



**HAL**  
open science

# Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu

Caroline Rauer

► **To cite this version:**

Caroline Rauer. Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI088 . tel-01304195

**HAL Id: tel-01304195**

**<https://theses.hal.science/tel-01304195>**

Submitted on 19 Apr 2016

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Caroline RAUER**

Thèse dirigée par **François RIEUTORD** et  
codirigée par **Hubert MORICEAU**

préparée au sein du **Laboratoire Surfaces et Interface (CEA-Leti)**

dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique  
Énergétique Environnement Procédés Production (I-MEP<sup>2</sup>)**

# Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu

Thèse soutenue publiquement le **09 Juillet 2014**  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Charles JOUD**

Professeur, Grenoble INP, Grenoble, Président

**M. Etienne BARTHEL**

Directeur de recherche, CNRS - ESPCI, Paris, Rapporteur

**M. Alain BOSSEBOEUF**

Directeur de recherche, IEF - Minasys, Orsay, Rapporteur

**M. Gilles PATRIARCHE**

Directeur de recherche, CNRS - LPN, Marcoussy, Examinateur

**M. François RIEUTORD**

Directeur de recherche, CEA - INAC, Grenoble, Directeur de thèse

**M. Hubert MORICEAU**

Docteur, CEA - Leti, Grenoble, Co-encadrant





## Remerciements

J'arrive à la page tant attendue, celle qu'on rédige en dernier (on espère!) et qui clôt l'épreuve de rédaction du manuscrit. C'est aussi celle qui paradoxalement est lue en premier... Et pour cause! Ce travail a été réalisé grâce à l'aide de nombreuses personnes. Je souhaite donc remercier vivement toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à ce travail et qui ne trouveront pas leur nom dans les lignes qui suivent.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury Jean-Charles Joud en tant que président, Alain Bosseboeuf et Etienne Barthel en tant que rapporteurs de ce manuscrit et Gilles Patriarches en tant qu'examineur.

Ce travail de thèse a été réalisé au CEA-Leti et je remercie les responsables du laboratoire qui se sont succédé durant ma thèse : Chrystel Deguet, le labo s'appelait alors le LTFC, et Véronique Carron après la réorganisation quand le labo est devenu le SSURF!

Je remercie ensuite mes encadrants François Rieutord et Hubert Moriceau. Merci pour votre écoute, votre aide et votre disponibilité. Durant ces trois ans (et un peu plus), j'ai énormément appris sur cette thématique de recherche qui m'était totalement inconnue lorsque j'ai commencé ma thèse. J'ai notamment appris que la recherche, c'est l'école de la patience et bien souvent de la frustration...

Je voudrais aussi remercier mes collègues de bureau et tous ceux qui ont travaillé avec moi en salle blanche pour toute l'aide et la bonne humeur qu'ils ont apporté : Christophe Morales (plus connu sous le nom de Momo) pour toutes les formations en salle blanche et son aide précieuse lors des manip, Jean-Michel Hartmann pour tous les conseils et procédés d'élaboration des surfaces reconstruites, Lazar Saidi et Clément Chaffard pour leur aide en salle blanche lors des enchaînements d'étapes de reconstruction et de collage, Anne-Marie Charvet pour le temps passé à observer les terrasses avec l'AFM multimode, Denis Mariolle pour les images AFM et les caractérisations LEED, Laurent Bally pour son aide lors de la découpe des échantillons, Névine Rochat pour son aide lors des caractérisations FTIR-MIR, Chloé pour son aide lors des mesures en boîte à gants, Pierre-Antoine (ou Del) pour son aide sur les traitements par plasma et les caractérisations FTIR-MIR, Nicolas Bernier pour les observations TEM, Aurélie Thuaire pour le côté projet AtMol et sans oublier Frank, Vincent, Yann, Florence, Claudine, Loïc, Brigitte, Christophe Lecouvey, Mouly, Jéjé, Nicolas.

Un grand merci à Floriane avec qui j'ai pendant longtemps partagé le bureau, avec qui je suis partie en conférence à Hawaï, que j'ai accompagnée à la salle de sport... Que de souvenirs! Merci également à Elodie la grenobloise qui pourrait / voudrait se faire passer pour une toulousaine! Je remercie aussi chaleureusement Angélique pour tous les moments de papotage et aussi les moments très studieux du début de l'année pendant lesquels j'ai rédigé mon manuscrit.

