- La vitesse de gravure augmente avec la densité de courant (c'est le cas également pour les autres concentrations).
- À courant égal, la vitesse de gravure augmente avec la concentration en HF.
- À faible concentration d'acide fluorhydrique $((2.5:22.5:25)_{vol})$ on observe les mêmes morphologies qu'à la concentration intermédiaire. Par contre on atteint le régime d'électropolissage à des densités de courant plus faibles.
- À plus forte concentration $((10:15:25)_{vol})$: à chaque niveau de courant, en haut de la couche on observe que la porosité est faible, comme pour la concentration intermédiaire. Ensuite la porosité évolue vers une structure qui tend à former des pores arrondis organisés en strates (surtout à plus fort courant), ce qui est probablement au moins en partie responsable du décollement des couches observé.

Pour la concentration intermédiaire, on distingue trois régimes en fonction de la densité de courant :

Régime à faible porosité : De 4.7 à 47 mA/cm² on obtient une morphologie à faible porosité.

En augmentant le courant à l'intérieur de cette plage, les pores deviennent plus verticaux et plus gros. Toutefois on remarque qu'il y a toujours un gradient de porosité, avec une plus faible porosité en haut de la couche poreuse.

Régime à porosité élevée : À plus fort courant (220-470 mA/cm²) on observe une structure fortement poreuse et uniforme.

Régime de transition : Entre ces deux morphologies (100 mA/cm^2) on obtient un bicouche formé des deux morphologies précédemment décrites.

Les échantillons présentés précédemment à la section 4.2.1 (figures 4.3 et 4.4) pour confirmer la validité de la technique de porosification en multi-couche permettent également de confirmer ces différents régimes. En effet, l'échantillon de la figure 4.4a a été fabriqué à 40 mA/cm^2 et correspond à la morphologie à faible porosité. L'échantillon de la figure 4.4c a été fabriqué à un courant plus élevé, de 220 mA/cm^2 , et correspond à la morphologie à porosité élevée. L'échantillon présenté à la figure 4.3 a été fabriqué à une densité de courant de 100 mA/cm^2 , mais est composé de deux couches de porosité différente, et il se trouve donc dans ce régime de transition.

Tankeblue type-n 4H face-Si

Les mêmes tests ont été effectués sur des substrats 4H de Tankeblue avec une résistivité $< 0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ éclairés avec la lampe à 365 nm et avec trois niveaux de concentration en acide fluorhydrique. Les niveaux de courant sont donnés par le tableau 4.5.

Tableau 4.5 Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 4H face Si

HF 48% - eau DI - éthanol	No. SSE	Densités de courant (mA/cm^2)
$(2.5:22.5:25)_{\text{vol}}$	H343B	2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
$(5:20:25)_{\text{vol}}$	H343C, H343D	4.7, 10, 22, 47, 100, 130, 170, 220, 280, 360, 470
$(10:15:25)_{\text{vol}}$	H343A	1, 2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470

La figure 4.13 montre la carte des morphologies obtenues en fonction de la concentration en acide fluorhydrique et le courant, et la vitesse de porosification en fonction de la densité de courant est également donnée à la figure 4.12. Comme pour la carte précédente il y a un doute sur l'attribution des morphologies pour les concentrations $(2.5:22.5:25)_{\text{vol}}$ et $(10:15:25)_{\text{vol}}$, mais pas pour $(5:20:25)_{\text{vol}}$.

Les observations faites pour la carte précédente sur substrat 6H sont toutes valides pour le substrat 4H. On peut rajouter quelques observations

- La vitesse de porosification est sensiblement la même pour les polytypes 4H et 6H d'après la figure 4.12.

²Spécification fournie par le fabricant

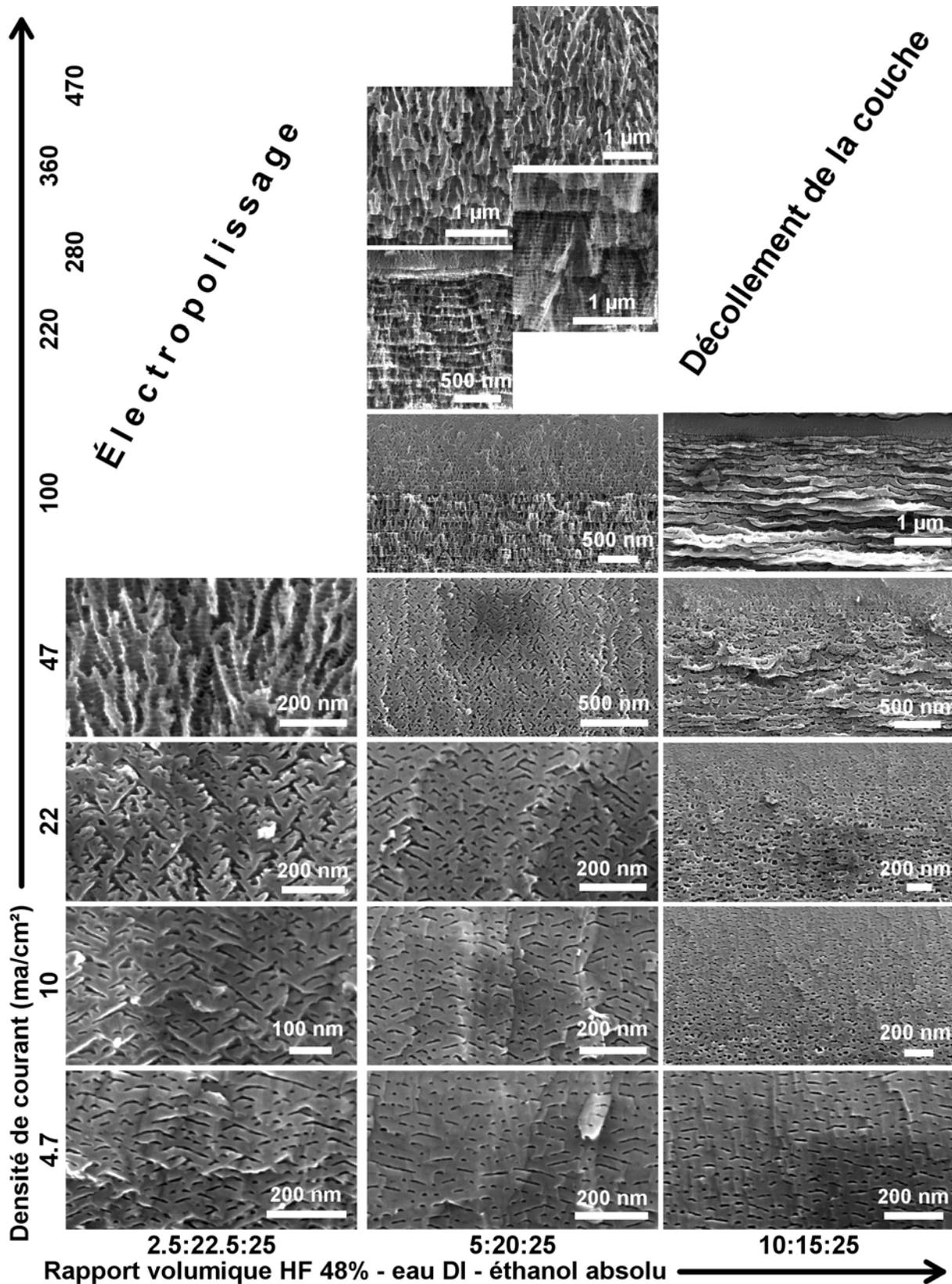


Figure 4.13 Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face Si du SiC Tankeblue type-n 4H.

- À la concentration intermédiaire, on observe également trois régime distincts de porosification. Jusqu'à 100 mA/cm^2 le comportement est le même que pour le substrat 6H. Par contre la morphologie uniforme à haute porosité apparaît à des courants plus élevés, à partir de 360 mA/cm^2 . La zone de transition entre les deux morphologies est plus grande, puisqu'elle est présente entre 100 mA/cm^2 et 280 mA/cm^2 , et à l'intérieur de cette plage nous avons observé une grande variété de morphologies, soit des bicouches ou des couches non-uniformes. La figure 4.14 montre une couche épaisse et uniforme gravée à 360 mA/cm^2 , ce qui confirme ce type de morphologie à porosité élevée.

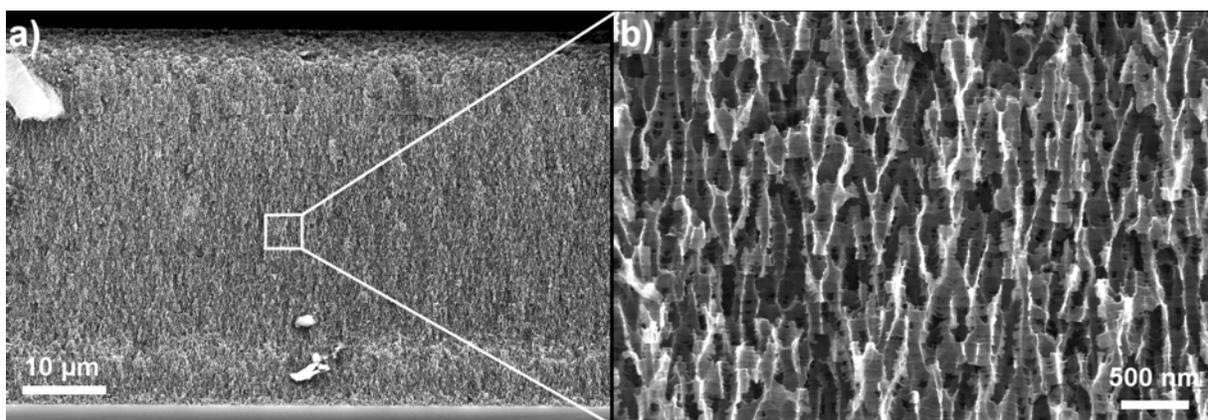


Figure 4.14 Couche de SiC poreux formée à 360 mA/cm^2 sur la face Si d'un substrat Tankeblue 4H type n. a) toute la couche et b) agrandissement.

SiCrystal type-n 4H face-Si

Une carte de procédé a également été faite sur un substrat SiCrystal 4H de résistivité $0.0157 \Omega \cdot \text{cm}$, et éclairé avec la lampe à 365 nm. Les paramètres testés sont donnés dans le tableau 4.6, et la carte des morphologies est présentée à la figure 4.6.

Tableau 4.6 Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons SiCrystal type-n 4H face Si

HF 48% - eau DI - éthanol	No. SSE	Densités de courant (mA/cm^2)
(2.5:22.5:25) _{vol}	G830J	4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(4:21:25) _{vol}	G830M	10, 22, 47, 100, 150, 220, 320, 470
(5:20:25) _{vol}	G830E, I, L	1, 2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 320, 470, 540, 620, 713
(10:15:25) _{vol}	G830K	2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470

À la concentration la plus faible et la plus élevée, on obtient sensiblement les mêmes morphologies que pour les deux polytypes Tankeblue, donc les images ne sont pas montrées ici. Par contre nous n'avons pas fait de gravure aux niveaux de courant les plus faibles, et donc il n'y a pas d'ambiguïté quant à l'attribution des morphologies, alors nous pouvons tracer la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant pour les quatre concentrations testées (figure 4.16). La vitesse de gravure pour la concentration $(5:20:25)_{vol}$ est également comparée aux vitesses de gravure des deux substrats précédents à la figure 4.12.

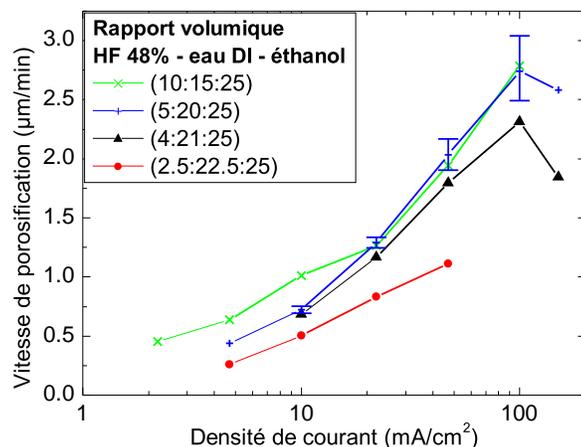


Figure 4.16 Vitesse de porosification en fonction de la densité de courant pour le substrat SiCrystal 4H et différentes concentrations en HF. Les barres d'erreur représentent l'écart par rapport aux valeurs minimales et maximales lorsqu'il y a plusieurs valeurs.

Nous faisons les observations suivantes par rapport à ces résultats :

- La vitesse de gravure augmente avec la concentration en HF. Par contre pour la plus forte concentration cela est vrai seulement jusqu'à 10 mA/cm^2 , et ensuite la vitesse de gravure devient égale à celle de la concentration $(5:20:25)_{vol}$. Cela indique peut-être que la réaction est limitée par le transport de masse, et coïncide également avec la formation des pores arrondis organisés en strates (v. figure 4.11 et 4.13). La diminution de la vitesse de gravure observée à 150 mA/cm^2 peut s'expliquer par le fait que la porosité augmente subitement.
- La vitesse de gravure est très proche de celle mesurée sur les substrats Tankeblue
- À la concentration intermédiaire de $(5:20:25)_{vol}$, on a un régime « de transition » qui commence à 100 mA/cm^2 , avec la formation de bicouches et des morphologies non-

uniformes, comme pour les substrats Tankeblue. Par contre, à la différence des substrats Tankeblue, ce régime s'étend vers les densités de courant plus élevées, et nous n'avons pas trouvé de régime menant à la formation de morphologie stable avant le décollement de la couche et l'électropolissage.

Un de nos buts lors de cette étude était justement d'identifier des paramètres menant à des morphologies uniformes. D'après les résultats des substrats Tankeblue, en diminuant le courant, on obtient des morphologies stables, mais au prix d'une vitesse de gravure plus faible. Nous avons donc fait le même test avec une concentration légèrement plus faible, de $(4:21:25)_{vol}$. Sur la figure 4.6 on voit que l'on retrouve un bicouche à 100 mA/cm^2 , mais à 150 mA/cm^2 on obtient une morphologie semblable à la morphologie à porosité élevée obtenue sur les substrats Tankeblue. On atteint également le régime d'électropolissage à des courants beaucoup plus faibles, puisqu'on l'atteint ici dès 220 mA/cm^2 . La figure 4.17 montre un échantillon de SiC poreux fabriqué avec une densité de courant unique de 150 mA/cm^2 , et confirme qu'à 150 mA/cm^2 on peut obtenir des couches quasi-uniformes, avec seulement une couche peu poreuse en surface très fine, qui devrait pouvoir être éliminée soit en augmentant légèrement le courant, ou en diminuant un peu la concentration en acide fluorhydrique.

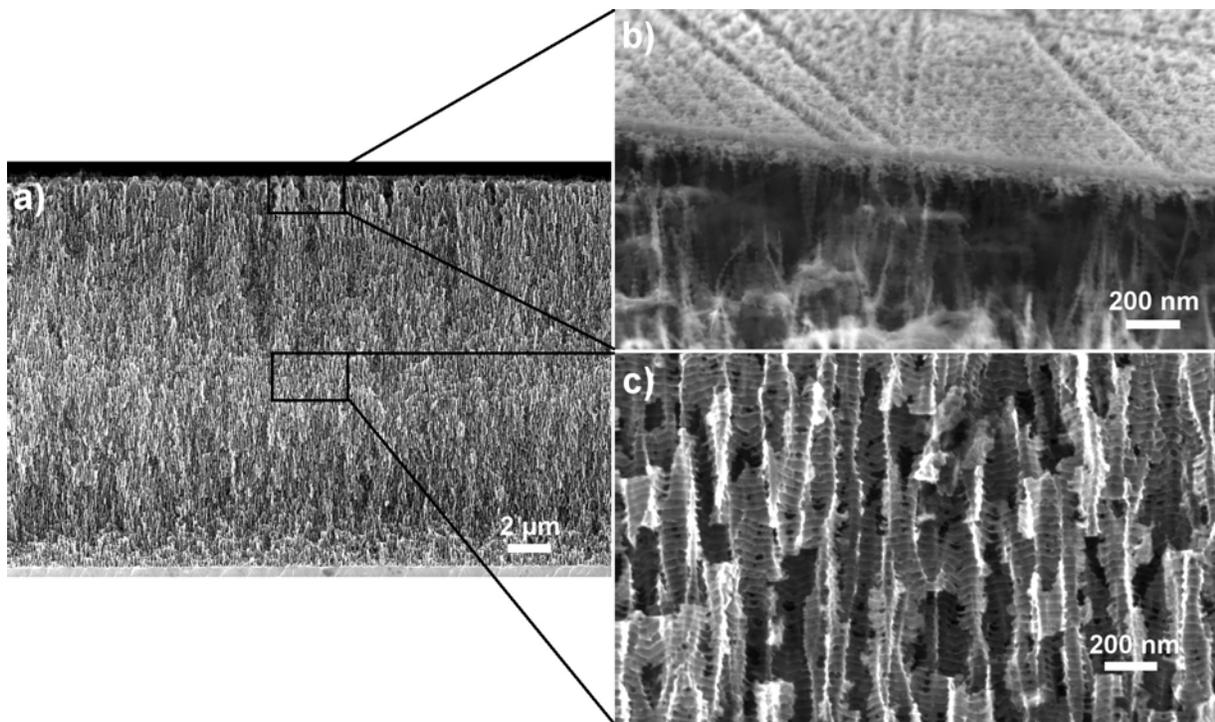


Figure 4.17 Couche poreuse de $19 \mu\text{m}$ d'épais formée sur la face Si de substrat SiCrystal 4H type-n à 150 mA/cm^2 et une concentration de $(4:21:25)_{vol}$. a) Couche entière vue en coupe, b) surface de la couche, vue à 15° , et c) agrandissement du centre de la couche.

Synthèse des tests sur la face silicium

Nous avons obtenus des cartes de procédé sur la face Si des substrats Tankeblue 6H et 4H et les substrats SiCrystal 4H. La vitesse de gravure en fonction du courant est la même. Les types de morphologie sont également les mêmes, mais les courants pour lesquelles elles sont obtenues varient d'un substrat à un autre. Cependant, les tendances sont les mêmes. À forte concentration en HF, les morphologies obtenues ne sont pas uniformes. À faible concentration les morphologies sont uniformes, mais les vitesses de gravure trop faibles. Nous avons mis en évidence une concentration intermédiaire permettant l'obtention de couches uniformes à des vitesses de gravure relativement élevées. Comme le montre les tests sur les substrats SiCrystal, il se peut que cette concentration doive être ajusté légèrement, mais elle se situe autour d'un ratio HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol.}. Pour cette concentration, nous avons identifié deux morphologies qui peuvent être obtenues de façon uniforme : une à faible porosité, semblable à la morphologie « dendritique » de Shishkin *et al.*, et une à plus forte porosité. Ces deux régimes sont séparés par un régime de transition dans lequel les couches poreuses obtenues sont fortement non-uniformes. Ces tendances ont été résumées dans une carte de procédé qualitative présentée à la figure 4.18. Des précisions concernant le régime de transition sont apportées à l'annexe B.

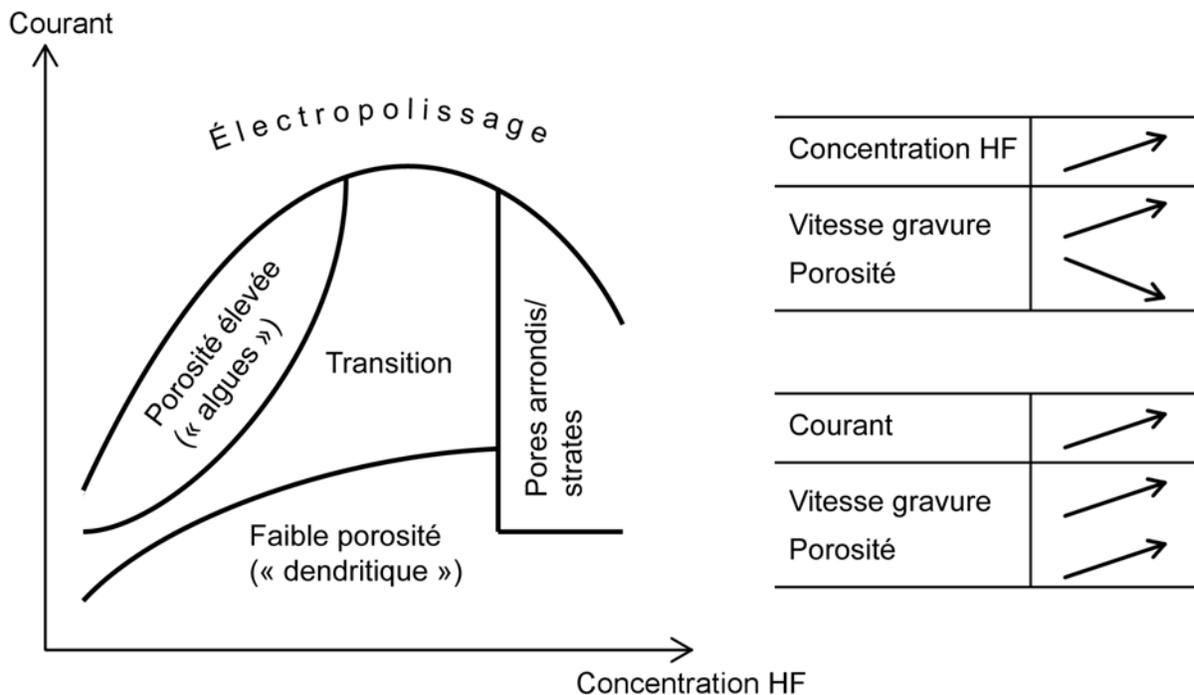


Figure 4.18 Carte de procédé qualitative décrivant les morphologies observées en fonction du courant et de la concentration en HF. Le sens de variation de la vitesse de gravure et de la porosité en fonction du courant et de la concentration est également indiqué.

4.4.2 Carte de procédé sur la face C

Nous avons établi une carte de procédé sur du SiC face C, en utilisant les substrats Tankeblue 6H. Une lampe à 395 nm a été utilisée et les densités de courant et concentrations sont détaillées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 Concentrations et densités de courant testées pour les échantillons Tankeblue type-n 6H face C

HF 48% - eau DI - éthanol	No. SSE	Densités de courant (mA/cm ²)
(2.5:22.5:25) _{vol}	G826J	4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(5:20:25) _{vol}	G826L	4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470
(10:15:25) _{vol}	G826K	2.2, 4.7, 10, 22, 47, 100, 220, 470

La carte des morphologies en fonction de la densité de courant et la concentration en acide fluorhydrique est présentée à la figure 4.19. Il y a de nouveau une ambiguïté sur l'attribution des morphologies aux concentrations (2.5:22.5:25)_{vol} et (10:15:25)_{vol}, mais pas pour la concentration intermédiaire.

Nous observons les choses suivantes :

- Les morphologies suivent davantage la direction <0001> que sur la face Si.
- De même que sur la face Si, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec le courant. D'autres auteurs ont également remarqué que la face C du SiC de type-n semble plus propice à la formation de pores colonnaires, et ont attribué cela au fait que la face C s'oxyde plus rapidement que la face Si [126].
- La porosité augmente lorsque la concentration diminue.
- À forte concentration on voit que les pores deviennent plus arrondis, comme sur la face Si.
- À courant élevé, pour les trois concentrations, on retrouve des morphologies similaires à celles identifiées sur la face Si.

De même que sur la face Si, la concentration intermédiaire semble être la plus propice à l'obtention de morphologies uniformes. Par contre nous n'avons pas essayé d'obtenir des couches épaisses avec les différentes morphologies identifiées.

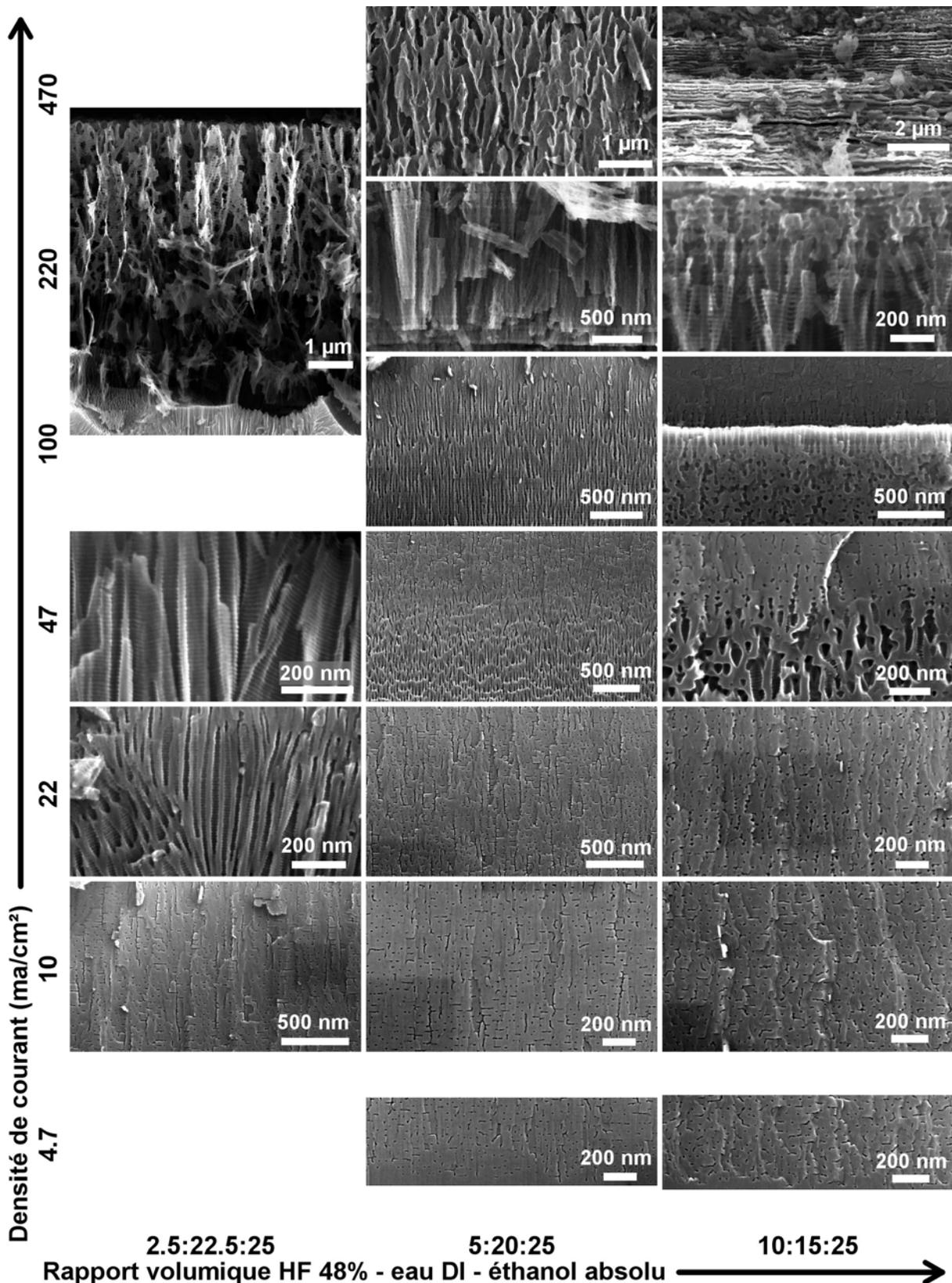


Figure 4.19 Carte des morphologies de SiC poreux en fonction de l'électrolyte et la densité de courant pour la face C du SiC Tankeblue type-n 6H.

4.5 Effet de l'illumination UV sur les substrats Tankeblue et SiCrystal

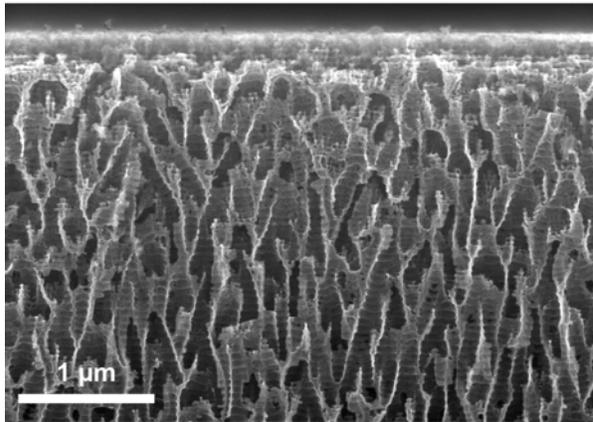
Tous les tests présentés ci-dessus avaient été faits sous illumination UV, puisque celle-ci s'était avérée nécessaire pour obtenir des couches uniformes lors de l'étude préliminaire sur les substrats Cree. Dans le cas des substrats Tankeblue et SiCrystal, nous n'avons pas fait d'étude comparative systématique entre la porosification sous illumination UV et dans le noir, mais au fil des tests nous avons quand même fait plusieurs porosifications dans le noir, entre 15 et 220 mA/cm², sur les trois types de substrat, et nous n'avons pas remarqué de différence selon les conditions d'illumination. La figure 4.20 compare deux échantillons de SiC Tankeblue 6H fabriqués à une densité de courant de 220 mA/cm² et avec un électrolyte HF 48%-eau DI-éthanol (5:20:25)_{vol.}. L'échantillon de la figure 4.20a a été fabriqué sous éclairage UV, alors que celui de la figure 4.20b a été fabriqué dans le noir. Il n'y a aucune différence visible entre les morphologies des deux échantillons. L'épaisseur de la couche poreuse fabriquée dans le noir est moins épaisse d'environ 5%, mais il faudrait faire plus de tests pour voir si cette différence est statistiquement significative. Donc, l'illumination UV ne semble pas avoir d'effet lors de la porosification des substrats Tankeblue et SiCrystal.

Nous n'avons pas d'explication pour cette différence de comportement. Tous les substrats testés ont des résistivités similaires (Cree : 0.062 Ω.cm, Tankeblue 6H : 0.047 Ω.cm, Tankeblue 4H < 0.1 Ω.cm, SiCrystal 4H : 0.0157 Ω.cm). Les substrats Cree sont généralement réputés de meilleure qualité que ceux de leur concurrents, alors cette différence de comportement vis à vis de l'illumination pourrait être expliquée par la qualité de matériau. Il pourrait être intéressant d'investiguer si le dopage des substrats Tankeblue et SiCrystal est compensé (ajout de dopants type-p pour ajuster la résistivité). Un test intéressant à faire sur les substrats Cree serait d'interrompre l'illumination après un temps court de gravure, ce qui permettrait de déterminer si l'éclairage UV est nécessaire pour la porosification en profondeur de la couche ou seulement pour la nucléation.

Ce constat explique la différence avec les travaux de Gautier *et al.*, qui font la porosification sans éclairage UV. Ces auteurs travaillent justement avec des substrats Tankeblue.

L'autre question qui se pose par rapport à l'illumination est l'absorption optique, puisqu'on pourrait penser qu'après une certaine profondeur toute la lumière aura été absorbée. D'après [255] le coefficient d'absorption optique dans le SiC 4H à 365 nm est $\alpha = 81 \text{ cm}^{-1}$ et dans le SiC 6H à 390 nm $\alpha = 225 \text{ cm}^{-1}$. Cela donne une profondeur d'absorption α^{-1} (profondeur à laquelle 63% de l'intensité lumineuse sera absorbée) de, respectivement, 123 et 44 μm. D'après [134], le carbure de silicium poreux absorbe plus que le SiC 6H massif pour les énergies inférieures

a) Échantillon fabriqué sous illumination UV



b) Échantillon fabriqué dans le noir

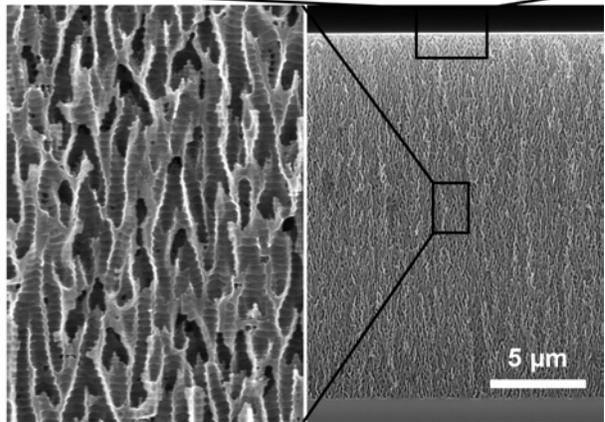
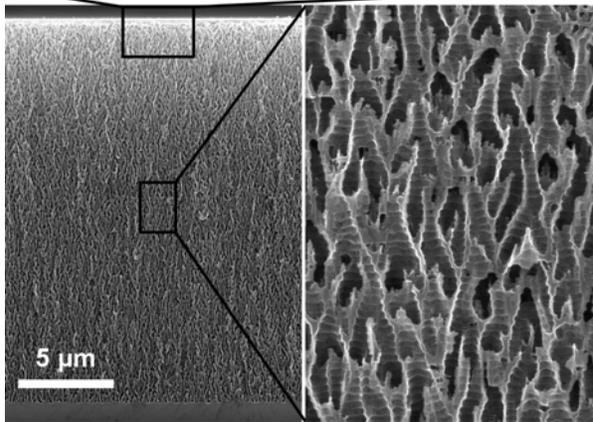
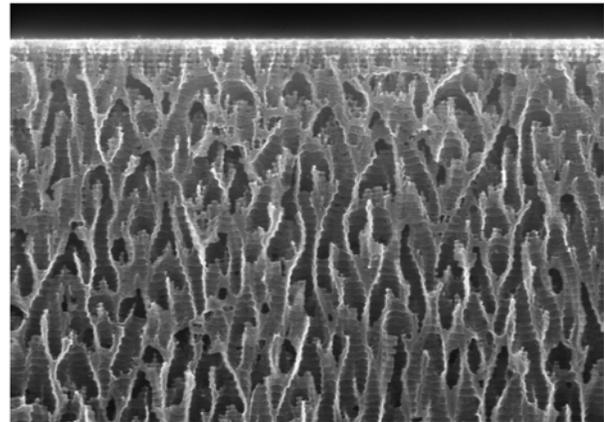


Figure 4.20 Images MEB montrant a) un échantillon de SiC poreux fabriqué sous illumination UV et b) fabriqué dans le noir. Toutes les autres conditions de fabrication sont identiques, à savoir une densité de courant de 220 mA/cm^2 , un électrolyte HF 48%-eau DI-éthanol (5:20:25)_{vol} et 1s de gravure pour 3s de temps de repos, avec un substrat 6H Tankeblue. Toutes les images agrandies sont à la même échelle.

au gap, mais autour de 390 nm (limite de leur étude), l'absorption est plus forte dans le SiC non-poreux. Cette étude a été faite sur de SiC porosifié à faible densité de courant (5 mA/cm^2) donc l'absorption pourrait être différente pour nos échantillons de SiC poreux, mais d'après ces données, l'absorption ne devrait pas être complète pour des couches de 10 à 100 μm comme nous avons fabriqué ici.

4.6 Optimisation du procédé de porosification pour fabrication de couches de SiC poreux épaisses et uniformes

4.6.1 Optimisation du temps de repos

Pour l'isolation thermique et les mesures de conductivité thermique que nous présenterons au chapitre 5, il est nécessaire d'avoir des couches épaisses de carbure de silicium poreux (de l'ordre de la centaine de μm). Les cartes de procédé ont permis d'identifier deux régimes conduisant à l'obtention de couches poreuses uniformes. Nous avons cherché à obtenir des couches épaisses avec ces mêmes morphologies.

Lors de la porosification du *silicium*, l'expérience montre que le transport de masse de l'électrolyte est limité à travers la couche poreuse lorsqu'elle est trop épaisse, ce qui affecte l'uniformité de la couche, et la non-uniformité augmente avec l'épaisseur de la couche. Ce problème peut être résolu en utilisant un courant pulsé, ce qui introduit des temps de repos dans la gravure [21, 262] (voir aussi la figure 2.1). À priori le carbure de silicium poreux devrait se comporter de la même façon.

La figure 4.21 montre une couche épaisse (70 à 90 μm) gravée à 220 mA/cm^2 , avec un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol}, sous éclairage UV, et un rapport cyclique de 50% (1s de gravure pour 1s de repos). On voit que le front de gravure n'est pas droit, et la moitié inférieure de la couche est non-uniforme, ce qui montre bien que le transport de masse devient problématique à partir d'une certaine profondeur. Des rapports cycliques de 25 et 33% permettent d'obtenir des couches uniformes pour des épaisseurs d'environ 20 μm (comme l'échantillon présenté à la figure 4.4), par contre pour des épaisseurs de l'ordre de 100 μm , ces rapports cycliques mènent à des couches non-uniformes. En augmentant davantage le rapport cyclique, jusqu'à 17% (1s d'attaque pour 5s de repos) on peut obtenir des couches uniformes de 100 μm , comme le montre la figure 4.22.

La couche poreuse est très uniforme sur presque toute la couche. La vitesse de gravure est 3.5 $\mu\text{m}/\text{min}$, ce qui est proche de valeurs obtenues sur des couches plus minces (v. figure 4.12) et indique que le transport de masse n'a pas été limité. La porosité calculée par gravimétrie (2 masses) donne une porosité de 67%. Seuls les premiers microns sont moins uniformes, et comme on peut voir à la figure 4.22, la surface paraît avoir été plus gravée que le restant de la couche. Cela n'est pas dû au transport de masse, puisque c'est en surface. De plus cette

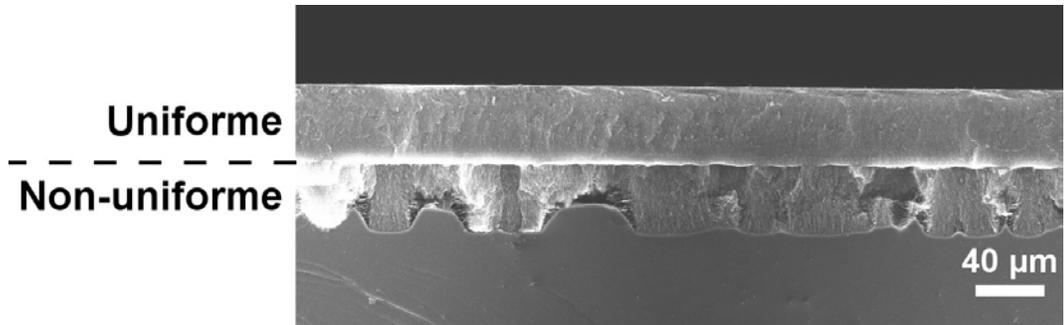


Figure 4.21 Couche poreuse non-uniforme obtenue pour un temps de repos trop court. La gravure a été faite à 220 mA/cm^2 , un rapport cyclique de 50% (1s/1s), un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol}, et sous illumination UV.

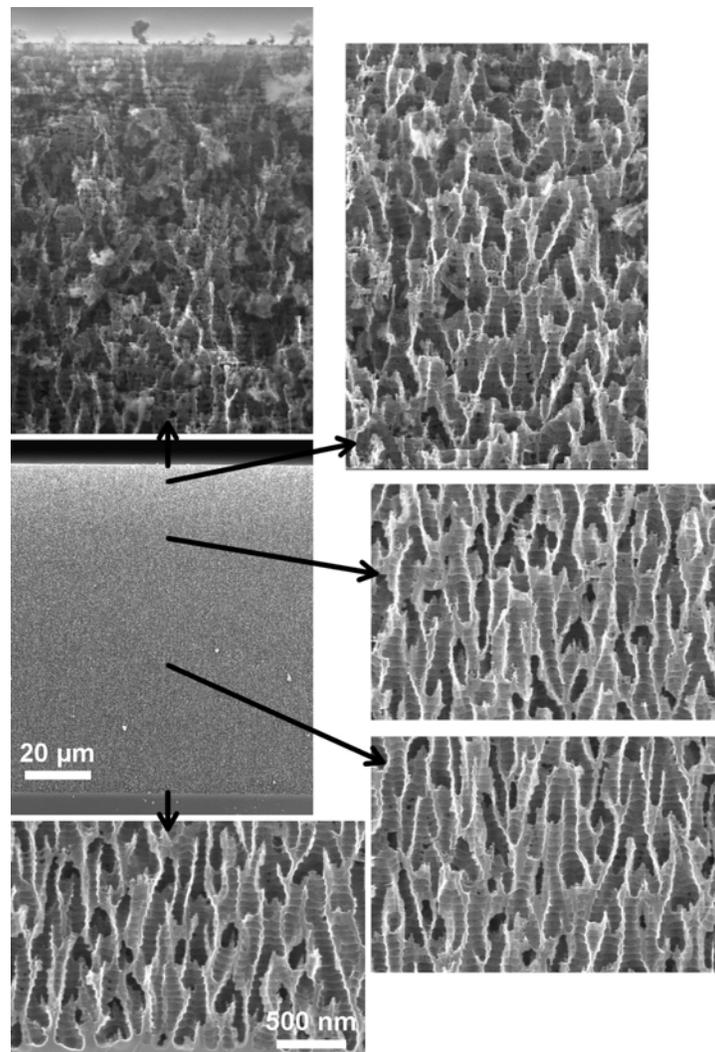


Figure 4.22 Couche poreuse de $104 \mu\text{m}$ à forte porosité. La gravure a été faite à 220 mA/cm^2 , un rapport cyclique de 17% (1s/5s) et un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol}, sous éclairage UV. L'échelle est la même pour toutes les images agrandies.

observation a seulement été observée pour lors de gravures longues. Pour des porosification plus courtes (comme les échantillons présentés à la figure 4.20) aucune dégradation n'est visible.

4.6.2 Amélioration de l'état de surface de la couche poreuse

Nous avons exploré plusieurs pistes pour améliorer l'état de la surface des couches poreuses, notamment la cathodisation [268] ou encore la gravure chimique du SiC poreux, mais sans succès. Finalement il s'est avéré qu'en faisant la porosification dans le noir, il n'y a plus de dégradation de la surface. La figure 4.23 montre une couche de carbure de silicium poreux d'une épaisseur de 90 μm , fabriquée dans le noir, et avec toutes les autres conditions de porosification identiques à l'échantillon présenté à la figure 4.22 (densité de courant de 220 mA/cm^2 , électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol}, rapport cyclique de 17% (1s/5s), durée total 3h). Or, on voit que dans ce cas il n'y a aucune dégradation de la surface. Cependant, on voit que la couche devient non-uniforme plus en profondeur, ce qui est signe d'un temps de repos insuffisant. Donc, le fait de porosifier dans le noir permet d'éliminer la dégradation de la surface lors des porosifications longues, mais requiert un temps de repos plus long.

En poursuivant davantage l'optimisation du procédé, nous avons pu fabriquer des couches poreuses uniformes sur toute leur épaisseur. La figure 4.24 montre un échantillon gravé avec les mêmes paramètres qu'auparavant (densité de courant de 220 mA/cm^2 , électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol}, porosification dans le noir), sauf le temps de repos, qu'est de 8s pour 1s de gravure. Cet échantillon a une épaisseur de 108 μm et est uniforme sur toute sa profondeur. Des couches aussi épaisses et uniformes n'ont jamais été publiées à la connaissance de l'auteur.

En réalité le temps de repos de 8s pour 1s de gravure a seulement été utilisé pour la fin de la porosification de cet échantillon. En effet, il est inutile d'utiliser un temps de repos aussi long au début de la porosification, puisqu'à ce moment la porosification a lieu à une faible profondeur, et il n'y a ainsi pas de problèmes de transport de masse. Nous avons donc utilisé un temps de repos variable, qui augmente au fur et à mesure que la porosification avance. Les temps de repos utilisés pour cet échantillon sont détaillés dans le tableau 4.8. Cette technique permet de réduire la durée totale de la porosification, qui devient non-négligeable pour des échantillons aussi-épais. Notez que les temps de repos ici sont assez conservateurs et pourraient sans doute être optimisés encore pour réduire la durée de la gravure.

Grâce à des paramètres de porosification optimisés, nous avons réussi à fabriquer des couches poreuses très épaisses et uniformes. Bien que les résultats du paragraphe 4.5 montrent que l'éclairage UV n'affecte pas la porosification pour des porosifications plus courtes, nous avons

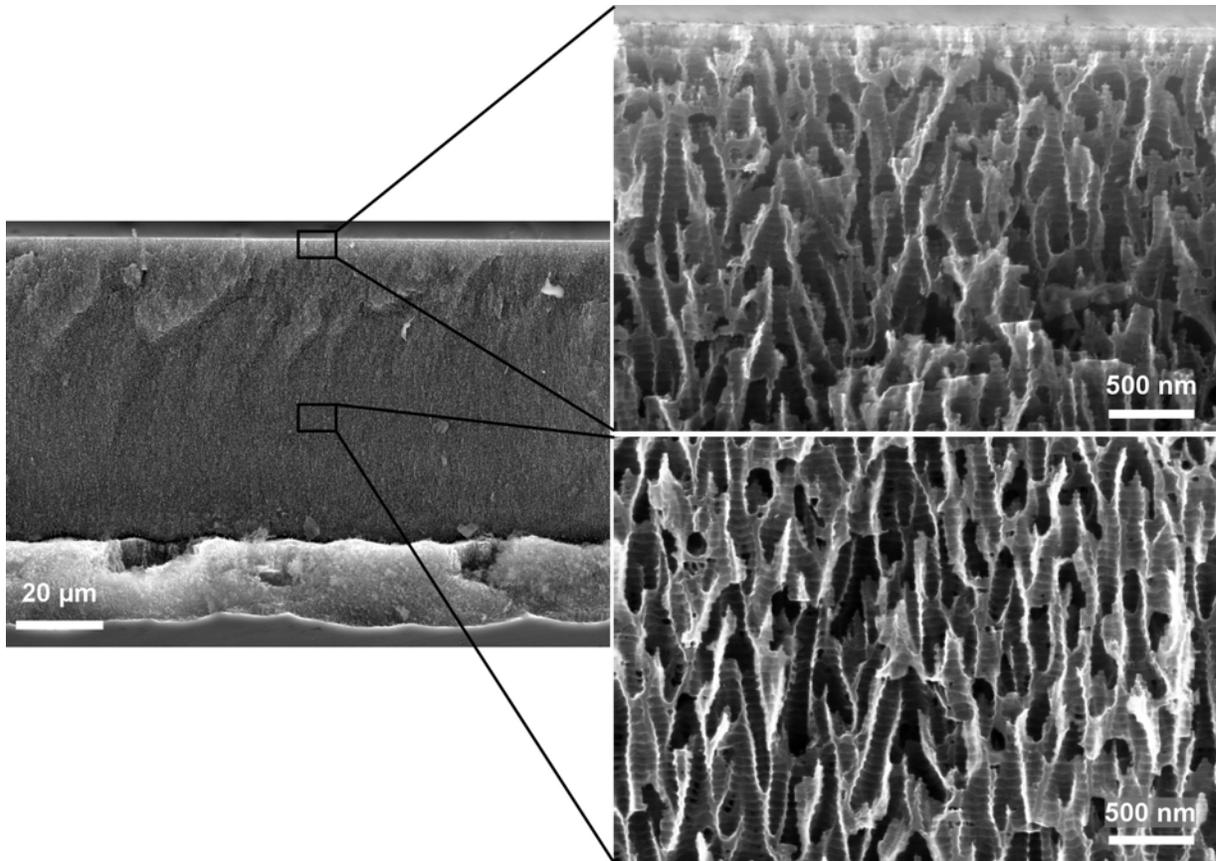


Figure 4.23 Couche épaisse de carbure de silicium poreux fabriquée dans le noir, sans illumination UV. On voit que la surface de l'échantillon est en bon état. La gravure a été faite à 220 mA/cm^2 , un rapport cyclique de 17% (1s/5s) et un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol.}

Tableau 4.8 Temps de repos variables utilisés pour la fabrication de couches très épaisses de carbure de silicium poreux.

Temps de gravure réel	Temps gravure/repos	Temps de gravure total
2 min	1s-2s	6 min
11 min	1s-4s	55 min
10 min	1s-6s	1h 10 min
10 min	1s-8s	1h 30 min

montré ensuite que lors de gravures longues pour fabriquer des couches épaisses, l'illumination UV de l'échantillon pendant la porosification entraîne une dégradation de la surface de la couche poreuse. Faire la porosification dans le noir élimine cette dégradation et conduit à l'obtention de couches uniformes. Par contre la porosification dans le noir nécessite des temps de repos plus longs.

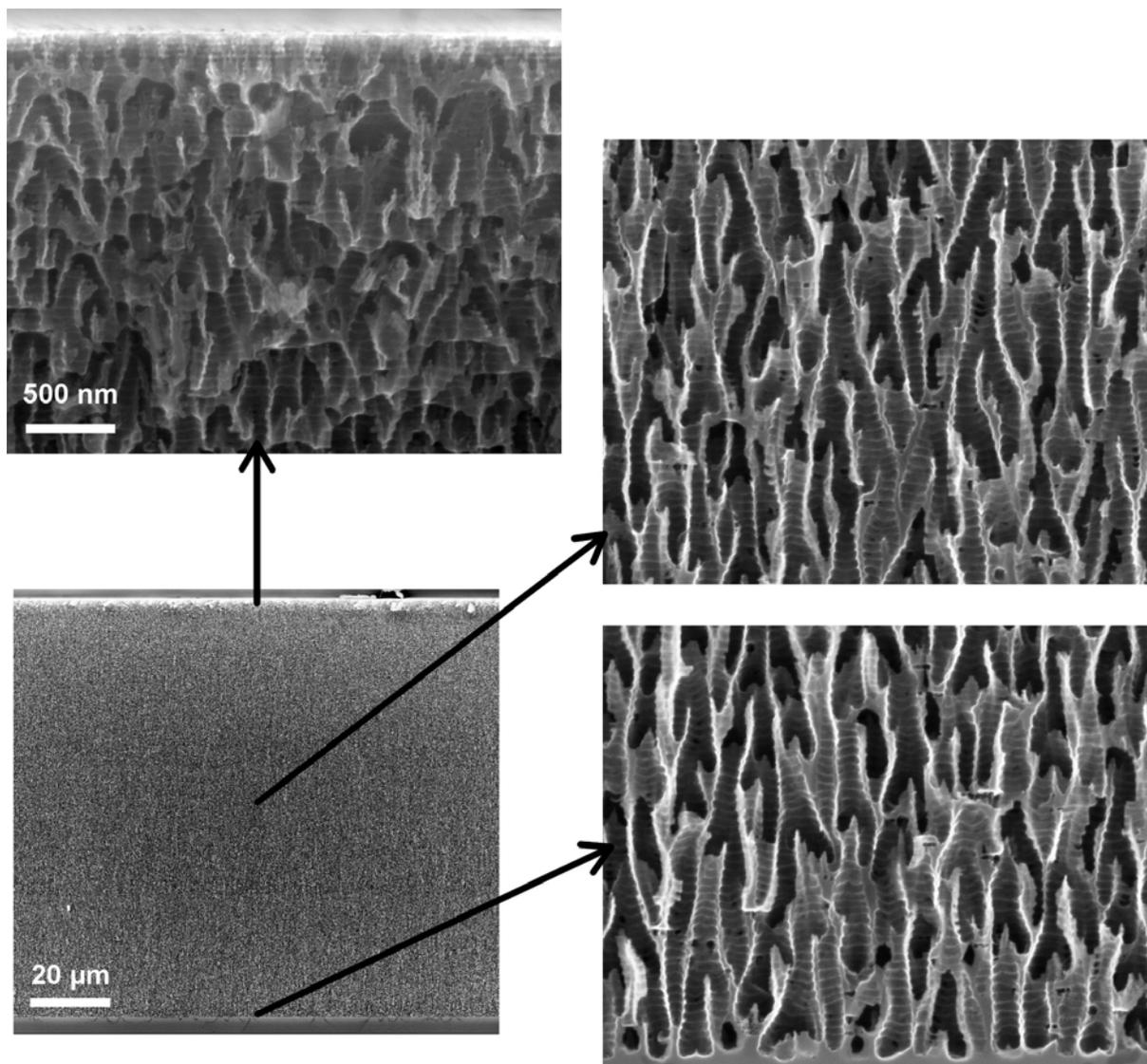


Figure 4.24 Images MEB d'une couche de carbure de silicium poreux épaisse et uniforme, fabriquée grâce à des paramètres de porosification optimisés. La gravure a été faite dans le noir, à 220 mA/cm^2 , avec un rapport cyclique de 11% (1s/8s) et un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol.}. Toutes les images agrandies sont à la même échelle.

Ces résultats soulèvent deux questions concernant les mécanismes de porosification. D'abord, pourquoi est-ce que l'illumination UV cause une dégradation de la surface de la couche poreuse, et ensuite, pourquoi est-ce la porosification dans le noir requiert des temps de repos plus longs pour l'obtention de couches poreuses uniformes ? Actuellement, nous n'avons pas la réponse à ces questions. Une piste à explorer serait la gravure photo-chimique (et non photo-électrochimique) du carbure de silicium poreux en surface. Nous avons testé la gravure purement chimique du carbure de silicium poreux, en laissant un échantillon d'une vingtaine de μm d'épaisseur

(semblable à celui de la figure 4.20a) dans l'électrolyte, sans appliquer de courant, pendant 3 heures, et nous n'avons pas observé de dégradation de la couche, donc la gravure purement chimique ne semble pas être la cause. Dans la mesure où il semble que la surface des échantillons porosifiés sous éclairage UV aient été gravées d'une manière ou une autre, alors ces échantillons devraient être plus poreux en surface. Dans ce cas la circulation de l'électrolyte serait facilitée, ce qui pourrait expliquer que la porosification sous UV nécessite des temps de repos plus courts.

4.6.3 Morphologie à faible porosité

La morphologie à plus faible porosité a moins été étudiée pour la fabrication de couches très épaisses à cause de sa vitesse de gravure plus faible. Toutefois, nous avons obtenu une couche uniforme de 31 μm avec une densité de courant de 40 mA/cm^2 , un rapport cyclique de 25% (1s/3s) et un électrolyte HF 48% - eau DI - éthanol (5:20:25)_{vol.}. Les images de cette couche ont déjà été présentées en début de chapitre à la figure 4.4a-b.

4.7 Discussion

Nous avons présenté ici les résultats de deux études, une sur les substrats Cree, et une sur les substrats Tankeblue et SiCrystal. Nous avons observé certaines similarités entre ces substrats. Les morphologies 1 et 2 identifiées sur les substrats Cree correspondent à la morphologie à faible porosité observée sur les substrats Tankeblue/SiCrystal, et la densité de courant est un paramètre important pour contrôler la densité de courant obtenue. Par contre nous avons également observé plusieurs différences.

La première est l'effet de l'illumination UV qui est essentielle pour obtenir une nucléation uniforme des pores sur les substrats Cree à plus faible courant, et améliore aussi l'uniformité à courant plus élevé. Par contre sur les substrats Tankeblue/SiCrystal l'illumination ne semble pas avoir d'effet.

Ensuite à courant plus élevé il y a des différences qui apparaissent au niveau des morphologies. Dans les deux cas on obtient des couches non-uniformes avec plusieurs morphologies qui coexistent. Sur substrat Cree les non-uniformités sont latérales pour le mélange morphologie 2 et 3, et verticale entre les morphologie 3 et 4. Sur les substrats Tankeblue/SiCrystal les non-uniformités observées sont uniquement verticales. La morphologie à haute porosité obtenue sur les substrats Tankeblue est assez ramifiée, par contre sur les substrats SiCrystal elle est plus colonnaire, et dans ce sens ressemble à la morphologie 4 des substrats Cree (si on fait abstraction du « scalloping » que l'on observe sur le PSiC SiCrystal). Peut-être donc que

ces deux morphologies sont similaires, d'autant plus que les deux sont obtenues en bi-couche initialement. Sur les substrats Cree la densité de courant maximale testée était 300 mA/cm^2 . Il faudrait augmenter davantage le courant afin de voir si on obtient la morphologie 4 seule et non en bicouche. Si c'est le cas, on aurait donc un comportement en fonction du courant semblable à celui observé sur les substrats Tankeblue/SiCrystal.

Un paramètre que nous n'avons pas testé est la résistivité du substrat. Actuellement, les substrats de SiC sont vendus avec une résistivité spécifiée dans une certaine plage, et ce n'est pas un paramètre où il y a tant de choix lors de la commande (contrairement au silicium par exemple). Les substrats que nous avons testés avaient certes tous des résistivités différentes, mais le polytype et le fournisseur variait également, donc les effets de tous ces paramètres étaient convolués et difficiles à séparer.

Dans certains articles des noms sont utilisés pour désigner les morphologies [82, 239], d'ailleurs nous-mêmes l'avons fait dans un de nos articles [194]. Ceci est certes pratique, mais pose également quelques problèmes. Comme le montrent nos cartes de procédé, il existe une très grande variété de morphologies possibles et certaines sont à la limite entre deux morphologies différentes. Pour bien classer les morphologies il faut utiliser des critères objectifs (taille des pores, orientation des pores par exemple). Idéalement les classes de morphologies devraient aussi être représentatives des mécanismes de gravure, plutôt que d'être basés sur des critères visuels arbitraires. Par exemple, nous avons initialement nommé « algues » la morphologie à haute porosité observée sur les substrats Tankeblue. La structure à forte porosité obtenue sur les substrats SiCrystal correspond très probablement au même régime de porosification puisqu'elle s'obtient à des courants et concentrations similaires, mais elle est colonnaire, et donc le nom « algues » ne s'applique plus, bien que ce soit les mêmes morphologies.

4.8 Conclusions

Nous avons étudié le comportement de substrats de SiC de différents fournisseurs et polytypes, et pour certains d'entre eux nous avons établi des cartes du procédé de porosification décrivant bien les morphologies qui peuvent être obtenues en fonction du courant et de la concentration. Nous avons utilisé ces cartes pour identifier deux régimes de porosification uniforme, ce qui nous a permis de fabriquer des couches uniformes et très épaisses ($100 \mu\text{m}$), ce qui n'a jamais été publié. Nous avons également développé une méthode permettant de tester plusieurs niveaux de courant sur un seul échantillon.

Nous avons étudié les paramètres de porosification suivants :

Densité de courant : Ce paramètre a un rôle déterminant sur la morphologie qui sera obtenue. Lorsqu'on l'augmente, on augmente la porosité et la vitesse de gravure. Pour des courants très élevés on atteint le régime d'électropolissage.

Concentration en acide fluorhydrique : Ce paramètre est également très important. Il détermine les types de morphologies qui seront accessibles ensuite en variant le courant, et doit être choisi de façon judicieuse afin d'obtenir des couches uniformes. Une concentration plus élevée augmente la vitesse de gravure, mais réduit l'uniformité des couches poreuses. Ce paramètre n'a pas été testé sur les substrats Cree.

Illumination UV : l'illumination est essentielle pour obtenir des couches uniformes sur les substrats Cree, puisqu'elle favorise une nucléation homogène des pores. Par contre sur les substrats Tankeblue/SiCrystal ce paramètre ne semble pas avoir d'effet pour des porosifications relativement courtes. Cependant, lors de la fabrication de couches poreuses très épaisses (100 μm), l'illumination UV pendant la porosification cause une dégradation de la surface de la couche poreuse. La fabrication de couches de carbure de silicium poreux épaisses et uniformes implique donc de porosifier le SiC dans le noir.

Rapport cyclique gravure/repos : sans surprise, ce paramètre a le même effet que sur silicium. Il est nécessaire d'utiliser une gravure pulsée pour obtenir des couches épaisses et uniformes. Le temps de repos requis augmente avec la densité de courant. Lorsque la porosification se fait dans le noir, le temps de repos doit être plus long que lorsque l'illumination UV est utilisée.

Nature du substrat : nous avons testé plusieurs types de substrat différentes, et les effets de la résistivité, du dopage, du polytype, et peut-être la qualité du matériau étaient tous convolués. Cela dit, sur les substrats Tankeblue/SiCrystal nous avons observé les mêmes tendances indépendamment des propriétés du substrat, et notamment la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant était la même pour les substrats Tankeblue 4H/6H et SiCrystal 4H.

4.8.1 Travaux futurs

Les travaux suivants sont recommandés :

- Comprendre les mécanismes de gravure lors de la porosification du SiC, afin d'expliquer de façon physique l'effet des paramètres de gravure et les propriétés du matériau sur la morphologie de carbure de silicium poreux.

- Établir des cartes de procédé sur les substrats de Cree, et déterminer si le comportement est le même que pour les substrats Tankeblue/SiCrystal. Comprendre les causes des éventuelles différences de comportement observées.
- Éclaircir le rôle de l'illumination UV et comprendre comment elle affecte la porosification. Faire une étude comparative sur les substrats Tankeblue/SiCrystal à faible courant. Sur les substrats Cree interrompre l'illumination peu de temps après le début de la gravure afin de voir si l'illumination joue en rôle autre que favoriser la nucléation des pores.
- Compléter l'étude de la porosification de la face C. À partir des cartes de procédés voir si certaines des morphologies peuvent être obtenues en couche épaisse et uniforme.
- Sur les substrats SiCrystal optimiser davantage les paramètres pour obtenir la morphologie à forte porosité sans la couche en surface très mince.
- Optimiser la concentration en acide fluorhydrique pour les substrats Tankeblue : essayer de l'augmenter un peu, tout en gardant des morphologies uniformes, ce qui permettrait d'augmenter la vitesse de gravure.

CHAPITRE 5

MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU CARBURE DE SILICIUM POREUX

5.1 Introduction

La valeur de la conductivité thermique du carbure de silicium poreux n'a jamais été publiée dans la littérature. Or il est essentiel de connaître cette propriété pour évaluer l'utilité du carbure de silicium poreux comme matériau d'isolation thermique pour les MEMS.

Objectif

Mesurer la conductivité thermique du carbure de silicium poreux afin de démontrer qu'elle peut être réduite en nanostructurant le SiC par porosification.

5.2 Choix de la technique de mesure de la conductivité thermique

Il existe de nombreuses techniques pour mesurer la conductivité thermique de matériaux à l'échelle « macro », mais celles-ci ne sont pas adaptées aux échantillons de faible dimension, puisqu'elles sont généralement optimisées pour des géométries d'échantillon bien particulières dans le but de réduire les pertes de chaleur et de plus nécessitent des échantillons uniformes. Ceci n'est pas le cas de nos échantillons puisque la couche poreuse reste sur le substrat de SiC, qui constituerait certainement un court-circuit thermique important.

Avec l'intérêt grandissant pour les matériaux thermoélectriques et la nécessité croissante de la gestion thermique pour les circuits intégrés, il est désormais important de pouvoir caractériser les propriétés thermiques des matériaux à l'échelle micro- et nanométrique [36]. Plusieurs méthodes sont donc en cours de développement.

Parmi celles-ci nous avons fait des tests préliminaires avec les méthodes de mesure de conductivité thermique utilisées au chapitre 3. La spectroscopie Raman n'a pas fonctionné puisque nous n'avons pas réussi à mesurer de décalage des pics Raman. La bande interdite plus large du

SiC nous a obligés à utiliser un laser UV. Le laser disponible dans l'UV sur notre équipement Raman avait une longueur d'onde de 325 nm et était bien moins puissant que le laser utilisé à 532 nm pour les mesures du chapitre 3. À cette longueur d'onde, la profondeur de pénétration optique est entre 4.3 et 7.5 μm selon le polytype, contrairement à 1.3 μm dans le silicium à 532 nm [90]. Donc la puissance plus faible couplée à la moins bonne absorption pourrait expliquer l'absence de décalage du pic Raman. La mesure par SThM n'a pas non plus permis de mesurer la conductivité thermique du carbure de silicium poreux, puisque les pores en surface des échantillons testés étaient plus gros que sur silicium poreux, ce qui a perturbé la mesure.

Il y a plusieurs autres méthodes de mesure. Parmi elles, la « Time-domain thermorefectance » est performante et permet de sonder des épaisseurs nanométriques [36], mais nécessite des équipements coûteux.

Une autre méthode communément utilisée est la méthode « 3 oméga » (noté 3ω par la suite). Cette méthode a été développée par Cahill [33] et a été largement reprise par d'autres chercheurs depuis. Elle ne nécessite pas d'équipement particulièrement dispendieux, et comme c'est une méthode transitoire, elle est adaptée à la mesure d'échantillons à faible conductivité thermique puisqu'elle ne requiert pas des temps de stabilisation longs. De plus elle est insensible aux pertes par radiation [33]. Finalement nous disposons d'expérience préalable avec cette méthode de mesure dans le laboratoire [63]. Nous avons donc sélectionné cette méthode pour mesurer la conductivité thermique du carbure de silicium poreux.

5.3 Théorie de la technique 3 oméga

La technique 3ω est implémentée en déposant une ligne métallique mince et étroite sur le matériau dont on veut mesurer la conductivité thermique. Un courant sinusoïdal est appliqué à cette ligne, ce qui cause l'échauffement de la ligne, et par conséquent de l'échantillon aussi, par effet Joule. L'élévation de la température de la ligne dépend des propriétés thermiques du matériau. La ligne métallique sert à la fois d'élément chauffant et de thermomètre, puisque sa résistivité varie avec la température. Ainsi, en mesurant la tension aux bornes de la ligne, on peut remonter à la conductivité thermique du matériau.

Nous allons dans un premier temps prouver l'existence de ces oscillations de température, ensuite établir la relation entre l'amplitude de ces oscillations et les propriétés thermiques du matériau, et finalement montrer comment mesurer ces propriétés. Ce développement est basé sur plusieurs références [22, 23, 33, 35, 63, 180].

Existence d'oscillations de température

Un courant sinusoïdal $i(t)$ circule dans la ligne métallique, de résistance R , tel que :

$$i(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (5.1)$$

où I_0 est l'amplitude du courant et ω la fréquence angulaire. La puissance instantanée est donnée par :

$$p(t) = R i^2(t) \quad (5.2)$$

$$= \frac{R I_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t)) \quad (5.3)$$

On remarque que la puissance peut être décomposée en une composante DC, $\frac{R I_0^2}{2}$, et une composante AC, $\frac{R I_0^2}{2} \cos(2\omega t)$. D'après la loi de Joule, la composante DC crée un gradient thermique constant qui peut être ignoré [22], et la composante AC cause des oscillations de température d'amplitude ΔT et ayant pour fréquence le **double** de la fréquence du courant d'excitation :

$$T(t) = \Delta T \cos(2\omega t + \varphi) \quad (5.4)$$

où la phase φ dépend des propriétés thermiques du matériau.

Établissement de la relation entre l'amplitude des oscillations de température ΔT et la conductivité thermique du matériau

Nous allons maintenant établir l'expression de la variation spatiale de ΔT . Nous allons commencer par modéliser notre géométrie par une ligne cylindrique infiniment longue et de faible diamètre, dans un solide infini.

Nous allons prendre la notation complexe de la température $T(t) = \Delta T e^{j2\omega t}$ et décrire la conduction thermique par l'équation de la chaleur en coordonnées cylindriques, en fonction du rayon r :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{\rho c_p}{\kappa} j2\omega T \quad (5.5)$$

Dans le terme de droite de cette équation on identifie la **diffusivité thermique** D

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (5.6)$$

et le **nombre d'onde thermique** :

$$q = \sqrt{\frac{j2\omega}{D}} \quad (5.7)$$

La solution à l'équation (5.5) est donnée à la page 263 de la référence [44] :

$$T = \frac{P e^{j2\omega t}}{2\pi\kappa l} K_0(qr) \quad (5.8)$$

où K_0 est la fonction de Bessel modifiée du second type d'ordre 0, et l la longueur de la ligne. La puissance P est définie par

$$P = \frac{R I_0^2}{2} \quad (5.9)$$

En examinant l'équation (5.3) on voit que P correspond à la fois à l'amplitude de la composante AC de la puissance, mais également à la puissance RMS totale dissipée dans la ligne.

Nous ne nous intéressons pas à l'évolution temporelle des oscillations de température, mais seulement à leur amplitude ΔT et à l'évolution spatiale de celle-ci. De plus, l'équation (5.8) est valide pour la géométrie initiale, c'est à dire une ligne cylindrique enfouie dans un solide infini, alors que dans notre cas nous avons une ligne à la surface d'un solide semi-infini. Nous allons donc « couper en deux » la géométrie, pour avoir une ligne demi-cylindrique dans un solide semi-infini. Dans ce cas nous supposons qu'il n'y a aucune perte de chaleur à travers la surface de la ligne (convection, radiation, conduction par l'air) et que toute la chaleur est dissipée dans le solide. Cela revient à doubler la puissance thermique dissipée dans le solide, donc il suffit de multiplier par 2 la puissance dans l'équation (5.8) pour obtenir la solution adaptée à notre géométrie :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi\kappa l} K_0(qr) \quad (5.10)$$

Jusqu'à maintenant nous avons considéré une ligne 1D, infiniment fine, alors qu'en réalité elle a une largeur $2b$. On peut superposer un nombre infini de lignes 1D, en les multipliant dans l'espace de Fourier, et en intégrant sur la largeur de la ligne, de $-b$ à b [33] :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi\kappa l} \int_0^\infty \frac{\sin^2(\xi b)}{(\xi b)^2 \sqrt{\xi^2 + q^2}} d\xi \quad (5.11)$$

où ξ est la variable de la transformée de Fourier. Cette équation décrit donc l'amplitude des oscillations de température à la surface de la ligne métallique en fonction de q . On rappelle que q dépend des propriétés thermiques du matériau (sa diffusivité D) et de la fréquence du courant d'excitation.

Une solution analytique de l'équation (5.11) a récemment été proposée [73], mais il est plus simple de faire l'intégration numérique de cette expression. Cela peut être fait sous Matlab par exemple avec la fonction *quad* :

```

f = logspace(0,5,40);
q = sqrt(1i*4*pi*f*rho*Cp/k);
for i = 1:length(f)
    F = @(xi)(P/(pi*k*l))*(sin(xi*b)/(xi*b))^2./sqrt(xi.^2+q(i).^2);
    Delta_T(i) = quad(F,0,1e7,1e-7);
end

```

La figure 5.1 montre l'évolution de ΔT en fonction de la fréquence, obtenue après intégration numérique de l'équation (5.11). Les valeurs de ΔT sont complexes; la partie réelle de ΔT correspond à la composante en phase avec le courant d'excitation, et la partie imaginaire à la composante en quadrature de phase. On peut observer qu'à des fréquences plus faibles, l'évolution de ΔT en fonction du logarithme de la fréquence est **linéaire**. Nous appellerons cette zone « **régime linéaire** ». On constate que dans ce régime la composante en quadrature de phase tend à devenir constante. Nous allons par la suite nous intéresser à cette zone.

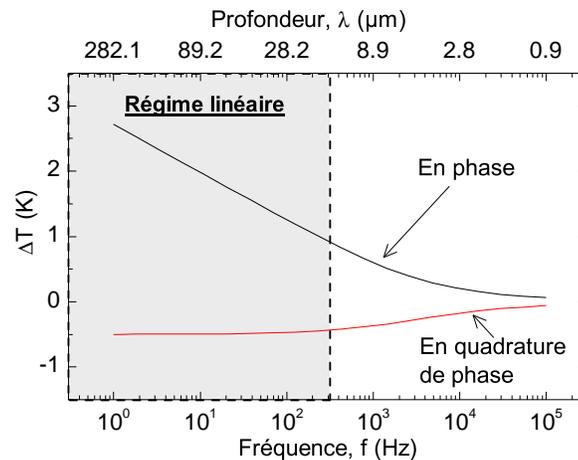


Figure 5.1 Composantes en phase et en quadrature de phase de l'amplitude des oscillations de température ΔT en fonction de la fréquence d'excitation f , calculées numériquement d'après l'équation (5.11). La profondeur de pénétration thermique λ est indiquée sur l'axe des x supérieur. Les paramètres utilisés pour calculer ΔT sont $2b = 20 \mu\text{m}$, $\kappa = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho c_p = 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $l = 5 \text{ mm}$, $P = 0.01 \text{ W}$.

On commence par définir la **profondeur de pénétration thermique** λ , qui quantifie la profondeur du matériau affectée par les oscillations thermiques :

$$\lambda = \frac{1}{|q|} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \quad (5.12)$$

Les fréquences faibles correspondent aux zones où la profondeur de pénétration thermique est grande devant la largeur de la ligne, c'est à dire pour $1/|q| \gg b$, ou encore $|q|b \ll 1$. Dans ce

cas $\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\sin(\xi b)}{\xi b} = 1$ et on peut approximer l'équation (5.11) par [33] :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi \kappa l} \int_0^{\frac{1}{b}} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + q^2}} \quad (5.13)$$

La primitive de cette fonction est de la forme :

$$\operatorname{arcsinh}\left(\frac{\xi}{q}\right) + cste = \ln\left(\xi + \sqrt{\xi^2 + q^2}\right) - \ln q + cste \quad (5.14)$$

Donc, en se plaçant dans le cas $1/|q| \gg b$ on a :

$$\Delta T \approx \frac{P}{\pi \kappa l} (-\ln(qb) + \ln 2) \quad (5.15)$$

Si on trace les équations (5.15) et (5.11) on remarque qu'elles sont décalées. Numériquement, on peut ajuster l'approximation à l'équation exacte et on trouve [63, 180] :

$$\Delta T \approx \frac{P}{\pi \kappa l} (-\ln(qb) + \ln(2) + 0.229) \approx \frac{P}{\pi \kappa l} (-\ln(qb) + 0.922) \quad (5.16)$$

On remplace l'équation (5.7) dans équation (5.16) et on réorganise pour mettre en évidence la dépendance sur la fréquence :

$$\boxed{\Delta T = \frac{P}{\pi \kappa l} \left(-\frac{1}{2} \ln \omega - \frac{1}{2} \ln \frac{j2b^2}{D} + 0.922 \right)} \quad (5.17)$$

Cette équation confirme la **relation linéaire entre ΔT et le logarithme de la fréquence** que nous avons observé à la figure 5.1. La figure 5.2 montre l'équation exacte équation (5.11) et son approximation (5.17) tracées en fonction de la fréquence, et on voit que dans le **régime linéaire** l'approximation décrit très bien la courbe correspondant à l'équation exacte. En exprimant la pente de la partie linéaire d'après l'équation (5.17) on voit que **la pente ne dépend que de la conductivité thermique κ et la puissance par unité de longueur P/l** :

$$\frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln f_2 - \ln f_1} = -\frac{P}{2\pi l \kappa} \quad (5.18)$$

Autrement dit, **en mesurant l'amplitude de la température en fonction de la fréquence, on peut calculer la conductivité thermique du matériau**. Ce qui mène à la question, comment peut-on mesurer l'amplitude des oscillations de température ?

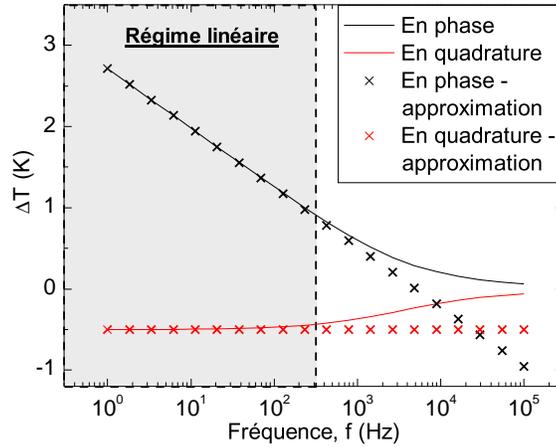


Figure 5.2 Valeurs exactes et approximation de ΔT en fonction de la fréquence. Les valeurs exactes ont été calculées selon l'équation (5.11) et l'approximation selon (5.17). Les mêmes paramètres qu'à la figure 5.1 ont été utilisés pour le calcul.

Relation entre la tension aux bornes de la ligne et l'amplitude des oscillations de température ΔT

La résistance R de la ligne métallique varie avec sa température ΔT_R tel que :

$$R = R_0 (1 + \alpha \Delta T_R) \quad (5.19)$$

où R_0 est sa résistance à la température initiale T_0 et α est le *temperature coefficient of resistance*, ou *coefficient de température de la résistance (TCR)*, en K^{-1} :

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT} \quad (5.20)$$

On calcule la tension $u(t)$ aux bornes de la ligne métallique en appliquant la loi d'Ohm utilisant les équations (5.19) et (5.1), et en remplaçant ΔT_R par (5.4) :

$$u(t) = R_0 I_0 \left[\cos \omega t + \frac{\alpha \Delta T}{2} \cos(\omega t + \varphi) + \frac{\alpha \Delta T}{2} \cos(3\omega t + \varphi) \right] \quad (5.21)$$

On voit que la tension contient une composante proportionnelle à ΔT à la fréquence fondamentale, et une autre **composante proportionnelle à ΔT à la troisième harmonique** de la fréquence d'excitation. Cette dernière composante peut-être détectée séparément du signal à la fréquence fondamentale, grâce à un amplificateur « lock-in », ou à détection synchrone, qui permet d'amplifier les signaux à une fréquence de référence donnée. C'est donc en mesurant la

tension à la troisième harmonique que nous mesurerons ΔT et donc la conductivité thermique, d'où le nom de la technique « 3 oméga ».

La tension à la troisième harmonique $u_{3\omega}(t)$ est égale à :

$$u_{3\omega}(t) = \frac{V_0 \alpha \Delta T}{2} \cos(3\omega t + \varphi) \quad (5.22)$$

où $V_0 = R_0 I_0$ est l'amplitude de la tension aux bornes de la ligne métallique à la fréquence fondamentale. À partir de cette expression on définit l'amplitude de la tension à la 3e harmonique $V_{3\omega}$ ¹ :

$$V_{3\omega} = \frac{V_0 \alpha \Delta T}{2} \quad (5.23)$$

et on en déduit la relation reliant ΔT , V_0 et $V_{3\omega}$:

$$\Delta T = \frac{2V_{3\omega}}{\alpha V_0} \quad (5.24)$$

En pratique nous mesurerons donc $V_{3\omega}$, et non ΔT , en fonction de la fréquence. En utilisant les équations (5.24) et (5.18) on peut exprimer la conductivité thermique en fonction de quantités mesurables :

$$\kappa = -\frac{\alpha V_0^3_{RMS}}{4\pi l R} \frac{\ln f_2 - \ln f_1}{V_{3\omega_{RMS2}} - V_{3\omega_{RMS1}}} \quad (5.25)$$

En la réorganisant encore, on obtient l'équation qui sera utilisée par la suite pour la mesure de la conductivité thermique :

$$\kappa = -\frac{dR}{dT} \frac{V_0_{RMS} I_0^2_{RMS}}{4\pi l} \frac{\ln f_2 - \ln f_1}{V_{3\omega_{RMS2}} - V_{3\omega_{RMS1}}} \quad (5.26)$$

C'est donc cette dernière équation qui sera utilisée pour la détermination expérimentale de la conductivité thermique. Notez qu'ici la tension et le courant sont en unités RMS, puisque l'amplitude de la puissance des oscillations thermiques est également la puissance RMS dissipée par le courant d'excitation. De plus l'amplificateur lock-in mesure les tensions en RMS. On voit que le calcul de la conductivité thermique nécessite la valeur du TCR. Cette propriété est propre à chaque métal, et doit être mesurée, puisque la valeur pour des métaux en couche mince peut être différente par rapport aux valeurs rencontrées dans la littérature pour des matériaux massifs.

¹Notez qu'à la référence [33] cette relation est donnée par erreur avec un facteur 4, ce qui a été corrigé lors d'un erratum ultérieur [35]

Dans cette partie nous nous sommes concentrés sur la partie linéaire de la composante en phase de ΔT . Mais dans le régime linéaire, la composante en quadrature de phase de ΔT tend vers une constante et devrait en théorie pouvoir être utilisée pour calculer la diffusivité thermique selon l'équation (5.17). Cependant en pratique, on obtient des résultats plus précis avec la composante en phase [33, 63].

5.4 Implémentation du banc de mesure

La banc de mesure 3ω n'existait pas à l'Université de Sherbrooke, nous avons donc dû l'installer. Ce banc comprend deux parties : *i)* la partie pour faire la mesure 3ω , c'est à dire mesurer $V_{3\omega}$ en fonction de la fréquence, et *ii)* la mesure du TCR de la ligne métallique. Nous allons présenter rapidement ces équipements.

5.4.1 Mesure 3ω

La figure 5.3 illustre les équipements composant le montage 3ω . Il faut un générateur, pour appliquer le courant à l'échantillon, l'amplificateur lock-in pour mesurer la 3e harmonique du voltage, l'échantillon, et un système permettant de faire l'interface entre l'échantillon et les équipements de mesure.

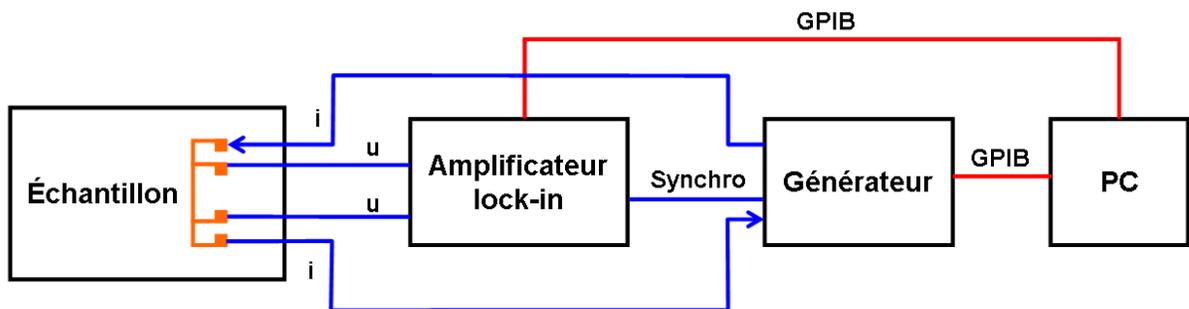


Figure 5.3 Schéma bloc du banc 3ω

Générateur

Dans la présentation de la théorie à la section précédente, on impose un **courant** sinusoïdal. Par contre, les premiers travaux sur la technique 3ω utilisaient généralement des générateurs de fonction en **tension** [23, 33, 120], puisqu'ils étaient les seuls modèles disponibles. Cela fonctionne, mais introduit des erreurs expérimentales, dont l'importance dépend des résistances présentes dans le circuit [61]. Quelques auteurs ont également transformé leur générateur de tension en source de courant à l'aide d'amplificateur opérationnel [157].

Quelques modèles de générateur de fonction en courant sont présentement disponibles sur le marché. Nous avons utilisé un appareil de ce type, le **Keithley 6221**.

Amplificateur lock-in

L'amplificateur lock-in permet de mesurer l'amplitude du signal à une fréquence de référence donnée. C'est cet appareil qui est à la base de la mesure 3ω , puisqu'il sert à mesurer la tension $V_{3\omega}$. Une des caractéristiques importantes d'un lock-in est sa **réserve dynamique**. Cette propriété est le rapport entre le bruit et la plus petite amplitude mesurable au signal de référence, mesurée en décibel. En appliquant l'équation (5.24) et en prenant des valeurs typiques de $\Delta T = 1$ K et $\alpha = 0.0025$ K⁻¹, on trouve un ratio $V_0/V_{3\omega} = 56$ dB.

Les premiers travaux publiés ont été faits avec des amplificateurs lock-in ayant des réserves dynamiques maximales de l'ordre de 60 dB, mais les lock-in numériques actuellement disponibles peuvent atteindre des réserves de 100 dB. Nous avons utilisé un amplificateur lock-in de ce type, le **Stanford Research Systems 830**.

Dans notre montage, le lock-in nécessite une fréquence de référence externe. Celle-ci a été fournie par le générateur, à la fréquence fondamentale. Le lock-in dispose d'une fonction interne permettant de générer une référence à un multiple entier de la fréquence externe (donc 3 dans notre cas). Cet appareil peut fonctionner jusqu'à 102 kHz, ce qui implique une fréquence fondamentale maximale trois fois plus faible, à 34 kHz.

Filtre électronique

De nombreux travaux implémentant la technique 3ω utilisent des filtres électroniques entre l'échantillon et le lock-in, sous forme de pont de résistances (Wheatstone [23, 63] ou une résistance en série avec l'échantillon [33]) pour deux raisons. La première est de soustraire la fréquence fondamentale au signal mesuré, pour pallier la réserve dynamique limitée des lock-in analogiques, ce qui n'est pas un problème dans notre cas. La deuxième raison est d'enlever un éventuel bruit harmonique venant du générateur à la 3e harmonique, qui serait également mesuré par le lock-in, augmentant les erreurs de mesure. Dans notre cas le bruit du générateur devient important autour de 10 kHz, ce qui laisse tout de même une large plage de fréquences pour faire la mesure.

Nous n'avons donc pas utilisé de filtre électronique. Cela a été validé par quelques auteurs dans des travaux plus récents [61, 157].

Contrôle des instruments

La mesure 3ω est relativement longue, puisqu'à chaque fréquence il faut attendre que le lock-in se stabilise, ce qui peut prendre quelques minutes. Ensuite cela doit être répété sur quatre décades de fréquence avec plusieurs points par décade. Il est donc nécessaire d'automatiser la mesure. Nous avons réalisé cela à l'aide d'un ordinateur et d'un programme Labview. L'ordinateur communique avec le générateur et le lock-in par GPIB.

Interface entre l'échantillon et les instruments

Nous verrons que la ligne métallique sur l'échantillon est microfabriquée. Nous avons donc utilisé une station sous pointes permettant de faire les connexions électriques entre l'échantillon et les instruments. On fait une mesure à 4 points pour s'affranchir des résistances de contact.

Deux stations sous pointes ont été utilisées. Une station sous-vide, permettant de travailler à des pressions entre 15 mTorr et 2 Torr, et une de marque Micromanipulator à pression ambiante, disposant d'une plaque chauffante intégrée pouvant atteindre 400°C.

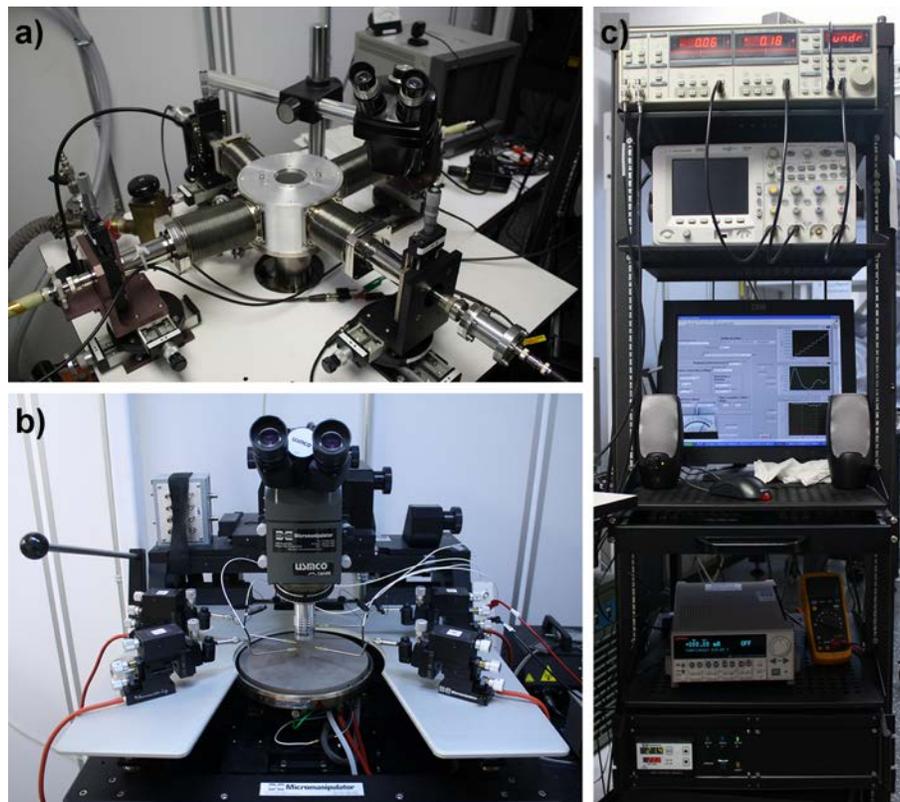


Figure 5.4 Équipements utilisés pour la mesure 3ω et du TCR. a) Station sous pointes sous vide, b) station sous pointes avec plaque chauffante, c) amplificateur lock-in, générateur, et contrôleur de la plaque chauffante.

5.4.2 Mesure du TCR

La figure 5.5 décrit le schéma bloc de la mesure du *temperature coefficient of resistance*, ou coefficient de température de la résistance de la ligne métallique. On cherche à mesurer la résistance en fonction de la température.