Merci à tous les adeptes de la bière du jeudi : Michel, Paul, Bruno, Jude, Sébastien, Lamine, Emilie (merci aussi pour le coaching footing!), Toshi, Yann Bogu, Marianne, Flavia, Del, Chloé, JS (merci aussi pour le coaching natation!), Caro, Yann...

Grazie anche à la famiglia italiana : Chiara, Crazy Johnny, Riccardo, Giovanni, Giada, Marco, Lia, Clio, Carlo, Alice, Vera, Lorenzo et merci également à Siméon, Sam, Sandra, Yannick, Véronique pour les randos, dîners, les sorties ski ou soirée jeux.

Mes derniers remerciements vont à ma famille et à Eric. Merci pour vos encouragements et votre soutien tout au long de ce travail de thèse.



## Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>2</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>4</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>8</b>
<b>Chapitre 1 - Présentation du collage direct.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Introduction au collage direct.....</b>	<b>12</b>
1.1.1 Définitions et techniques de collage .....	12
1.1.1.1 Techniques de collages ne nécessitant pas d'ajout de matière.....	12
1.1.1.2 Techniques de collage de couches métalliques .....	13
1.1.1.3 Technique de collage nécessitant une couche intermédiaire.....	14
1.1.2 Les forces mises en oeuvre lors du collage direct .....	14
1.1.3 Prérequis nécessaires au collage direct.....	16
1.1.3.1 Morphologie du matériau .....	17
1.1.3.2 Propreté de la surface à coller .....	18
<b>1.2 Les applications du collage direct .....</b>	<b>19</b>
<b>1.3 Contexte de l'étude.....</b>	<b>24</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>27</b>
<b>Chapitre 2 - Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1 Caractérisation de surface (avant collage).....</b>	<b>32</b>
2.1.1 Caractérisation de la mouillabilité des surfaces : l'angle de contact .....	32
2.1.2 Caractérisation de la microrugosité de surface : microscope à force atomique (AFM).....	33
2.1.3 Caractérisation de la topologie de surface : microscope à effet tunnel (STM).....	34
2.1.4 Caractérisation infrarouge des liaisons chimiques de surface : Spectroscopie infrarouge en transmission.....	35
<b>2.2 Caractérisation des structures collées et interface de collage.....</b>	<b>36</b>
2.2.1 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame .....	37
2.2.2 Caractérisation acoustique de l'interface de collage : microscope acoustique à balayage (SAM) .....	38
2.2.3 Caractérisation infrarouge de l'interface de collage : spectroscopie en mode de réflexion interne multiple (MIR) .....	39
2.2.3.1 Principe.....	39
2.2.3.2 Méthodologie .....	40
2.2.3.3 Exploitation des spectres MIR.....	41
2.2.4 Caractérisation par réflexion des rayons X (XRR) .....	43
2.2.4.1 Principe.....	43
2.2.4.2 Réalisation de la mesure .....	44
2.2.4.3 Obtention du profil de densité électronique .....	45
<b>2.3 Résumé et conclusion.....</b>	<b>46</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>48</b>

---

## **Chapitre 3 - Réalisation et applications des structures collées.....52**

### **3.1 Préparation des substrats pour les collages hydrophobes ..... 52**

3.1.1 Préparation de collage de substrats type HF-last..... 52

3.1.2 Préparation de collage de substrats Si(100)-2x1:H ..... 54

3.1.3 Applications des collages hydrophobes reconstruits ..... 61

### **3.2 Préparation des substrats pour les collages hydrophiles d'oxyde déposé ..... 68**

3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ..... 68

3.2.2 Traitement plasma..... 69

3.2.3 Traitement par polissage mécano-chimique ..... 70

3.2.4 Applications des collages de SiO<sub>2</sub> déposé..... 71

### **Bibliographie ..... 73**

## **Chapitre 4 - Mécanismes mis en jeu dans les collages hydrophobes de silicium reconstruit .....78**

### **4.1 Etat de l'art des collages hydrophobes HF-last ..... 78**

### **4.2 Cas des structures symétriques ..... 81**

4.2.1 Structures analysées..... 81

4.2.2 Evolution de la tenue du collage avec la température ..... 82

4.2.3 Fermeture de l'interface de collage ..... 84

4.2.4 Mécanismes..... 86

4.2.5 Gestion de l'hydrogène à l'interface ..... 89

4.2.5.1 Cas des collages hydrophobes HF-last ..... 89

4.2.5.2 Cas des collages de silicium reconstruit ..... 93

4.2.6 Résumé et conclusion..... 100

### **4.3 Cas des structures mixtes : hydrophobe reconstruit et HF-last .....102**

4.3.1 Structures analysées..... 102

4.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température ..... 103

4.3.3 Fermeture de l'interface de collage ..... 105

4.3.4 Gestion de l'hydrogène à l'interface ..... 106

4.3.5 Résumé et conclusions ..... 110

### **Bibliographie .....113**

## **Chapitre 5 - Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés .....118**

### **5.1 Etat de l'art des collages hydrophiles SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thermiques.....118**

### **5.2 Cas du vieillissement des oxydes déposés avant collage.....121**

### **5.3 Cas des oxydes dont la surface est activée par plasma .....123**

5.3.1 Structures analysées..... 123

5.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température ..... 123

5.3.3 Gestion de l'eau à l'interface ..... 126

5.3.4 Fermeture de l'interface de collage..... 135

5.3.5 Bilan de la préparation par plasma..... 138

<b>5.4 Cas des oxydes préparés par CMP.....</b>	<b>140</b>
5.4.1 Structures analysées.....	140
5.4.2 Evolution de la tenue du collage avec la température.....	141
5.4.3 Cas d'un oxyde fin.....	142
5.4.3.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage.....	142
5.4.3.2 Fermeture de l'interface de collage.....	144
5.4.3.3 Bilan.....	144
5.4.4 Cas d'un oxyde épais.....	145
5.4.4.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage.....	145
5.4.4.2 Fermeture de l'interface de collage.....	147
5.4.5 Bilan.....	149
<b>5.5 Conclusion .....</b>	<b>149</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>154</b>



---

## Introduction

Les chercheurs américains Bardeen, Shockley et Brattain de la compagnie Bell Telephone mettent au point en 1947 le premier transistor. Plus petit, rapide et robuste que les tubes électroniques utilisés à cette époque, le transistor va révolutionner l'électronique. Ces chercheurs recevront pour cette invention le prix Nobel de physique en 1956. Dès les années 1950, le transistor est assemblé industriellement avec d'autres composants pour la fabrication de circuits intégrés. Dès lors une course à la miniaturisation des composants commence. Cette réduction de la taille des composants suit une loi exponentielle, appelé loi de Moore et annonce que "Le nombre de transistors par circuit de même taille doublera tous les dix-huit mois". Jusqu'à aujourd'hui, cette loi a été suivie et le résultat est visible au quotidien avec des ordinateurs ayant une puissance de calcul toujours plus grande ou encore des appareils électroniques rassemblant toujours plus de fonctions. Par exemple, les téléphones portables de type smartphones ne servent plus seulement à téléphoner mais servent aussi d'appareil photo, permettent d'écouter de la musique, la radio, de jouer, d'accéder à internet...

Cette miniaturisation des composants associée à l'intégration de plusieurs fonctionnalités au sein d'une même puce nécessite le développement de procédés technologiques. Le collage direct est une des solutions qui permet de suivre cette loi de Moore en permettant par exemple l'élaboration de substrats innovants dont le plus connu est le silicium sur isolant (SOI) ou en permettant le report de couche et faire ainsi une intégration 3D.

Le collage direct consiste en la mise en contact de deux surfaces suffisamment lisses et propres pour qu'une adhésion puissent se créer, et ce, sans ajout de matière à l'interface. Le chapitre 1 introduit la notion de collage direct, les prérequis nécessaires à sa mise en oeuvre et détaille deux applications du collage direct qui sont les substrats de silicium sur isolant et les hétérostructures.

Après avoir introduit les différents outils de caractérisation utilisés lors de ce travail de thèse dans le chapitre 2, la partie expérimentale sera détaillée dans le chapitre 3. Il s'agit d'expliquer d'un point de vue pratique l'élaboration des différentes structures utilisées tout au long de ce travail de thèse.