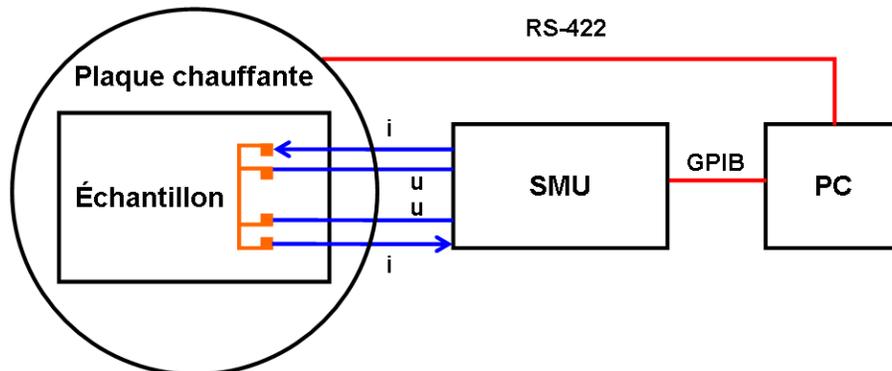


Figure 5.5 Schéma bloc du banc de mesure du TCR

SMU (*source-measurement unit*, ou unité de source et de mesure)

Il est plus simple ici de travailler en DC. On utilise donc un SMU, qui est un appareil qui permet d'appliquer un courant et mesurer la tension en même temps. Le modèle utilisé est le **Keithley 2400**.

Station sous pointes

Nous avons utilisé la station sous pointes à pression ambiante, puisqu'elle dispose d'une plaque chauffante intégrée.

Contrôle des instruments

Cette mesure est également longue, puisqu'elle requiert des temps de stabilisation longs pour la plaque chauffante à chaque niveau de température. Nous l'avons donc automatisée en la contrôlant grâce à un ordinateur et un programme Labview. Le SMU est contrôlé par GPIB et la plaque chauffante par RS-422.

5.5 Méthode

5.5.1 Préparation des échantillons

Choix de la technique de fabrication

La mesure 3ω nécessite une ligne métallique déposée sur l'échantillon dont on veut mesurer la conductivité thermique. Nous voulons nous placer dans la zone linéaire lors des mesures 3ω . Ceci implique de respecter la condition $qb \ll 1$ (voir section 5.3). La largeur de ligne nécessaire pour respecter cette condition dépend aussi de l'épaisseur de la couche, mais dans le cas du carbure de silicium poreux, cela peut nécessiter des lignes de largeur inférieure à $10 \mu\text{m}$. À partir de là, la microfabrication et la photolithographie s'imposent comme technique de fabrication.

Le métal doit avoir un TCR élevé pour augmenter la sensibilité de la mesure. Nous avons choisi l'or, puisqu'il dispose d'un bon TCR, se dépose facilement par évaporation, et en plus ne s'oxyde pas. L'épaisseur de la couche d'or est de 200 nm, ce qui est une épaisseur commune pour les mesures 3ω . La couche d'or sera déposée sur une couche très mince de chrome, qui sert à favoriser l'adhésion de l'or sur le substrat.

La couche métallique est mise en forme par photolithographie. Nous avons choisi un procédé le « lift-off », ou soulèvement, qui est l'option la plus simple. L'autre option serait de déposer l'or et ensuite de le graver, par gravure humide ou gravure plasma. Cependant, la gravure doit être bien contrôlée afin d'assurer une largeur de ligne constante et pour ne pas graver le substrat. De plus la gravure humide nécessiterait deux gravures successives, puisque l'or serait gravé dans de l'aqua regia, produit dans lequel le chrome est inerte.

Défis liés à la fabrication de la ligne sur des couches poreuses

Fabriquer la ligne sur les couches de carbure de silicium poreux crée des défis de fabrication supplémentaires. Il est bien connu que la photorésine rentre dans les pores lors de la photolithographie et devient ensuite très difficile à enlever [138]. De plus, il est probable que les pores perturbent également le dépôt de la couche métallique. Nous avons donc décidé de déposer une couche mince (100 à 500 nm, selon la taille des pores) de SiO_2 par pulvérisation (« sputtering ») afin de créer une couche non-poreuse sur laquelle fabriquer la ligne métallique. Cela confère un avantage supplémentaire, puisque cela isole électriquement la ligne métallique de la couche poreuse, dans le cas où cette dernière serait conductrice électriquement.

Si la couche est mince comparée à la largeur de la ligne métallique, elle ne perturbera pas les mesures 3ω . Son seul effet sera d'introduire une résistance thermique supplémentaire, qui causera un ΔT supplémentaire, **indépendant de la fréquence** du courant d'excitation [34].

Nous avons fait des dépôts de SiO_2 par pulvérisation sur trois échantillons de porosité différente. La figure 5.6 montre des images avant et après dépôt. La taille des pores et la rugosité augmentent avec la porosité, et l'épaisseur d'oxyde a été ajustée en conséquence. Pour les échantillons fabriqués à 220 mA/cm^2 et 360 mA/cm^2 , l'épaisseur visée était de 400 nm , l'épaisseur mesurée était de 500 nm .

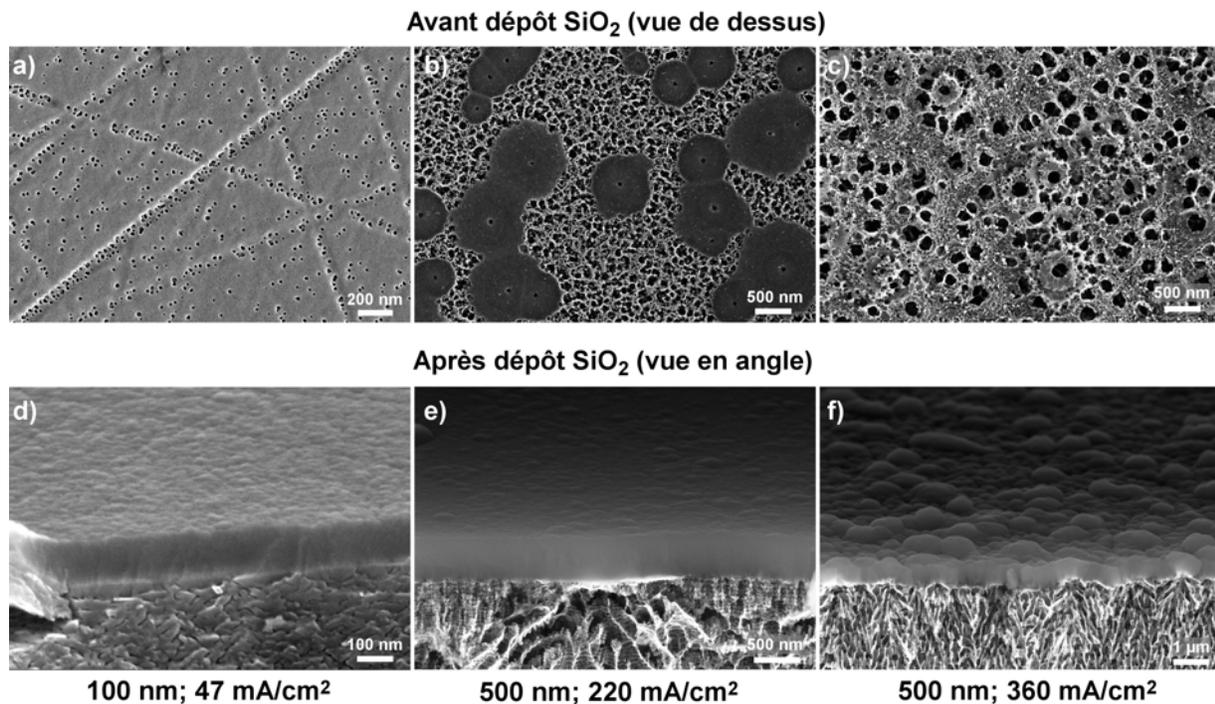


Figure 5.6 Vues des couches de carbure de silicium poreux avant et après le dépôt de SiO_2 . a-c) avant dépôt, et d-f) après le dépôt. Pour chaque échantillon, l'épaisseur mesurée d'oxyde et la densité de courant utilisée pour la porosification sont indiqués sur l'image.

L'état de surface de la couche d'oxyde reflète l'état de surface initial de la couche poreuse. L'état de surface des deux premiers échantillons (figure 5.6d et e) est bon, celui du troisième (figure 5.6f) l'est moins. Toutefois, pour les trois échantillons, nous avons réussi à fabriquer des lignes métalliques sur la couche d'oxyde. Cette technique convient donc pour obtenir une surface non-poreuse sur laquelle fabriquer la ligne métallique.

Photomasque

La figure 5.7 montre le motif utilisé pour la photolithographie. La ligne a une **longueur de 2.9 mm**, et sa largeur est entre 2 et $40 \mu\text{m}$, selon le motif.

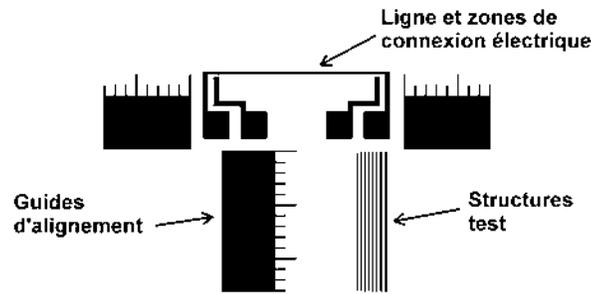


Figure 5.7 Motif utilisé pour fabriquer la ligne métallique par photolithographie. La ligne a une longueur de 2.9 mm, et sa largeur est entre 2 et 40 μm , selon le motif.

Procédé détaillé

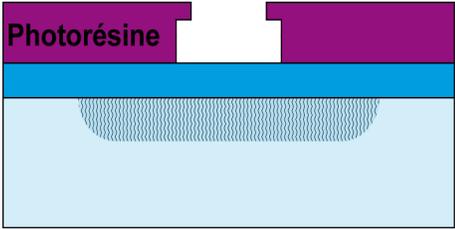
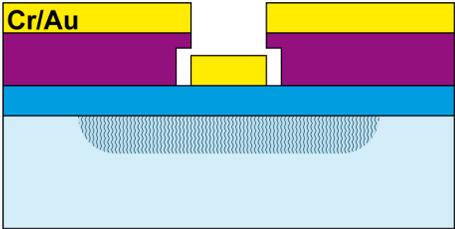
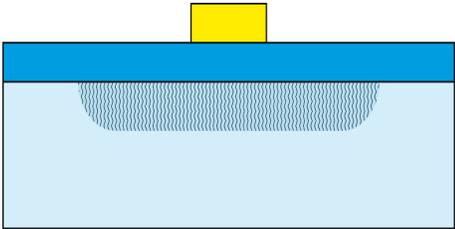
Le tableau 5.1 présente le procédé de fabrication détaillé de la ligne métallique sur carbure de silicium poreux. Le procédé pour pyrex est le même, sans l'étape 1. La résine LOR déposée en-dessous de la photorésine permet d'obtenir des profils rentrants, favorisant ainsi un bon soulèvement. Un des principaux défis dans ce procédé est d'assurer une bonne adhésion de la photorésine sur le substrat qui a tendance à se décoller. Pour cela, il faut bien nettoyer l'échantillon (étape 2) et bien le déshydrater. Le recuit à 180°C est également très important (étape 3). La durée et la température du recuit définissent la taille du profil rentrant, mais le fait d'atteindre la température de transition vitreuse ($\sim 180^\circ\text{C}$) aide beaucoup l'adhésion aussi [174]. L'utilisation d'un promoteur d'adhésion (HMDS par exemple) n'est pas recommandée par le fabricant de la LOR [175]. Le développement se fait idéalement sur la développeuse automatique en salles blanches, qui peut faire plusieurs bains successifs dans le développeur et le rinçage automatiquement. Par contre la pulvérisation du développeur peut décoller la résine, donc en cas de problèmes d'adhésion persistants, un développement manuel par immersion est recommandé. Il faut toutefois agiter légèrement afin d'enlever la photorésine et exposer la LOR.

5.5.2 Protocole de la mesure 3ω

Les étapes principales de la mesure 3ω sont les suivantes :

- Installer l'échantillon sur la station sous pointes, en configuration 4-pointes.
- Pomper, selon la station sous pointes utilisée.
- Mesurer $V_{3\omega}$ en fonction de I_0^3 . D'après l'équation (5.26), la relation entre $V_{3\omega}$ et I_0^3 devrait être linéaire. Cette mesure permet de confirmer que le $V_{3\omega}$ mesuré est bien le signal correspondant aux oscillations de température, et non du bruit (qui n'aurait pas une variation linéaire en fonction de I_0^3). Grâce à cette mesure on identifie la plage d'intensités dans laquelle on peut travailler.

Tableau 5.1 Procédé de fabrication de la ligne métallique sur carbure de silicium poreux.

Étape	Détail	
1. Dépôt SiO_2	- Par sputtering. Épaisseur 100 à 500 nm	
2. Nettoyage	- Acétone, 5 min - IPA, 5 min - Plasma O_2 , 150W 300 mTorr, 5 min	
3. Photolithographie	- Déshydration, étuve à 125°C . 30 à 60 min - Étalement LOR 3A, 4000 rpm, 30s - Recuit sur plaque chauffante, 180°C , 10 min - Étalement S1805, 5000 rpm, 30s - Recuit sur plaque chauffante, 115°C , 1 min - EBR : exposition des bords pendant 7s puis développement (2x « puddle » de 30s) - Exposition : 3.5s - Développement dans MF-319. Soit 5 puddles, 1x10s + 4x60s, ou immersion 4 min.	
4. Dépôt chrome/or	- Descum, plasma O_2 , 100 W, 300 mTorr, 1 min - Par évaporation - Chrome : 10-20 nm - Or : 200 nm	
5. Soulèvement	- Dans Remover 1165 à $\sim 75^\circ\text{C}$, sans ultrasons, jusqu'à décollement (plusieurs heures)	

- Débuter la mesure 3ω
- Fixer le courant, et ensuite à chaque point de fréquence :
 - Fixer la fréquence
 - Fixer la phase de l'amplificateur lock-in.
 - Mesurer l'amplitude de la fondamentale V_0 . Cette valeur devrait rester constante indépendamment de la fréquence. Elle est donc très utile pour diagnostiquer d'éventuels problèmes pendant la mesure.
 - Mesurer $V_{3\omega}$.
- Tracer $V_{3\omega}$ en fonction de la fréquence, identifier le régime linéaire, et mesurer la pente.

L'amplificateur lock-in comprend de nombreux paramètres à régler. Le principe de base de la détection est de multiplier le signal par la fréquence de référence. Le produit du signal d'intérêt et de la fréquence de référence sera un signal DC, et un signal à $2f$. Il y aura également de nombreuses fréquences dues à la multiplication entre le signal de référence et le bruit aux autres fréquences. Le lock-in comporte un filtre passe-bas pour filtrer le signal $2f$ et le bruit, qui sera d'autant plus difficile à filtrer que sa fréquence est proche de la fréquence de référence. À basse fréquence, le signal $2f$ impose des constantes de temps longues pour le filtre, et à haute fréquence on doit également prendre des constantes de temps longues puisqu'il y a plus de bruit proche de la fréquence de référence. On fait la mesure typiquement entre 1 et 34000 Hz, et sur toute cette plage, le lock-in est donc réglé sur une pente de -24 dB/décade, une constante de temps de 10 s, et un temps de stabilisation de 200 s. On sélectionne le mode « haute réserve dynamique » et la sensibilité optimale est sélectionnée à chaque fréquence par le mode « auto gain ».

5.5.3 Protocole de la mesure de TCR

La mesure de TCR se fait sur la station sous pointes à pression ambiante munie d'une plaque chauffante, en configuration 4-pointes. Une fois l'échantillon installé, la méthode de mesure est :

- Fixer la consigne de température.
- Attendre que la température se stabilise. Une fois la consigne atteinte, nous attendons 5 minutes que le système se stabilise.
- Mesurer R , en imposant un courant continu d'intensité 1 mA.
- Passer à la température suivante.

5.6 Validation du banc avec un matériau connu

Nous avons testé le banc de mesure 3ω avec un matériau dont la conductivité thermique est bien caractérisée. Nous avons choisi pour cela le **pyrex 7740**, car c'est un matériau de référence pour la conductivité thermique de l'Union Européenne [109, 278] et sa conductivité thermique a été bien caractérisée dans la littérature [12]. À 21°C, sa conductivité thermique est de $1.137 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.019 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (NC (niveau de confiance) à 95%) [278].

Les mesures présentées ici ont été faites sur deux échantillons différents, issus du même substrat, mais avec des largeurs de ligne différentes de 4 et 5.5 μm (largeurs mesurées au microscope optique).

L'analyse des erreurs pour la mesure du TCR et de la conductivité thermique est présentée à l'annexe C.

5.6.1 Effet de la pression sur la mesure 3ω

Lors du développement théorique présenté à la section 5.3 nous avons fait l'hypothèse qu'il n'y a aucune perte thermique à travers la surface de la ligne métallique. Afin d'implémenter cette condition, les mesures se font généralement à faible pression [33, 61, 63]. Nous disposons à l'Université de Sherbrooke d'une station sous pointes dans laquelle on peut atteindre des pressions de 10 mTorr. Toutefois, on ne peut pas continuer à pomper pendant la mesure 3ω puisque les vibrations de la pompe font bouger les pointes et perdre le contact. Dès que la pompe est arrêtée la pression augmente. La valeur maximale de la jauge de pression est 2 Torr. La figure 5.8a montre l'évolution typique de la pression en fonction du temps. La vitesse d'augmentation de la pression peut varier d'une fois à une autre, selon la qualité du vide.

Afin d'en savoir plus sur l'effet de la pression sur la mesure 3ω , nous avons mesuré la tension $V_{3\omega}$ en fonction du temps, soit à faible pression, soit à pression ambiante. Les pertes de chaleur devraient augmenter avec la température de la ligne, donc nous avons pris un courant élevé (10 mA) et une fréquence faible (10 Hz), puisque l'amplitude des oscillations de température est plus élevée à basse fréquence. La figure 5.8b montre l'évolution en fonction du temps. La mesure a été débutée à une pression d'une dizaine de mTorr et arrêtée à 2000 mTorr. La figure 5.8c montre l'évolution de $V_{3\omega}$ en fonction du temps à pression ambiante.

Les mesures à faible pression et à pression ambiante présentent des plateaux séparés par des sauts brusques. Les sauts sont convolués par le temps de réponse du lock-in (100s pour atteindre 99% de sa valeur finale). Ces sauts ne peuvent pas être dus à une variation soudaine de pression, puisque celle-ci varie de façon graduelle avec le temps. Nous ne connaissons pas avec certitude

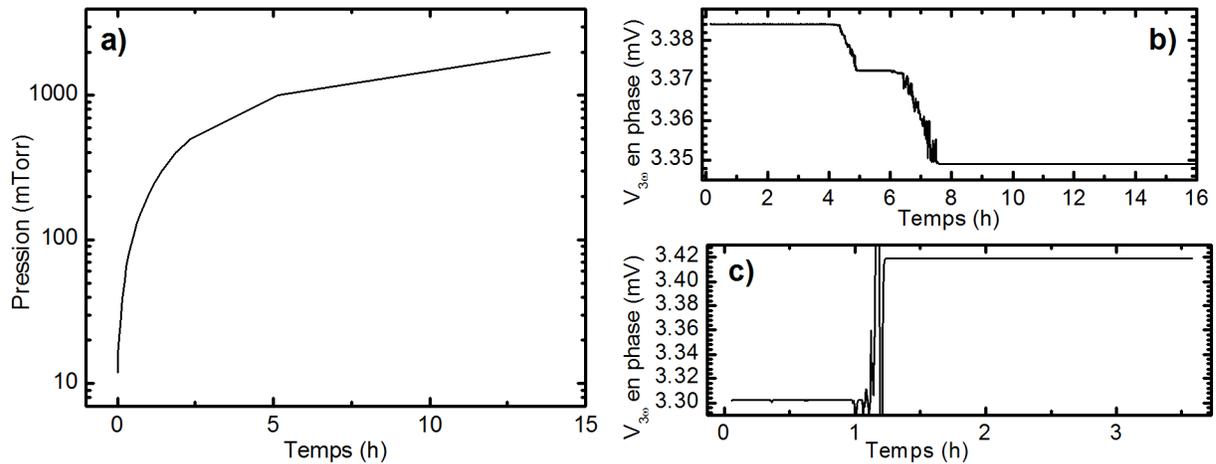


Figure 5.8 Effet de la pression sur la mesure 3ω . a) Pression en fonction du temps. b) $V_{3\omega}$ en fonction du temps, avec la pression qui varie entre 10 mTorr et 2000 mTorr. c) $V_{3\omega}$ en fonction du temps à pression ambiante.

la cause de ces sauts. Cependant, les bras de la station sous pointes sous-vide sont peu rigides, et nous avons déjà observé qu'ils peuvent bouger lors des changements de pression, donc ces sauts sont peut-être dus à cela.

Par contre à l'intérieur de chaque plateau $V_{3\omega}$ reste constant dans les limites de résolution du lock-in (0.0033% du calibre), et la plage de variation lors des mesures à faible pression est incluse dans les valeurs mesurées à pression ambiante.

Donc d'après ces mesures, la pression n'affecte pas la mesure 3ω de façon significative.

5.6.2 Mesure du TCR

Toutes les mesures ont été faites à 1 mA. Pour la mesure de la conductivité thermique, nous avons simplement besoin de $\frac{dR}{dT}$, mais ici afin de comparer les mesures sur les lignes de largeur différentes et avec les valeurs de la littérature, nous donnerons la valeur du TCR $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$ avec R_0 pris à une température de 20°C. À cette température, on trouve dans la littérature $\alpha = 0.0034 \text{ K}^{-1}$ [235].

Une mesure typique de $\frac{dR}{dT}$, faite sur la ligne de largeur de 4 μm , est présentée à la figure 5.9a, et on peut voir que la linéarité est très bonne. La figure 5.9b montre les valeurs de TCR pour trois mesures différentes faites sur l'échantillon ayant une ligne de largeur 4 μm , et une mesure sur celui ayant une ligne de 5.5 μm de large.

Nous n'avons pas assez de valeurs ici pour faire un traitement statistique significatif, mais on voit que la dispersion entre les différentes valeurs est bien en deçà des incertitudes de mesure. Pour les mesures 1 et 4 l'incertitude est plus élevée puisque nous avons arrêté la mesure à des températures moins hautes à cause des pointes qui ont bougé sous l'effet de la température. Les mesures 2 et 3 ont été réalisées avec des pointes spéciales haute-température et nous avons une plage de mesure plus large, et on a une **incertitude relative d'environ 4%**. Il n'y a pas non plus de différence notable entre le TCR des lignes de largeur différentes.

En prenant la moyenne de ces mesures et l'incertitude relative de 4%, on trouve $\alpha = 0.0028 \text{ K}^{-1} \pm 0.0001 \text{ K}^{-1}$ (à un niveau de confiance de 95%). Cette valeur est 18% plus faible que la valeur de la littérature, ce qui confirme l'utilité de mesurer le TCR pour nos échantillons.

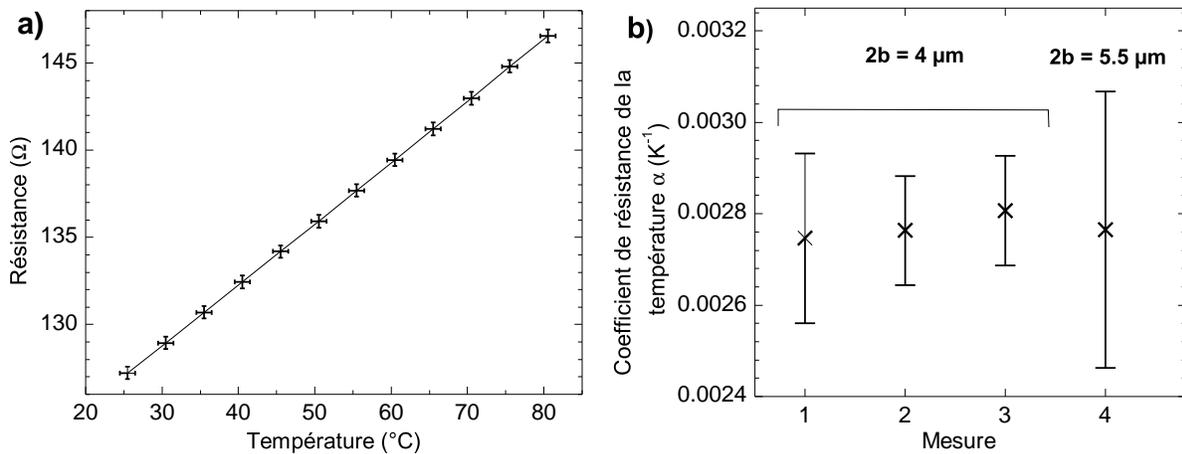


Figure 5.9 Résultats des mesures de TCR sur pyrex. a) Mesure de dR/dT typique, sur une ligne de $4 \mu\text{m}$ de large. Cette courbe correspond à la mesure 2 sur la figure b. Les barres d'erreurs indiquent les limites absolues des erreurs expérimentales. b) Valeurs de TCR. La largeur de ligne $2b$ est indiquée sur la figure et les barres d'erreurs indiquent le niveau de confiance à 95%.

5.6.3 Mesure 3ω

La figure 5.10 montre la conductivité thermique du pyrex mesurée par la technique 3ω , sous différentes conditions (largeur de ligne, pression, courant). D'abord, il n'y a aucun effet significatif des conditions de mesure. La moyenne de nos mesures est de $1.128 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et l'écart type est $0.009 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La dispersion est faible devant l'incertitude de mesure, qui est d'environ 6%. Donc, la conductivité thermique que nous mesurons pour le pyrex est (avec une incertitude représentant un niveau de confiance 95%) :

$$\kappa_{\text{pyrex}} = 1.13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

L'accord avec la valeur de la littérature est excellent, puisque la conductivité thermique que nous avons mesurée est seulement 0.6% plus faible.

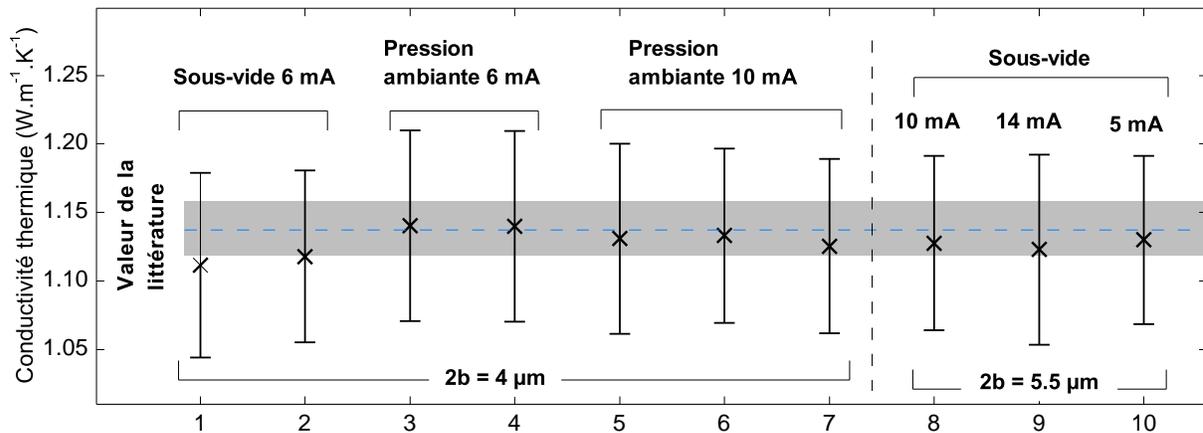


Figure 5.10 Conductivité thermique du pyrex mesurée par la technique 3ω . Les mesures ont été faites pour deux largeurs de ligne $2b$ différentes, plusieurs niveaux de courants, et soit sous-vide ou à pression ambiante. Les pointillés horizontaux indiquent la valeur de la littérature et le cadre gris l'incertitude sur cette valeur. Toutes les incertitudes sont au niveau de confiance de 95%.

La figure 5.11a montre une des courbes 3ω typiques que nous avons obtenues et qui a servi au calcul de la conductivité thermique. Le régime linéaire est bien présent sur cette courbe. La figure 5.11b compare les résultats expérimentaux aux résultats de simulation, utilisant le modèle de Cahill (équation (5.11)). Pour bien ajuster le modèle aux résultats expérimentaux, il a fallu ajouter un ΔT constant et indépendant de la fréquence, qui correspond à la présence d'une résistance thermique d'interface entre la ligne métallique et le substrat. Sur la majeure partie de la plage de fréquences le modèle décrit bien les mesures expérimentales. À fréquence élevée il y a un écart entre le modèle et nos résultats, qui est probablement dû au bruit harmonique du générateur, et à basse fréquence on peut attribuer l'écart au fait que la profondeur de pénétration thermique est du même ordre que l'épaisseur du substrat.

5.6.4 Conclusion

La première conclusion est que notre banc de mesure 3ω fonctionne ! Nous l'avons testé sur un matériau de référence bien caractérisé, le pyrex 7740. Nous avons mesuré une valeur de conductivité thermique qui est à 0.6% de la valeur publiée dans la littérature, et nos mesures ont une incertitude relative de 6%. Ces essais montrent donc que la technique 3ω est fiable. Nos mesures montrent également un bon accord avec la simulation.

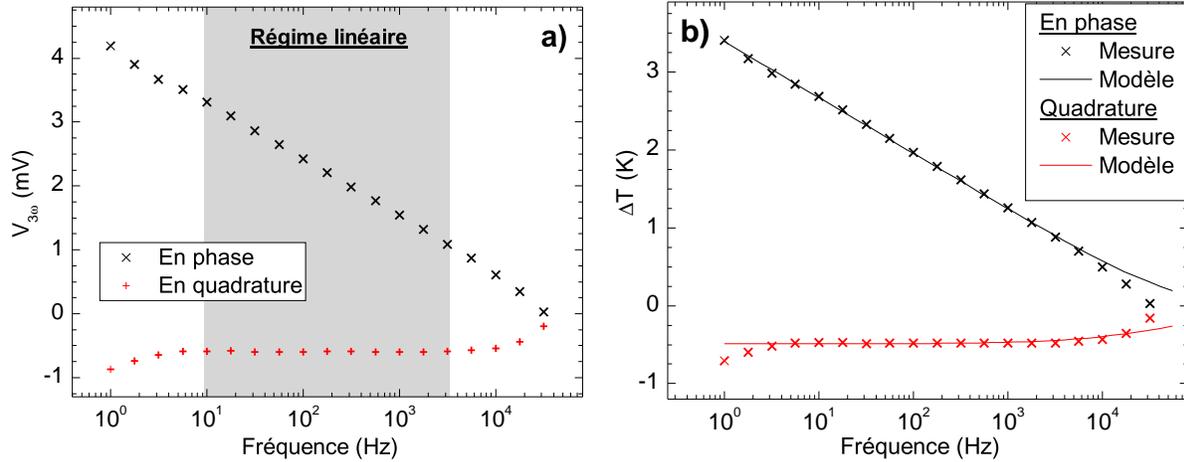


Figure 5.11 a) Courbe expérimentale montrant $V_{3\omega}$ en fonction de la fréquence, obtenue sur pyrex avec $2b = 4 \mu\text{m}$ et $I_0 = 10 \text{ mA}$. Cette courbe correspond à la mesure 6 sur la figure 5.10. b) La même courbe avec les abscisses converties en amplitude des oscillations de température ΔT et comparée aux résultats de simulation.

Nous avons également étudié l'effet de la pression. Les mesures de $V_{3\omega}$ en fonction de la pression ne montrent pas d'effet de celle-ci, et cela est confirmé par nos mesures de conductivité thermique sur pyrex, puisque nous n'observons aucun effet significatif de la pression sur la conductivité thermique. D'après ces résultats, on peut donc faire la mesure 3ω à pression ambiante sans affecter la mesure. Cependant, nous ne nous sommes rendu compte de cela que récemment, et donc la majorité de nos mesures ont été faites à faible pression.

5.7 Conductivité thermique du carbure de silicium poreux

5.7.1 Mesures du TCR et courbes 3ω

Nous avons réalisé des mesures 3ω sur quatre échantillons de carbure de silicium poreux d'épaisseur et porosité différentes. Les morphologies des quatre échantillons sont illustrées aux figures 5.12-5.15a-b et les paramètres de fabrication importants sont indiqués dans le tableau 5.2. Les couches sont uniformes à part une zone d'au plus quelques microns en surface (images b)). L'image a) montre la morphologie constituant la majeure partie de la couche poreuse. Les lignes métalliques pour les échantillons 1 à 3 sont formés d'une couche d'accroche de chrome de 10 nm recouverte d'une couche d'or 200 nm d'épaisseur, et la ligne a une longueur de 3

mm. Pour l'échantillon 4, la ligne est formée d'une couche d'accroche de chrome de 20 nm recouverte d'une couche d'or 200 nm d'épaisseur, et la ligne a une longueur de 2.9 mm

Tableau 5.2 Détail des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les mesures de conductivité thermique

Quelques paramètres de fabrication des échantillons

Echantillon	Figure	SSE	Densité de courant (mA/cm ²)	Polytype	Épaisseur (µm)
1	5.12	G830ZB	47	4H	24.4
2	5.13	H341J	220	6H	43.5
3	5.14	H343L	360	4H	43.6
4	5.15	I227J	220	6H	106

Résultats des mesures 3ω . Les incertitudes sont données avec un niveau de confiance de 95%.

Échantillon	Largeur de la ligne (µm)	TCR (K ⁻¹)	κ calculée à partir du mini régime linéaire (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
1	13	0.0024 ± 15%	NA
2	15	0.0025 ± 14%	3 ± 1
3	13		1.4 ± 0.4
4	7	0.0025 ± 14%	0.8 ± 0.2

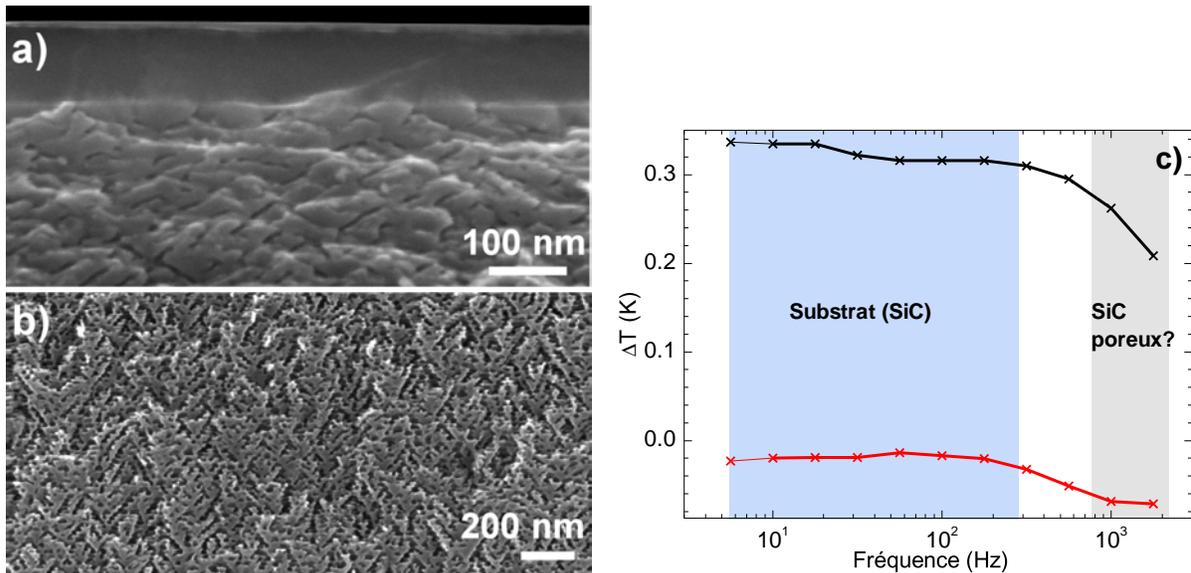


Figure 5.12 Échantillon 1 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 25 mA.

Le TCR a été mesuré pour chaque échantillon et la valeur est donnée au tableau 5.2. Nous n'avons pas réussi à mesurer α pour l'échantillon 3, puisque la ligne métallique avait été

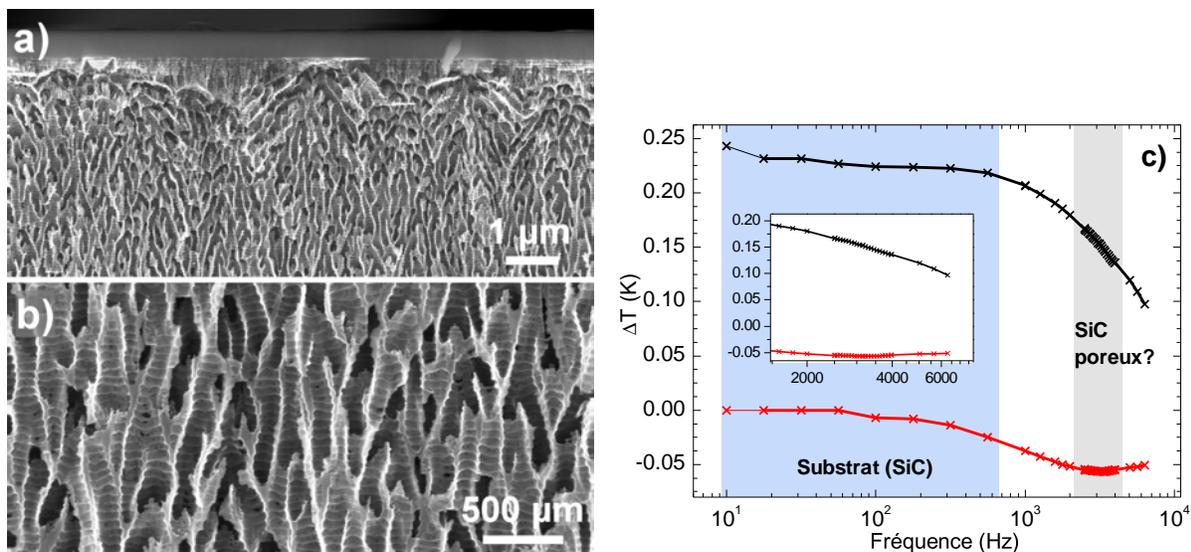


Figure 5.13 Échantillon 2 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 15 mA. L'encart montre une vue agrandie des courbes entre 2 et 6 kHz.

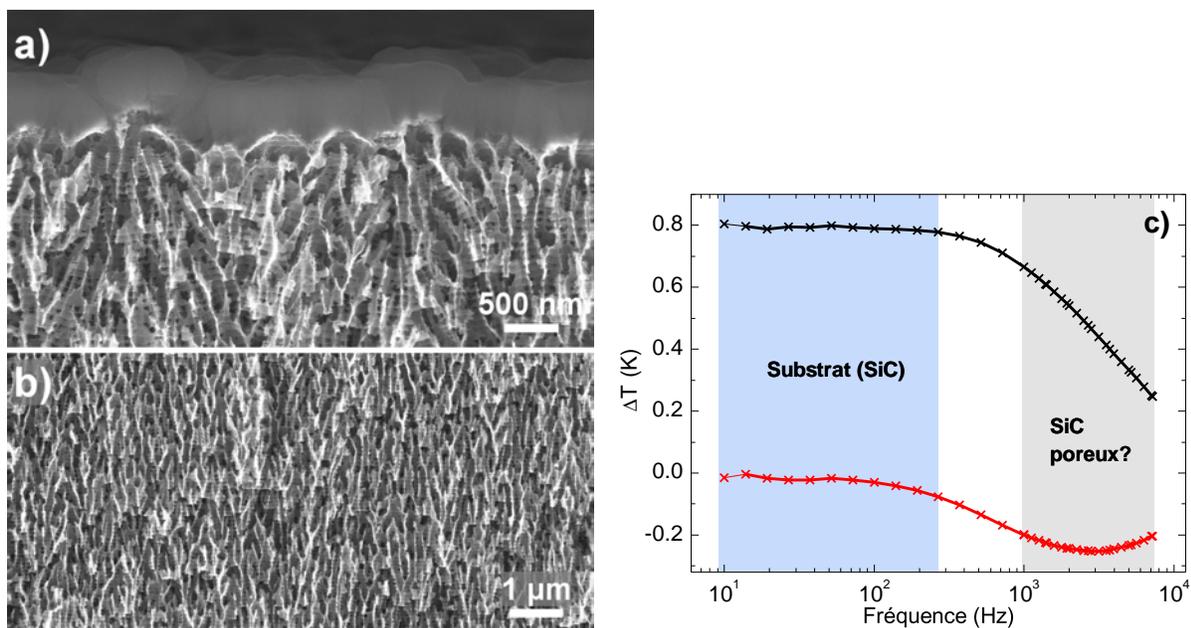


Figure 5.14 Échantillon 3 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 15 mA.

endommagée lors des mesures 3ω (qui avaient été faites en premier), donc nous avons utilisé la valeur mesurée pour les autres échantillons.

L'incertitude sur les mesures de TCR est plus élevée que pour les mesures sur pyrex. Cela est dû au fait que les mesures ont été arrêtées à des températures plus faibles et les lignes étaient

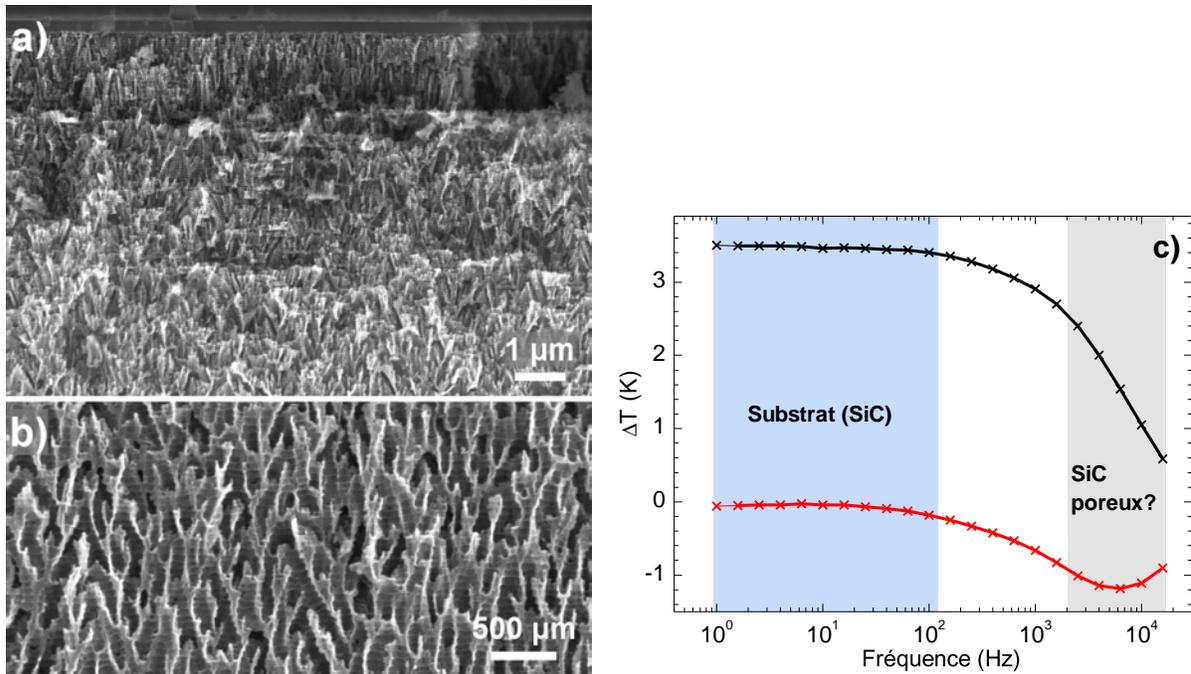


Figure 5.15 Échantillon 4 : a) vue en coupe de la surface, b) morphologie de la couche poreuse c) courbe 3ω mesurée à 21 mA.

plus larges, donc leur résistance plus faible et l'erreur relative plus importante. Par contre la valeur mesurée reste très proche de celle mesurée sur pyrex.

Les figures 5.12c à 5.15c montrent les courbes ΔT en fonction de la fréquence obtenues lors des mesures 3ω . Pour les quatre échantillons on peut observer que la courbe est formée de deux régimes linéaires. Le premier, obtenu à plus basse fréquence, a une pente très faible. La pente est inversement proportionnelle à la conductivité thermique et les basses fréquences correspondent à des profondeurs de pénétration thermique plus élevées, donc cette zone correspond probablement au substrat de SiC non-poreux. À fréquence plus élevée la pente augmente, ce qui correspond probablement au carbure de silicium poreux. La pente étant plus forte, cela pourrait indiquer que la conductivité thermique du carbure de silicium poreux est plus faible. Cependant le régime linéaire n'est pas assez étendu en fréquence et on est à la limite de la condition $qb < 1$. De plus nos échantillons ont une géométrie particulière par rapport à ce qu'on retrouve dans la littérature, puisque la majorité des travaux s'intéressent soit aux matériaux uniformes et épais ou aux couches minces ($< 1 \mu\text{m}$). Donc on ne peut pas tirer de conclusions directes de ces mesures.