Une première partie abordera la réalisation des collages de surfaces hydrophobes obtenues soit de façon classique par un bain d'acide fluorhydrique (appelé HF-last) soit par des recuits à haute température sous flux d'hydrogène. Cette dernière méthode permet d'obtenir des surfaces hydrophobes extrêmement lisses et passivées uniquement par des monohydrures d'hydrogène, appelée dans ce manuscrit silicium reconstruit. L'étude du collage de telles surfaces hydrophobes a été motivée par la participation à un projet européen intitulé AtMol (Atomic scale and single molecule logic gate technology) qui vise la réalisation de portes logiques par des molécules ou des circuits atomiques. Pour ce projet il a fallu fournir aux partenaires des puces collées de 1 cm<sup>2</sup>, les surfaces collées étant des surfaces de silicium reconstruit. Le collage de telles surfaces n'avait jamais été testé ni sur plaque entière et encore moins pour de si petits échantillons. La réalisation de tels collages a donc été un premier objectif de travail. Les démonstrateurs réalisés dans le cadre de ce projet seront détaillés à la fin de cette première partie.

---

Une seconde partie aborde l'élaboration de films d'oxyde de silicium déposés par dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Les traitements pré-collage tels que le polissage mécano-chimique ou le plasma seront également détaillés. Enfin des applications tirées de la littérature sont données afin d'illustrer l'utilisation du collage d'oxyde de silicium déposé.

Nous arrivons ainsi aux chapitres 4 et 5 qui constituent le coeur de ce manuscrit. Ils présentent les résultats de l'investigation des mécanismes de collage se produisant dans les collages de surface de silicium hydrophobes et dans les collages de surfaces hydrophiles d'oxyde de silicium déposé. La méthode d'investigation des mécanismes de collage est le fil conducteur de ces deux chapitres. Elle combine des caractérisations de réflectivité par rayons X et de spectroscopie infrarouge. La réflectivité par rayons X permet de sonder les interfaces enterrées à l'échelle nanométrique tandis que la spectroscopie infrarouge permet de suivre l'évolution des espèces chimiques piégées à l'interface de collage. L'utilisation conjointe de ces deux techniques permet alors d'étudier la fermeture de l'interface de collage d'un point de vue mécanique et chimique.

Le chapitre 4 regroupe tous les résultats de l'étude des collages de surface de silicium hydrophobes. Des structures symétriques HF-last et silicium reconstruit et des structures dissymétriques combinant préparation HF-last et silicium reconstruit ont été réalisées. Les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface de collage ont été étudiés pour toutes les structures selon deux axes : la fermeture de l'interface de collage et la gestion de l'hydrogène en fonction de la température de recuit. Un premier modèle de fermeture d'interface de collage de surface de silicium hydrophobe a été proposé dans les années 1990 par Tong. Il a été remis en question en 2006 par Rieutord *et al.*<sup>1</sup> qui ont proposé un nouveau modèle mécanique de fermeture d'interface en s'appuyant sur des expériences de réflectivité par rayons X. Ce modèle de contact par aspérité a servi de point de départ pour notre étude et a été complété grâce à l'étude portant sur les collages de surfaces hydrophobes de silicium reconstruit. Les substrats de silicium reconstruits diffèrent des substrats de silicium HF-last par leur rugosité et la passivation chimique de la surface. Nous verrons que ce sont deux paramètres clés lors de la fermeture de l'interface de collage.

Le chapitre 5 regroupe quant à lui les résultats de l'étude portant sur les collages de surfaces hydrophiles d'oxyde de silicium déposé. Des collages d'oxyde de silicium préparés par plasma en atmosphère O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> et des collages d'oxyde de silicium préparés par polissage mécano-chimique sont adressés. Les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface de collage ont été étudiés pour tous ces collages selon deux axes : la fermeture de l'interface de collage et la gestion de l'eau en fonction de la température de recuit. En 2009, Caroline Ventosa<sup>2</sup> a proposé des modèles de mécanismes de fermeture d'interface pour des collages de surfaces hydrophiles de silicium et d'oxyde de silicium thermique. Ces modèles ont servi de point de départ à notre étude.

Ce manuscrit sera terminé par une conclusion rappelant les principaux résultats obtenus tout au long de cette étude et par des pistes de réflexion pour de futures études.

---

<sup>1</sup> F. Rieutord, H. Moriceau, R. Beneyton, L. Capello, C. Morales, and A.-M. Charvet, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, vol.3, issue 6, pp. 205-215 (2006)

<sup>2</sup> C. Ventosa, *Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2009)

---

# Chapitre 1 :

## Présentation du collage direct

---

---

<b>Chapitre 1 - Présentation du collage direct.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Introduction au collage direct.....</b>	<b>12</b>
1.1.1 Définitions et techniques de collage .....	12
1.1.1.1 Techniques de collages ne nécessitant pas d'ajout de matière.....	12
1.1.1.2 Techniques de collage de couches métalliques .....	13
1.1.1.3 Technique de collage nécessitant une couche intermédiaire.....	14
1.1.2 Les forces mises en oeuvre lors du collage direct .....	14
1.1.3 Prérequis nécessaires au collage direct.....	16
1.1.3.1 Morphologie du matériau .....	17
1.1.3.2 Propreté de la surface à coller .....	18
<b>1.2 Les applications du collage direct .....</b>	<b>19</b>
<b>1.3 Contexte de l'étude.....</b>	<b>24</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>27</b>

## Chapitre 1 - Présentation du collage direct

Le but de ce chapitre est de présenter de façon générale ce qu'est le collage direct. Ce chapitre s'articule en trois parties distinctes.

La première partie de ce chapitre permet d'avoir un aperçu des différentes techniques de collages les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique. Dans une seconde partie le cas du collage direct sera approfondi et les différentes forces mises en jeu lors d'un tel collage seront présentées. Cette première partie se termine par la présentation des prérequis de morphologie et de propreté nécessaires au collage direct.

Une seconde partie décrit les applications les plus courantes du collage direct. L'élaboration de substrats de silicium sur isolant (SOI) et des hétérostructures seront ainsi abordées.

La dernière partie abordera le contexte de l'étude menée lors de ce travail de thèse. Les deux axes de travail portant sur l'étude des mécanismes mis en jeu dans les collages de surfaces hydrophobes de silicium et des mécanismes mis en jeu lors de collages d'oxydes de silicium déposés seront détaillés.

### 1.1 Introduction au collage direct

#### 1.1.1 Définitions et techniques de collage

Le collage est une technique permettant de mettre en contact deux matériaux. Cette technique est très utilisée en microélectronique pour élaborer par exemple des substrats innovants, des microsystèmes électromécaniques (MEMS) ou encore pour du packaging de circuit.

Le collage de substrats peut se diviser en trois catégories : une première regroupe les techniques de collage ne nécessitant pas de couche intermédiaire, une seconde le collage de couche métallique et la dernière les techniques de collage nécessitant une couche intermédiaire. Nous allons passer brièvement en revue quelques unes des techniques de collage de chaque catégorie afin de mieux situer le collage direct.

##### 1.1.1.1 Techniques de collages ne nécessitant pas d'ajout de matière

Les techniques de collage ne nécessitant pas de couche intermédiaires sont le collage anodique et le collage direct.

Le collage anodique, aussi appelé collage électrostatique, a été mentionné pour la première fois en 1969 par Wallis [1.1]. Ce procédé est très utilisé pour coller un substrat de verre avec un substrat de silicium [1.2], et ce pour des applications en électronique ou en micro-fluidique. Cette méthode repose sur l'utilisation d'une forte tension appliquée aux substrats à coller par l'intermédiaire d'électrodes. Ce potentiel électrique va créer un champ électrique responsable de la dissociation des molécules d'oxydes de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ )

---

contenues dans le verre. Les ions sodium  $\text{Na}^+$  migrent vers la face arrière du substrat de verre créant ainsi une zone de déplétion au niveau de l'interface de collage. La forte intensité du champ électrique dans cette zone de déplétion force les ions  $\text{O}_2^-$  à migrer vers l'interface de collage entre le silicium et le verre. Ces ions réagissent avec le silicium ce qui aboutit à la création d'un film d'oxyde de silicium. Les deux substrats mis en contact sont alors intimement liés. L'utilisation conjointe d'un traitement thermique pouvant monter jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  permet d'augmenter la mobilité des anions dans le verre. Par ailleurs, les matériaux à coller doivent également avoir des coefficients d'expansion thermique assez proches.