Nous avons tout de même extrait la pente de ce pseudo-régime linéaire pour en calculer la conductivité thermique correspondante, et ces valeurs sont données dans le tableau 5.2. Les

valeurs obtenues sont environ deux ordres de grandeur plus faibles que celle du SiC massif. Les incertitudes de mesure sont élevées, puisque l'erreur reflète celle de la mesure du TCR.

Afin d'interpréter nos mesures expérimentales, nous allons les comparer avec des simulations numériques.

5.7.2 Simulation des mesures 3ω sur des matériaux multi-couches

Le modèle original développé est Cahill est valide pour une couche semi-infinie [33], mais n'est pas valide pour nos échantillons poreux, puisqu'ils sont formés d'une bicouche SiC non-poreux/SiC poreux. Des modèles plus élaborés ont été publiés pour décrire les matériaux multi-couches. Nous avons utilisé le modèle suivant, valide pour un empilement de n couches, proposé par Borca-Tasciuc *et al.* [26, 218]. Les couches sont numérotées de $i = 1$ à n , 1 étant celle la plus proche de la surface, et la dernière le substrat.

$$\Delta T = \frac{-P}{\pi \kappa_{y_1}} \int_0^\infty \frac{1}{A_1 B_1} \frac{\sin^2(\xi b)}{(\xi b)^2 \sqrt{\xi^2 + q^2}} d\xi \quad (5.27)$$

où :

$$A_i = \frac{A_{i+1} \frac{\kappa_{y_{i+1}} B_{i+1}}{\kappa_{y_i} B_i} - \tanh(\varphi_i)}{1 - A_{i+1} \frac{\kappa_{y_{i+1}} B_{i+1}}{\kappa_{y_i} B_i} \tanh(\varphi_i)} \quad i = 1 \dots n - 1$$

$$B_i = \sqrt{\kappa_{xy_i} \xi^2 + \frac{j2\omega}{D_{y_i}}}$$

$$\varphi_i = B_i d_i \quad \text{et} \quad \kappa_{xy} = \kappa_x / \kappa_y$$

$$A_n = -\tanh(B_n d_n)^s$$

avec $s = 1, 0, -1$ selon que la condition aux frontières de la face arrière du substrat (n ème couche) soit respectivement adiabatique, semi-infinie, ou isotherme. Les variables déjà définies à la section 5.3 ont le même sens ici. L'indice i fait référence à la i -ème couche, l'indice y signifie qu'il s'agit de la direction perpendiculaire au plan (« cross-plane »), et l'indice x indique la direction parallèle au plan (« in-plane »). d est l'épaisseur de la couche.

5.7.3 Simulation des effets des paramètres de la couche poreuse sur les courbes 3ω

Si on examine l'équation (5.17), on voit que le comportement du régime linéaire dépend de plusieurs paramètres des échantillons : sa conductivité thermique, la largeur de la ligne métallique, et sa diffusivité thermique. Ce dernier paramètre dépend de la conductivité thermique et du produit ρc_p . Nous allons faire varier les valeurs de ces paramètres pour voir comment ils affectent l'allure de la courbe 3ω .

Nous avons donc utilisé le modèle présenté à la section 5.7.2 pour simuler un bicouche formé d'une couche de carbure de silicium poreux sur un substrat semi-infini de SiC massif. Les valeurs utilisées pour les simulations sont données par le tableau 5.3. Certaines simulations utilisent des valeurs différentes, notamment pour l'épaisseur de la conductivité thermique du substrat. Dans ce cas les valeurs sont spécifiées pour cette simulation spécifique.

Tableau 5.3 Valeurs utilisées pour les simulations de mesures 3ω sur des matériaux multi-couches, **sauf mention contraire** pour une simulation spécifique

Variable	Description	Valeur
P	Puissance dissipée. Ici la puissance dissipée par un courant de 15 mA dans une ligne de résistance de 65 Ω	0.0073 W
l	Longueur de la ligne métallique	2.9×10^{-3} m
$2b$	Largeur de la ligne métallique	7×10^{-6} m
d_1	Épaisseur de la couche poreuse	50×10^{-6} m
d_2	Épaisseur du substrat	Semi-infinie
$\rho_1 c_{p1}$	Produit de la densité et de la capacité calorifique de la couche poreuse. Ici on suppose une couche de porosité 70%, donc on prend 0.3 x la valeur du substrat	$0.3 \times 675 \times 3210$ $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$
$\rho_1 c_{p2}$	Produit de la densité et de la capacité calorifique du substrat, nécessaire pour le calcul de D	675×3210 $\text{J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$
κ_{x1}	Conductivité thermique « in-plane » de la couche poreuse	$1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
κ_{x2}	Conductivité thermique « in-plane » du substrat	$490 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
κ_{y1}	Conductivité thermique « cross-plane » de la couche poreuse	$= \kappa_{x1}$
κ_{y2}	Conductivité thermique « cross-plane » du substrat	$= \kappa_{x2}$
s	Condition aux frontières de la face arrière du substrat	0

La première simulation considère une couche poreuse ayant une conductivité thermique de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et différentes épaisseurs. Ces résultats sont présentés à la figure 5.16a. En plus des courbes 3ω simulées, nous avons tracé (en pointillés) des droites qui ont la même pente que le régime linéaire qu'on obtiendrait si la couche poreuse avait une épaisseur semi-infinie. On voit que la pente du pseudo-régime linéaire est voisine de celle de la droite dont la pente correspond à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et la différence avec les autres droites est marquée. L'épaisseur de la couche n'affecte pas la pente du régime linéaire correspondant. Par contre, plus la couche est épaisse, plus ce régime linéaire s'étend vers les basses fréquences. De plus dans le régime linéaire correspondant au substrat de SiC massif, le ΔT est plus élevé lorsque la couche poreuse est plus épaisse. À la figure 5.16b nous avons tracé la pente de ces mêmes courbes en fonction de la fréquence. Cela confirme les observations faites sur la figure 5.16a.

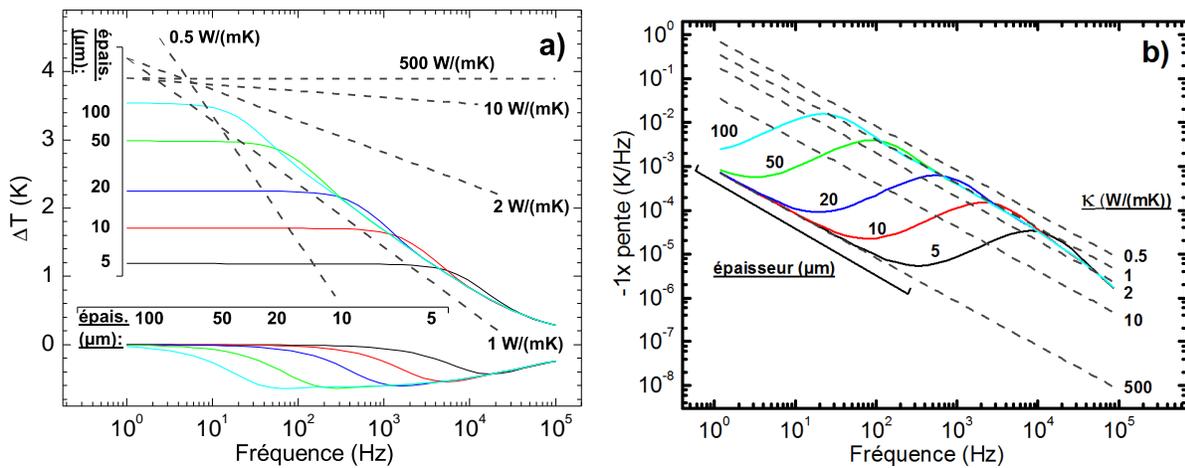


Figure 5.16 a) ΔT en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs d'une couche avec $\kappa = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, sur un substrat de SiC massif. L'épaisseur de la couche est indiquée sur la courbe en μm . Les pointillés correspondent au régime linéaire qui serait obtenu avec une couche d'épaisseur infinie pour différentes valeurs de conductivité thermique. b) La pente de ces mêmes courbes en fonction de la fréquence. Les autres paramètres de simulation sont $2b = 7 \mu\text{m}$, $\rho c_p = 30\%$ de celui du SiC massif (donc une porosité de 70%)

Le fait que le régime linéaire soit plus étendu vers les basses fréquences pour les couches poreuses plus épaisses est normal. D'après l'équation 5.12, lorsque la fréquence diminue, la profondeur de pénétration thermique augmente. En augmentant l'épaisseur d'une couche, on augmente également son étendue vers les basses fréquences. Le ΔT observé à basse fréquence dans le régime linéaire correspondant au substrat augmente avec l'épaisseur de la couche poreuse, puisque plus la couche poreuse est épaisse, plus sa résistance thermique est grande, et donc le ΔT correspondant est plus élevé (voir équation 1.2).

Nous avons ensuite fixé l'épaisseur de la couche à 20 ou 50 μm , et avons simulé les courbes 3ω pour différentes conductivités thermiques de la couche poreuse. Ces courbes sont présentées à la figure 5.17. Encore une fois, nous avons également tracé des droites ayant la pente qu'aurait le régime linéaire si la couche poreuse avait une épaisseur semi-infinie. Ici aussi on voit que la pente du pseudo-régime linéaire est proche de celle qu'on obtiendrait avec une couche semi-infinie. Par contre l'écart entre le bicouche et la couche semi-infinie est plus élevée pour l'épaisseur de 20 μm que 50 μm . Donc, la pente du pseudo-régime linéaire semble être **représentative de la conductivité thermique de la couche poreuse**.

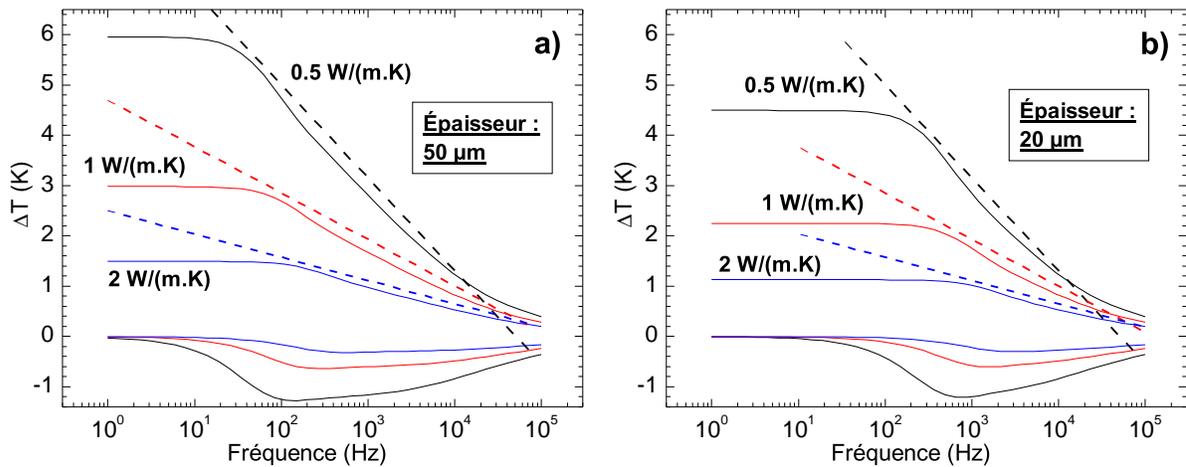


Figure 5.17 ΔT en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de conductivité thermique d'une couche sur SiC poreux sur substrat de SiC massif. L'épaisseur de la couche est a) 50 μm et b) 20 μm . La valeur de κ est indiquée sur la courbe, les traits pleins correspondent à la simulation du bicouche et les pointillés correspondent au régime linéaire qui serait obtenu avec une couche d'épaisseur infinie. On a pris $2b = 7 \mu\text{m}$ et la couche a un ρc_p de 30% de celui du SiC massif.

Lorsque la conductivité thermique de la couche poreuse diminue, on voit que le ΔT dans le régime linéaire correspondant au substrat est plus élevé. L'explication est la même que pour l'effet de l'épaisseur de la couche poreuse : en diminuant la conductivité thermique de la couche, on augmente sa résistance thermique. On remarque également un décalage vers les basses fréquences du coude entre les deux régimes linéaires lorsque la conductivité thermique diminue. Cela peut s'expliquer en examinant l'équation 5.12 : lorsque la conductivité thermique diminue, la diffusivité thermique D et donc la profondeur de pénétration λ diminuent. Donc pour une fréquence donnée, λ diminue avec la conductivité thermique.

Nous allons maintenant regarder l'effet des autres paramètres du matériau pour voir s'ils peuvent affecter la pente du pseudo-régime linéaire. Nous avons fixé la conductivité thermique de la couche poreuse à $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et son épaisseur à 50 μm . La figure 5.18a montre les courbes pour différentes valeurs de ρc_p et la figure 5.18b pour différentes valeurs de la largeur de ligne

2b. Pour ces deux paramètres on voit qu'ils décalent les courbes, mais n'affectent pas la pente de la zone linéaire. Il n'est pas nécessaire d'étudier l'effet de la diffusivité thermique D puisqu'elle est le ratio de la conductivité thermique et de ρc_p .

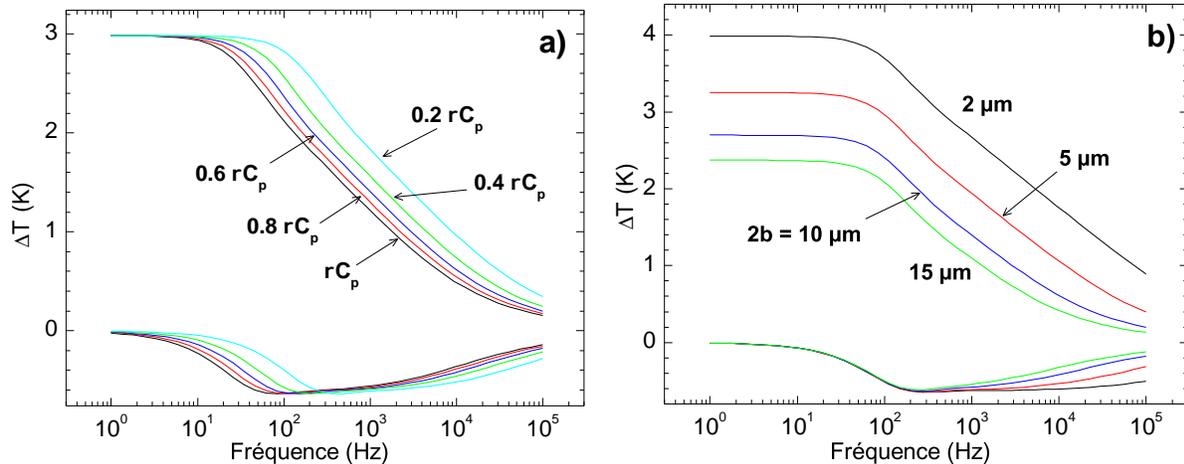


Figure 5.18 a) ΔT en fonction de la fréquence pour différentes valeurs du produit ρc_p . Ici ρc_p est défini comme une fraction de ρc_p du SiC massif. b) ΔT en fonction de la fréquence pour différentes largeurs de ligne $2b$. Dans les deux cas on a pris une couche de conductivité thermique $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ sur un substrat de SiC semi-infini.

Bien que le produit ρc_p et la largeur de la ligne métallique n'affectent pas la pente de la zone linéaire, elles ont d'autres effets sur l'allure des courbes 3ω . La réduction de ρc_p entraîne un décalage des courbes vers les hautes fréquences, sans affecter le ΔT observé dans le régime linéaire correspondant au substrat. La résistance thermique de la couche poreuse dépend uniquement de sa géométrie et sa conductivité thermique, donc celle-ci n'est pas affecté par ρc_p , d'où le ΔT constant dans le régime linéaire à basses fréquences. Par contre une réduction de ρc_p implique une augmentation de la diffusivité thermique D et donc de la profondeur de pénétration λ . Donc à une fréquence donnée, on sonde plus loin dans le matériau lorsque ρc_p diminue (qualitativement « l'onde thermique » diffuse plus rapidement dans la couche poreuse puisqu'elle absorbe moins de chaleur). Sur la figure 5.18b on observe que la réduction de la largeur de la ligne métallique $2b$ entraîne un décalage des courbes 3ω vers des ΔT plus élevés, sans affecter le comportement en fonction de la fréquence. En effet, la puissance dissipée P reste constante, mais est dissipée dans une ligne métallique de plus petite largeur. Donc à puissance égale, l'augmentation de température est plus élevée pour une ligne plus fine.

Donc ces simulations montrent que la pente du pseudo-régime linéaire que nous avons observé sur carbure de silicium poreux est représentative de sa conductivité thermique.

5.7.4 Discussion : comparaison du modèle et des courbes expérimentales

Vous aurez peut-être remarqué que, d'après les simulations, pour une couche poreuse ayant une conductivité thermique de $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une épaisseur de 50 à 100 μm , la limite inférieure du régime linéaire devrait être autour de 100 Hz, soit une décade de moins que ce qu'on observe sur nos mesures. La figure 5.19a compare les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon 4 et les résultats de simulation en utilisant les paramètres de ce même échantillon. On constate que dans la zone linéaire les pentes sont proches, mais la zone linéaire théorique est effectivement beaucoup plus étendue.

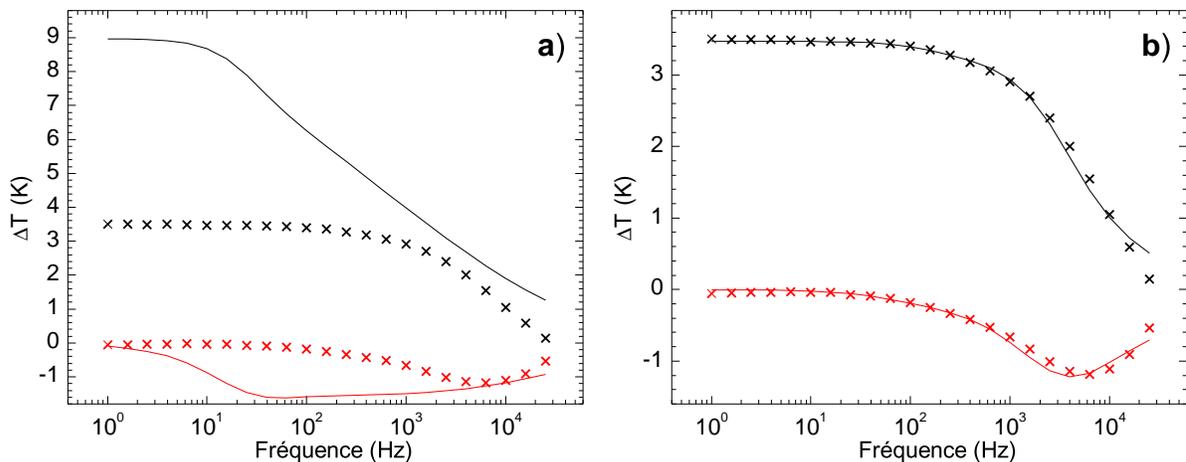


Figure 5.19 a) Comparaison des mesures expérimentales obtenues pour l'échantillon 4 et la simulation utilisant les paramètres de ce matériau. b) Résultat d'un fit des mesures de l'échantillon 4 en utilisant une géométrie à trois couches (dont deux dans la couche poreuse).

Des tentatives ont été faites pour ajuster le modèle à nos courbes expérimentales, mais en gardant une géométrie à deux couches nous n'avons pas réussi à ajuster le modèle à la courbe expérimentale de sorte à trouver des paramètres physiquement réalistes. Donc même si la pente du pseudo-régime linéaire est un bon indicateur de la conductivité thermique, nous ne savons pas quelle épaisseur et quelles autres propriétés cette couche possède. Nous avons obtenu le meilleur accord théorie-expérience en ajustant l'échantillon 4 avec une tri-couche. La figure 5.19b montre les résultats de ce fit. Les paramètres pour la couche poreuse sont une première couche en surface ayant une épaisseur de 5 μm et une conductivité thermique de $0.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et le restant de la couche poreuse ayant une épaisseur de 100 μm et une conductivité thermique de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cela est plausible puisqu'il y a effectivement un gradient de porosité sur les premiers microns à partir de la surface, comme le montre la figure 5.15a.

Il pourrait donc être utile de faire d'autres mesures avec des couches poreuses plus homogènes ou plus épaisses. Il est également nécessaire de mesurer le bruit harmonique du générateur, en particulier à haute fréquence, afin de s'assurer que cela ne crée pas d'erreurs dans nos mesures.

5.8 Conclusions

La première partie de ce chapitre décrit l'implémentation et la validation du banc de mesure 3ω . Des tests ont été faits sur pyrex, et nous avons mesuré une conductivité thermique de $1.13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette mesure est inférieure de 0.6% à la valeur acceptée pour le pyrex, ce qui constitue un accord excellent. Ces mesures confirment donc la validité de la mesure 3ω .

Nous avons ensuite fait des mesures 3ω sur carbure de silicium poreux. Les courbes obtenues contenaient deux plages linéaires. Celle à plus basse fréquence et ayant une pente faible a été attribuée au substrat de SiC et celle à plus haute fréquence a été attribuée au SiC poreux. La pente de la plage linéaire du carbure de silicium poreux indique une conductivité thermique d'environ 1 à 3 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les simulations confirment également la pente de cette zone linéaire, même peu étendue, est un bon indicateur de la conductivité thermique. On peut donc conclure que la porosification du SiC réduit sa conductivité thermique de façon significative. Cependant on est à la limite de la condition $qb < 1$ et les simulations montrent qu'au vu de l'épaisseur des couches poreuses, la zone linéaire devrait être plus étendue. Cette incohérence devra être clarifiée afin de pouvoir quantifier plus précisément la conductivité thermique du carbure de silicium poreux.

5.8.1 Travaux futurs

Les travaux suivants sont recommandés :

- Effectuer des mesures du bruit harmonique du générateur afin de déterminer à partir de quelle fréquence l'erreur de mesure devient trop grande.
- Poursuivre les mesures avec des couches poreuses encore plus uniformes pour éliminer l'effet d'un éventuel gradient de porosité.
- Poursuivre les mesures avec des couches poreuses plus épaisses, afin d'étendre le régime linéaire vers les basses fréquences.

- Chercher à fabriquer des échantillons poreux formés de structures plus fines et à forte porosité afin d'obtenir un régime linéaire plus marqué. Cela pourrait être réalisé sur du carbure de silicium poreux de type-p.

CHAPITRE 6

ÉVALUATION DE L'APTITUDE DU CARBURE DE SILICIUM POREUX À S'INTÉGRER DANS LES PROCÉDÉS DE MICRO-FABRICATION ET DISPOSITIFS

6.1 Introduction

Le *silicium* poreux a de nombreuses qualités, mais quelques défauts freinent son utilisation dans les dispositifs : il devient instable au-delà de 400°C, il est facilement gravé par plusieurs produits communs de micro-fabrication, et il a de mauvaises propriétés mécaniques. Une des hypothèses de base de ce projet est que puisque le SiC massif est plus performant que le Si, alors il devrait en être de même pour le carbure de silicium poreux comparé au silicium poreux. Nous devons donc vérifier cette hypothèse et confirmer que le carbure de silicium poreux peut être intégré facilement dans les procédés de micro-fabrication et les dispositifs.

Objectifs

- Démontrer que le carbure de silicium poreux est compatible avec les procédés de microfabrication et qu'il peut être utilisé en environnement exigeant.
 - Caractériser la tenue chimique du SiC poreux dans une sélection de produits couramment utilisés en microfabrication.
 - Mesurer jusqu'à quelle température la structure du SiC poreux reste stable, sous oxydante et inerte.
 - Évaluer les propriétés mécaniques du SiC poreux.
- Implémenter une technique de masquage pour la porosification localisée du SiC poreux, parmi les techniques existantes dans la littérature.

6.2 Résistance chimique du carbure de silicium poreux

Le carbure de silicium a une très bonne résistance chimique, et est inerte dans la grande majorité des solutions chimiques. Il s'agit de savoir si le carbure de silicium poreux conserve cette propriété, ce qui serait un avantage important par rapport au silicium poreux. Lorsque le carbure de silicium poreux est intégré dans un dispositif, il y a deux moments où il risque d'être exposé à des produits chimiques : lors de la fabrication et lors de l'utilisation pour certaines applications (dans des capteurs chimiques par exemple).

Lors de la fabrication d'un dispositif intégrant du carbure de silicium poreux, il devrait être plus simple à priori de fabriquer la couche poreuse vers le début du procédé. En effet, la porosification est une étape longue et agressive (par l'utilisation d'acide fluorhydrique), donc il est préférable de ne pas exposer les autres éléments du dispositif à ce procédé. De plus, si le but est d'isoler thermiquement, la partie à isoler devrait être fabriquée sur un caisson poreux pour assurer une bonne isolation, ce qui implique également la fabrication du caisson poreux avant les éléments à isoler. Donc, le carbure de silicium poreux sera exposé aux étapes de fabrication subséquentes, et par conséquent divers produits chimiques.

L'exposition à un produit chimique lors de l'utilisation d'un dispositif dépend de chaque application, et donc nous pouvons difficilement définir une liste de produits représentatifs. Toutefois les produits de microfabrication testés couvrent déjà une large sélection de produits, avec notamment des acides, bases, et oxydants, ce qui devrait à priori aider à prévoir le comportement du carbure de silicium poreux dans d'autres environnements.

6.2.1 Revue de littérature : la gravure humide du carbure de silicium

SiC mono-cristallin

Plusieurs travaux ont été menés dans le but de trouver des méthodes de gravure chimique du carbure de silicium mono-cristallin. La majorité porte sur l'utilisation de sels fondus (par exemple KClO_3 , K_2CO_3), les plus communs étant les sels de KOH fondus [98, 123, 295]. Initialement ces sels étaient utilisés autour de 900-1000°C, mais en améliorant le procédé, la température a été réduite à 300-600°C. Toutefois ces températures restent très élevées, ce qui pose des problèmes de sécurité évidents, et exclut l'utilisation de matériaux déposés en couche mince comme masque. De plus, la gravure avec les sels fondus sert plus à la révélation de défauts du carbure de silicium qu'au micro-usinage.

Un mélange de $K_3Fe(CN)_6$ et de NaOH à une température supérieure à $100^\circ C$ a été utilisé pour distinguer les faces Si et C du carbure de silicium [99]. L'acide phosphorique à $215^\circ C$ a également été employé, mais la réaction est lente et auto-passivante par la formation d'une couche de SiO_2 [295]. De plus ces températures sont encore trop élevées pour rendre ces solutions pratiques, et ces méthodes n'ont pas été adoptées par d'autres équipes.

Une autre façon de graver le carbure de silicium est d'abord de le rendre amorphe, par implantation ionique, et ensuite de le graver avec un mélange HF- HNO_3 chaud (45 à $80^\circ C$) [4, 76, 173]. Cela permet de graver le carbure de silicium amorphe, puisque le mélange HF- HNO_3 grave le silicium, et le HNO_3 chaud attaque le carbone, et à $45^\circ C$ une vitesse de gravure de 250 nm/min a été mesurée. De plus cette technique permet de graver des motifs contrôlés dans le carbure de silicium [4].

SiC poly-cristallin

La tenue chimique du carbure de silicium poly-cristallin a également été étudiée. Guo et al. [93] ont mesuré une vitesse de gravure de couches de SiC déposé par PECVD de l'ordre de 1 nm/min dans de l'acide fluorhydrique à 40% et dans du KOH à 45% à $80^\circ C$, et de 10.5 nm/h dans un mélange HF: HNO_3 (2:5). Roper et al. ont étudié la gravure dans un mélange (1:1) de HF et HNO_3 de carbure de silicium déposé par LPCVD. Ils ont trouvé que la quantité d'un des deux gaz utilisés lors du dépôt du SiC (le dichlorosilane) affecte la quantité de silicium libre dans la couche et la taille des grains. Selon les paramètres de dépôt, la vitesse de gravure varie entre 0.1 et $50 \text{ \AA}/\text{min}$.

En résumé, le SiC monocristallin est inerte dans la majorité des produits dans lequel il a été testé. Uniquement quelques produits peu communs permettent de le graver. Le SiC amorphe et polycristallin (dans certains cas) peut être gravé par un mélange HF- HNO_3 chaud. Si on souhaite graver le SiC monocristallin, il faut donc employer d'autres procédés, comme la gravure plasma [142, 284] ou encore la gravure électrochimique [244]. Dans le cas présent, nous souhaitons savoir si le carbure de silicium poreux conserve l'inertie chimique du matériau cristallin.

6.2.2 Choix de produits chimiques à tester

En micro-fabrication il y a trois principales catégories d'opération où les solutions chimiques sont utilisées : *i*) le nettoyage, *ii*) la photolithographie, lors du développement de photorésine, et *iii*) la gravure humide. Nous avons choisi une sélection de produits dans ces trois catégories, parmi les plus utilisés et les plus agressifs. Le tableau 6.1 donne la liste des produits testés, de même que leur fonction.

Tableau 6.1 Produits chimiques testés et leur fonction.

Produit chimique	Fonction
Piranha	Nettoyage, en particulier des contaminations organiques, à base d'acide sulfurique et peroxyde
Acide fluorhydrique	Nettoyage et micro-fabrication, sert principalement à la gravure de l'oxyde de silicium
RCA SC-1 et SC-2	Nettoyage des contaminations organiques et ioniques. SC-1 est un mélange d'hydroxyde d'ammonium et de peroxyde. SC-2 est un mélange d'acide chlorhydrique et peroxyde
Shipley Microposit MF-319	Développeur de photorésine, à base de TMAH
AZ400K	Développeur de photorésine, à base de borate de potassium
Microchem SU-8 Developer	Développeur de photorésine SU-8, à base de solvants
Hydroxyde de potassium (KOH)	Souvent utilisé pour la gravure humide anisotrope du silicium
Mélange acide fluorhydrique et acide nitrique	Utilisé pour la gravure isotrope du silicium
Eau régale	Utilisé pour la gravure de métaux nobles (or, platine). Mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique

6.2.3 Protocole expérimental

Les échantillons

Les échantillons de carbure de silicium poreux étaient des bi-couches formés de deux morphologies, la couche supérieure à porosité élevée et la couche inférieure à faible porosité. Ce choix permet d'étudier la résistance de deux morphologies distinctes, tout en économisant des échantillons et du temps de fabrication. Les paramètres de fabrication de ces échantillons sont détaillés dans le tableau 6.2 et leur morphologie est illustrée dans la figure 6.1. Des échantillons de silicium poreux ont également été utilisés, d'abord comme témoin pour attester de l'activité des solutions chimiques employées, mais aussi parce que son comportement dans certaines de ces solutions est inconnu. Les échantillons étaient fabriqués à l'Insa Lyon sur des substrats de 4" entièrement porosifiés, dopés p+ (0.01-0.02 Ω .cm), l'épaisseur visée de la couche était de 15 μ m, et un mélange HF-éthanol (1:1)_{vol} a été utilisé. Les temps et courants de gravure sont résumés dans le tableau 6.3.

Les tests de gravure

Tableau 6.2 Paramètres de fabrication des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les tests de résistance chimique

Paramètres généraux					
No. SSE	Substrat		Électrolyte	Éclairage	
H343F, H343G, H343H	Tankeblue, 4H type n, face Si, $\rho < 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$.		HF 49% - eau DI - éthanol (1:4:5) _{vol}	Lampe UV 365 nm	
Paramètres particuliers de chaque couche					
	Courant (mA)	Densité de courant visée (mA/cm ²)	Temps gravure/repos	Temps total gravure	Épaisseur (µm)
Couche supérieure	70	360	1s/3s	17 min 32 s	≈ 19
Couche inférieure	9,2	47	1s/2s	29 min 2 s	≈ 14

Tableau 6.3 Paramètres de fabrication des échantillons de silicium poreux utilisés pour les tests de résistance chimique

Porosité visée (%)	No. SSE	Densité de courant (mA/cm ²)	Temps gravure/repos	Temps total gravure
45	H810	55	1s/1s	8 min 36 s
60	H809	160	1s/1s	5 min
75	H767	310	1s/1s	2 min 30 s

Un morceau de silicium poreux a été utilisé pour chaque produit chimique. Par contre les échantillons de carbure de silicium poreux ont été « recyclés » puisqu'ils ont servi à tester plusieurs produits chimiques successifs. Le but étant de tester les propriétés du carbure de silicium poreux fraîchement porosifié, sans oxyde natif à sa surface, les échantillons ont subi un rinçage avec un mélange de HF et d'IPA (1:1)_{vol} avant chaque test, afin de graver l'éventuelle couche mince d'oxyde natif qui pourrait s'être formée à leur surface. On verra par la suite que l'acide fluorhydrique concentré n'attaque pas le carbure de silicium poreux de manière détectable, donc ce traitement de « rafraîchissement » ne modifie que la surface du carbure de silicium poreux. L'annexe D montre les tests successifs subis par chaque échantillon.

La durée des tests de gravure est variable. On a visé au moins une durée d'exposition correspondant à une durée d'utilisation réelle du produit en question (par exemple la durée typique d'un nettoyage ou d'un développement). Lorsque cela était possible, la gravure a été prolongée afin d'augmenter la sensibilité des moyens de caractérisation. Toutefois nous avons dû tenir

compte des contraintes de sécurité, puisque certains produits ne peuvent pas être laissés sans surveillance (piranha par exemple).

Caractérisation

Le but est de détecter une éventuelle attaque chimique du silicium poreux ou carbure de silicium poreux. Le moyen principal est de mesurer la masse avant et après la gravure chimique (gravimétrie). D'autres moyens de caractérisation complémentaires ont été utilisés : l'observation au microscope optique et profilomètre avant et après la gravure, et observation à l'œil nu pendant la gravure, pour voir un éventuel dégagement gazeux. Les échantillons de carbure de silicium poreux ont également été observés au MEB avant le premier test et après le dernier.

Étant donné la précision de la balance utilisée, le plus petit changement de porosité détectable est de $\delta P = 1.4$ points (donc par exemple une diminution de porosité de 70% à 68.6%). Les calculs sont détaillés à l'annexe E.

6.2.4 Résultats et discussion

Le tableau 6.4 montre la durée d'exposition du carbure de silicium poreux et du silicium poreux dans chaque produit, et la quantité de la couche poreuse qui a été gravée. On voit que le carbure de silicium poreux a résisté à tous les produits sauf le RCA-SC1, où il a subi une légère gravure. Quant au silicium poreux, il a été gravé par les hydroxydes (KOH et les développeurs MF-319 et AZ400K) et les solutions à base de HF-HNO₃. La figure 6.1 montre l'état de l'échantillon H343H avant et après la série de tests chimiques. On voit qu'il n'y a eu aucune gravure visible. Les images MEB des deux autres échantillons ne montrent pas non plus de traces de gravure chimique. Ces images sont présentées à l'annexe F.

Les autres moyens de caractérisation (microscope optique, profilomètre, observation à l'œil nu) sont cohérents avec les résultats de gravimétrie, et ne sont pas présentés ici car ils n'apportent aucune information supplémentaire.

On constate que le carbure de silicium poreux conserve l'inertie chimique du SiC massif. De plus il n'est pas attaqué par les mélanges à base de HF-HNO₃ comme le sont le SiC amorphe et polycristallin. Seul le RCA-SC1 l'a légèrement gravé. La variation de masse causée par ce produit était de 0.05 mg, soit peu au-dessus du seuil de détection de 0.03 mg. Cette gravure mériterait donc d'être prolongée afin de confirmer le résultat. Aussi, la durée typique d'exposition lors d'un nettoyage RCA est de dix à quinze minutes, c'est à dire inférieure à la durée testée ici (1h30). Donc le carbure de silicium poreux peut être exposé à un nettoyage RCA standard sans problème.

Tableau 6.4 Produits chimiques testés, temps d'exposition, et variation de la couche poreuse. Les produits sont à température ambiante sauf mention contraire. La variation de la couche poreuse est soit désignée par la variation relative de la masse de la couche poreuse (%_m) ou en variation de points de porosité (pp). Notez que lors des trois gravures à base de HF-HNO₃ le substrat de silicium non-poreux a également été gravé!

Produit	Temps d'exposition		Variation de la couche poreuse	
	PSiC	PSi	PSiC	PSi
Piranha	15 min		0	0
HF 49%	1 h 13 min		0	0
RCA-SC1 : H ₂ O - H ₂ O ₂ - NH ₄ OH (5:1:1) _{vol} à 75°C	1 h 30 min		-2pp	-100% _m
RCA-SC2 : H ₂ O - H ₂ O ₂ - HCl (5:1:1) _{vol} à 75°C	1 h 5 min		0	0
MF-319	5 h 28 min	5 min	0	-100% _m
AZ400K - H ₂ O (1:4) _{vol}	17 h 28 min	17 min	0	-100% _m
Développeur SU-8	24 h 33 min		0	0
KOH - H ₂ O (1:4) _{vol} à 70°C	24 h 9 min	15 s	0	-100% _m
HF - HNO ₃ (4:5) _{vol}	1 h 30 min	1 min	0	-100% _m
HF - HNO ₃ - CH ₃ COOH (4.5:7.5:8) _{vol}	1 h 10 min	3 min	0	-100% _m
HF - HNO ₃ (90:40) _{vol} à 52°C	1 h	3 min	0	-100% _m
Eau régale	2 h 5 min		0	0

Il n'est pas surprenant que les solutions à base de HF-HNO₃ gravent le silicium poreux, puisque ce mélange sert justement à graver le silicium, et la gravure rapide du silicium poreux dans les hydroxydes est également bien connue [138, 139, 291]. Par contre il est intéressant de voir que le silicium poreux résiste à des produits agressifs comme le piranha, l'eau régale, et le RCA-SC2.

6.2.5 Conclusion des tests de résistance chimique

Ces tests démontrent donc que le carbure de silicium poreux a une très bonne tenue chimique, et résiste à tous les produits testés, parmi une sélection de produits chimiques communément

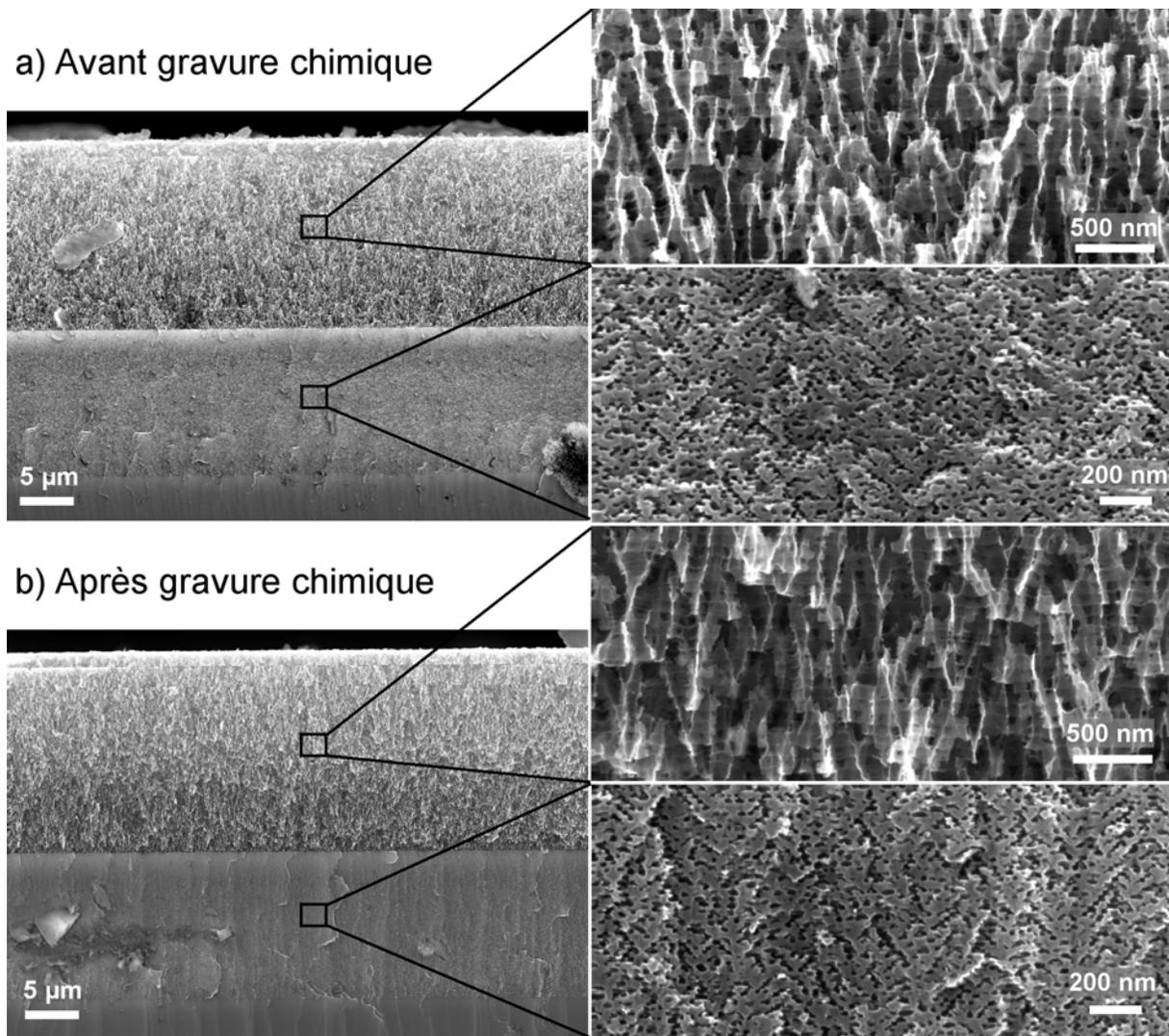


Figure 6.1 Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux (H343H) a) avant et b) après les tests de gravure chimique. Les images de droite sont des agrandissements de chaque couche. On voit que le carbure de silicium poreux n'a pas été visiblement gravé lors des tests chimiques.

utilisés en microfabrication. Cela signifie que le SiC poreux peut être exposé à des traitements de microusinage par gravure humide sans être endommagé.

6.3 Comportement à haute température du carbure de silicium poreux sous atmosphère oxydante et inerte

Quelques études sur la tenue en température du carbure de silicium poreux ont été publiées, mais leurs conclusions diffèrent sur la température à partir de laquelle la structure du carbure de silicium poreux commence à être modifiée. Nous avons donc voulu vérifier la tenue en température de nos échantillons, sous atmosphère inerte et oxydante.

6.3.1 Méthode expérimentale

Nous souhaitons déterminer jusqu'à quelle température le carbure de silicium poreux peut être utilisé sans subir de réorganisation structurale. Pour cela nous avons fait des recuits à des températures différentes, entre 1000 et 1400°C sous O₂ ou N₂, sur des échantillons de carbure de silicium poreux. Ces recuits ont très probablement aussi modifié la chimie de surface des échantillons, mais nous n'avons pas caractérisé ces changements puisque ce n'est pas le but de cette étude.

Les recuits ont été effectués dans un four à tube *Carbolite* pouvant monter jusqu'à 1600°C. Les recuits ont été faits soit sous oxygène à un débit de 300 mL/min, ou sous azote à un débit de 400 mL/min. La montée en température était faite à une vitesse de 20°C/minute. Une fois la température de consigne atteinte, celle-ci a été maintenue pendant deux heures.

Les échantillons ont été caractérisés au MEB avant et après les recuits afin de détecter d'éventuels changements de structure. Chaque échantillon a été clivé en deux suite à sa fabrication, et les deux demi-échantillons ont subi des recuits à des températures différentes. Ces échantillons ont été de nouveau clivés en deux après le recuit, et les observations au MEB ont été faites sur le plan de ce deuxième clivage, qui n'a pas été directement exposé pendant le recuit.

Trois types différents d'échantillons de carbure de silicium poreux ont été testés : des échantillons avec la morphologie à faible porosité, et des échantillons ayant la morphologie à plus forte porosité, à deux niveaux de porosité différentes, une moyenne et une élevée. Le tableau 6.5 donne les conditions de fabrication des échantillons.