Le collage anodique permet également d'assembler au verre des substrats de diverses natures autres que le silicium, comme par exemple du verre [1.3], des métaux ou d'autres matériaux monocristallins [1.4].

Le collage direct consiste à mettre en contact deux surfaces sans compression et sans ajout de matière. L'adhésion entre les deux plaques se fait par l'intermédiaire de liaisons moléculaires (forces de van der Waals ou liaisons hydrogène). Les forces d'attraction qui s'établissent à l'interface permettent d'avoir un seul objet qui évolue vers des liaisons fortes comme par exemple des liaisons covalentes. L'assemblage de substrats par collage direct suppose le respect de critères morphologiques de surface et de propreté stricts. Ces paramètres sont détaillés dans le paragraphe suivant. Ainsi la mise en œuvre d'un tel collage nécessite une préparation de surface adéquate.

Le matériau le plus étudié dans le cadre du collage direct est le silicium, pour ses propriétés spécifiques de semi-conducteur [1.5]. Dans le domaine de la microélectronique, l'assemblage par collage direct concerne également de nombreux autres matériaux cristallins tels que par exemple le germanium, le quartz ou le saphir. L'assemblage de substrats non-cristallins comme par exemple l'oxyde de silicium [1.6] ou des couches métalliques comme le cuivre, via une couche d'oxyde, a également été étudié [1.7]. Des substrats de nature différente peuvent également être assemblés. Dans ce cas les coefficients de dilatation thermique des substrats doivent être pris en considération sous peine de rupture de la structure lors de l'application de traitements thermiques utilisés par exemple pour renforcer l'énergie de collage.

### **1.1.1.2 Techniques de collage de couches métalliques**

Nous allons maintenant aborder le cas de collage de couches métalliques. L'utilisation de couches métalliques permet d'élaborer des interfaces conductrices. Pour cela deux techniques peuvent être employées, en plus du collage direct : la thermocompression et le collage eutectique. Le collage direct de couches métalliques est basé sur l'établissement de liaisons métalliques.

Pour réaliser un collage par thermocompression, il est tout d'abord nécessaire de déposer une couche de métal identique sur chacun des substrats à assembler. Ce dépôt peut être réalisé par évaporation, pulvérisation ou encore par voie électrochimique. Des couches d'autres matériaux servant à faciliter l'accroche du métal ou ayant la fonction de barrière de diffusion sont très souvent utilisées sous la couche de métal. Les deux surfaces métalliques ainsi préparées sont ensuite mises en contact sous thermocompression : un traitement

thermique et une compression mécanique sont utilisés conjointement pour assembler les deux substrats.

La thermocompression provoque alors des phénomènes de diffusion des atomes métalliques au niveau de l'interface de collage et des joints de grains des couches métallique. Les deux substrats mis en contact sont alors liés de façon permanente. L'usage d'une force de compression lors de l'assemblage permet d'augmenter la surface de contact des couches et la température permet de favoriser la diffusion des atomes métalliques.

Les métaux les plus utilisés sont de nature plutôt ductile comme par exemple l'or, l'aluminium ou le cuivre [1.8]. Les températures optimum de collage sont comprises dans la gamme allant de 300°C à 500°C et les pressions mécaniques appliquées de quelques centaines de MPa.

La seconde technique d'assemblage de couche métallique est le collage eutectique [1.9]. Un alliage en proportion eutectique est déposé sur les deux substrats à assembler. Lors de leur mise en contact, un traitement thermique à la température d'eutectique entraîne la fusion des deux couches d'alliage. Lors du retour à la température ambiante, l'interphase créée revient à l'état solide. Le recours à un alliage en proportion eutectique permet de baisser le point de fusion de cet alliage à une température typiquement comprise entre 150°C et 400°C. Les alliages les plus couramment utilisés sont Au-Sn, Au-In et Au-Si [1.10].