Tableau 6.5 Paramètres de fabrication des échantillons de carbure de silicium poreux utilisés pour les tests de tenue en température

Paramètres généraux

SSE	Substrat	Électrolyte	Éclairage
H345E-F-K	SiCrystal, 4H type-n, face Si, $\rho = 0,0157$ $\Omega.cm$	HF 49% - eau DI - éthanol (1:4:5) _{vol}	Lampe UV 365 nm
I227ZB, H341L	Tankeblue, 6H type-n, face Si, $\rho = 0.047$ $\Omega.cm$	HF 49% - eau DI - éthanol (1:4:5) _{vol}	Lampe UV 395 nm
I226A	Tankeblue, 4H type-n, face Si, $\rho < 0.1$ $\Omega.cm$	HF 49% - eau DI - éthanol (1:4:5) _{vol}	Lampe UV 395 nm ¹
I226B	Tankeblue, 4H type-n, face Si, $\rho < 0.1$ $\Omega.cm$	HF 49% - eau DI - éthanol (1:4:5) _{vol}	Lampe UV 365 nm

Densité de courant et temps de gravure

Morphologie	SSE	Densité de courant (mA/cm ²)	Temps de gravure total (s)	Temps gravure/repos	Épaisseur (μm)
Faible porosité	H345E-F	47	51 min	1s/3s	≈ 19
Faible porosité	H345K	47	30 min	1s/3s	≈ 10
Porosité moyenne	I227ZB, H341L	220	11 min 40 s	1s/3s	≈ 10
Porosité élevée	I226A-B	360	18 min 20 s	1s/3s	≈ 20

6.3.2 Résultats et discussion

Recuits sous N₂

La figure 6.2 montre des images MEB en coupe des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit à différentes températures, sous atmosphère de N₂. On peut faire les observations suivantes :

¹La lampe à 395 nm a été utilisée ici par erreur, au lieu de celle à 365 nm. Cependant, d'après les résultats du chapitre 4 montrant que l'éclairage UV n'affecte pas la porosification, cela ne devrait pas avoir d'effet sur l'échantillon. En effet, à part l'éclairage, tous les paramètres de fabrication des échantillons I226A et I226B sont identiques, et ces deux échantillons sont très similaires.

Faible porosité : aucun changement après recuit, pour toutes les températures testées, jusqu'à 1400°C.

Porosité moyenne : aucun changement visible après le recuit à 1200°C, mais une réorganisation de la structure est survenue après le recuit à 1400°C, avec un grossissement et un arrondissement des structures formant le carbure de silicium poreux.

Porosité élevée : aucun changement visible après le recuit à 1000°C, mais suite au recuit à 1200°C il y a un début de réorganisation de structure.

On voit donc que la température maximale à laquelle le SiC poreux peut être utilisé sans subir de changement de structure dépend de la porosité. Dans tous les cas le carbure de silicium poreux peut être utilisé sous N₂ jusqu'à au moins 1000°C, et selon la porosité, jusqu'à 1200 voire 1400°C.

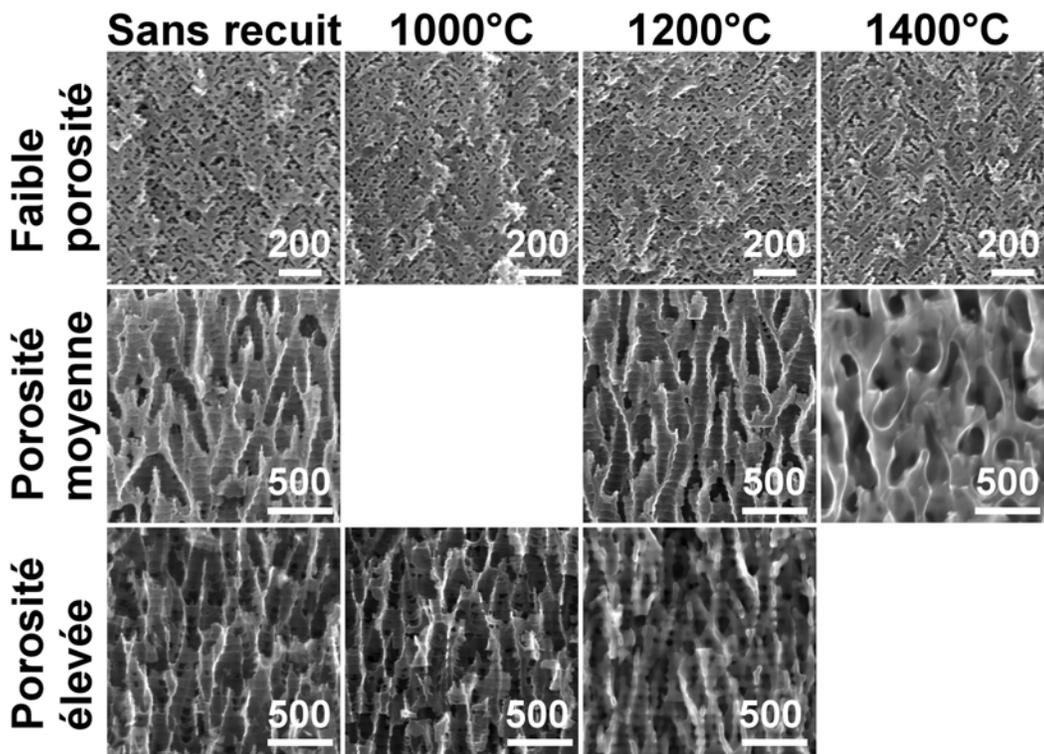


Figure 6.2 Images MEB en coupe des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit sous N₂, pour différentes porosités et températures. La barre d'échelle est en nm pour toutes les images.

La réorganisation la plus forte observée ici est pour l'échantillon à moyenne porosité recuit à 1400°C, et ces changements ont été accompagnés d'une diminution de l'épaisseur de la couche poreuse. Au bord de la zone poreuse, on peut observer une dépression par rapport au substrat non-poreux d'environ 1 µm, pour une épaisseur initiale d'environ 10 µm. La figure 6.3 montre

des images MEB de cet échantillon avant et après ce recuit. Nous n'avons pas observé de variations de l'épaisseur des autres échantillons suite au recuit.

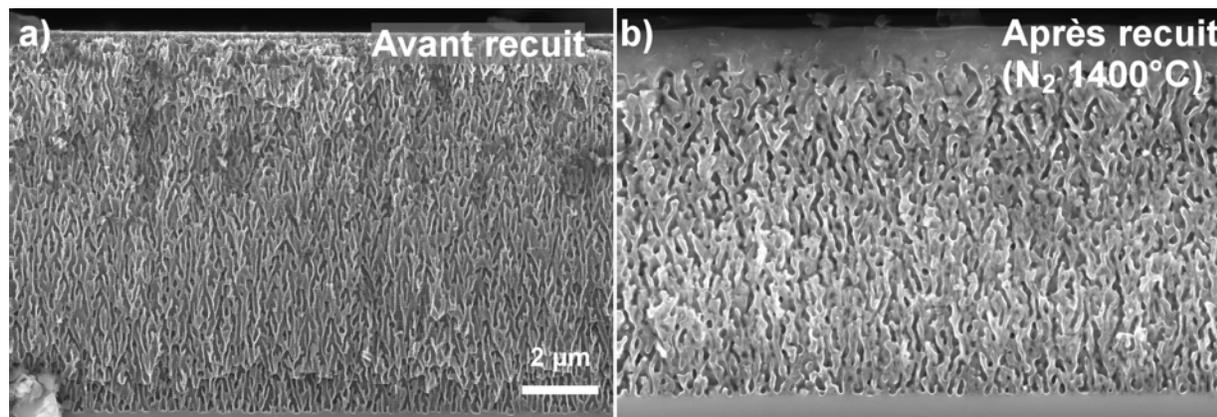


Figure 6.3 Images MEB en coupe de l'échantillon de carbure de silicium poreux à moyenne porosité, a) avant et b) après recuit à 1400°C sous N₂. L'échelle est la même pour les deux images.

Recuits sous O₂

La figure 6.4 montre des images MEB en coupe des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit à différentes températures, sous atmosphère de O₂. On peut faire les observations suivantes :

Faible porosité : La structure ne se réorganise pas suite aux recuits à 1000°C et 1200°C. Par contre on observe un gonflement des nanostructures formant le carbure de silicium poreux. Nous n'avons pas observé de variations de l'épaisseur de la couche poreuse.

Porosité moyenne : Il n'y a pas de changement visible suite au recuit à 1000°C. Par contre à 1200 °C on observe un gonflement marqué des nanostructures. Comme on peut voir à la figure 6.5, il y a eu une légère réduction de l'épaisseur de la couche associée à ce changement.

Porosité élevée : Suite au recuit à 1000°C, il y a eu un léger gonflement des nanostructures composant le carbure de silicium poreux. De plus, comme on peut le voir à la figure 6.6, localement il y a parfois eu une réorganisation plus marquée. Cependant, ce phénomène paraît isolé. Il n'y a pas eu de variation de l'épaisseur de la couche suite à ce recuit.

Après le recuit à 1200°C, il y a eu une réorganisation importante de la couche poreuse, avec un grossissement des structures et une forte réduction de la porosité. L'épaisseur de la couche a été divisée par deux, comme le montre la figure 6.7.

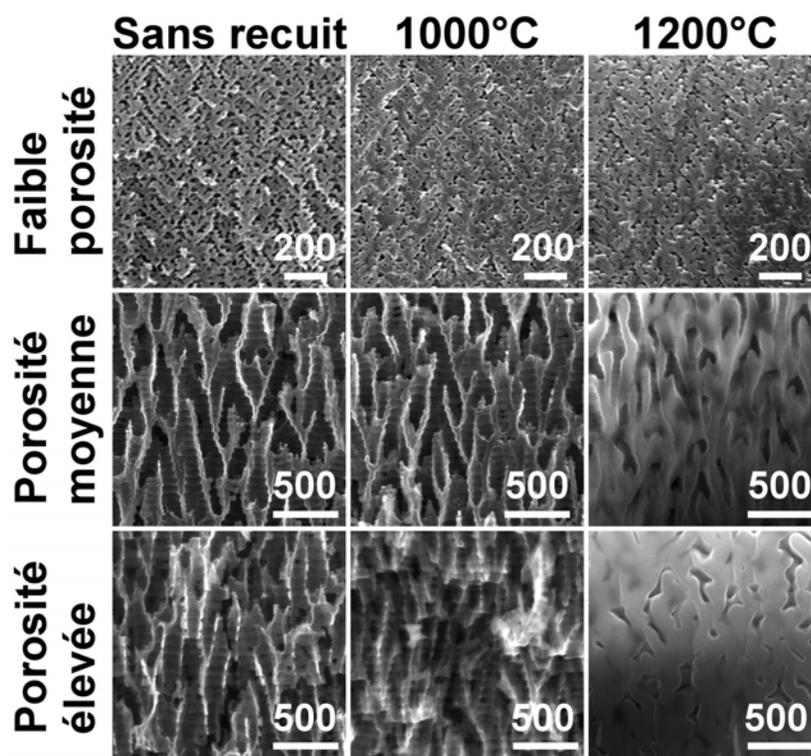


Figure 6.4 Images MEB en coupe des échantillons de carbure de silicium poreux avant et après recuit sous O_2 , pour différentes porosités et températures. La barre d'échelle est en nm pour toutes les images.

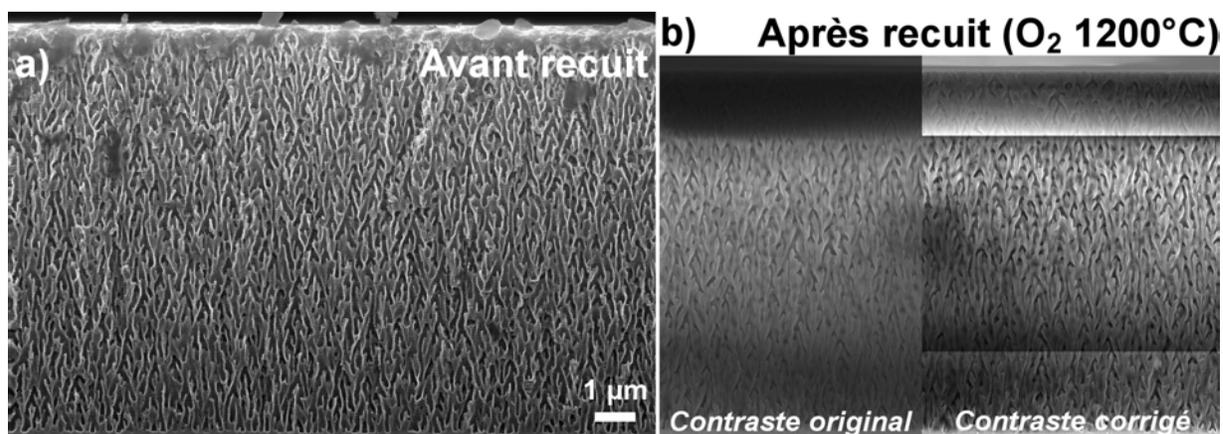


Figure 6.5 Images MEB en coupe de l'échantillon de carbure de silicium poreux à moyenne porosité, a) avant, et b) après recuit à 1200°C sous O_2 . L'échelle est la même pour les deux images. Lors de l'observation au MEB, l'échantillon recuit se chargeait fortement (probablement à cause de l'oxydation), ce qui affecte le contraste de l'image. La partie gauche de la figure b) montre l'image originale, et la partie de droite montre l'image après une correction du contraste.

Dans le cas de l'oxydation, il faut distinguer la réorganisation de la couche et le gonflement des nanostructures. On souhaite éviter la réorganisation des couches. Par contre le gonflement est

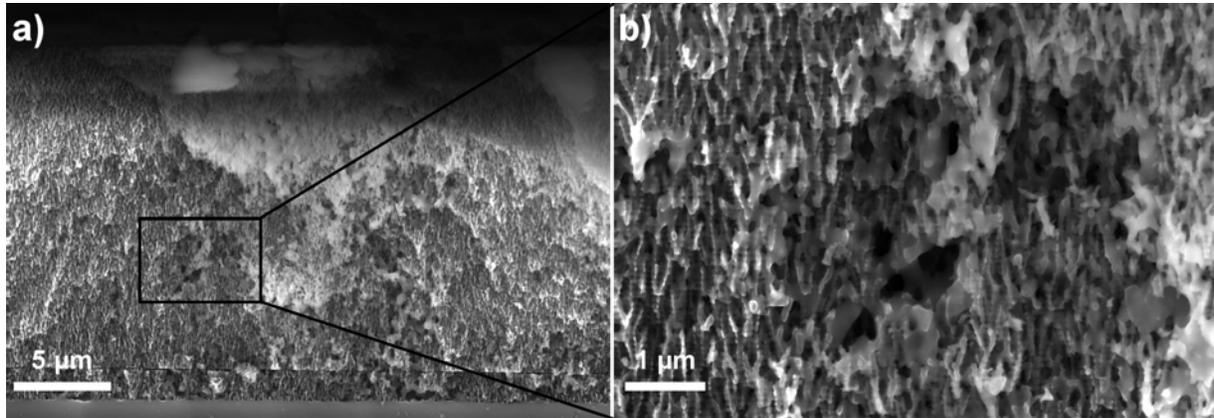


Figure 6.6 a) image MEB en coupe de la couche de SiC poreux après le recuit à 1000°C sous O₂, et b) agrandissement montrant une zone où localement une réorganisation plus marquée a eu lieu.

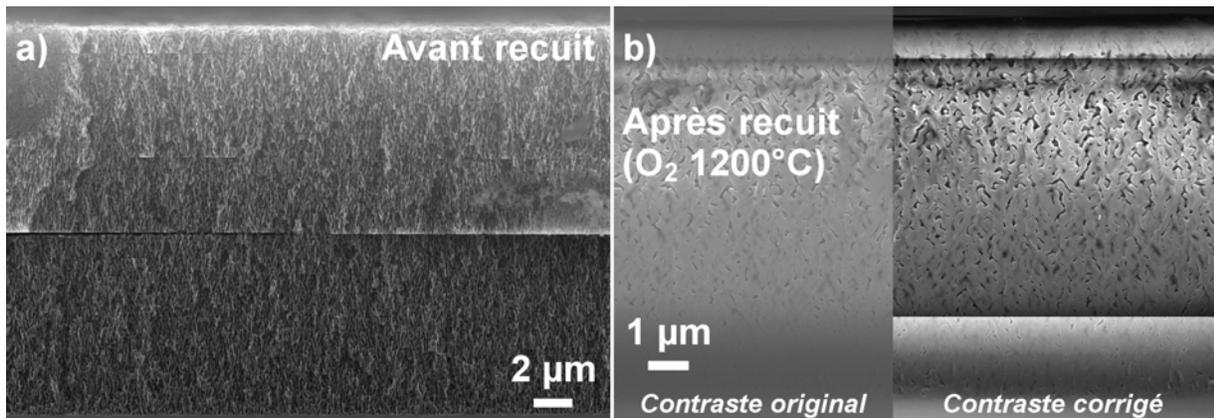


Figure 6.7 Images MEB en coupe de l'échantillon de carbure de silicium poreux à porosité élevée, a) avant, et b) après recuit à 1200°C sous O₂. Le trait horizontal visible au milieu de la figure a) correspond probablement à une fissure dans le SiC poreux qui s'est produit lors de son clivage. Lors de l'observation au MEB, l'échantillon recuit se chargeait fortement (probablement à cause de l'oxydation), ce qui affecte le contraste de l'image. La partie gauche de la figure b) montre l'image originale, et la partie de droite montre l'image après une correction du contraste.

inévitables à ces températures, puisque le SiC réagit nécessairement avec l'oxygène en s'oxydant. Comme sur silicium [64], l'intégration d'oxygène conduit au gonflement du SiC.

Donc sous O₂, comme pour les recuits sous N₂, tous les échantillons peuvent être utilisés jusqu'à au moins 1000°C sans subir de réorganisation de leur structure. De plus, selon leur porosité, certains peuvent être utilisés à des températures plus élevées.

6.3.3 Conclusion des tests du comportement à haute température du carbure de silicium poreux

La tenue en température du carbure de silicium poreux a été étudié, sous atmosphère inerte et oxydante. Trois niveaux de porosité ont été testés, à des températures entre 1000 et 1400°C. Tous peuvent résister à des températures d'au moins 1000°C, puisqu'ils ne subissent pas de réorganisation de structure à cette température. Les morphologies moins poreuses sont plus stables, et les échantillons les moins poreux peuvent subir des recuits jusqu'à 1400°C sans changement de structure. L'oxydation cause un gonflement des nanostructures formant le SiC poreux, mais à des températures aussi élevées cela est normal.

Il serait intéressant aussi de mesurer le degré d'oxydation du carbure de silicium poreux, et d'évaluer l'effet sur le gonflement de la couche poreuse dans l'ensemble, comme c'est le cas pour le silicium poreux [215]. Pour cela il faudra faire l'oxydation de caissons de faible dimension de carbure de silicium poreux afin de pouvoir mesurer leur gonflement (ici les zones poreuses avaient un diamètre de 5 mm). Finalement pour compléter l'étude, des recuits sous H₂ seraient également utiles. En effet, sur silicium, l'ajout d'hydrogène augmente la mobilité des atomes de surface [148], et donc sa présence pendant les recuits du SiC poreux pourrait accélérer les changements de structure. Pour la morphologie à faible porosité ayant résister au recuit à 1400°C, il serait intéressant encore la température afin de déterminer jusqu'à quelle température elle peut rester stable. Ce n'était pas le but de l'étude ci-présente, mais la caractérisation des changements de chimie de surface du SiC poreux lors de ces recuits serait certainement très riche en informations.

6.4 Évaluation des propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux

Le temps a manqué pour effectuer des mesures quantitatives des propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux. Toutefois, lors de nos travaux nous avons fait plusieurs observations qui nous donnent des informations qualitatives sur la tenue mécanique de ce matériau.

1) De nombreux échantillons de carbure de silicium poreux ont été fabriqués. Ceux-ci ont été utilisés dans différents tests, et certains ont subi des procédés de micro-fabrication. Parmi ces opérations, le séchage suite à l'immersion dans un liquide est connu pour être une opération délicate du *silicium* poreux, puisque les forces de capillarité peuvent causer la fissuration de la couche, et le jet d'azote utilisé pour le séchage peut décoller une partie de la couche. Avec le carbure de silicium poreux, nous n'avons pas constaté de bris de la couche poreuse lors des diverses manipulations, ce qui indique au moins que le matériau n'est pas excessivement fragile.

2) Sur un des échantillons en bicouche utilisés pour les tests chimiques (section 6.2, échantillon H343F, la figure 6.1 montre l'échantillon original), une paire de pinces a été utilisée pour essayer de rayer la couche poreuse. La figure 6.8a montre la rayure laissée par le passage de la pince. En regardant autour du fond de la rayure (figure 6.8b) on voit que seule la première couche, plus poreuse, a été enlevée, et la couche moins poreuse en-dessous est restée intacte. Une pression assez forte avait été appliquée.

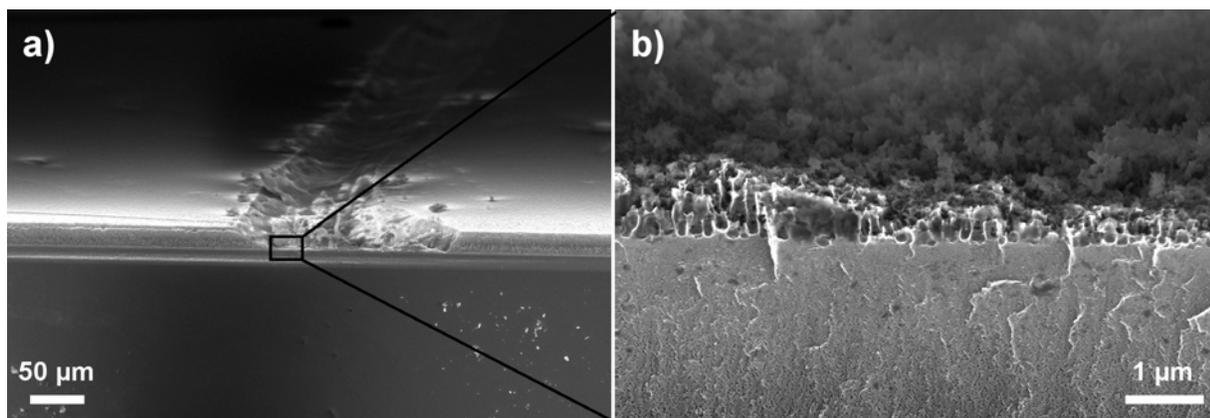


Figure 6.8 Image MEB en coupe montrant la trace laissée par une pince sur un échantillon bicouche de carbure de silicium poreux (H343F). a) image à faible grossissement montrant clairement la trace et b) image grossie au fond de la trace montrant que la couche à plus faible porosité est restée intacte.

Ceci montre que la tenue mécanique du carbure de silicium poreux diminue avec la porosité, ce qui était attendu, mais montre aussi que lorsque le matériau est moins poreux il conserve une excellente tenue mécanique.

3) Lors du clivage d'un échantillon utilisé pour les tests de masquage (voir section 6.5) des poutres suspendues de carbure de silicium poreux ont été formées : en effet une partie de la couche poreuse s'est décollée et est restée suspendue à l'autre moitié du substrat, comme le montre la figure 6.9a. La figure 6.9b confirme que la poutre est bien formée de carbure de silicium poreux et montre que c'est une couche à faible porosité. Les figures 6.9c et 6.9d montrent quelle partie de la couche s'est décollée et permettent d'estimer l'épaisseur des poutres à entre 1 et 2 μm (l'épaisseur des couches dépend de la largeur des lignes).

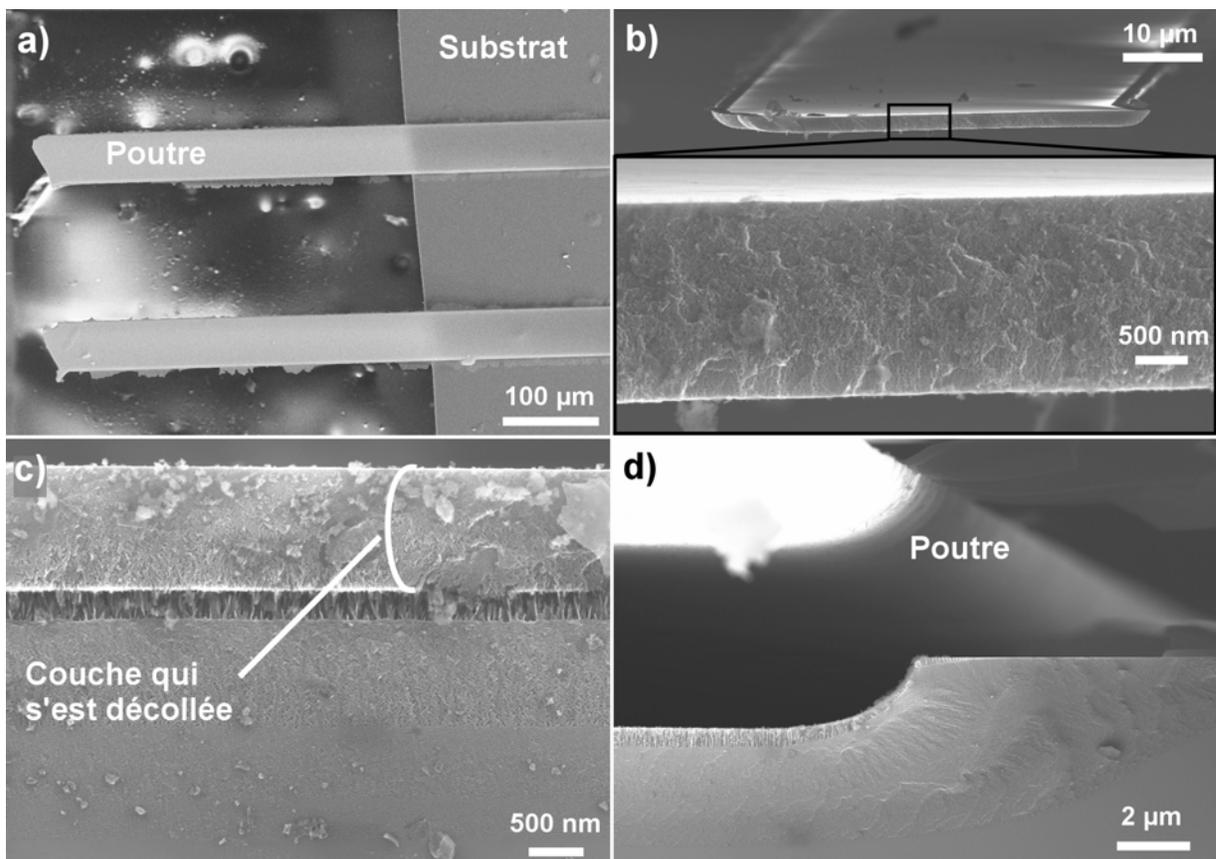


Figure 6.9 Images MEB montrant les poutres suspendues en carbure de silicium poreux. a) vue de dessus de deux poutres, d'une longueur de 400 μm environ. b) Vue de face du bout de la poutre, montrant la structure poreuse de celle-ci. c) Une couche poreuse qui ne s'est pas décollée. d) Couche poreuse restante en-dessous d'une poutre qui s'est décollée.

Conclusion

Ces observations ne sont certes pas quantitatives, mais montrent que le carbure de silicium poreux a gardé une certaine tenue mécanique, puisqu'il se manipule facilement sans casse. De plus, par sa résistance à la rayure et la fabrication de poutres suspendues minces (1 à 2 μm), le carbure de silicium poreux à plus faible porosité semble avoir une très bonne tenue mécanique.

6.5 Utilisation de polymère fluoré déposé par PECVD comme masque de porosification du SiC

Lors de la porosification, toute la surface du substrat exposée à l'acide fluorhydrique est porosifiée, donc les limites de la zone poreuses sont définies par la cellule de gravure, qui est souvent de l'ordre de plusieurs millimètres, ce qui n'est pas compatible avec des dispositifs micro-fabriqués. Toutefois on peut délimiter des zones poreuses plus petites en utilisant un masque formé d'un matériau déposé en couche mince sur le substrat. Des ouvertures sont gravées dans ce matériau, et la porosification se fait uniquement à travers ces ouvertures. Un bon masque doit remplir les conditions suivantes :

1. Résister à l'électrolyte utilisé pour la porosification (acide fluorhydrique et éthanol)
2. Avoir une bonne adhérence au substrat pour ne pas décoller pendant la porosification, ce qui résulterait en une moins bonne définition des géométries
3. Être facile à enlever après la porosification, sans endommager le matériau poreux
4. Ne pas contenir des contraintes excessives, ce qui pourrait fissurer le matériau poreux
5. Être facile à mettre en forme
6. Être facile à déposer

De nombreux matériaux ont été testés dans la littérature pour la porosification du silicium [192], mais presque aucun n'est réellement convenable. La condition 1 exclut des matériaux communs comme le SiO_2 ou la photorésine. Une bicouche de SiO_2 et de silicium poly-cristallin assure une bonne inertie chimique, mais ne remplit pas la condition 2 puisqu'il est impossible à enlever sans graver le silicium poreux, même si cela devrait être plus facile à réaliser avec du carbure de silicium poreux grâce à son excellente résistance chimique.

Nous avons implémenté deux techniques de masquage du silicium dans le passé à l'Université de Sherbrooke [192]. La première était le nitrure de silicium LPCVD, qui résiste suffisamment bien à l'acide fluorhydrique, mais contient trop de contraintes et cause la fissuration du silicium poreux. La deuxième était un bicouche Si_3N_4 PECVD à faible contrainte recouvert d'une couche de chrome/or, puisque le Si_3N_4 PECVD a une mauvaise tenue chimique dans l'acide fluorhydrique. Cependant, ce masque adhérait mal au substrat et les géométries étaient mal définies.

Un des matériaux les plus intéressants est le Si_3N_4 non-stoechiométrique riche en silicium. En effet, en augmentant la teneur en silicium les contraintes sont réduites, et en plus cela améliore la résistance à l'acide fluorhydrique. Cependant ce procédé n'est pas disponible à l'Université de

Sherbrooke, et développer ce genre de recette est assez lourd. Plus récemment Defforge *et al.* ont développé une technique de masquage très intéressante pour la porosification du silicium [65]. Cette technique consiste à déposer une couche d'un polymère fluoré (un peu comme du teflon par exemple) par PECVD dans un réacteur ICP (*inductively coupled plasma*, ou plasma à couplage inductif), en utilisant comme gaz précurseurs l'éthène (C_2H_4) et le trifluorométhane (CHF_3). Ce matériau exhibe une excellente résistance chimique, adhère bien au substrat lors de la porosification, et peut être facilement enlevé par plasma O_2 sans affecter le silicium poreux. De plus la faible rigidité du film ne crée pas de contraintes dans la couche poreuse.

Tous les matériaux de masquage présentés ci-dessus ont été développés et utilisés pour la porosification du silicium. Toutefois la porosification localisée du SiC devrait en principe être possible en utilisant les mêmes procédés et matériaux. La porosification masquée du SiC n'a jamais été appliquée dans la littérature, mais des masques de chrome/or [243] et de SiO_2 /polysilicium [46] ont été utilisés pour l'électropolissage du SiC.

Parmi les solutions de masquage présentées dans la littérature, la dernière est de loin la meilleure mais nous ne pouvons pas la répliquer à l'Université de Sherbrooke car nous ne disposons pas des gaz précurseurs nécessaires. Un polymère fluoré contient essentiellement du carbone, du fluor, et de l'hydrogène. Nous avons donc cherché à déposer un film polymère en utilisant comme gaz le C_4F_8 et le H_2 . Nous l'avons ensuite utilisé pour la porosification localisée du SiC.

6.5.1 Méthodes expérimentales

Recette de déposition

Nous avons utilisé un procédé développé par Dr. Abdelatif Jaouad, de l'Université de Sherbrooke. Le dépôt consiste en une étape de pré-traitement de la surface et une étape du dépôt du polymère. Le pré-traitement se fait avec de l'argon à une pression de 6 mTorr et une température de platen de $60^\circ C$. L'étape de dépôt se fait avec du C_4F_8 et du H_2 à 10 mTorr et une température de platen de $20^\circ C$. La vitesse de dépôt est d'environ 90 nm/min.

Mise en forme du masque

Le procédé de mise en forme utilisé par Defforge *et al.* est illustré à la figure 6.10a. Le polymère fluoré est gravé par plasma O_2 , et nécessite l'utilisation d'un masque dur (en SiO_2). Nous proposons de simplifier le procédé en utilisant la photorésine directement comme masque pendant la gravure au plasma O_2 , tel qu'illustré à la figure 6.10b. La faisabilité de ce procédé dépend de la sélectivité entre la photorésine et le polymère fluoré dans le plasma O_2 et de leurs épaisseurs respectives.

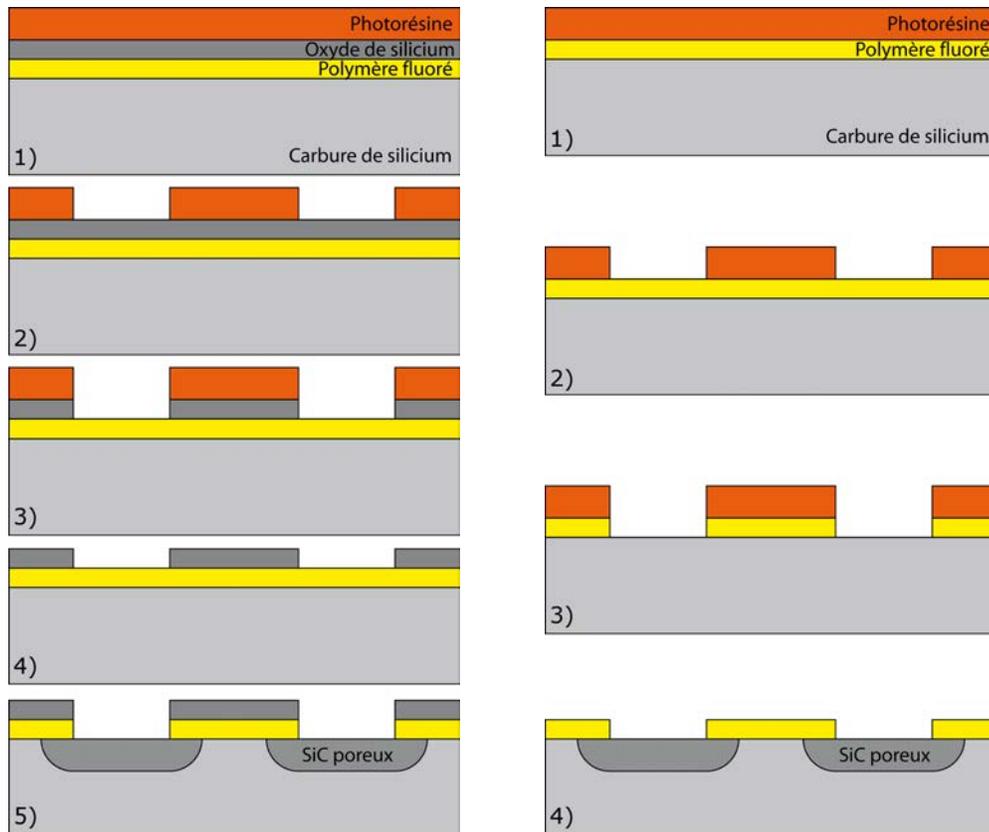


Figure 6.10 Procédé de mise en forme du film de polymère fluoré a) en utilisant un masque dur tel que proposé dans [65] et b) procédé simplifié en utilisant la photorésine comme masque.

Nous avons utilisé la résine S1813. Sa vitesse de gravure dans le plasma O_2 (réacteur Plasmaline, à une puissance de 100 W et une pression de 300 mTorr) est d'environ 30 nm/min.² Nous avons mesuré la vitesse de gravure dans les mêmes conditions sur le polymère fluoré. Les résultats sont donnés à la figure 6.11. La vitesse de gravure est d'environ 24 nm/min. La photorésine a une épaisseur de 1.3 μm , donc avec la sélectivité mesurée ici, la photorésine peut être utilisée seule comme masque pour graver le polymère fluoré jusqu'à une épaisseur de 1 μm .³

Test de porosification

Un test de porosification a été fait sur du SiC (SiCrystal, 4H, dopé n, face Si, $\rho = 0.0157 \Omega\cdot\text{cm}$. SSE : G830S), à 4 niveaux de densité de courant différents, donnés dans le tableau 6.6. L'épaisseur de la couche de polymère fluoré était de 200 nm.

²D'après les calibrations de l'appareil faites par le personnel des salles blanches.

³Depuis que ces tests ont été réalisés, l'appareil Plasmaline en salles blanches a été remplacé par un modèle plus récent, et à conditions égales les vitesses de gravure sont plus élevées. Cela ne devrait pas affecter la sélectivité, mais les vitesses de gravure devront être remesurées.

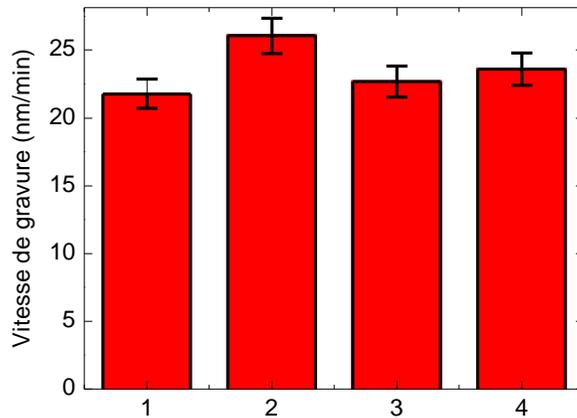


Figure 6.11 Vitesse de gravure du polymère fluoré dans le plasma O₂ (100W, 300 mTorr). Chaque barre représente un test de gravure.

Tableau 6.6 Densités de courant et temps de gravure utilisés pour le test de porosification avec le polymère fluoré comme masque.

Ordre	Densité de courant (mA/cm ²)	Temps de gravure total (s)	Temps gravure/repos
1	100	240	1s-3s
2	47	180	1s-2s
3	22	180	1s-2s
4	10	180	1s-2s

6.5.2 Résultats

La figure 6.12 montre que les zones poreuses ont bien été définies par le masque. Le masque n'a pas été gravé pendant la porosification et semble avoir bien adhéré au substrat. Par contre par endroits on observe des « *pinholes* » dans le masque (figure 6.13a). En agrandissant l'image (figure 6.13b) on voit que le substrat a été porosifié à travers ces trous. Defforge *et al.* ont également observé de tels défauts, et l'expliquent par du claquage au niveau du masque, et proposent d'éliminer ce problème en augmentant l'épaisseur du masque.

Nous avons fait des tests avec ce matériau de masquage sur du silicium p+, avec différentes épaisseurs du film polymère. A une épaisseur de 200 nm, après porosification, le film contenait les mêmes « *pinholes* » que sur SiC. Par contre avec une épaisseur de 600 nm la densité de trous était fortement réduite et pour une épaisseur de 1000 nm ceux-ci ont été éliminés. En principe, l'utilisation de films plus épais sur SiC devrait également permettre d'éliminer ces défauts.

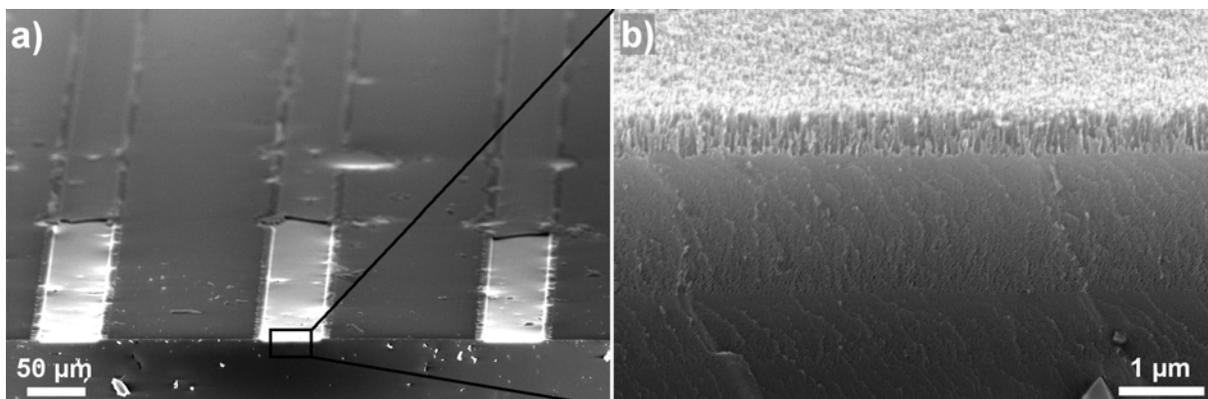


Figure 6.12 Résultats des tests de porosification localisée sur SiC. a) Trois lignes de SiC poreux et b) agrandissement de la zone poreuse. Notez qu'une partie de la couche poreuse s'est décollée au clivage de l'échantillon (voir section 6.4).

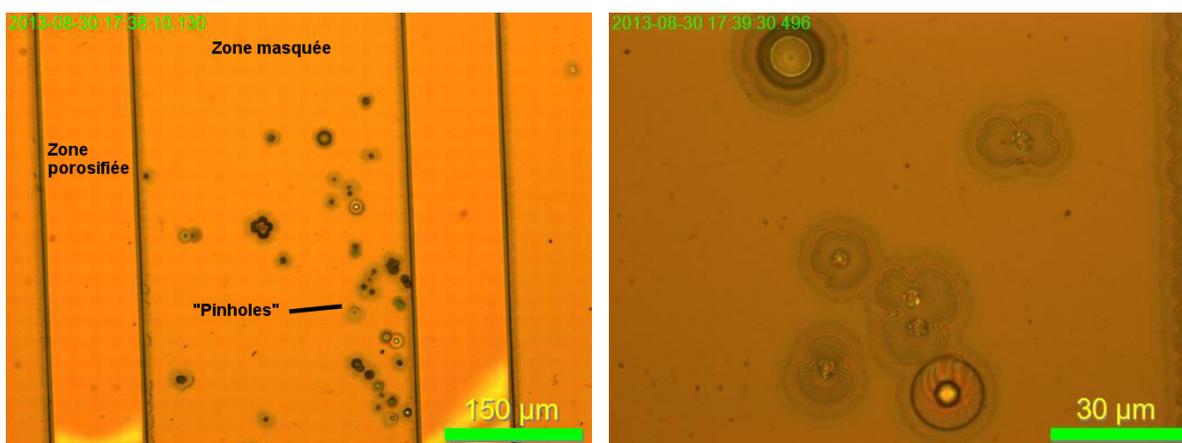


Figure 6.13 a) Image au microscope optique montrant l'existence de « pinholes » dans la zone masquée entre les tranchées et b) vue agrandie des « pinholes ».

6.5.3 Conclusion des tests de masquage

Nous avons développé une technique de porosification localisée du SiC utilisant un film de polymère fluoré déposé par PECVD dans un réacteur ICP en utilisant du C_4F_8 et du H_2 . Cette technique fonctionne bien et permet d'obtenir des zones de SiC poreux bien définies. Cette technique est basée sur des travaux dans la littérature [65], mais notre implémentation comporte quelques avantages importants :

- Dans la référence [65], le dépôt est fait en utilisant du C_2H_4 et du CHF_3 . Nous avons remplacé ces gaz par du C_4F_8 et du H_2 , qui sont beaucoup plus communs.
- Avec notre procédé, la vitesse de dépôt est environ 3 fois plus élevée.

- Nous avons simplifié le procédé, puisque nous faisons la mise en forme du polymère fluoré avec la photorésine comme masque, ce qui évite l'utilisation d'un masque dur. La sélectivité permet d'utiliser la photorésine seule jusqu'à une épaisseur du polymère fluoré d'environ 1 μm .

Nous avons remarqué la présence de défauts dans le masque, ce qui entraîne la formation de petites zones poreuses à l'intérieur des zones masquées. Ces défauts sont à priori dus au claquage électrique au niveau du masque. Nous avons confirmé sur silicium que cela peut être évité en augmentant l'épaisseur de la couche de polymère fluoré (200 nm lors de nos tests).

6.6 Conclusions

Nous avons étudié la résistance chimique du carbure de silicium poreux, son comportement à haute température sous atmosphère inerte et oxydante, sa tenue mécanique, et développé une technique de masquage pour la porosification localisée.

Lors des tests chimiques, nous avons testé une large sélection de produits chimiques communément utilisés pour le nettoyage, la photolithographie, et la gravure humide. Aucun de ces produits n'a gravé le carbure de silicium poreux, sauf le RCA SC-1 qui l'a très légèrement attaqué après un temps d'exposition très long (1h30). De plus, nous avons montré que le *silicium* poreux résiste au piranha, le RCA-SC2 et l'eau régale.

Les tests en température montrent que le carbure de silicium poreux reste stable au moins jusqu'à 1000°C, sous atmosphère inerte et oxydante. Sa stabilité augmente lorsque sa porosité diminue, et certains échantillons ont résisté à des températures aussi élevées que 1400°C.

Nous n'avons que des informations qualitatives concernant les propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux, mais celles-ci sont encourageantes car il ne montre pas de fragilité excessive. Encore une fois, la résistance mécanique diminue lorsque la porosité augmente, mais à faible porosité le carbure de silicium poreux semble être assez résistant.

Nous avons implémenté et amélioré une méthode de masquage utilisant un film mince de polymère fluoré, permettant la porosification localisée du SiC.

Ces résultats signifient d'abord que le carbure de silicium poreux peut être intégré sans problème dans les procédés de micro-fabrication. Les produits chimiques testés représentent les procédés communs de micro-fabrication et aucun d'entre eux ne l'a gravé de façon significative. De plus avec une stabilité jusqu'à au moins 1000°C, cela couvre la grande majorité des procédés de micro-fabrication. En ce sens le carbure de silicium poreux est largement supérieur au silicium

poreux. De plus, grâce au procédé de masquage simple et efficace que nous avons implémenté, le carbure de silicium poreux peut être intégré facilement dans des dispositifs.

Les conditions auxquelles serait exposé le carbure de silicium poreux dans un dispositif est spécifique à chaque application. Toutefois la résistance chimique et la stabilité en température que nous avons démontrées devrait lui permettre de fonctionner dans un large éventail d'environnements exigeants.

6.6.1 Travaux futurs

Les travaux suivants sont recommandés :

- Vérifier la gravure du carbure de silicium poreux dans le produit de nettoyage RCA SC-1
- Évaluer la stabilité à haute température sous atmosphère de H_2
- Mesurer le degré d'oxydation du carbure de silicium poreux, et mesurer l'éventuel gonflement de la couche
- Mesurer de façon quantitative les propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux
- Confirmer que l'augmentation de l'épaisseur du film de polymère fluoré permet d'éliminer les défauts de type « *pinhole* » sur SiC, comme c'est le cas sur silicium.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS

7.1 Synthèse

L'objectif de ce projet était de développer des matériaux d'isolation thermique plus performants que les solutions actuelles, tout en restant dans la filière des semiconducteurs poreux afin de bénéficier de leur facilité d'intégration dans les procédés de micro-fabrication. Nous avons donc poursuivi deux approches : *i*) améliorer les performances du silicium poreux afin d'atténuer les problèmes causés par sa porosité et *ii*) développer un matériau nouveau, le carbure de silicium poreux.

Pour la première approche nous avons développé une technique utilisant l'irradiation avec des ions lourds à haute énergie (de l'uranium à 110 MeV) pour amorphiser le silicium poreux, et réduire sa conductivité thermique. Une étude systématique a été réalisée en fonction de la dose d'irradiation et de la porosité, en mesurant la conductivité thermique et la fraction amorphe dans le Si poreux par spectroscopie Raman. La conductivité thermique diminue lorsque le taux d'amorphisation augmente, pour atteindre des réductions de la conductivité thermique d'un facteur de trois. Cette technique peut être combinée avec une autre technique de réduction de la conductivité thermique, la pré-oxydation à 300°C, pour atteindre une réduction cumulée de la conductivité thermique d'un facteur de cinq. Le grand avantage de cette technique est qu'on peut garder le même niveau d'isolation thermique, mais pour une porosité plus faible, donc on réduit les problèmes liés à la faible tenue mécanique du silicium à forte porosité. En effet, le silicium poreux à 56% de porosité amorphisé à 83% a une conductivité thermique plus faible que celle du silicium poreux non-irradié à 75%.

L'étude structurale au MEB montre que l'amorphisation n'induit pas de changements de structure à l'échelle mésoscopique, à part pour des taux d'amorphisation très élevés, donc le Si poreux conserve sa porosité. Le degré d'amorphisation peut être contrôlé facilement en ajustant la dose d'irradiation, et nous avons fait varier le degré d'amorphisation entre 35 et 100%. Cette technique est également intéressante d'un point de vue fondamentale puisque c'est la première fois que du silicium cristallin a été amorphisé au régime électronique avec des espèces mono ioniques.

La deuxième approche était de développer le carbure de silicium poreux comme alternative au silicium poreux. Des travaux sur la fabrication de ce matériau existent dans la littérature, mais les connaissances à ce sujet sont incomplètes puisqu'il n'y a pas d'études systématiques sur plusieurs paramètres de fabrication, et les procédés permettant la fabrication de couches poreuses épaisses et uniformes nécessaires à l'isolation thermique n'avaient jamais été réalisées.

Après avoir modifié notre banc de gravure électrochimique pour la porosification du SiC, en y ajoutant des lampes UV que nous avons fabriquées sur mesure, de même qu'un système d'agitation adapté, nous avons procédé à l'étude du procédé de porosification. Une méthode permettant de tester plusieurs densités de courant lors d'une seule gravure a été développée. Cela nous a permis d'établir des cartes de procédé de porosification décrivant l'effet de la densité de courant et de la concentration en acide fluorhydrique et nous avons également étudié l'effet de l'illumination UV. Nous avons mis en évidence une concentration optimale pour l'obtention de couches poreuses uniformes et aussi l'existence de deux plages de densité de courant permettant d'obtenir deux morphologies stables. Cette connaissance accrue du procédé de porosification nous a permis de fabriquer des couches de porosité et épaisseur élevées (70%, 100 μm) ayant une bonne uniformité.

Il existait quelques travaux sur la tenue thermique du carbure de silicium poreux, mais autrement ses propriétés étaient inconnues. Nous avons dans un premier temps installé un banc de mesure de la conductivité thermique basé sur la technique 3ω . Ce banc permet de mesurer la conductivité thermique et le TCR et la mesure est entièrement automatisée. Le banc a été validé sur pyrex, et nous avons obtenu des valeurs à 0.6% de la valeur de conductivité thermique acceptée du pyrex, et avec une incertitude relative de $\pm 6\%$. Cela confirme la validité de cette technique de mesure.

Nous avons ensuite procédé à mesurer la conductivité thermique du carbure de silicium poreux. Nous avons bien obtenu des courbes 3ω indiquant deux zones différentes (le substrat et la couche poreuse) et la pente de la zone linéaire correspondant au SiC poreux a une pente plus élevée synonyme de conductivité thermique faible. En calculant la conductivité thermique on trouve des valeurs d'environ 1 à 3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Des simulations numériques ont confirmé que la pente de ce régime linéaire représente bien la conductivité thermique du matériau. Toutefois l'étendue du régime linéaire n'est pas consistante avec l'épaisseur de nos échantillons, et les simulations suggèrent également que les couches poreuses seraient formées de deux couches, avec une couche plus poreuse et moins conductrice en surface. Au vu des observations MEB, cela est plausible.

Nous avons étudié la résistance chimique du SiC poreux et avons montré qu'il est inerte dans une grande sélection de produits courants de microfabrication. De plus sa structure reste stable jusqu'à au moins 1000°C. Cela veut dire que le carbure de silicium poreux peut être intégré sans aucun problème dans les procédés de microfabrication, et peut être soumis aux procédés de gravure, nettoyage et recuit (jusqu'à 1000°C) sans l'endommager. Nous avons également mis au point une méthode de masquage pour contrôler la localisation des zones poreuses. Cette méthode est basée sur un procédé publié, que nous avons optimisé et simplifié. Nous avons donc répondu aux deux conditions nécessaires pour l'intégration du SiC poreux dans des dispositifs : la capacité à survivre à un procédé complet de microfabrication et la possibilité de contrôler la localisation des zones poreuses dans un substrat sont les deux conditions nécessaires.

L'évaluation des performances du carbure de silicium poreux dans un dispositif employé dans un environnement exigeant devra être faite en vue d'une application spécifique, mais son inertie chimique et sa stabilité thermique sont encourageantes de ce point de vue. Nous n'avons pas effectué d'évaluation quantitative des propriétés mécaniques du SiC poreux, mais nous avons plusieurs indications quantitatives qu'il conserve une tenue mécanique correcte, en particulier pour les morphologies à plus faible porosité.

Nous avons donc développé deux matériaux : du silicium poreux aux performances thermiques optimisées et le carbure de silicium poreux. La réduction de la conductivité thermique du silicium poreux par irradiation permet d'utiliser une porosité plus faible et de réduire ainsi les problèmes de tenue mécanique. Toutefois cela ne résout pas les problèmes causés par la mauvaise tenue chimique et thermique. Nous avons également démontré le potentiel du carbure de silicium poreux comme matériau d'isolation thermique pour les MEMS. Sa conductivité thermique est plus faible que celle du SiC massif de deux ordres de grandeur. De plus il est chimiquement inerte et stable jusqu'à au moins 1000°C. Le SiC poreux est donc plus adapté que le Si poreux à l'utilisation dans des environnements exigeants. Les coûts des substrats de SiC sont plus élevés que le Si, ce qui peut être un frein à son utilisation, mais en démontrant sa compatibilité avec les procédés de microfabrication nous avons levé un verrou majeur qui bloquait jusqu'à présent l'intégration des semiconducteurs poreux dans les dispositifs.

7.2 Contributions originales

- Nous avons démontré la réduction de la conductivité thermique et amorphisation du silicium poreux de façon contrôlée en l'irradiant avec des ions lourds.
- Amorphisation au régime électronique du silicium poreux avec des espèces mono ioniques pour la première fois.

- Développement d'un procédé permettant de tester plusieurs densités de courant en une seule porosification sur le même échantillon.
- Une connaissance plus complète de la porosification du SiC de type-n sur la face Si. Nous avons établi des cartes de procédé en fonction de la concentration en acide fluorhydrique et la densité de courant, et étudié l'effet de l'illumination UV.
- Fabrication de couches épaisses (100 μm) et uniformes de carbure de silicium poreux avec une porosité d'environ 70%.
- Premières tentatives de mesure de la conductivité thermique du carbure de silicium poreux. Ces mesures montrent que la porosification du SiC diminue sa conductivité thermique de façon significative. Toutefois, une incohérence au niveau des mesures 3ω empêche de donner des valeurs plus précises.
- Démonstration de la compatibilité du carbure de silicium poreux avec les procédés courants de microfabrication, par son inertie chimique du carbure de silicium poreux dans de nombreux produits couramment utilisés en microfabrication et sa stabilité jusqu'à 1000°C.
- Développement d'une méthode pour la porosification localisée, utilisant un matériau à base de polymère fluoré déposé grâce à une technique plus simple et rapide que celles actuellement présentées dans la littérature.

7.3 Travaux futurs

Nous allons lister ici les recommandations de travaux futurs pertinents à chaque thème abordé.

Irradiation du silicium poreux

- Tenter d'obtenir ces mêmes résultats à des niveaux d'énergie accessibles à des implanteurs ioniques industriels.
- Mesurer l'effet de l'amorphisation sur les propriétés mécaniques du silicium poreux.
- Déterminer à partir de quelle température le silicium poreux amorphisé se recristallise et évaluer les conséquences de cela.
- Décrire l'amorphisation du silicium poreux quantitativement en utilisant le modèle de la pointe thermique.

Fabrication du carbure de silicium poreux

- Établir des cartes de procédé sur les substrats de Cree, et déterminer si le comportement est le même que pour les substrats Tankeblue/SiCrystal.
- Éclaircir le rôle de l'illumination UV. Faire une étude comparative sur les substrats Tankeblue/SiCrystal à faible courant. Sur les substrats Cree interrompre l'illumination peu de temps après le début de la gravure afin de voir si l'illumination joue un rôle autre que favoriser la nucléation des pores.
- Compléter l'étude de la porosification de la face C. À partir des cartes de procédés voir si certaines des morphologies peuvent être obtenues en couche épaisse et uniforme.
- Sur les substrats SiCrystal optimiser davantage les paramètres pour obtenir la morphologie à forte porosité sans la couche en surface très mince.
- Optimiser la concentration en acide fluorhydrique pour les substrats Tankeblue : essayer de l'augmenter un peu, tout en gardant des morphologies uniformes, ce qui permettrait d'augmenter la vitesse de gravure.
- Comprendre les mécanismes de gravure lors de la porosification du SiC, afin d'expliquer de façon physique l'effet des paramètres de gravure et les propriétés du matériau sur la morphologie de carbure de silicium poreux.

Conductivité thermique du carbure de silicium poreux

- Effectuer des mesures du bruit harmonique du générateur afin de déterminer à partir de quelle fréquence l'erreur de mesure devient trop grande.
- Poursuivre les mesures avec des couches poreuses encore plus uniformes pour éliminer l'effet d'un éventuel gradient de porosité.
- Chercher à fabriquer des échantillons poreux formés de structures plus fines et à forte porosité afin d'obtenir un régime linéaire plus marqué. Cela pourrait être réalisé sur du carbure de silicium poreux de type-p.

Intégration du carbure de silicium poreux

- Mesurer de façon quantitative les propriétés mécaniques du carbure de silicium poreux
- Évaluer la stabilité à haute température sous atmosphère de H₂
- Mesurer le degré d'oxydation du carbure de silicium poreux, et mesurer l'éventuel gonflement de la couche

- Confirmer que l'augmentation de l'épaisseur du film de polymère fluoré permet d'éliminer les défauts de type « *pinhole* » sur SiC, comme c'est le cas sur silicium.

Perspectives

La perspective la plus intéressante concernant le carbure de silicium poreux est maintenant son intégration dans des dispositifs comme matériau d'isolation thermique. En effet toutes les briques technologiques nécessaires à cela sont désormais en place. Le plus grand défi dans ce cas est d'identifier une application justifiant le surcoût lié à l'utilisation du SiC à la place du Si.

Il serait également intéressant de caractériser la conductivité électrique du carbure de silicium poreux. Si une morphologie combinant une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique est identifiée, ce matériau pourrait servir de matériau thermoélectrique.

Des stratégies pour passiver et stabiliser le silicium poreux ont déjà été publiées. Si ces techniques s'avèrent compatibles avec le silicium poreux irradié, alors cela résoudrait les problèmes de résistance chimique et de tenue en température qui subsistent, le rendant ainsi compatible avec les procédés de microfabrication.

Une fois la caractérisation des propriétés mécaniques et de la conductivité thermique du carbure de silicium poreux complétées, on pourrait établir un comparatif complet des propriétés du silicium poreux et du carbure de silicium poreux, permettant de choisir le matériau le plus adapté à chaque application.

ANNEXE A

CALCUL DE LA FRACTION AMORPHE DANS LE SI POREUX IRRADIÉ À PARTIR DES SPECTRES RAMAN : PROCÉDURE POUR CALCULER L'INCERTITUDE

A.1 Introduction

La procédure pour calculer la fraction amorphe ρ_a est complexe, et vu le nombre d'étapes, les sources d'erreur sont nombreuses et aussi bien d'origine expérimentale que numérique. Nous avons identifié les différentes sources d'erreur et évalué leur importance, le plus souvent par une analyse de sensibilité. Le résultat de cette étude est que :

$$\rho_a \leq 92\% : \frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} = 10\%.$$

$$92\% < \rho_a \leq 98\% : \frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} = \rho_c + 2\%.$$

$$98\% < \rho_a : \frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} = 2\%.$$

Par la suite nous allons détailler le processus pour arriver à ce résultat.

A.2 Évaluation de l'incertitude

A.2.1 Sources d'erreur

Les sources d'erreur que nous avons identifiées sont les suivantes :

- Erreurs expérimentales
 - Résolution du spectromètre Raman
 - Calibration du Raman (ce qui peut entraîner un décalage du spectre)
 - Chauffage des échantillons (entraîne aussi un décalage)
 - Le bruit des spectres Raman
- Erreurs lors du fit
 - Décalage entre le spectre non-irradié et irradié (lié aux erreurs expérimentales)

- « Mauvais » fit, c'est à dire que le spectre est mal décrit par son fit, ce qui entraîne une erreur sur l'aire intégrée.
- Mauvaises hypothèses physiques

A.2.2 Fittage du silicium poreux non-irradié

La première étape du procédé est de fitter le spectre Raman du silicium poreux. Le fittage dans ce cas est très bon, et nous prenons donc **l'erreur introduite par cette étape comme étant nulle**. Le spectre à la figure 3.3.2 permet de voir l'excellent accord entre le spectre expérimental et son fit.

A.2.3 Position du pic du silicium cristallin

Nous posons l'hypothèse que la position du pic principal du silicium poreux (correspondant au mode TO) ne se décale pas suite à l'irradiation. Cela est une hypothèse forte, mais vérifiée expérimentalement. Il n'y a donc **pas d'erreur** associée à cela.

A.2.4 Position du pic du silicium amorphe

La position du pic du silicium amorphe correspondant à la réponse de la branche TO est 480 cm^{-1} . Lors du fit numérique du spectre du silicium poreux irradié, une incertitude est laissée sur la position puisque la position du pic est définie à $480 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. L'effet de cette erreur n'a pas été évalué. Par contre l'effet d'un décalage complet du spectre a été évalué (voir section suivante).

A.2.5 Décalage du spectre

Le décalage du spectre correspond à plusieurs causes : chauffage, mauvaise calibration du Raman, résolution du Raman par exemple. Notez que plusieurs mesures sont prises pour minimiser ces erreurs, comme travailler à faible puissance laser, ou faire des mesures régulières sur un référence de silicium cristallin pour vérifier la calibration du Raman.

Pour évaluer l'erreur causée par le décalage, une analyse de sensibilité à $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ a été effectuée. Dans la majorité des cas, nous avons trouvé $\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} < 5 \%$. Dans quelques cas, lors d'une fraction cristalline élevée, l'erreur est devenue très grande, puisque le fittage a attribué une partie importante de la ligne de fond à la fraction amorphe. Ce cas n'est pas plausible, puisqu'il aurait été détecté lors du fittage. **Nous retenons donc la valeur de 5%**.

A.2.6 Erreur sur l'intégration numérique de l'aire

Sur certains spectres on peut observer un écart entre le spectre Raman expérimental et son fit. Toutefois il est difficile de déterminer si cette différence d'aire devrait être attribuée à la phase amorphe ou cristalline. Sur plusieurs échantillons de la série B (porosité de 75%, pas

de préoxydation) nous avons calculé la variation $\Delta\rho_a$ en l'attribuant entièrement soit à la phase amorphe, soit à la cristalline (ce qui correspond au cas le moins favorable). Sur tous les échantillons nous avons trouvé $\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} < 0.54\%$. **Nous retenons donc une valeur de 1%.**

A.2.7 Erreur causée par le bruit du spectre Raman

Le bruit du spectre a été ignoré en général, puisqu'étant aléatoire, il ne devrait pas entraîner d'erreur sur l'aire des pics. Toutefois nous avons tenu compte de cet effet pour les échantillons à très forte fraction amorphe, car le signal du silicium amorphe est plus faible, donc le spectre plus bruité, et il est envisageable qu'un pic cristallin très faible soit masqué par le bruit. En étudiant les spectres des échantillons, cela est jugé possible lorsque $\rho_c < 2\%$.

A.2.8 Soustraction de la ligne de fond

Tous les spectres ont été étudiés entre 400 et 570 cm^{-1} et nous faisons l'hypothèse que l'intensité du spectre est nulle en ces bornes, et que le spectre expérimental présente une ligne de fond linéaire qui doit être soustraite sur cet intervalle. Il était nécessaire de restreindre l'intervalle de fit, car fitter tout l'intervalle du spectre Raman aurait été trop complexe, compte tenu des divers modes secondaires qui sont présents.

La soustraction de la ligne de fond a été faite numériquement lors du fittage des spectres, et celle-ci est composée d'une constante et d'une droite. Une tentative d'analyse de sensibilité a été faite, en imposant 10% de variation à la constante ou la droite, afin d'évaluer l'erreur lors du fittage de la ligne de base. On a constaté que cela donne des résultats absurdes. Sur tous les fits effectués normalement on observe que naturellement le logiciel de fittage a placé la ligne de fond de sorte à ramener les bornes du spectre à zéro, et donc nous négligeons l'erreur causée par cette étape, dans la mesure où notre hypothèse est valide.

A.2.9 Choix de la borne de fittage supérieure à 570 cm^{-1}

Cette borne a été choisie puisqu'elle correspond au minimum du spectre entre le pic TO du silicium et un mode secondaire à plus haute énergie. L'intervalle entre ces deux pics est très faible. Une analyse de sensibilité ici serait absurde puisqu'on tomberait dans un des ces deux modes que l'on cherche justement à éviter.

A.2.10 Choix de la borne de fittage supérieure à 400 cm^{-1}

Cette borne a été choisie car suffisamment loin du pic correspondant au silicium amorphe, mais le choix de ce chiffre rond reste arbitraire. Une analyse de sensibilité a été faite en variant cette valeur de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ sur plusieurs échantillons de la série B. Dans tous les cas, **nous avons trouvé** $\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} < 1 \%$.

A.3 Calcul de l'incertitude

A.3.1 Cas général

En général, on peut tenir compte de toutes les incertitudes calculées ci-dessus de façon assez conservatrice en prenant comme incertitude relative $\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} = 10\%$.

Pour les très grandes fractions amorphes, on peut avoir $\frac{\Delta\rho_a}{\rho_a} > \rho_c$. Une incertitude aussi grande devient absurde, puisque l'erreur absolue devient égale ou supérieure à la fraction cristalline ρ_c , ce qui n'est visiblement pas le cas sur les spectres.

A.3.2 Calcul lorsque $\rho_a > 92\%$

Premièrement, il faut évidemment s'assurer que $\rho_a + \Delta\rho_a \leq 100\%$. La barre d'erreur positive sera corrigée au besoin.

Si $92\% < \rho_a \leq 98\%$, on prend $\Delta\rho_a = \rho_c + 1\% + 1\%$. Les deux derniers termes correspondent aux erreurs sur l'aire et du choix de la borne à 400 cm^{-1} .

Si $98\% < \rho_a$, on prend $\Delta\rho_a = 2\%$, puisque l'on se trouve dans le cas où le pic cristallin pourrait être masqué par le bruit, et les autres sources d'erreur deviennent négligeables vu l'importance du pic amorphe.

ANNEXE B

PRÉCISIONS SUR LE RÉGIME DE TRANSITION OBSERVÉ LORS DE LA POROSIFICATION DU CARBURE DE SILICIUM

Les cartes de procédé nous ont permis d'identifier deux plages de paramètres permettant d'obtenir deux types de morphologies de façon uniforme, et entre ces deux morphologies, un régime de transition qui donne lieu à des échantillons non-uniformes, généralement des bicouches. Au cours de nos tests nous avons pu faire deux constatations : *i)* les limites de ce régime ne sont pas fixes, et *ii)* à l'intérieur du régime il y a une grande variété de morphologies.

Lors de nos tests, nous avons également fabriqué de nombreux échantillons à une seule densité de courant. Parmi ces échantillons, le tableau B.1 indique le nombre d'échantillons uniformes et non-uniformes obtenus pour différentes densités de courant, sur la face Si de substrats 4H et 6H Tankeblue. Une densité de courant de 150 mA/cm² se trouve dans le régime de transition, alors que les densités supérieures ou égales à 220 mA/cm² permettent généralement d'obtenir des couches poreuses uniformes. Cependant on voit qu'à 150 et 220 mA/cm² sur substrats 6H il y a quelques exceptions.

Tableau B.1 Nombre d'échantillons de SiC poreux uniformes et non-uniformes obtenus, en fonction de la densité de courant, sur la face Si de substrats 6H et 4H Tankeblue. Les lignes en gris sont celles qui se trouvent dans le régime de transition. Tous les échantillons ont été fabriqués avec un électrolyte HF 48%-eau DI-éthanol (5:20:25)_{vol.}. Les échantillons présentés ici sont exclusivement des échantillons fabriqués à une seule densité de courant, et non des multicouches fabriqués à plusieurs niveaux de courant différents.

6H Tankeblue face Si

J (mA/cm ²)	Uniforme	Non-uniforme	Régime
150	2	8	Transition
220	21	1	Uniforme - haute porosité
300	5	0	Uniforme - haute porosité

4H Tankeblue face Si

J (mA/cm ²)	Uniforme	Non-uniforme	Régime
150	0	7	Transition
360	10	0	Uniforme - haute porosité

Les figures B.1a et B.1c montrent deux échantillons fabriqués avec une densité de courant de 150 mA/cm^2 , et toutes les autres conditions de fabrication identiques (éclairage, électrolyte, temps de repos). Le premier (figure B.1a) a la morphologie la plus souvent observée dans ces conditions : une bicouche formée d'une morphologie à porosité élevée, recouverte d'une couche mince à faible porosité. Par contre le deuxième échantillon, fabriqué dans des conditions identiques, est uniforme jusqu'à la surface. À une densité de courant de 220 mA/cm^2 , la majorité des échantillons sont uniformes, comme ceux présentés plus bas, à la figure 4.20 ou à la figure 4.24, mais la figure B.1g montre un échantillon fabriqué dans des conditions identiques. Sur la majorité de son épaisseur celui-ci a la même structure que les autres échantillons fabriqués dans ces conditions, mais en surface il y a une autre couche, peu poreuse, d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres.

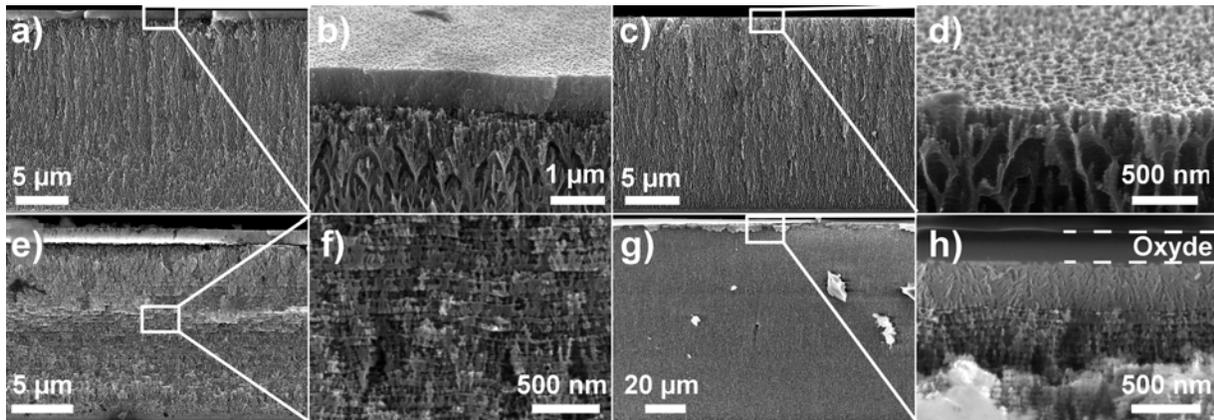


Figure B.1 Images MEB montrant des exemples de variation dans le procédé de fabrication du carbure de silicium poreux. a) et c) (vues agrandies respectivement b) et d)) montrent deux échantillons fabriqués dans des conditions identiques (notamment une densité de courant de 150 mA/cm^2) mais a) est formé d'une bicouche alors que c) est uniforme. L'échantillon à la figure e) (vue agrandie f)) est fabriqué dans les mêmes conditions que l'échantillon a), mais sa morphologie est complètement différente. L'échantillon g) (vue agrandie h)) est fabriqué dans les mêmes conditions que ceux présentés à la figure 4.20 ou à la figure 4.24 (notamment une densité de courant de 220 mA/cm^2) mais présente une couche peu poreuse à sa surface. Comme on peut voir à la figure h), une couche d'oxyde a été déposée à sa surface suite à la porosification, puisque cet échantillon a servi pour des mesures 3ω .

De plus, lorsque des couches poreuses non-uniformes sont obtenues, plusieurs morphologies sont possibles. La majorité ont une morphologie comme celle visible à la figure B.1a. Cependant, la figure B.1e montre un échantillon fabriqué avec les mêmes conditions que celui de la figure B.1a (notamment une densité de courant de 150 mA/cm^2). Il est bien formé d'une bicouche, par contre la structure du bas a une morphologie complètement différente.

Les échantillons présentés au tableau B.1 ont tous été fabriqués avec un électrolyte HF 48%-eau DI-éthanol (5:20:25)_{vol}. Par contre pour certains d'entre eux nous avons fait varier le temps de repos afin de voir si la morphologie en bicouche ne serait pas causée par un problème de déplétion de l'électrolyte, mais nous n'avons observé aucune corrélation entre ce paramètre

et la présence ou non de couche peu poreuse en surface. Certains de ces échantillons ont été porosifiés dans le noir, et d'autres sous éclairage UV, mais encore une fois, il n'y avait aucune corrélation entre les conditions d'éclairage et la morphologie en bicouche.

Dans l'ensemble, les nombreux échantillons que nous avons fabriqué confirment les différents régimes que nous avons identifié dans nos cartes de procédé. Par contre les quelques exceptions observées indiquent qu'il y a une certaine variabilité dans le procédé. Cela suggère l'existence d'un paramètre de fabrication que nous n'avons pas contrôlé, ou pas assez bien. Jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à identifier ce paramètre. D'après nos résultats, nous pouvons dire qu'il affecte probablement la nucléation des couches, et son effet diminue lorsque la densité de courant augmente.

Le fait qu'il y ait une variété de morphologies différentes lorsque des bicouches sont obtenus n'est pas tellement grave, puisque de toute façon, ce genre d'échantillon n'est pas désirable. Par contre, il serait intéressant d'obtenir des monocouches comme celui présenté à la figure B.1c. Actuellement il y a une discontinuité dans les porosités que nous pouvons obtenir de façon uniforme, entre le régime à faible porosité et celui à porosité élevée. La porosité augmente avec la densité de courant, et donc toute la plage intermédiaire se trouvant dans le régime de transition est actuellement inaccessible.

ANNEXE C

ÉVALUATION DES ERREURS DE MESURE LIÉES À LA TECHNIQUE 3ω

La conductivité thermique est décrite par l'équation (5.26). Nous la répétons ici afin de faciliter la lecture.

$$\kappa = \frac{dR}{dT} \frac{V_0_{RMS} I_{0_{RMS}}^2}{4\pi l} \frac{\ln f_2 - \ln f_1}{V_{3\omega_{RMS2}} - V_{3\omega_{RMS1}}} \quad (C.1)$$

$\frac{dR}{dT}$ est déterminé lors de la mesure du TCR, alors que toutes les autres grandeurs à part l sont mesurées lors de la mesure 3ω . Nous allons estimer les incertitudes sur les différents paramètres en commençant par $\frac{dR}{dT}$.

C.1 Erreur de mesure sur $\frac{dR}{dT}$ et α

Plutôt que de mesurer le TCR, $\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$, nous mesurerons $\frac{dR}{dT}$ et R_0 sera déterminé lors de la mesure 3ω , à partir de la mesure du courant et de la tension. Cependant, à la section 5.6.2 nous présentons des valeurs de α donc nous calculerons son incertitude aussi.

Détermination de la température de la plaque chauffante

La plaque chauffante comporte un thermocouple servant à mesurer sa température. Nous travaillons sur des matériaux peu conducteurs thermiquement, donc nous devons estimer la différence de température entre la température mesurée par le thermocouple dans la plaque chauffante et la température à la surface de l'échantillon au niveau de la ligne métallique.

Nous avons fait varier la température de la plaque chauffante entre 50 et 75°C, et avons mesuré la température par trois méthodes différentes :

- Le thermocouple dans la plaque chauffante
- Une RTD montée sur un morceau de silicium et fixée sur la plaque chauffante
- Une RTD montée sur un morceau de silicium, fixé sur une lame de microscope en verre (épaisseur : 1 mm). Le tout est fixé sur la plaque chauffante

La figure C.1 montre la différence de température entre les RTD et le thermocouple de la plaque chauffante, à chaque niveau de température testé. On voit que la température mesurée par la RTD sur la lame de verre est proche de celle mesurée par le thermocouple, alors que celle mesurée par la RTD sur silicium est supérieure d'environ 1°C à celle mesurée par le thermocouple.

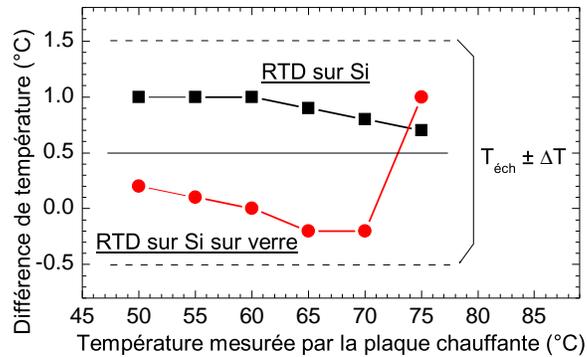


Figure C.1 Différence entre les températures mesurées par des RTD (une sur Si, et une sur Si sur verre) et celle mesurée par le thermocouple dans la plaque chauffante.

Les mesures présentées dans la suite de ce chapitre ont soit été faites sur des échantillons de pyrex ayant une épaisseur de 200 μm , soit sur des échantillons de carbure de silicium poreux d'une épaisseur de 300 μm et ayant une couche poreuse et à priori moins conductrice, sur une épaisseur de plusieurs dizaines de micron. La résistance thermique entre la ligne et la plaque chauffante due à l'échantillon devrait être supérieure à celle de la RTD sur silicium, et inférieure à celle de la RTD sur la lame de verre. Donc à partir de ces mesures, nous concluons que la température à la surface des échantillons de pyrex ou carbure de silicium poreux est :

$$T_{\text{échantillon}} = (T_{\text{plaque chauffante}} + 0.5)^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$$

Les mesures de dR/dT ont été effectuées entre 20 et 80°C. Une incertitude de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ représente une erreur relative de la température variant entre 5% et 1.3%.

Erreur de mesure de la résistance

D'après le manuel du Keithley 2400, l'incertitude sur la résistance est donnée par

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta I}{I} + \frac{\delta U}{U}.$$

Toutes nos mesures ont été faites à 1 mA, donc l'incertitude $\delta I/I$ est de 0.033% de la lecture. L'incertitude sur la mesure de tension est, sous forme (% de la lecture + constante) : $\delta U = 0.012\% + 300\mu\text{V}$. Parmi les échantillons sur lesquels nous avons travaillé, la résistance de la ligne variait entre 35 et 145 Ω , ce qui correspond à une variation relative de 0.9% à 0.2%.

Incertainité sur $\frac{dR}{dT}$

Nous n'avons aucune information sur la distribution de δR et δT , donc nous devons les traiter comme des distributions uniformes. La variation de R en fonction de T est linéaire, et on trouve la pente par régression linéaire. La linéarité est excellente, et l'incertitude sur la régression n'est pas une source d'erreur importante comparée aux erreurs sur δR et δT (voir figure 5.9). Étant donné que δR et δT suivent des distributions uniformes, on ne peut pas utiliser une régression pondérée pour trouver l'erreur.

L'autre façon de calculer l'incertitude est graphiquement, en traçant les droites de pente minimale et maximale passant par les barres d'erreur. Mathématiquement cela est sensiblement équivalent à exprimer $\frac{dR}{dT}$ par :

$$\frac{dR}{dT} = \frac{R_2 - R_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{C.2})$$

où (R_1, T_1) et (R_2, T_2) correspondent aux points extrêmes de la droite. L'incertitude de la méthode graphique est donnée par :

$$\delta \left(\frac{dR}{dT} \right) = \sum_{R_1, R_2, T_1, T_2} \left(\left| \frac{\partial (dR/dT)}{\partial (R_1, R_2, T_1, T_2)} \right| (\delta R_1, \delta R_2, \delta T_1, \delta T_2) \right) \quad (\text{C.3})$$

Toutefois, ces incertitudes sont toutes indépendantes, et d'après le théorème de la limite centrale, en les convoluant, on obtient une distribution normale [118]. On peut donc les additionner en quadrature, et l'écart type est donné par [260] :

$$\sigma_{dR/dT} = \sum_{R_1, R_2, T_1, T_2} \sqrt{\left(\frac{\partial (dR/dT)}{\partial (R_1, R_2, T_1, T_2)} \frac{(\delta R_1, \delta R_2, \delta T_1, \delta T_2)}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad (\text{C.4})$$

En calculant les dérivées partielles, on obtient :

$$\sigma_{dR/dT} = \left\{ \left(\frac{1}{T_2 - T_1} \right)^2 \left[\left(\frac{\delta R_1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\delta R_2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right] + \left(\frac{R_2 - R_1}{(T_2 - T_1)^2} \right)^2 \left[\left(\frac{\delta T_1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\delta T_2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.5})$$

L'avantage de cette approche est **de ne pas surestimer les incertitudes**, contrairement à l'approche graphique.

Pour calculer le niveau de confiance à 95%, on prend un facteur d'élargissement de 2, tel que $\frac{dR}{dT} \Big|_{95\%} \in \left[\frac{dR}{dT} - 2\sigma_{dR/dT}; \frac{dR}{dT} + 2\sigma_{dR/dT} \right]$

Incertainude sur α

À la section 5.6.2 nous avons calculé le TCR $\frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$ pour un R_0 arbitraire afin de comparer des TCR mesurés pour des lignes de largeurs différentes. L'incertitude sur R_0 est la même que pour R_1 et R_2 , et donc l'approche est la même que pour le calcul de $\sigma_{dR/dT}$, sachant qu'il faut

en plus calculer la dérivée partielle par rapport à R_0 . On a donc :

$$\sigma_\alpha = \frac{1}{R_0(T_2 - T_1)} \left\{ \left(\frac{\delta R_1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\delta R_2}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{R_2 - R_1}{T_2 - T_1} \right)^2 \left[\left(\frac{\delta T_1}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\delta T_2}{\sqrt{3}} \right)^2 \right] + \left(\frac{R_2 - R_1}{R_0} \frac{\delta R_0}{\sqrt{3}} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.6})$$

L'incertitude sur $\frac{dR}{dT}$ et α est calculée à chaque fois selon les valeurs expérimentales mesurées. Nous ne pouvons donc pas donner de valeur globale pour l'incertitude ici.

C.2 Erreur de mesure de la conductivité thermique

C.2.1 Erreur de mesure des tensions V_0 et $V_{3\omega}$ avec l'amplificateur lock-in

Erreur de mesure d'un amplificateur lock-in

L'incertitude sur une tension mesurée par le lock-in n'est pas une spécification qui peut être donnée simplement, contrairement à l'incertitude sur le courant à la sortie du générateur par exemple. L'amplificateur lock-in est un appareil assez complexe, et de plus le manuel de l'appareil est assez obscur à ce sujet.

Une spécification pertinente dans le manuel est l'erreur de gain, qui est spécifiée comme « $\pm 1\%$ de 20°C à 30°C , $\pm 0.2\%$ typique », ce qui peut être interprété comme une distribution normale avec $\sigma = \pm 0.2\%$. Cette incertitude reflète donc l'erreur introduite par le lock-in en amplifiant le signal d'entrée.

Toutefois, cette valeur ne suffit pas à décrire la justesse de la mesure, puisque celle-ci dépend fortement du bruit présent dans le signal mesuré. Même avec les meilleurs réglages possibles, le lock-in ne pourra jamais distinguer du bruit présent à la fréquence de référence f_{ref} et le signal. Ce bruit introduira donc une erreur de mesure. En réalité le lock-in se comporte comme un filtre passe-bande à très faible bande passante, et la largeur de celle-ci dépend des paramètres du filtre passe-bas. Donc le bruit à des fréquences très proches de f_{ref} , à l'intérieur de la bande passante, sera également mesuré. Le bruit peut être du bruit introduit par le lock-in, ou du bruit dû à des sources extérieures.

Le lock-in a une fonction permettant de mesurer le bruit interne, et des mesures du bruit extérieur pourraient être faites avec une résistance à faible TCR. Ces mesures devraient être réalisées en même temps que les mesures 3ω sur les échantillons d'intérêt, ce que nous n'avons pas fait. Donc à défaut de cela, nous allons évaluer les différentes sources d'erreur.

Le bruit introduit par l'amplification dans le lock-in est de $6 \text{ nV}_{\text{RMS}}/\sqrt{\text{Hz}}$ à 1 kHz. Toutes nos mesures ont été faites avec un filtre de pente 24 dB/octave (ou 80 dB/décade) et une constante de temps de 10 s, ce qui donne une ENBW (*equivalent noise bandwidth*, ou bande

passante équivalente de bruit) de 7.8 mHz, et donc le bruit d'entrée du lock-in est dans ce cas de 0.53 nV_{RMS}. Cela implique que le lock-in a eu assez de temps pour se stabiliser, ce qui est le cas dans nos mesures. Le temps requis pour atteindre 99% de sa valeur finale est de 10 fois la constante de temps, et nous avons utilisé un temps de 200 s (donc le double).

La résistance de la ligne métallique génère du bruit thermique, qui est quantifié par :

$$V = 0.13\sqrt{R}\sqrt{ENBW}, \quad \text{avec } V \text{ en nV}_{RMS} \quad (C.7)$$

La résistance augmente lorsque la largeur de la ligne diminue. Les lignes les moins larges avec lesquelles nous avons travaillé avaient une résistance d'environ 130 Ω, ce qui génère du bruit de 0.13 nV_{RMS}.

Le lock-in génère du bruit au niveau de son convertisseur analogique/numérique qui, d'après le manuel peut devenir important lorsqu'on travaille à réserve dynamique élevée. Cependant, ce bruit n'est pas quantifié dans le manuel.

Concernant les autres sources éventuelles de bruit extérieur, nous avons fait de notre mieux pour les minimiser, notamment en utilisant l'entrée différentielle du lock-in, et en utilisant des câbles coaxiaux où le conducteur extérieur servait de blindage. Le générateur de fonctions génère un bruit élevé aux hautes fréquences, mais nous nous intéressons au régime linéaire, qui se situe à des fréquences plus faibles.

Erreur sur l'amplitude de la tension fondamentale V_0

La tension fondamentale varie généralement entre 10 mV RMS et 1V RMS selon la résistance et l'intensité du courant. Pour ces valeurs le bruit devrait être négligeable.

L'amplitude de la tension fondamentale V_0 varie avec la fréquence, comme le montre la figure C.2. Sur cette courbe, la différence entre les extrêmes et la moyenne représente 0.23% de la moyenne. Pour toutes nos mesures, cette valeur varie entre 0.09 et 0.35%.

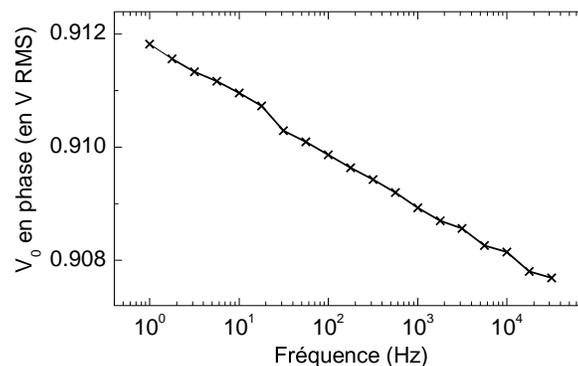


Figure C.2 Amplitude de la tension fondamentale V_0 en fonction de la fréquence. Cette mesure a été faite à un courant de 10 mA.

V_0 est certainement supérieur au bruit généré par le lock-in, et devrait également être plus grand que l'éventuel bruit externe. Nous prendrons donc l'erreur sur le gain donné dans les spécifications de l'appareil ($\sigma = 0.2\%$) et la différence entre la moyenne et les valeurs extrêmes

de V_0 en fonction de la fréquence. Cette dernière erreur est considérée comme une distribution uniforme.

Erreur sur l'amplitude de la troisième harmonique $V_{3\omega}$

Dans le régime linéaire, les valeurs mesurées sont toujours supérieures à 10 μV , et généralement supérieures à 100 μV , ce qui est supérieur au bruit du lock-in. Le niveau de sensibilité le plus faible du lock-in est 2 nV et les tensions avec lesquelles nous travaillons sont quatre ordres de grandeur plus élevées.

Toutefois en l'absence de mesures du bruit, en particulier de sources externes, on ne peut pas exclure sa présence. N'ayant pas fait cette mesure, nous allons prendre une incertitude de 2% (en distribution uniforme), tenant compte de l'erreur sur le gain et d'un éventuel bruit.

C.2.2 Autres paramètres

L'erreur des trois paramètres suivants est très faible, et nous verrons que l'erreur qu'ils introduisent est négligeable comparée à celle sur la mesure de tension et du TCR.

Incertitude sur la longueur de la ligne l

La ligne est définie par photolithographie. La longueur de la ligne fabriquée peut dévier de celle sur le masque, à cause de mauvais paramètres d'exposition ou développement, ou à cause de la diffraction aux bords du masque, mais ces effets devraient être de l'ordre de quelques dixièmes de μm . Lors de la fabrication du photomasque, la taille du spot est de 1.2 μm et la résolution est 1.5 μm . Donc encore une fois la différence par rapport à la longueur nominale de la ligne devrait être de l'ordre de quelques dixièmes de μm . L'incertitude totale ne devrait pas dépasser $\pm 1 \mu\text{m}$. Sachant que la longueur de la ligne est de 2.9 mm, cela représente une erreur de 0.35%

Incertitude sur la fréquence f

D'après les spécifications du lock-in, l'incertitude sur la fréquence est 25 ppm + 30 μHz . Cette erreur est très faible et sera donc négligée.

Incertitude sur le courant I_0

Toutes les mesures ont été faites sur le calibre 20 mA du générateur de fonctions. D'après les spécifications de l'appareil, l'incertitude est définie par : $\delta I_0 = 0.05\% + 10 \mu\text{A}$, où le pourcentage est un pourcentage de l'intensité de sortie. Nous travaillons généralement entre 5 et 20 mA, donc l'erreur relative varie donc entre 0.25% et 0.1%.

C.2.3 Calcul de l'incertitude sur la conductivité thermique

À part la fréquence, aucune des incertitudes sur les autres paramètres ne peut être négligée. En effet, pour comparer les différentes contributions et décider lesquelles sont négligeables, il faut d'abord les propager afin de connaître leur répercussion sur l'incertitude de κ . Vu le nombre de paramètres, qui peuvent de plus varier d'une mesure à une autre, cela risque d'être assez lourd à évaluer pour chaque mesure. Il a donc été préféré de calculer l'incertitude en tenant compte

de tous les paramètres. En effet, en faisant ce calcul par ordinateur il suffit de rentrer la formule une fois, et elle peut ensuite être réutilisée pour chaque mesure.

L'approche pour faire ce calcul est exactement la même que pour calculer l'incertitude sur dR/dT : on calcule la dérivée partielle en fonction de chaque paramètre et on multiplie par l'incertitude de ce paramètre pour obtenir la contribution à l'incertitude sur κ . Ensuite on additionne ces contributions en quadrature afin de trouver l'incertitude totale sur la conductivité thermique. Pour l'incertitude de chaque paramètre, on prend l'écart type si l'incertitude suit une distribution normale, ou sinon $a/\sqrt{3}$ si elle suit une distribution uniforme de largeur $2a$.

ANNEXE D

DÉTAIL DES TESTS DE GRAVURE CHIMIQUE SUBIS PAR CHAQUE ÉCHANTILLON DE CARBURE DE SILICIUM POREUX

Cette annexe montre les produits chimiques auxquels a été exposé chaque échantillon de carbure de silicium poreux. On rappelle qu'entre chaque test, les échantillons ont été rincés à l'acide fluorhydrique afin de graver l'éventuel oxyde natif à leur surface, et de les mettre dans l'état d'un échantillon fraîchement porosifié. Trois échantillons ont été utilisés, ils sont identifiés par leur numéro SSE (système de suivi des échantillons, système d'identification des échantillons utilisé dans les salles blanches à l'Université de Sherbrooke). Les produits sont à température ambiante, sauf mention contraire.

H343F

1. AZ400K - H₂O (1:4)_{vol}
2. HF 49%
3. HF - HFNO₃ (4:5)_{vol}
4. RCA SC2 : H₂O - H₂O₂ - HCl (5:1:1)_{vol} à 75°C
5. HF - HNO₃ - éthanol (4.5:7.5:8)_{vol}

H343G

1. MF-319
2. Piranha
3. Eau régale
4. HF - HNO₃ (9:4)_{vol} à 52 °C

H343H

1. Développeur SU-8
2. KOH - H₂O (1:4)_{vol} à 70 °C
3. RCA SC1 : NH₄OH - H₂O₂ - H₂O (5:1:1)_{vol} à 75 °C

ANNEXE E

RÉSOLUTION DE DÉTECTION DU CHANGEMENT DE POROSITÉ PAR GRAVIMÉTRIE

La précision de la balance utilisée est de $\delta m = \pm 0.03$ mg. On suppose que la zone poreuse a une forme cylindrique, d'épaisseur e et de diamètre ϕ . La masse de la couche poreuse m_{poreux} correspond à la différence entre la masse initiale m_{ini} de ce cylindre et de la matière enlevée $m_{\text{enlevé}}$ lors de la porosification :

$$m_{\text{poreux}} = m_{\text{ini}} - m_{\text{enlevé}} = \rho (V_{\text{total}} - V_{\text{enlevé}})$$

où V_{total} est le volume occupé par la zone poreuse, $V_{\text{enlevé}}$ le volume de matière enlevé lors de la porosification, et ρ la densité. Etant donné que la porosité P est définie par $P = \frac{V_{\text{enlevé}}}{V_{\text{total}}}$, on a :

$$P = 1 - \frac{4m_{\text{poreux}}}{\rho\pi\phi^2e}$$

On s'intéresse à la variation de la porosité en fonction de la masse :

$$\frac{dP}{dm} = -\frac{4}{\rho\pi\phi^2e}$$

et la résolution est donnée par $\delta P = \left| \frac{dP}{dm} \right| \delta m$. On évalue δP pour les couches de carbure de silicium poreux utilisées dans les tests de résistance chimique, soit $\rho = 3210 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\phi = 5$ mm, et $e = 33 \text{ } \mu\text{m}$. On prend $\delta m = 3$ mg. On trouve ainsi la plus faible variation de porosité détectable $\delta P = 1.4$ points.

ANNEXE F

IMAGES MEB DES ÉCHANTILLONS H343F ET H343G AVANT ET APRÈS LES TESTS DE GRAVURE CHIMIQUE

La figure 6.1 montre un seul des trois échantillons utilisés pour les tests de gravure chimique (le H343H). Nous montrons ici les deux autres : H343F à la figure F.1 et H343G à la figure F.2. Comme pour le premier échantillon, ces deux échantillons ne présentent aucun signe visible de gravure chimique suite aux tests de gravure.

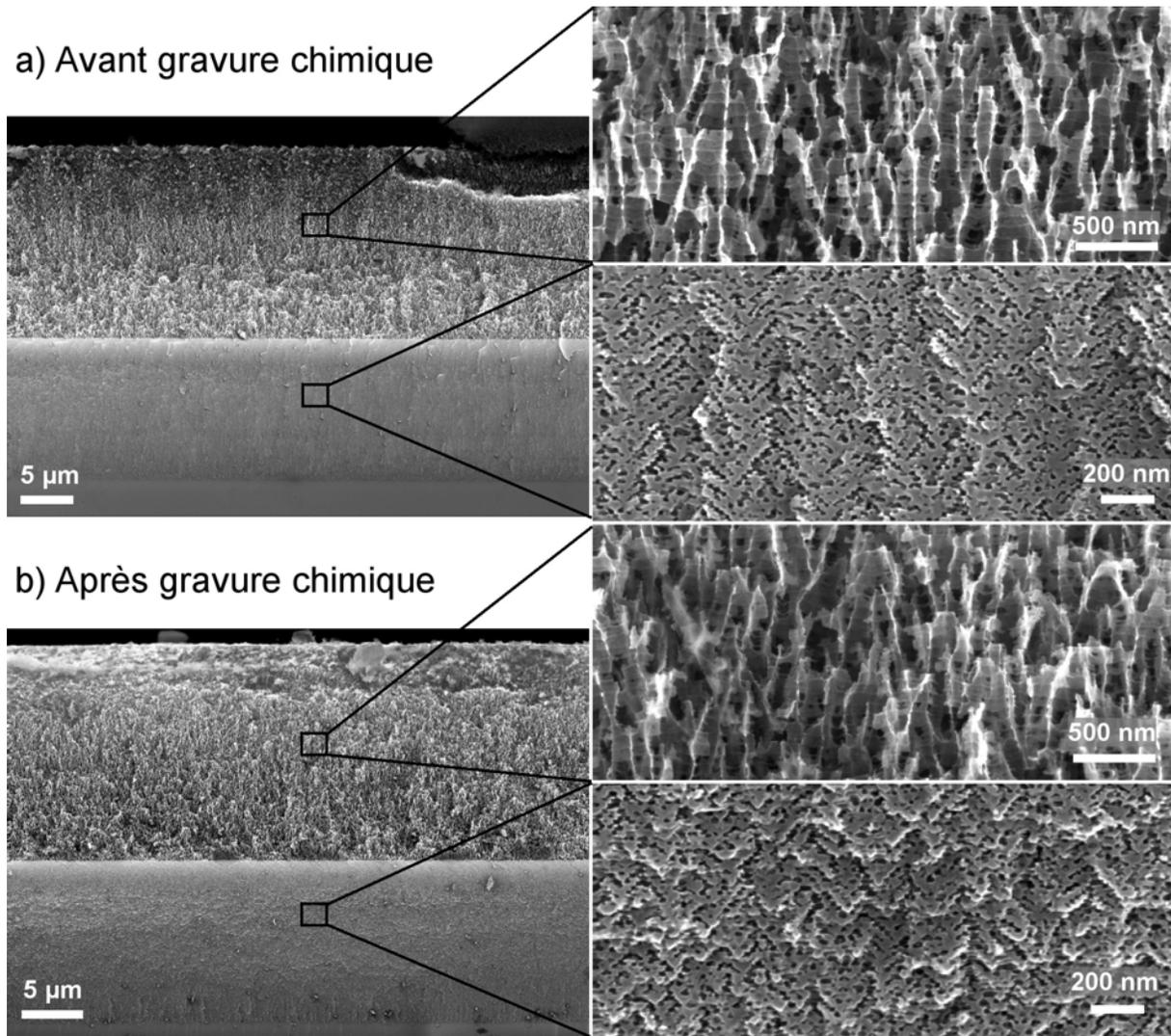


Figure F.1 Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux (H343F) a) avant et b) après les tests de gravure chimique. Les images de droite sont des agrandissements de chaque couche. On voit que le carbure de silicium poreux n'a pas été visiblement gravé lors des tests chimiques.

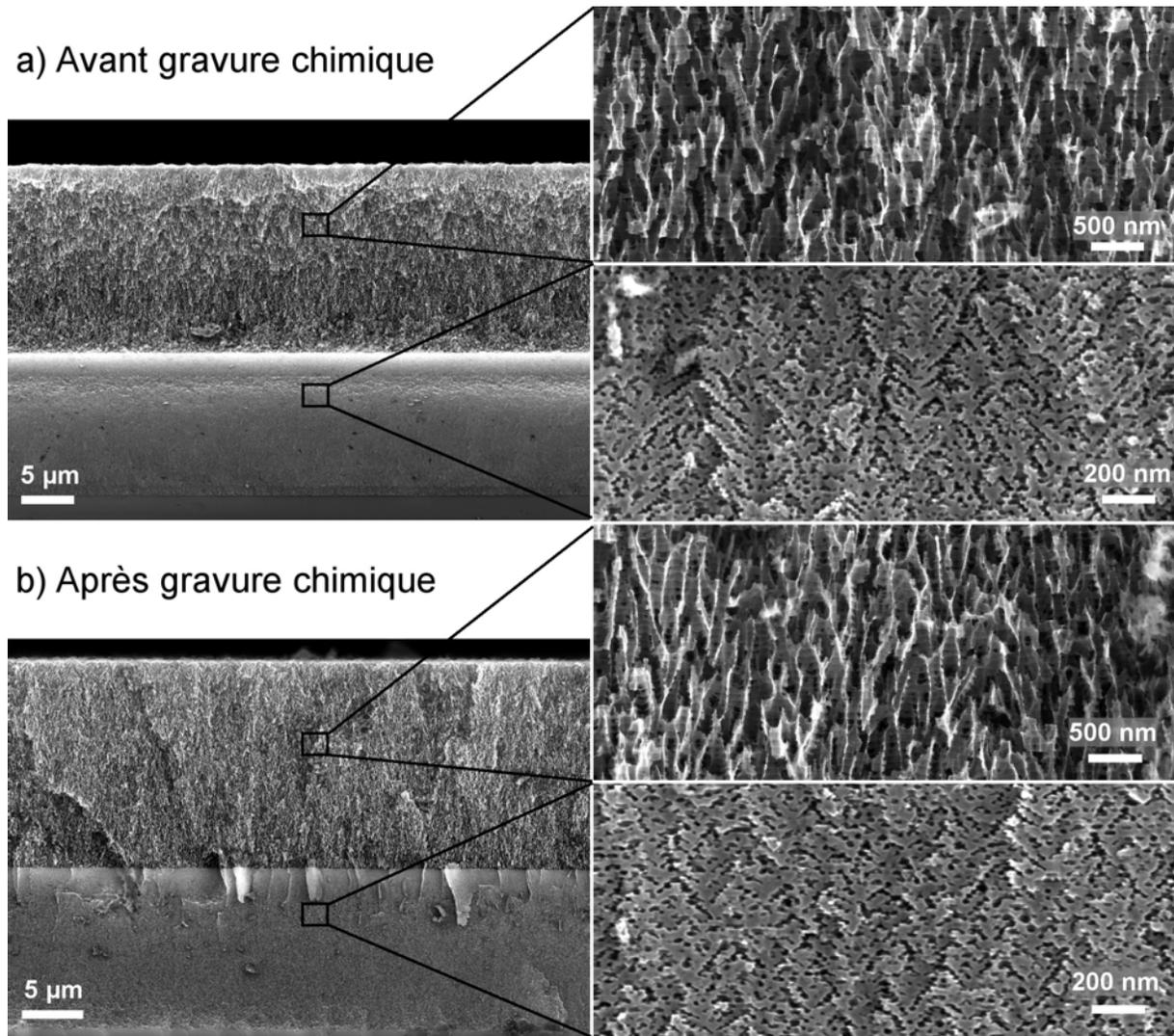


Figure F.2 Images MEB en coupe d'un des échantillons de carbure de silicium poreux (H343G) a) avant et b) après les tests de gravure chimique. Les images de droite sont des agrandissements de chaque couche. On voit que le carbure de silicium poreux n'a pas été visiblement gravé lors des tests chimiques.

BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

Articles publiés dans des revues internationales avec comité de lecture

Newby, P. J., Canut, B., Bluet, J.-M., Gomès, S., Isaiev, M., Burbelo, R., Termentzidis, K., Chantrenne, P., Fréchette, L. G. et Lysenko, V. (2013). Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. *Journal of Applied Physics*, volume 114, numéro 1, p. 014903.

Gomès, S., Newby, P., Canut, B., Termentzidis, K., Marty, O., Fréchette, L., Chantrenne, P., Aimez, V., Bluet, J.-M. et Lysenko, V. (2013). Characterization of the thermal conductivity of insulating thin films by scanning thermal microscopy. *Microelectronics Journal*, volume 44, numéro 11, p. 1029–1034.

Newby, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Fréchette, L. G. et Lysenko, V. (2011). Structural properties of porous 6H silicon carbide. *Physica Status Solidi (c)*, volume 8, numéro 6, p. 1950–1953.

Travaux présentés dans des conférences internationales avec comité de sélection

Newby, P., Bluet, J. M., Aimez, V., Fréchette, L. G. et Lysenko, V. (2012). Fabrication of porous silicon carbide. Dans *PSST 2012 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Malaga, Espagne, 25-30 mars 2012.

Newby, P. J., Bluet, J. M., Canut, B., Aimez, V., Fréchette, L. G. et Lysenko, V. (2012). Fabrication of amorphous porous silicon by ion-irradiation. Dans *PSST 2012 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Malaga, Espagne, 25-30 mars 2012.

Newby, P., Canut, B., Gomes, S., Termentzidis, K., Marty, O., Chantrenne, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Fréchette, L. et Lysenko, V. (2010). Effect of swift heavy ion irradiation on thermal conductivity of porous silicon. Dans *IBMM 2010 - International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Montréal, Canada, 22-27 août 2010.

Canut, B., Newby, P., Lysenko, V., Bluet, J. M., Marty, O., Aimez, V., Fréchette, L. G. et Monnet, I. (2010). Defect creation in mesoporous silicon irradiated with swift heavy ions. Dans *IBMM 2010 - International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Montréal, Canada, 22-27 août 2010.

Newby, P., Bluet, J. M., Lysenko, V., Fréchette, L. G. et Aimez, V. (2010). Structural and spectroscopic characterization of porous SiC nanostructures. Dans *The 2010 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, États Unis, 5-9 avril 2010.

Newby, P., Bluet, J. M., Aimez, V., Frechette, L. G. et Lysenko, V. (2010). Structural properties of porous 4H/6H SiC. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.

Newby, P., Canut, B., Gomes, S., Termentzidis, K., Marty, O., Chantrenne, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Frechette, L. G. et Lysenko, V. (2010). New way to reduce heat transport in porous silicon. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.

Canut, B., Newby, P., Lysenko, V., Bluet, J. M., Marty, O., Aimez, V., Frechette, L. G. et Monnet, I. (2010). Amorphization of porous silicon by swift heavy ion irradiation. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] Alekseev, S. A., Lysenko, V., Zaitsev, V. N. et Barbier, D. (2007). Application of Infrared Interferometry for Quantitative Analysis of Chemical Groups Grafted onto the Internal Surface of Porous Silicon Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, volume 111, numéro 42, p. 15217–15222.
- [2] Alekseev, S. A., Zaitsev, V. N., Botsoa, J. et Barbier, D. (2007). Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry Study of Surface Chemistry of Porous 6H-SiC. *Chemistry of Materials*, volume 19, numéro 9, p. 2189–2194.
- [3] Ali, S. Z., Udrea, F., Milne, W. I. et Gardner, J. . (2008). Tungsten-Based SOI Microhotplates for Smart Gas Sensors. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 17, numéro 6, p. 1408–1417.
- [4] Alok, D. et Baliga, B. J. (1995). A novel method for etching trenches in silicon carbide. *Journal of Electronic Materials*, volume 24, numéro 4, p. 311–314.
- [5] Amato, G., Angelucci, R., Benedetto, G., Boarino, L., Dori, L., Maccagnani, P., Rossi, A. M. et Spagnolo, R. (2000). Thermal characterisation of porous silicon membranes. *Journal of Porous Materials*, volume 7, numéro 1, p. 183–186.
- [6] Amato, G., Bullara, V., Brunetto, N. et Boarino, L. (1996). Drying of porous silicon : a Raman, electron microscopy, and photoluminescence study. *Thin Solid Films*, volume 276, numéro 1-2, p. 204–207.
- [7] Andrushin, S., Balagurov, L., Liberova, G., Loginov, B., Petrova, E., Sapelkin, A., Unal, B. et Yarkin, D. (2005). Formation of porous silicon on a non-conductive substrate and its use as a sacrificial layer. *Semiconductor Science and Technology*, volume 20, numéro 12, p. 1217–1222.
- [8] Andrushin, S. Y., Balagurov, L. A., Bayliss, S. C., Orlov, A. F., Petrova, E. A. et Yarkin, D. G. (2004). Study of the porous polycrystalline silicon formation process. *Semiconductor Science and Technology*, volume 19, numéro 12, p. 1343–1347.
- [9] Applied Materials, Inc (2013). *VIISTA 3000XP*.
<http://www.appliedmaterials.com/technologies/library/viista-3000xp>
(page consultée le 10 juillet 2013).
- [10] AppliedSensor (2013). *Metal Oxide Semiconductor (MOS) sensors*.
https://www.appliedsensor.com/pdfs/APS_MOS.pdf (page consultée le 10 août 2013).
- [11] Asheghi, M., Touzelbaev, M. N., Goodson, K. E., Leung, Y. K. et Wong, S. S. (1998). Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in SOI substrates. *Journal of Heat Transfer*, volume 120, numéro February, p. 30–36.

- [12] Assael, M. J., Antoniadis, K. D. et Wu, J. (2008). New Measurements of the Thermal Conductivity of PMMA, BK7, and Pyrex 7740 up to 450K. *International Journal of Thermophysics*, volume 29, numéro 4, p. 1257–1266.
- [13] Axcelis Technologies (2011). *Optima XEx*.
http://www.axcelis.com/products/ion-implant/high_energy/optima-xex
 (page consultée le 10 juillet 2013).
- [14] Bai, J., Dhanaraj, G., Gouma, P., Dudley, M. et Mynbaeva, M. (2004). Porous SiC for HT Chemical Sensing Devices : an Assessment of its Thermal Stability. *Materials Science Forum*, volume 457-460, p. 1479–1482.
- [15] Barillaro, G., Diligenti, A., Nannini, A. et Pennelli, G. (2003). A thick silicon dioxide fabrication process based on electrochemical trenching of silicon. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 107, numéro 3, p. 279–284.
- [16] Barla, K., Herino, R. et Bomchil, G. (1986). Stress in oxidized porous silicon layers. *Journal of Applied Physics*, volume 59, numéro 2, p. 439–441.
- [17] Bauer, M. L., Bauer, C. M., Fish, M. C., Matthews, R. E., Garner, G. T., Litchenberger, A. W. et Norris, P. M. (2011). Thin-film aerogel thermal conductivity measurements via 3ω . *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 357, numéro 15, p. 2960–2965.
- [18] Belmont, O., Bellet, D. et Bréchet, Y. (1996). Study of the cracking of highly porous p+ type silicon during drying. *Journal of Applied Physics*, volume 79, numéro 10, p. 7586–7591.
- [19] Bernini, U., Bernini, R., Maddalena, P., Massera, E. et Rucco, P. (2005). Determination of thermal diffusivity of suspended porous silicon films by thermal lens technique. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, volume 81, numéro 2, p. 399–404.
- [20] Bhave, T. M., Bhoraskar, S. V., Kulkarni, S. et Bhoraskar, V. N. (1996). Improvement in the photoluminescence efficiency of porous silicon using high-energy silicon ion irradiation. *Journal of Physics D*, volume 29, p. 462–465.
- [21] Billat, S., Thönissen, M., Arens-Fischer, R., Berger, M. G., Krüger, M. et Lüth, H. (1997). Influence of etch stops on the microstructure of porous silicon layers. *Thin Solid Films*, volume 297, p. 22–25.
- [22] Birge, N. O. (1986). Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition. *Physical Review B*, volume 34, numéro 3, p. 1631–1642.
- [23] Birge, N. O. et Nagel, S. R. (1987). Wide-frequency specific heat spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, volume 58, numéro 8, p. 1464–1470.
- [24] Boarino, L., Monticone, E., Amato, G., Léronnel, G., Steni, R., Benedetto, G., Rossi, A., Lacquaniti, V., Spagnolo, R., Lysenko, V. et Dittmar, A. (1999). Design and fabrication of metal bolometers on high porosity silicon layers. *Microelectronics Journal*, volume 30, numéro 11, p. 1149–1154.

- [25] Bohl, B., Steger, R., Zengerle, R. et Koltay, P. (2005). Multi-layer SU-8 lift-off technology for microfluidic devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 15, numéro 6, p. 1125–1130.
- [26] Borca-Tasciuc, T., Kumar, A. et Chen, G. (2001). Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination. *Review of Scientific Instruments*, volume 72, numéro 4, p. 2139–2147.
- [27] Boucherif, A., Beaudin, G., Aimez, V. et Arès, R. (2013). Mesoporous germanium morphology transformation for lift-off process and substrate re-use. *Applied Physics Letters*, volume 102, numéro 1, p. 011915.
- [28] Briand, D., Colin, S., Courbat, J., Raible, S., Kappler, J. et De Rooij, N. F. (2008). Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 130, numéro 1, p. 430–435.
- [29] Briand, D., Colin, S., Gangadharaiah, A., Vela, E., Dubois, P., Thiery, L. et de Rooij, N. F. (2006). Micro-hotplates on polyimide for sensors and actuators. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 132, numéro 1, p. 317–324.
- [30] Briand, D., Krauss, A., van der Schoot, B., Weimar, U., Barsan, N., Göpel, W. et de Rooij, N. F. (2000). Design and fabrication of high-temperature micro-hotplates for drop-coated gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 68, numéro 1-3, p. 223–233.
- [31] Briand, D., Oprea, A., Courbat, J. et Bârsan, N. (2011). Making environmental sensors on plastic foil. *Materials Today*, volume 14, numéro 9, p. 416–423.
- [32] Bustarret, E., Hachicha, M. A. et Brunel, M. (1988). Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, volume 52, p. 1675–1677.
- [33] Cahill, D. (1990). Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the 3ω method. *Review of Scientific Instruments*, volume 61, numéro 2, p. 802–808.
- [34] Cahill, D., Katiyar, M. et Abelson, J. (1994). Thermal conductivity of a-Si : H thin films. *Physical Review B*, volume 50, p. 6077–6081.
- [35] Cahill, D. G. (2002). Erratum : “Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : The 3ω method” [Rev. Sci. Instrum. 61, 802 (1990)]. *Review of Scientific Instruments*, volume 73, numéro 10, p. 3701.
- [36] Cahill, D. G., Ford, W. K., Goodson, K. E., Mahan, G. D., Majumdar, A., Maris, H. J., Merlin, R. et Phillpot, S. R. (2003). Nanoscale thermal transport. *Journal of Applied Physics*, volume 93, numéro 2, p. 793–818.
- [37] Cahill, D. G., Watson, S. K. et Pohl, R. O. (1992). Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, volume 46, numéro 10, p. 6131–6140.

- [38] Campbell, I. H. et Fauchet, P. M. (1986). The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications*, volume 58, p. 739–741.
- [39] Canut, B. (2007). Lectures on “Ion beams for the treatment and analysis of materials”. Notes d’un cours donné à Bauru, Brésil, 17-28 novembre 2007.
- [40] Canut, B., Bonardi, N., Ramos, S. M. M. et Della-Negra, S. (1998). Latent tracks formation in silicon single crystals irradiated with fullerenes in the electronic regime. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 146, numéro 1-4, p. 296–301.
- [41] Canut, B., Massoud, M., Newby, P., Lysenko, V., Frechette, L., Bluet, J. et Monnet, I. (2013). Damage creation in porous silicon irradiated by swift heavy ions. Dans *2013 EMRS Spring meeting, Symposium M : Basic research on ionic-covalent materials for nuclear applications*, Strasbourg, France, 27-31 mai 2013.
- [42] Canut, B., Newby, P., Lysenko, V., Bluet, J. M., Marty, O., Aimez, V., Frechette, L. G. et Monnet, I. (2010). Amorphization of porous silicon by swift heavy ion irradiation. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.
- [43] Canut, B., Newby, P., Lysenko, V., Bluet, J. M., Marty, O., Aimez, V., Frechette, L. G. et Monnet, I. (2010). Defect creation in mesoporous silicon irradiated with swift heavy ions. Dans *IBMM 2010 - International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Montréal, Canada, 22-27 août 2010.
- [44] Carslaw, H. et Jaeger, J. (1959). *Conduction of heat in solids*, 2^e édition. Oxford Univeristy Press, London, 510 p.
- [45] Castillo, E., Choudhury, S., Shim, H. W., Kuppens, J., Huang, H. et Borca-Tasciuc, D.-A. (2008). Thermal Characterization of Silicon Carbide Nanowire Films. Dans *ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. volume 10. ASME, p. 1975–1978.
- [46] Chang, W.-H. (2004). Micromachining of p-type 6H-SiC by electrochemical etching. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 112, numéro 1, p. 36–43.
- [47] Chantrenne, P., Barrat, J. L., Blase, X. et Gale, J. D. (2005). An analytical model for the thermal conductivity of silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics*, volume 97, numéro 10, p. 104318.
- [48] Chantrenne, P. et Termentzidis, K. (2012). Prediction of the thermal conductivity of SiC nanowires with kinetic theory of gases. *Physica Status Solidi (a)*, volume 209, numéro 12, p. 2492–2498.
- [49] Chen, G. (1996). Nonlocal and nonequilibrium heat conduction in the vicinity of nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, volume 118, p. 539–545.
- [50] Chen, K.-S., Chen, J.-Y. et Lin, S.-Y. (2002). Fracture analysis of thick plasma-enhanced chemical vapor deposited oxide films for improving the structural

integrity of power MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 12, numéro 5, p. 714–722.

- [51] Choi, H.-S., Seo, C.-T., Eun, D.-S., Shin, J.-K., Choi, P. et Lee, J.-H. (2004). Fabrication of a Microbiochemical Reactor with Thick Thermal Isolation Layer and Integrated Pt Heater/Sensor in the Microwell. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 43, numéro No. 6B, p. 3868–3871.
- [52] Choi, S. G., Ha, T.-J., Yu, B.-G., Jaung, S. P., Kwon, O. et Park, H.-H. (2008). Improvement of uncooled infrared imaging detector by using mesoporous silica as a thermal isolation layer. *Ceramics International*, volume 34, numéro 4, p. 833–836.
- [53] Cimalla, V., Pezoldt, J. et Ambacher, O. (2007). Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS : materials properties, technology and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 40, p. 6386–6434.
- [54] Clawson, A. R. (2001). Guide to references on III-V semiconductor chemical etching. *Materials Science and Engineering R*, volume 31, numéro 1-6, p. 1–438.
- [55] Connolly, E. J., O'Halloran, G. M., Pham, H. T. M., Sarro, P. M. et French, P. J. (2002). Comparison of porous silicon, porous polysilicon and porous silicon carbide as materials for humidity sensing applications. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 99, numéro 1-2, p. 25–30.
- [56] Connolly, E. J., Timmer, B., Pham, H. T. M., Groeneweg, J., Sarro, P. M., Olthuis, W. et French, P. J. (2005). A porous SiC ammonia sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 109, numéro 1, p. 44–46.
- [57] Cook, K. A. et Sastry, A. M. (2005). Influence of scaling effects on designing for power efficiency of a micropreconcentrator. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 23, numéro 2, p. 599–611.
- [58] Courbat, J., Barbieri, M., Briand, D. et de Rooij, N. F. (2011). Reliability of micro-hotplates on polyimide foil. Dans *Transducers 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*. IEEE, p. 338–341.
- [59] Courbat, J., Briand, D., Yue, L., Raible, S. et de Rooij, N. F. (2012). Drop-coated metal-oxide gas sensor on polyimide foil with reduced power consumption for wireless applications. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 161, numéro 1, p. 862–868.
- [60] Dalibart, M. et Servant, L. (2000). *Spectroscopie dans l'infrarouge*. Techniques de l'ingénieur, 26 p.
- [61] Dames, C. et Chen, G. (2005). 1ω , 2ω , and 3ω methods for measurements of thermal properties. *Review of Scientific Instruments*, volume 76, numéro 12, p. 124902.
- [62] Danishevskii, A. M., Zamoryanskaya, M. V., Sitnikova, A. A., Shuman, V. B. et Suvorova, A. A. (1998). TEM and cathodoluminescence studies of porous SiC. *Semiconductor Science and Technology*, volume 13, numéro 10, p. 1111–1116.

- [63] de Koninck, D. (2008). *Thermal conductivity measurements using the 3-omega technique : application to power harvesting microsystems*. Mémoire de maîtrise, McGill University, Montréal, Qc, Canada, 106 p.
- [64] Deal, B. E. et Grove, A. S. (1965). General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, volume 36, numéro 12, p. 3770–3778.
- [65] Defforge, T., Capelle, M., Tran-Van, F. et Gautier, G. (2012). Plasma-deposited fluoropolymer film mask for local porous silicon formation. *Nanoscale Research Letters*, volume 7, numéro 1, p. 344.
- [66] Defforge, T., Diatta, M., Valente, D., Tran-Van, F. et Gautier, G. (2013). Role of Electrolyte Additives during Electrochemical Etching of Macropore Arrays in Low-Doped Silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 160, numéro 4, p. H247–H251.
- [67] Delan, A., Rennau, M., Schulz, S. E. et Gessner, T. (2003). Thermal conductivity of ultra low-k dielectrics. *Microelectronic Engineering*, volume 70, numéro 2-4, p. 280–284.
- [68] Dentinger, P. M., Clift, W. M. et Goods, S. H. (2002). Removal of SU-8 photoresist for thick film applications. *Microelectronic Engineering*, volume 61-62, p. 993–1000.
- [69] Dominguez, D., Bonvalot, B., Chau, M. et Suski, J. (1993). Fabrication and characterization of a thermal flow sensor based on porous silicon technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 3, p. 247–249.
- [70] Dow Chemical (2005). Rework procedure for cyclotene 3000 & 4000 series resins. <http://www.dow.com/cyclotene/prod/402646.htm> (page consultée le 14 août 2013).
- [71] Drost, A., Steiner, P., Moser, H. et Lang, W. (1995). Thermal conductivity of porous silicon. *Sensors and Materials*, volume 7, numéro 2, p. 111–120.
- [72] Dupont (2013). Summary of Properties for Kapton® Polyimide Films. http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/summaryofprop.pdf (page consultée le 14 août 2013).
- [73] Duquesne, J.-Y., Fournier, D. et Frétiigny, C. (2010). Analytical solutions of the heat diffusion equation for 3ω method geometry. *Journal of Applied Physics*, volume 108, p. 086104.
- [74] Dutttagupta, S. P., Chen, X. L., Jenekhe, S. A. et Fauchet, P. M. (1997). Microhardness of porous silicon films and composites. *Solid State Communications*, volume 101, numéro 1, p. 33–37.
- [75] Easley, C. J., Humphrey, J. A. C. et Landers, J. P. (2007). Thermal isolation of microchip reaction chambers for rapid non-contact DNA amplification. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 17, numéro 9, p. 1758–1766.
- [76] Edmond, J. A., Palmour, J. W. et Davis, R. F. (1986). Chemical etching of ion implanted amorphous silicon carbide. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 133, numéro 3, p. 650–652.

- [77] Eliáš, P., Kostič, I., Šoltýs, J. et Hasenöhrl, S. (2004). Wet-etch bulk micromachining of (100) InP substrates. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 14, numéro 8, p. 1205–1214.
- [78] FLIR (2013). Uncooled detectors for thermal imaging cameras. http://www.flir.com/uploadedFiles/Eurasia/Cores_and_Components/Technical_Notes/uncooled%20detectors%20BST.pdf (page consultée le 11 août 2013).
- [79] Föll, H., Carstensen, J., Foca, E. et Leisner, M. (2007). Understanding and Controlling Pore Etching in Semiconductors. Dans *ECS Transactions*. volume 6. ECS, p. 309–322.
- [80] Föll, H., Langa, S., Carstensen, J., Christophersen, M. et Tiginyanu, I. M. (2003). Pores in III-V Semiconductors. *Advanced Materials*, volume 15, numéro 3, p. 183–198.
- [81] Garimella, S. V., Fleischer, A. S., Murthy, J. Y., Keshavarzi, A., Prasher, R., Patel, C., Bhavnani, S. H., Venkatasubramanian, R., Mahajan, R., Joshi, Y., Sammakia, B., Myers, B. A., Chorosinski, L., Baelmans, M., Sathyamurthy, P. et Raad, P. E. (2008). Thermal Challenges in Next-Generation Electronic Systems. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, volume 31, numéro 4, p. 801–815.
- [82] Gautier, G., Biscarrat, J., Valente, D., Defforge, T., Gary, A. et Cayrel, F. (2013). Systematic Study of Anodic Etching of Highly Doped N-type 4H-SiC in Various HF Based Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 160, numéro 9, p. D372–D379.
- [83] Gautier, G., Capelle, M., Billoue, J., Cayrel, F. et Poveda, P. (2012). RF Planar Inductor Electrical Performances on n-Type Porous 4H Silicon Carbide. *IEEE Electron Device Letters*, volume 33, numéro 4, p. 477–479.
- [84] Gautier, G., Cayrel, F., Capelle, M., Billoué, J., Song, X. et Michaud, J.-F. (2012). Room light anodic etching of highly doped n-type 4 H-SiC in high-concentration HF electrolytes : Difference between C and Si crystalline faces. *Nanoscale Research Letters*, volume 7, numéro 1, p. 367.
- [85] Gesele, G., Linsmeier, J., Drach, V., Fricke, J. et Arens-Fischer, R. (1997). Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 30, numéro 21, p. 2911–2916.
- [86] Glassbrenner, C. J. et Slack, G. A. (1964). Thermal conductivity of silicon and germanium from 3 K to the melting point. *Physical Review*, volume 134, numéro 4A, p. A1058–A1069.
- [87] Gomès, S., David, L., Lysenko, V., Descamps, A., Nychyporuk, T. et Raynaud, M. (2007). Application of scanning thermal microscopy for thermal conductivity measurements on meso-porous silicon thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, volume 40, numéro 21, p. 6677–6683.
- [88] Gomès, S., Newby, P., Canut, B., Termentzidis, K., Marty, O., Fréchette, L., Chantrenne, P., Aimez, V., Bluet, J.-M. et Lysenko, V. (2013). Characterization of the thermal

- conductivity of insulating thin films by scanning thermal microscopy. *Microelectronics Journal*, volume 44, numéro 11, p. 1029–1034.
- [89] González, F. J., Ashley, C. S., Clem, P. G. et Boreman, G. D. (2004). Antenna-coupled microbolometer arrays with aerogel thermal isolation. *Infrared Physics & Technology*, volume 45, numéro 1, p. 47–51.
- [90] Green, M. A. et Keevers, M. J. (1995). Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, volume 3, numéro 3, p. 189–192.
- [91] Gregora, I., Champagnon, B. et Halimaoui, A. (1994). Raman investigation of light-emitting porous silicon layers : Estimate of characteristic crystallite dimensions. *Journal of Applied Physics*, volume 75, numéro 6, p. 3034.
- [92] Grüning, U. et Yelon, A. (1995). Capillary and Van der Waals forces and mechanical stability of porous silicon. *Thin Solid Films*, volume 255, p. 135–138.
- [93] Guo, H., Wang, Y., Chen, S., Zhang, G., Zhang, H. et Li, Z. (2006). PECVD SiC as a Chemical Resistant Material in MEMS. Dans *NEMS '06. 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*. IEEE, p. 805–808.
- [94] Guyader, P., Joubert, P., Guendouz, M., Beau, C. et Sarret, M. (1994). Effect of grain boundaries on the formation of luminescent porous silicon from polycrystalline silicon films. *Applied Physics Letters*, volume 65, numéro 14, p. 1787–1789.
- [95] Han, D., Lorentzen, J. D., Weinberg-Wolf, J., McNeil, L. E. et Wang, Q. (2003). Raman study of thin films of amorphous-to-microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, volume 94, numéro 5, p. 2930.
- [96] Han, P. G., Poon, M. C., Ko, P. K., Sin, J. K. O. et Wong, H. (1996). Study of luminescent porous polycrystalline silicon thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 14, numéro 2, p. 824–826.
- [97] Harder, T. A., Yao, T. J., He, Q., Shih, C. Y. et Tai, Y. C. (2002). Residual stress in thin-film parylene-C. Dans *The Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2002*. IEEE, p. 435–438.
- [98] Harris, G. L. (1995). Chemical etching of SiC. Dans Harris, G. L., *Properties of silicon carbide*, chapitre 6.2, 1^{re} édition. INSPEC, the IEE, London, p. 134–135.
- [99] Harris, J. M., Gatos, H. C. et Witt, A. F. (1969). Identification of the (0001) and the (000-1) Surfaces of Silicon Carbide. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 116, numéro 5, p. 672.
- [100] He, Y., Donadio, D. et Galli, G. (2011). Heat transport in amorphous silicon : Interplay between morphology and disorder. *Applied Physics Letters*, volume 98, numéro 14, p. 144101.
- [101] Herino, R., Perio, A., Barla, K. et Bomchil, G. (1984). Microstructure of porous silicon and its evolution with temperature. *Materials Letters*, volume 2, numéro 6, p. 519–523.

- [102] Hjort, K., Söderkvist, J. et Schweitz, J. -A. (1994). Gallium arsenide as a mechanical material. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 4, numéro 1, p. 1–13.
- [103] Hochbaum, A. I., Chen, R., Delgado, R. D., Liang, W., Garnett, E. C., Najarian, M., Majumdar, A. et Yang, P. (2008). Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, volume 451, numéro 7175, p. 163–167.
- [104] Hopcroft, M. A., Nix, W. D. et Kenny, T. W. (2010). What is the Young's Modulus of Silicon ? *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 19, numéro 2, p. 229–238.
- [105] Hrubesh, L. W. et Poco, J. F. (1995). Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 188, numéro 1-2, p. 46–53.
- [106] Hu, C., Morgen, M., Ho, P. S., Jain, A., Gill, W. N., Plawsky, J. L. et Wayner, P. C. (2000). Thermal conductivity study of porous low-k dielectric materials. *Applied Physics Letters*, volume 77, numéro 1, p. 145–147.
- [107] Iliescu, C., Taylor, H., Avram, M., Miao, J. et Franssila, S. (2012). A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon. *Biomicrofluidics*, volume 6, numéro 1, p. 016505.
- [108] Imai, K. et Unno, H. (1984). FIPOS (full isolation by porous oxidized silicon) technology and its application to LSI's. *IEEE Transactions on Electron Devices*, volume 31, numéro 3, p. 297–302.
- [109] Institute for Reference Materials and Measurements (2013). Certified reference materials 2013. http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/catalogue/Documents/rm_catalogue.pdf.
- [110] Ioffe Institute (2013). *Physical properties of semiconductors*. <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html> (page consultée le 11 août 2013).
- [111] Itoh, N., Duffy, D. M., Khakshouri, S. et Stoneham, A. M. (2009). Making tracks : electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks. *Journal of Physics : Condensed Matter*, volume 21, numéro 47, p. 474205.
- [112] Jacobsohn, L. G., Bennett, B. L., Cooke, D. W., Muenchausen, R. E. et Nastasi, M. (2005). The effects of ion irradiation on porous silicon photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, volume 97, numéro 3, p. 033528.
- [113] Jain, A. et Goodson, K. E. (2011). Thermal microdevices for biological and biomedical applications. *Journal of Thermal Biology*, volume 36, numéro 4, p. 209–218.
- [114] Jakubowicz, J. (2007). Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions. *Superlattices and Microstructures*, volume 41, numéro 4, p. 205–215.

- [115] Jalali, M. S., Kumar, S., Madani, M. et Tzeng, N.-F. (2013). Microhotplates for low power, and ultra dense gaseous sensor arrays using recessed silica aerogel for heat insulation. Dans *2013 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS)*. IEEE, p. 133–136.
- [116] Jensen, K. F. (2006). Silicon-Based Microchemical Systems : Characteristics and Applications. *MRS Bulletin*, volume 31, numéro 02, p. 101–107.
- [117] Jha, C. M., Hopcroft, M. A., Chandorkar, S. A., Salvia, J. C., Agarwal, M., Candler, R. N., Melamud, R., Kim, B. et Kenny, T. W. (2008). Thermal Isolation of Encapsulated MEMS Resonators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 17, numéro 1, p. 175–184.
- [118] Joint Committee for Guides in Metrology - Working group 1 (2008). *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Bureau International des Poids et Mesures, 134 p.
- [119] Joshi, M. B., Hu, S. J. et Goorsky, M. S. (2010). Low Temperature Processing of Porous Silicon Films for Wafer Bonding-Based Thin-Film Layer Transfer Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 157, numéro 10, p. H909–H914.
- [120] Jung, D. H., Kwon, T. W., Bae, D. J., Moon, I. K. et Yoon, H. J. (1992). Fully automated dynamic calorimeter. *Measurement Science and Technology*, volume 3, p. 475–484.
- [121] Kaltsas, G. et Nassiopoulou, A. G. (1999). Novel C-MOS compatible monolithic silicon gas flow sensor with porous silicon thermal isolation. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 76, numéro 1-3, p. 133–138.
- [122] Kang, M.-G., Lezec, H. J. et Sharifi, F. (2013). Stable field emission from nanoporous silicon carbide. *Nanotechnology*, volume 24, numéro 6, p. 065201.
- [123] Katsuno, M., Ohtani, N., Takahashi, J., Yashiro, H. et Kanaya, M. (1999). Mechanism of molten KOH etching of SiC single crystals : comparative study with thermal oxidation. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 38, numéro 8, p. 4661–4665.
- [124] Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2007). Nano-Columnar Pore Formation in the Photo-Electrochemical Etching of n-Type 6H SiC. *Materials Science Forum*, volume 556-557, p. 741–744.
- [125] Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2007). Self-Ordered Nanocolumnar Pore Formation in the Photoelectrochemical Etching of 6H SiC. *Electrochemical and Solid-State Letters*, volume 10, numéro 7, p. K24–K27.
- [126] Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2008). Comparative columnar porous etching studies on n-type 6H SiC crystalline faces. *Physica Status Solidi (b)*, volume 245, numéro 7, p. 1396–1403.
- [127] Ke, Y., Moisson, C., Gaan, S., Feenstra, R. M., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2006). A Comparison of Various Surface Finishes and the Effects on the Early Stages of Pore Formation during High Field Etching of SiC. *Materials Science Forum*, volume 527-529, p. 743–746.

- [128] Ke, Y., Yan, F., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2006). Columnar Pore Growth in n-type 6H SiC. *Materials Science Forum*, volume 527-529, p. 739–742.
- [129] Ke, Y., Yan, F., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2009). Surface polishing by electrochemical etching of p-type 4H SiC. *Journal of Applied Physics*, volume 106, numéro 6, p. 064901.
- [130] Kihara, T., Harada, T. et Koshida, N. (2005). Precise thermal characterization of confined nanocrystalline silicon by 3ω method. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 44, numéro 6A, p. 4084–4087.
- [131] Kim, B., Hopcroft, M. A., Candler, R. N., Jha, C. M., Agarwal, M., Melamud, R., Chandorkar, S. A., Yama, G. et Kenny, T. W. (2008). Temperature Dependence of Quality Factor in MEMS Resonators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 17, numéro 3, p. 755–766.
- [132] Kim, B., Melamud, R., Candler, R. A., Hopcroft, M. A., Jha, C. M., Chandorkar, S. et Kenny, T. . (2010). Encapsulated MEMS resonators - A technology path for MEMS into Frequency Control applications. Dans *2010 IEEE International Frequency Control Symposium (FCS)*. IEEE, p. 1–4.
- [133] Kim, B., Nguyen, J., Wojciechowski, K. E. et Olsson, R. H. (2013). Oven-Based Thermally Tunable Aluminum Nitride Microresonators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 22, numéro 2, p. 265–275.
- [134] Kim, S., Spanier, J. E. et Herman, I. P. (2000). Optical transmission, photoluminescence, and Raman scattering of porous SiC prepared from p-type 6H SiC. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 39, numéro 10, p. 5875–5878.
- [135] Komoda, T., Sheng, X. et Koshida, N. (1999). Mechanism of efficient and stable surface-emitting cold cathode based on porous polycrystalline silicon films. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 17, numéro 3, p. 1076–1079.
- [136] Konstantinov, A. O., Harris, C. I. et Janzén, E. (1994). Electrical properties and formation mechanism of porous silicon carbide. *Applied Physics Letters*, volume 65, numéro 21, p. 2699–2701.
- [137] Kuncová-Kallio, J. et Kallio, P. J. (2006). PDMS and its suitability for analytical microfluidic devices. Dans *EMBS '06. 28th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*. IEEE, p. 2486–2489.
- [138] Lai, M., Parish, G., Liu, Y., Dell, J. M. et Keating, A. J. (2011). Development of an Alkaline-Compatible Porous-Silicon Photolithographic Process. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 20, numéro 2, p. 418–423.
- [139] Lang, W., Steiner, P., Richter, A., Maruszczyk, K., Weimann, G. et Sandmaier, H. (1994). Application of porous silicon as a sacrificial layer. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 43, numéro 1-3, p. 239–242.
- [140] Langa, S., Tiginyanu, I. M., Monaico, E. et Föll, H. (2011). Porous II-VI vs. porous III-V semiconductors. *Physica status solidi (c)*, volume 8, numéro 6, p. 1792–1796.

- [141] Lauermann, I., Memming, R. et Meissner, D. (1997). Electrochemical properties of silicon carbide. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 144, numéro 1, p. 73–80.
- [142] Lazar, M., Vang, H., Brosselard, P., Raynaud, C., Cremillieu, P., Leclercq, J.-L., Descamps, A., Scharnholz, S. et Planson, D. (2006). Deep SiC etching with RIE. *Superlattices and Microstructures*, volume 40, numéro 4-6, p. 388–392.
- [143] Leclercq, J. L., Ribas, R. P., Karam, J. M. et Viktorovitch, P. (1998). III-V micromachined devices for microsystems. *Microelectronics Journal*, volume 29, numéro 9, p. 613–619.
- [144] Ledinský, M., Vetushka, A., Stuchlík, J., Mates, T., Fejfar, A., Kočka, J. et Štěpánek, J. (2008). Crystallinity of the mixed phase silicon thin films by Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 354, numéro 19-25, p. 2253–2257.
- [145] Lee, C. et Frechette, L. G. (2011). A Silicon Microturbopump for a Rankine-Cycle Power Generation Microsystem - Part I : Component and System Design. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 20, numéro 1, p. 312–325.
- [146] Lee, C., Liamini, M. et Frechette, L. G. (2011). A Silicon Microturbopump for a Rankine-Cycle Power-Generation Microsystem - Part II : Fabrication and Characterization. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 20, numéro 1, p. 326–338.
- [147] Lee, K. M., Choi, T. Y., Lee, S. K. et Poulikakos, D. (2010). Focused ion beam-assisted manipulation of single and double beta-SiC nanowires and their thermal conductivity measurements by the four-point-probe 3-omega method. *Nanotechnology*, volume 21, numéro 12, p. 125301.
- [148] Lee, M. C. M. et Wu, M. C. (2006). Thermal Annealing in Hydrogen for 3-D Profile Transformation on Silicon-on-Insulator and Sidewall Roughness Reduction. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 15, numéro 2, p. 338–343.
- [149] Lehmann, V. (2002). *Electrochemistry of silicon : instrumentation, science, materials and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, 277 p.
- [150] Lei, Y., Wang, W., Yu, H., Luo, Y., Li, T., Jin, Y., Zhang, H. et Li, Z. (2009). A parylene-filled-trench technique for thermal isolation in silicon-based microdevices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 19, numéro 3, p. 035013.
- [151] Lettieri, S., Bernini, U., Massera, E. et Maddalena, P. (2005). Optical investigations on thermal conductivity in n- and p-type porous silicon. *Physica Status Solidi (c)*, volume 2, numéro 9, p. 3414–3418.
- [152] Lewis, P. R., Manginell, R. P., Adkins, D. R., Kottenstette, R. J., Wheeler, D. R., Sokolowski, S. S., Trudell, D. E., Byrnes, J. E., Okandan, M., Bauer, J. M., Manley, R. G. et Frye-mason, G. C. (2006). Recent Advancements in the Gas-Phase MicroChemLab. *IEEE Sensors Journal*, volume 6, numéro 3, p. 784–795.
- [153] Li, D., Wu, Y., Kim, P., Shi, L., Yang, P. et Majumdar, A. (2003). Thermal conductivity of individual silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, volume 83, numéro 14, p. 2934.

- [154] Li, M.-H., Li, C.-S., Chin, C.-h., Chen, C.-y. et Li, S.-s. (2013). An ultra-low power ovenized CMOS-MEMS resonator monolithically integrated with interface circuits. Dans *2013 IEEE 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. IEEE, p. 753–756.
- [155] Liadini, M., Shahriar, H., Vengallatore, S. et Fréchet, L. (2011). Design Methodology for a Rankine Microturbine : Thermomechanical Analysis and Material Selection. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 20, numéro 1, p. 339–351.
- [156] Lounsbury, J. A. et Landers, J. P. (2013). Ultrafast amplification of DNA on plastic microdevices for forensic short tandem repeat analysis. *Journal of Forensic Sciences*, volume 58, numéro 4, p. 866–874.
- [157] Lu, L., Yi, W. et Zhang, D. L. (2001). 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements. *Review of Scientific Instruments*, volume 72, numéro 7, p. 2996–3003.
- [158] Lysenko, V., Perichon, S., Remaki, B. et Barbier, D. (2002). Thermal isolation in microsystems with porous silicon. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 99, numéro 1-2, p. 13–24.
- [159] Lysenko, V., Perichon, S., Remaki, B., Barbier, D. et Champagnon, B. (1999). Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, volume 86, numéro 12, p. 6841–6846.
- [160] Lyver, J. W. et Blaisten-Barojas, E. (2011). Lattice Thermal Conductivity in SiC Nanotubes, Nanowires and Nanofilaments : A Molecular Dynamics Study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, volume 8, numéro 4, p. 529–534.
- [161] Maccagnani, P., Angelucci, R., Pozzi, P., Dori, L., Parisini, A., Bianconi, M. et Benedetto, G. (1999). Thick porous silicon thermo-insulating membranes. *Sensors and Materials*, volume 11, numéro 3, p. 131–147.
- [162] Maccagnani, P., Angelucci, R., Pozzi, P., Poggi, A., Dori, L., Cardinali, G. et Negrini, P. (1998). Thick oxidised porous silicon layer as a thermo-insulating membrane for high-temperature operating thin-and thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 49, numéro 1-2, p. 22–29.
- [163] Macmillan, M. F., Devaty, R. P., Choyke, W. J., Goldstein, D. R., Spanier, J. E. et Kurtz, A. D. (1996). Infrared reflectance of thick p-type porous SiC layers. *Journal of Applied Physics*, volume 80, numéro 4, p. 2412–2419.
- [164] Mahfoz Kotb, H. E., Isoird, K., Morancho, F., Théolier, L. et Do Conto, T. (2009). Filling of very deep, wide trenches by BenzoCycloButene polymer. *Microsystem Technologies*, volume 15, numéro 9, p. 1395–1400.
- [165] Marre, S. et Jensen, K. F. (2010). Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems. *Chemical Society Reviews*, volume 39, numéro 3, p. 1183–1202.

- [166] Martínez-Cisneros, C. S., Gómez-de Pedro, S., Puyol, M., García-García, J. et Alonso-Chamarro, J. (2012). Design, fabrication and characterization of microreactors for high temperature syntheses. *Chemical Engineering Journal*, volume 211-212, p. 432–441.
- [167] Marty, O., Nychyporuk, T., de La Torre, J., Lysenko, V., Bremond, G. et Barbier, D. (2006). Straining of monocrystalline silicon thin films with the use of porous silicon as stress generating nanomaterial. *Applied Physics Letters*, volume 88, numéro 10, p. 101909.
- [168] Matsumoto, T., Takahashi, J., Tamaki, T., Futagi, T., Mimura, H. et Kanemitsu, Y. (1994). Blue-green luminescence from porous silicon carbide. *Applied Physics Letters*, volume 64, numéro 2, p. 226–228.
- [169] Mawhinney, D. B., Glass, J. A. et Yates, J. T. (1997). FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon. *The Journal of Physical Chemistry B*, volume 101, numéro 7, p. 1202–1206.
- [170] McDonald, J. C. et Whitesides, G. M. (2002). Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of chemical research*, volume 35, numéro 7, p. 491–499.
- [171] Melamud, R., Chandorkar, S. A., Kim, B., Lee, H. K., Salvia, J. C., Bahl, G., Hopcroft, M. A. et Kenny, T. W. (2009). Temperature-Insensitive Composite Micromechanical Resonators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 18, numéro 6, p. 1409–1419.
- [172] Meng, E., Li, P.-Y. et Tai, Y.-C. (2008). Plasma removal of Parylene C. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 18, numéro 4, p. 045004.
- [173] Menzel, R., Bachmann, T., Wesch, W. et Hobert, H. (1998). Maskless sub- μm patterning of silicon carbide using a focused ion beam in combination with wet chemical etching. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 16, numéro 2, p. 540.
- [174] MicroChem (2013). *PMGI and LOR Resists : FAQs*.
http://microchem.com/pmgi-lor_faq.htm (page consultée le 11 septembre 2013).
- [175] MicroChem (2013). *LOR and PMGI resists data sheet*.
<http://microchem.com/pdf/PMGI-Resists-data-sheetV-rhcredit-102206.pdf>
 (page consultée le 11 septembre 2013).
- [176] MicroChem (2013). *SU-8 permanent photoresists table of properties*.
<http://www.microchem.com/pdf/SU-8-table-of-properties.pdf> (page consultée le 14 août 2013).
- [177] Modafe, A., Ghalichechian, N., Powers, M., Khbeis, M. et Ghodssi, R. (2005). Embedded benzocyclobutene in silicon : An integrated fabrication process for electrical and thermal isolation in MEMS. *Microelectronic Engineering*, volume 82, numéro 2, p. 154–167.
- [178] Mohammad, W., Wilson, C. et Kaajakari, V. (2011). Introducing porous silicon as a getter using the self aligned maskless process to enhance the quality factor of packaged

MEMS resonators. Dans *2011 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS)*. IEEE, p. 1–4.

- [179] Monticone, E., Boarino, L., Lerondel, G., Steni, R., Amato, G. et Lacquaniti, V. (1999). Properties of metal bolometers fabricated on porous silicon. *Applied Surface Science*, volume 142, numéro 1-4, p. 267–271.
- [180] Moon, I. K., Jeong, Y. H. et Kwun, S. I. (1996). The 3ω technique for measuring dynamic specific heat and thermal conductivity of a liquid or solid. *Review of Scientific Instruments*, volume 67, numéro 1, p. 29–35.
- [181] Murat, M., Akkerman, A. et Barak, J. (2011). Can swift heavy ions create latent tracks in silicon? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 269, numéro 22, p. 2649.
- [182] Mynbaeva, M. (2002). Porous SiC - Prospective Applications (Invited). Dans *MRS Proceedings*. volume 742. MRS, p. K6.6.
- [183] Mynbaeva, M., Lavrent'ev, A., Kotousova, I., Volkova, A., Mynbaev, K. et Lebedev, A. (2005). On Current Limitations in Porous SiC Applications. *Materials Science Forum*, volume 483-485, p. 269–272.
- [184] Mynbaeva, M., Sadow, S. E., Melnychuk, G., Nikitina, I., Scheglov, M., Sitnikova, A., Kuznetsov, N., Mynbaev, K. et Dmitriev, V. (2001). Chemical vapor deposition of 4H-SiC epitaxial layers on porous SiC substrates. *Applied Physics Letters*, volume 78, numéro 1, p. 117.
- [185] Mynbaeva, M. G., Bauman, D. A. et Mynbaev, K. D. (2005). On the Role of Vacancies in Pore Formation in the Course of Anodizing of Silicon Carbide. *Physics of the Solid State*, volume 47, numéro 9, p. 1630–1636.
- [186] Naderi, N., Hashim, M. R., Saron, K. M. A. et Rouhi, J. (2013). Enhanced optical performance of electrochemically etched porous silicon carbide. *Semiconductor Science and Technology*, volume 28, numéro 2, p. 025011.
- [187] Nakashima, S. et Harima, H. (1997). Raman Investigation of SiC Polytypes. *Physica Status Solidi (a)*, volume 162, numéro 1, p. 39–64.
- [188] Narita, K., Kuribayashi, R., Altintas, E., Someya, H., Tsuda, K., Ohashi, K., Tabuchi, T., Okubo, S., Imazato, M. et Komatsubara, S. (2013). A plastic-based bolometer array sensor using carbon nanotubes for low-cost infrared imaging devices. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 195, p. 142–147.
- [189] Nastasi, M. et Mayer, J. (2006). *Ion implantation and synthesis of materials*, 1^{re} édition. Springer, 263 p.
- [190] Nastasi, M. et Mayer, J. (2006). Ion implantation in CMOS Technology - Machine Challenges. Dans *Ion implantation and synthesis of materials*, 1^{re} édition. Springer, p. 263.

- [191] Nastasi, M., Mayer, J. et Hirvonen, J. K. (1996). *Ion-solid interactions : Fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 572 p.
- [192] Newby, P. (2009). *Implémentation de procédés de fabrication et d'intégration du silicium poreux*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Qc, Canada, 176 p.
- [193] Newby, P., Bluet, J. M., Aimez, V., Frechette, L. G. et Lysenko, V. (2010). Structural properties of porous 4H/6H SiC. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.
- [194] Newby, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Fréchet, L. G. et Lysenko, V. (2011). Structural properties of porous 6H silicon carbide. *Physica Status Solidi (c)*, volume 8, numéro 6, p. 1950–1953.
- [195] Newby, P., Bluet, J. M., Aimez, V., Fréchet, L. G. et Lysenko, V. (2012). Fabrication of porous silicon carbide. Dans *PSST 2012 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Malaga, Espagne, 25-30 mars 2012.
- [196] Newby, P., Bluet, J. M., Lysenko, V., Frechette, L. G. et Aimez, V. (2010). Structural and spectroscopic characterization of porous SiC nanostructures. Dans *The 2010 Materials Research Society Spring Meeting*, San Francisco, États Unis, 5-9 avril 2010.
- [197] Newby, P., Canut, B., Gomes, S., Termentzidis, K., Marty, O., Chantrenne, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Fréchet, L. et Lysenko, V. (2010). Effect of swift heavy ion irradiation on thermal conductivity of porous silicon. Dans *IBMM 2010 - International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Montréal, Canada, 22-27 août 2010.
- [198] Newby, P., Canut, B., Gomes, S., Termentzidis, K., Marty, O., Chantrenne, P., Bluet, J.-M., Aimez, V., Frechette, L. G. et Lysenko, V. (2010). New way to reduce heat transport in porous silicon. Dans *PSST 2010 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Valence, Espagne, 14-19 mars 2010.
- [199] Newby, P. J., Bluet, J. M., Canut, B., Aimez, V., Fréchet, L. G. et Lysenko, V. (2012). Fabrication of amorphous porous silicon by ion-irradiation. Dans *PSST 2012 - Porous Semiconductors - Science and Technology*, Malaga, Espagne, 25-30 mars 2012.
- [200] Newby, P. J., Canut, B., Bluet, J.-M., Gomès, S., Isaiev, M., Burbelo, R., Termentzidis, K., Chantrenne, P., Fréchet, L. G. et Lysenko, V. (2013). Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. *Journal of Applied Physics*, volume 114, numéro 1, p. 014903.
- [201] Ng, E. J., Ahn, C. H., Yang, Y., Hong, V. A., Chiang, C. F., Ahadi, R., Ward, M. W. et Kenny, T. W. (2013). Localized degenerately doped epitaxial silicon for temperature compensation of resonant MEMS systems. Dans *2013 Transducers & Eurosensors XXVII : The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*. volume W4A.006. IEEE, p. 2419–2422.
- [202] Nika, D. L., Cocemasov, A. I., Isacova, C. I., Balandin, A. A., Fomin, V. M. et Schmidt, O. G. (2012). Suppression of phonon heat conduction in cross-section-modulated nanowires. *Physical Review B*, volume 85, numéro 20, p. 205439.

- [203] Niklaus, F., Decharat, A., Jansson, C. et Stemme, G. (2008). Performance model for uncooled infrared bolometer arrays and performance predictions of bolometers operating at atmospheric pressure. *Infrared Physics & Technology*, volume 51, numéro 3, p. 168–177.
- [204] Niklaus, F., Vieider, C. et Jakobsen, H. (2008). MEMS-based uncooled infrared bolometer arrays - a review. Dans Chiao, J.-C., Chen, X., Zhou, Z. et Li, X., *MEMS/MOEMS Technologies and Applications III*. volume 6836. SPIE, p. 68360D.
- [205] Noh, H.-s., Hesketh, P. J. et Frye-Mason, G. C. (2002). Parylene gas chromatographic column for rapid thermal cycling. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 11, numéro 6, p. 718–725.
- [206] Nychyporuk, T. (2006). *Nouvelles morphologies du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimiques : élaboration, propriétés physico-chimiques et applications*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, Villeurbanne, France, 154 p.
- [207] Omiya, T., Tanaka, A. et Shimomura, M. (2012). Morphological Study on Porous Silicon Carbide Membrane Fabricated by Double-Step Electrochemical Etching. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 51, p. 075501.
- [208] Osmani, O., Alzahr, I., Peters, T., Ban d'Etat, B., Cassimi, A., Lebius, H., Monnet, I., Medvedev, N., Rethfeld, B. et Schleberger, M. (2012). Damage in crystalline silicon by swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 282, p. 43–47.
- [209] Ossadnik, C., Veprek, S. et Gregora, I. (1999). Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, volume 337, p. 148–151.
- [210] Papanikolaou, N. (2008). Lattice thermal conductivity of SiC nanowires. *Journal of Physics : Condensed Matter*, volume 20, numéro 13, p. 135201.
- [211] Périchon, S., Lysenko, V., Remaki, B., Barbier, D. et Champagnon, B. (1999). Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, volume 86, numéro 8, p. 4700–4702.
- [212] Périchon, S., Lysenko, V., Roussel, P., Remaki, B., Champagnon, B., Barbier, D. et Pinard, P. (2000). Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 85, numéro 1-3, p. 335–339.
- [213] Périchon, S., Roussel, P., Lysenko, V., Remaki, B., Barbier, D., Tritto, J., Delhomme, G. et Dittmar, A. (2000). Micro-blood flow measurement using thermal conductivity micro-needles : a new CMOS compatible manufacturing process onto porous silicon. Dans *1st Annual International IEEE-EMBS Special Topic Conference on Microtechnologies in Medicine and Biology*. IEEE, p. 184–187.
- [214] Populaire, C. (2005). *Propriétés physiques du silicium poreux : traitements et applications aux microsystèmes*. Thèse de doctorat, INSA Lyon, Villeurbanne, France, 196 p.

- [215] Populaire, C., Remaki, B., Lysenko, V., Barbier, D., Artmann, H. et Pannek, T. (2003). On mechanical properties of nanostructured meso-porous silicon. *Applied Physics Letters*, volume 83, numéro 7, p. 1370–1372.
- [216] Pruessner, M. W., King, T. T., Kelly, D. P., Grover, R., Calhoun, L. C. et Ghodssi, R. (2003). Mechanical property measurement of InP-based MEMS for optical communications. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 105, numéro 2, p. 190–200.
- [217] Raghothamachar, B., Bai, J., Vetter, W. M., Gouma, P., Dudley, M., Mynbaeva, M., Smith, M. T. et Sadow, S. E. (2002). Characterization of Porous SiC Substrates and of the Epilayer Structures Grown on Them. *MRS Proceedings*, volume 742, p. K2.11.
- [218] Raudzis, C. E., Schatz, F. et Wharam, D. (2003). Extending the 3ω method for thin-film analysis to high frequencies. *Journal of Applied Physics*, volume 93, p. 6050.
- [219] Richter, H., Wang, Z. P. et Ley, L. (1981). The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications*, volume 39, p. 625–629.
- [220] Rinaldi, M., Hui, Y., Zuniga, C., Tazzoli, A. et Piazza, G. (2012). High frequency AlN MEMS resonators with integrated nano hot plate for temperature controlled operation. Dans *2012 IEEE International Frequency Control Symposium Proceedings (FCS)*. IEEE, p. 1–5.
- [221] Rogalski, A. (2011). Recent progress in infrared detector technologies. *Infrared Physics & Technology*, volume 54, numéro 3, p. 136–154.
- [222] Rosenbloom, A. J., Sipe, D. M., Shishkin, Y., Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2004). Nanoporous SiC : a candidate semi-permeable material for biomedical applications. *Biomedical Microdevices*, volume 6, numéro 4, p. 261–267.
- [223] Roussel, P. (1999). *Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 214 p.
- [224] Rubin, L. et Poate, J. (2003). Ion implantation in silicon technology. *Industrial Physicist*, volume 9, numéro July, p. 12–15.
- [225] Ruffner, J. A., Clem, P. G., Tuttle, B. A., Brinker, C. J., Sriram, C. S. et Bullington, J. A. (1998). Uncooled thin film infrared imaging device with aerogel thermal isolation : deposition and planarization techniques. *Thin Solid Films*, volume 332, p. 356–361.
- [226] Ruiz, A. M., Gràcia, I., Sabaté, N., Ivanov, P., Sánchez, A., Duch, M., Gerbolés, M., Moreno, A. et Cané, C. (2007). Membrane-suspended microgrid as a gas preconcentrator for chromatographic applications. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 135, numéro 1, p. 192–196.
- [227] Rysy, S., Sadowski, H. et Helbig, R. (1999). Electrochemical etching of silicon carbide. *Journal of Solid State Electrochemistry*, volume 3, numéro 7-8, p. 437–445.
- [228] Sadler, D. J., Changrani, R., Roberts, P., Chou, C.-F. et Zenhausern, F. (2003). Thermal management of BioMEMS : Temperature control for ceramic-based PCR and

DNA detection devices. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, volume 26, numéro 2, p. 309–316.

- [229] Sagar, A., Lee, C. D., Feenstra, R. M., Inoki, C. K. et Kuan, T. S. (2002). Morphology and effects of hydrogen etching of porous SiC. *Journal of Applied Physics*, volume 92, numéro 7, p. 4070–4074.
- [230] Sailor, M. J. (2012). *Porous Silicon in Practice*, 1^{re} édition. Wiley-VCH, Weinheim, 250 p.
- [231] Salcedo, W. J., Ramirez Fernandez, F. J. et Galeazzo, E. (1997). Structural Characterization of Photoluminescent Porous Silicon with FTIR Spectroscopy. *Brazilian Journal of Physics*, volume 27, numéro 4, p. 158–161.
- [232] Salvia, J. C., Melamud, R., Chandorkar, S. A., Lord, S. F. et Kenny, T. W. (2010). Real-Time Temperature Compensation of MEMS Oscillators Using an Integrated Micro-Oven and a Phase-Locked Loop. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 19, numéro 1, p. 192–201.
- [233] Savkina, N. S., Ratnikov, V. V. et Shuman, V. B. (2001). The effect of high-temperature epitaxial SiC layer growth on the structure of porous silicon carbide. *Semiconductors*, volume 35, numéro 2, p. 153–157.
- [234] Sehwat, K., Singh, F., Singh, B. P. et Mehra, R. M. (2004). Ion beam modification of porous silicon using high energy Au⁺⁷ ions and its impact on photoluminescence spectra. *Journal of Luminescence*, volume 106, p. 21–29.
- [235] Serway, R. A. et Jewett, J. W. (2006). *Principles of Physics*. Brooks/Cole, Belmont, USA, 1206 p.
- [236] Sharma, S. et Madou, M. (2012). A new approach to gas sensing with nanotechnology. *Philosophical transactions of the Royal Society A*, volume 370, numéro 1967, p. 2448–2473.
- [237] Shin, W., Seo, W., Takai, O. et Koumoto, K. (1998). Surface chemistry of porous silicon carbide. *Journal of Electronic Materials*, volume 27, numéro 4, p. 304–307.
- [238] Shishkin, Y., Choyke, W. J. et Devaty, R. P. (2004). Photoelectrochemical etching of n-type 4H silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, volume 96, numéro 4, p. 2311–2322.
- [239] Shishkin, Y., Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2005). A short synopsis of the current status of porous SiC and GaN. *Materials Science Forum*, volume 483-485, p. 251–256.
- [240] Shishkin, Y., Ke, Y., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (2005). Fabrication and morphology of porous p-type SiC. *Journal of Applied Physics*, volume 97, numéro 4, p. 044908.
- [241] Shor, J. S., Bemis, L., Kurtz, A. D., Grimberg, I., Weiss, B. Z., MacMillian, M. F. et Choyke, W. J. (1994). Characterization of nanocrystallites in porous p-type 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, volume 76, numéro 7, p. 4045–4049.

- [242] Shor, J. S., Grimberg, I., Weiss, B.-Z. et Kurtz, A. D. (1993). Direct observation of porous SiC formed by anodization in HF. *Applied Physics Letters*, volume 62, numéro 22, p. 2836–2838.
- [243] Shor, J. S. et Kurtz, A. D. (1994). Photoelectrochemical Etching of 6H-SiC. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 141, numéro 3, p. 778–781.
- [244] Shor, J. S. et Osgood, R. M. J. (1993). Broad-Area Photoelectrochemical Etching of n-Type Beta-SiC. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 140, numéro 8, p. L123–L125.
- [245] Shuman, V. B. et Savkina, N. S. (2004). Graphitization of porous 6H-SiC layers during thermal treatment in vacuum. *Technical Physics Letters*, volume 30, numéro 7, p. 572–574.
- [246] Simon, A., Pászti, F., Manuaba, A. et Kiss, A. Z. (1999). Three-dimensional scanning of ion-implanted porous silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 158, numéro 1-4, p. 658–664.
- [247] Simon, I., Bârsan, N., Bauer, M. et Weimar, U. (2001). Micromachined metal oxide gas sensors : opportunities to improve sensor performance. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 73, numéro 1, p. 1–26.
- [248] Sioncke, S., Brunco, D. P., Meuris, M., Uwamahoro, O., Van Steenberghe, J., Vrancken, E. et Heyns, M. M. (2008). Etch Rates of Ge, GaAs and InGaAs in acids, bases and peroxide based mixtures. Dans *ECS Transactions*. volume 16. ECS, p. 451–460.
- [249] SiTime (2013). *SiTime's MEMS Resonators Outperform Quartz*. <http://www.sitime.com/news/451-sitimes-mems-resonators-outperform-quartz> (page consultée le 02 août 2013).
- [250] Smit, C., van Swaaij, R. A. C. M. M., Donker, H., Petit, A. M. H. N., Kessels, W. M. M. et van de Sanden, M. C. M. (2003). Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra. *Journal of Applied Physics*, volume 94, numéro 5, p. 3582–3588.
- [251] Smith Jr, J. E., Brodsky, M. H., Crowder, B. L. et Nathan, M. I. (1971). Raman spectra of amorphous Si and related tetrahedrally bonded semiconductors. *Physical Review Letters*, volume 26, numéro 11, p. 642.
- [252] Solanki, C. S., Bilyalov, R. R., Poortmans, J., Celis, J.-P., Nijs, J. et Mertens, R. (2004). Self-Standing Porous Silicon Films by One-Step Anodizing. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 151, numéro 5, p. C307–C314.
- [253] Sorokin, L. M., Hutchison, J. L., Sloan, J., Mosina, G. N., Savkina, N. S., Shuman, V. B. et Lebedev, A. A. (2002). TEM (XHREM) and EDX Studies of 6H-SiC Porous Layer as a Substrate for Subsequent Homoepitaxial Growth. *Materials Science Forum*, volume 389-393, p. 271–274.

- [254] Spanier, J. E., Dunne, G. T., Rowland, L. B. et Herman, I. P. (2000). Vapor-phase epitaxial growth on porous 6H-SiC analyzed by Raman scattering. *Applied Physics Letters*, volume 76, numéro 26, p. 3879–3881.
- [255] Sridhara, S. G., Eperjesi, T. J., Devaty, R. P. et Choyke, W. J. (1999). Penetration depths in the ultraviolet for 4H, 6H and 3C silicon carbide at seven common laser pumping wavelengths. *Materials Science and Engineering : B*, volume 61-62, numéro B61-B62, p. 229–233.
- [256] Syllaios, A. J., Schimert, T. R., Gooch, R. W., McCardel, W. L., Ritchey, B. A. et Tregilgas, J. H. (2000). Amorphous Silicon Microbolometer Technology. *MRS Proceedings*, volume 609, p. A14.4.
- [257] Takahashi, K., Ito, Y., Ikuta, T., Nishiyama, T., Fujii, M., Zhang, X. et Huczko, A. (2008). Thermal conductivity of SiC nanowire formed by combustion synthesis. *High temperatures - high pressures*, volume 37, numéro 2, p. 119–125.
- [258] Takazawa, A., Tamura, T. et Yamada, M. (1993). Porous β -SiC Fabrication by Electrochemical Anodization. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 32, p. 3148–3149.
- [259] Tanaka, A. et Katsuno, H. (2009). Formation of Bare Porous Surface on 6H-SiC Substrates by Photo-Electrochemical Etching. *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 48, numéro 12, p. 120217.
- [260] Taylor, J. R. (1997). *An introduction to error analysis*, 2^e édition. University science books, Sausalito, 327 p.
- [261] Termentzidis, K., Barreteau, T., Ni, Y., Merabia, S., Zianni, X., Chalopin, Y., Chantrenne, P. et Volz, S. (2013). Modulated SiC nanowires : Molecular dynamics study of their thermal properties. *Physical Review B*, volume 87, numéro 12, p. 125410.
- [262] Thönissen, M., Billat, S., Krüger, M., Lüth, H., Berger, M., Frotscher, U. et Rossow, U. (1996). Depth inhomogeneity of porous silicon layers. *Journal of Applied Physics*, volume 80, numéro 5, p. 2990–2993.
- [263] Tian, W.-C. et Pang, S. W. (2003). Thick and thermally isolated Si microheaters for microfabricated preconcentrators. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 21, numéro 1, p. 274–279.
- [264] Tiggelaar, R. M., van Male, P., Berenschot, J. W., Gardeniers, J. G. E., Oosterbroek, R. E., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C., van den Berg, A. et Elwenspoek, M. C. (2005). Fabrication of a high-temperature microreactor with integrated heater and sensor patterns on an ultrathin silicon membrane. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 119, numéro 1, p. 196–205.
- [265] Torchynska, T. V., Vivas Hernandez, A., Diaz Cano, A., Jiménez-Sandoval, S., Ostapenko, S. et Mynbaeva, M. (2005). Raman-scattering and structure investigations on porous SiC layers. *Journal of Applied Physics*, volume 97, numéro 3, p. 033507.

- [266] Toulemonde, M., Dufour, C. et Paumier, E. (1992). Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B*, volume 46, numéro 22, p. 14362.
- [267] Tsu, R., Gonzalez-Hernandez, J., Chao, S. S., Lee, S. C. et Tanaka, K. (1982). Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus doped Si : F : H alloys. *Applied Physics Letters*, volume 40, p. 534–353.
- [268] Tutashkonko, S., Boucherif, A., Nychporuk, T., Kaminski-Cachopo, A., Arès, R., Lemiti, M. et Aimez, V. (2013). Mesoporous Germanium formed by bipolar electrochemical etching. *Electrochimica Acta*, volume 88, p. 256–262.
- [269] Vallat-Sauvain, E., Droz, C., Meillaud, F., Bailat, J., Shah, A. et Ballif, C. (2006). Determination of Raman emission cross-section ratio in hydrogenated microcrystalline silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 352, numéro 9-20, p. 1200–1203.
- [270] van Dorp, D. H. et Kelly, J. J. (2007). Photoelectrochemistry of 4H-SiC in KOH solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, volume 599, numéro 2, p. 260–266.
- [271] van Dorp, D. H., Sattler, J. J. H. B., den Otter, J. H. et Kelly, J. J. (2009). Electrochemistry of anodic etching of 4H and 6H-SiC in fluoride solution of pH 3. *Electrochimica Acta*, volume 54, numéro 26, p. 6269–6275.
- [272] Vig, J. et Kim, Y. (2013). The low-power potential of oven-controlled MEMS oscillators. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, volume 60, numéro 4, p. 851–853.
- [273] Vilares, R., Hunter, C., Ugarte, I., Aranburu, I., Berganzo, J., Elizalde, J. et Fernandez, L. (2010). Fabrication and testing of a SU-8 thermal flow sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, volume 147, numéro 2, p. 411–417.
- [274] Voiculescu, I., Zaghloul, M. et Narasimhan, N. (2008). Microfabricated chemical preconcentrators for gas-phase microanalytical detection systems. *Trends in Analytical Chemistry*, volume 27, numéro 4, p. 327–343.
- [275] Wang, G., Shi, C., Cao, X., Wang, H., Feng, M., Hao, J. et Wang, Y. (2008). Electrochemical etching of n-type 15R-SiC and 6H-SiC without UV illumination. *Solid State Communications*, volume 146, numéro 9-10, p. 409–411.
- [276] Wang, L., Shao, H., Hu, X. et Xu, X. (2013). Hierarchical Porous Patterns of n-type 6H-SiC Crystals via Photo-electrochemical Etching. *Journal of Materials Science & Technology*, volume 29, numéro 7, p. 655–661.
- [277] Wesch, W., Kamarou, A. et Wendler, E. (2004). Effect of high electronic energy deposition in semiconductors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 225, numéro 1-2, p. 111–128.
- [278] Williams, I. et Shawyer, R. E. (1991). *Certification report for a pyrex glass reference material for thermal conductivity between -75° C and 195° C* (Rapport technique). Commission of the European Communities, Community bureau of reference, 96 p.

- [279] Williams, K. R., Gupta, K. et Wasilik, M. (2003). Etch Rates for Micromachining Processing - Part II. *Journal of Microelectromechanical Systems*, volume 12, numéro 6, p. 761–778.
- [280] Williams, P., Lévy-Clément, C., Péou, J.-E., Brun, N., Colliex, C., Wehrspohn, R., Chazalviel, J.-N. et Albu-Yaron, A. (1997). Microstructure and photoluminescence of porous Si formed on n-type substrates in the dark. *Thin Solid Films*, volume 298, numéro 1-2, p. 66–75.
- [281] Wright, N. G. et Horsfall, A. B. (2009). Silicon carbide : the return of an old friend. *Material Matters*, volume 4, numéro 2, p. 43–44.
- [282] Yang, M., Pal, R. et Burns, M. A. (2005). Cost-effective thermal isolation techniques for use on microfabricated DNA amplification and analysis devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 15, numéro 1, p. 221–230.
- [283] Yeom, J., Field, C. R., Bae, B., Masel, R. I. et Shannon, M. A. (2008). The design, fabrication and characterization of a silicon microheater for an integrated MEMS gas preconcentrator. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 18, numéro 12, p. 125001.
- [284] Yih, P., Saxena, V. et Steckl, A. (1997). A review of SiC reactive ion etching in fluorinated plasmas. *Physica Status Solidi (b)*, volume 202, numéro 1, p. 605–642.
- [285] Yokokawa, R., Paik, J.-A., Dunn, B., Kitazawa, N., Kotera, H. et Kim, C.-J. (2004). Mechanical properties of aerogel-like thin films used for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 14, numéro 5, p. 681–686.
- [286] Yon, J., Barla, K., Herino, R. et Bomchil, G. (1987). The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates. *Journal of Applied Physics*, volume 62, numéro 3, p. 1042–1048.
- [287] Yun, F., Reshchikov, M. A., He, L., Morkoċ, H., Inoki, C. K. et Kuan, T. S. (2002). Growth of GaN films on porous SiC substrate by molecular-beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, volume 81, numéro 22, p. 4142–4144.
- [288] Zangoie, S. et Arwin, H. (2001). Surface, Pore Morphology, and Optical Properties of Porous 4H-SiC. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 148, numéro 6, p. G297–G302.
- [289] Zangoie, S., Persson, P. O. A., Hilfiker, J. N., Hultman, L. et Arwin, H. (2000). Microstructural and infrared optical properties of electrochemically etched highly doped 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, volume 87, numéro 12, p. 8497–8503.
- [290] Zangoie, S., Woollam, J. A. et Arwin, H. (2000). Self-organization in porous 6H-SiC. *Journal of Materials Research*, volume 15, numéro 9, p. 1860–1863.
- [291] Zeitschel, A., Friedberger, A., Welser, W. et Müller, G. (1999). Breaking the isotropy of porous silicon formation by means of current focusing. *Sensors and Actuators A : Physical*, volume 74, numéro 1-3, p. 113–117.

- [292] Zekentes, K. et Rogdakis, K. (2011). SiC nanowires : material and devices. *Journal of Physics D*, volume 44, numéro 13, p. 133001.
- [293] Zeng, J. S. Q., Stevens, P. C., Hunt, A. J., Grief, R. et Lee, D. (1996). Thin-film-heater thermal conductivity apparatus and measurement of thermal conductivity of silica aerogel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, volume 39, numéro 11, p. 2311–2317.
- [294] Zhang, C. et Najafi, K. (2004). Fabrication of thick silicon dioxide layers for thermal isolation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, volume 14, numéro 6, p. 769–774.
- [295] Zhuang, D. et Edgar, J. H. (2005). Wet etching of GaN, AlN, and SiC : a review. *Materials Science and Engineering R*, volume 48, numéro 1, p. 1–46.
- [296] Ziambaras, E. et Hyldgaard, P. (2006). Phonon Knudsen flow in nanostructured semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, volume 99, numéro 5, p. 054303.
- [297] Zianni, X. et Chantrenne, P. (2012). Thermal Conductivity of Diameter-Modulated Silicon Nanowires Within a Frequency-Dependent Model for Phonon Boundary Scattering. *Journal of Electronic Materials*, volume 42, numéro 7, p. 1509–1513.
- [298] Ziegler, J. F., Ziegler, M. D. et Biersack, J. P. (2010). SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, volume 268, numéro 11-12, p. 1818–1823.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : NEWBY

DATE de SOUTENANCE : 12 décembre 2013

Prénoms : Pascal

TITRE : Fabrication de semiconducteurs poreux pour améliorer l'isolation thermique des MEMS

NATURE : Doctorat en co-tutelle

Numéro d'ordre : 2013ISAL0154

Ecole doctorale : EEA (Electronique, Electrotechnique, Automatique)

Spécialité : Micro et nano technologies

RESUME :

L'isolation thermique est essentielle dans de nombreux types de MEMS (micro-systèmes électro-mécaniques). Elle permet de réduire la consommation d'énergie, améliorer leurs performances, ou encore isoler la zone chaude du reste du dispositif, ce qui est essentiel dans les systèmes sur puce. Il existe quelques matériaux et techniques d'isolation pour les MEMS, mais ils sont limités. En effet, soit ils ne proposent pas un niveau d'isolation suffisant, sont trop fragiles, ou imposent des contraintes trop importantes sur la conception du dispositif et sont difficiles à intégrer.

Une approche intéressante pour l'isolation, démontrée dans la littérature, est de fabriquer des pores de taille nanométrique dans le silicium par gravure électrochimique. En nanostructurant le silicium ainsi, on peut diviser sa conductivité thermique par un facteur de 100 à 1000, le transformant en isolant thermique. Cette solution est idéale pour l'intégration dans les procédés de fabrication existants des MEMS, car on garde le silicium qui est déjà utilisé pour leur fabrication, mais en le nanostructurant localement, on le rend isolant là où on en a besoin. Par contre sa porosité cause des problèmes : mauvaise résistance chimique, structure instable au-delà de 400°C, et tenue mécanique réduite. La facilité d'intégration des semiconducteurs poreux est un atout majeur, nous visons donc de réduire les désavantages de ces matériaux afin de favoriser leur intégration dans des dispositifs en silicium. Nous avons identifié deux approches pour atteindre cet objectif : i) améliorer le Si poreux ou ii) développer un nouveau matériau.

La première approche consiste à amorphiser le Si poreux en l'irradiant avec des ions à haute énergie (uranium, 110 MeV). Nous avons montré que l'amorphisation, même partielle, du Si poreux entraîne une diminution de sa conductivité thermique, sans endommager sa structure poreuse. Cette technique réduit sa conductivité thermique jusqu'à un facteur de trois, et peut être combinée avec une pré-oxydation afin d'atteindre une réduction d'un facteur cinq. Donc cette méthode permet de réduire la porosité du Si poreux, et d'atténuer ainsi les problèmes de fragilité mécanique causés par la porosité élevée, tout en gardant un niveau d'isolation égal.

La seconde approche est de développer un nouveau matériau. Nous avons choisi le SiC poreux : le SiC massif a des propriétés physiques supérieures à celles du Si, et donc a priori le SiC poreux devrait conserver cette supériorité. La fabrication du SiC poreux a déjà été démontrée dans la littérature, mais avec peu d'études détaillées du procédé. Sa conductivité thermique et tenue mécanique n'ont pas été caractérisées, et sa tenue en température que de façon incomplète.

Nous avons mené une étude systématique de la porosification du SiC en fonction de la concentration en HF et le courant. Nous avons implémenté un banc de mesure de la conductivité thermique par la méthode « 3 oméga » et l'avons utilisé pour mesurer la conductivité thermique du SiC poreux. Nous avons montré qu'elle est environ deux ordres de grandeur plus faible que celle du SiC massif. Nous avons aussi montré que le SiC poreux est résistant à tous les produits chimiques typiquement utilisés en microfabrication sur silicium. D'après nos résultats il est stable jusqu'à au moins 1000°C et nous avons obtenu des résultats qualitatifs encourageants quant à sa tenue mécanique. Nos résultats signifient donc que le SiC poreux est compatible avec la microfabrication, et peut être intégré dans les MEMS comme isolant thermique.

MOTS-CLES : Carbure de silicium poreux, silicium poreux, MEMS, isolation thermique, irradiation aux ions lourds, conductivité thermique, microfabrication.

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Insa de Lyon, France
Laboratoire Nanotechnologies Nanosystèmes (LN2), Université de Sherbrooke, Canada

Directeur de thèse: Vladimir LYSENKO, HDR, CR CRNS Insa de Lyon
Luc G. Fréchette, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)
Vincent Aimez, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)

Président de jury : Richard Arès, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)

Composition du jury : Richard Arès, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)
Clara Santato, Professeur agrégé, Polytechnique Montréal (Canada)
Gaël Gautier, HDR, Maître de conférences, Polytech' Tours
Daniel Barbier, Professeur, Insa de Lyon
Vladimir Lysenko, HDR, CR CRNS Insa de Lyon
Luc G. Fréchette, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada)
Vincent Aimez, Professeur, Université de Sherbrooke (Canada) – *Membre invité*