### **1.1.1.3 Technique de collage nécessitant une couche intermédiaire**

Cette technique est connue sous le nom de collage adhésif. L'utilisation d'une couche adhésive de type polymère ou résine permet d'assembler entre eux une grande variété de matériaux (silicium, verre, métaux, polymères...).

Il existe un grand nombre de polymères permettant de faire du collage adhésif. Le BCB (Benzocyclobutene) est un des polymères les plus utilisés en microélectronique notamment pour l'encapsulation de MEMS [1.11].

L'herméticité de l'assemblage réalisé par collage adhésif n'est pas totale et cela peut être un inconvénient pour certaines applications. De même, la distance entre les deux substrats à coller peut être difficile à maîtriser avec cette méthode.

Nous avons ainsi décrit quelques unes des techniques de collages les plus utilisées dans le domaine de la microélectronique et des microtechnologies. Pour cette étude, nous avons eu recours au collage direct de silicium et d'oxyde de silicium. Nous allons maintenant aller plus loin dans la description de cette méthode d'assemblage en nous intéressant aux forces mises en jeu lors d'un collage direct.

## **1.1.2 Les forces mises en oeuvre lors du collage direct**

Le phénomène de collage direct intervient lorsque deux surfaces lisses, propres et sans particule sont rapprochées. Les forces attractives entre les deux surfaces deviennent alors assez grandes pour les attirer l'une vers l'autre.

A température ambiante, l'adhésion entre les deux surfaces collées est due majoritairement aux forces de van der Waals, liaisons hydrogènes et forces de capillarité. Un phénomène de capillarité apparaît dès lors qu'une couche d'eau avec un ménisque est



enfermée entre les deux surfaces. Cette capillarité peut permettre aux plaques de glisser facilement l'une sur l'autre mais il est difficile de les séparer en effectuant une traction sur les faces arrière. Lorsque l'eau s'échappe, les surfaces se rapprochent et les forces de van der Waals s'exercent.

Le collage direct peut également être défini selon l'affinité des surfaces mises en contact avec les molécules d'eau : nous parlerons ainsi de collage hydrophobe ou hydrophile. Les collages hydrophobes mettent en jeu des surfaces ayant peu d'affinité avec l'eau. A l'inverse, une surface hydrophile a une grande affinité avec l'eau et est recouverte par un film d'eau dès sa mise à l'air atmosphérique dans un environnement de salle blanche avec un taux d'humidité de 40%.

Le collage hydrophobe consiste en la mise en contact de deux surfaces recouvertes majoritairement par des liaisons Si-H, dans le cas de surfaces de silicium. Ces surfaces sont habituellement obtenues par un rinçage à l'acide fluorhydrique (HF) mais peuvent aussi être obtenues par un recuit à haute température sous flux de dihydrogène (H<sub>2</sub>). Ces différentes méthodes de préparation seront plus longuement exposées dans le chapitre 3.

Le collage hydrophile est basé sur la mise en contact de deux surfaces de silicium recouvertes par des groupements silanols Si-OH. Ces surfaces peuvent être par exemple obtenues après un nettoyage laissant les surfaces recouvertes par un film très fin (<1nm) d'oxyde de silicium, appelé oxyde natif. Il est également possible de rendre une surface hydrophile avec des traitements secs comme des plasmas (d'oxygène, d'azote) ou des traitements sous rayonnement UV en présence d'ozone gazeux [1.12].

Après la mise en contact à température ambiante, l'énergie de collage est généralement faible, le collage est dans ce cas réversible, c'est-à-dire que les deux plaques peuvent être séparées en exerçant une action mécanique (insertion d'une lame par exemple). Ainsi les énergies de surfaces sont de l'ordre de quelques dizaines de mJ/m<sup>2</sup> pour les collages hydrophobes et de l'ordre de 0.1-0.2 J/m<sup>2</sup> pour les collages hydrophiles. Ces différences en énergie s'expliquent par des différences dans le type de liaisons créées à l'interface de collage. En effet, les forces mises en jeu lors de collage hydrophobe sont principalement des forces de van der Waals. Ces forces attractives sont le résultat de l'ensemble des forces liées aux interactions électroniques entre les atomes ou molécules de deux corps. L'énergie d'adhésion  $W$  relative à deux surfaces attirées par des forces de type van der Waals, et séparées par une distance  $D$  peut être exprimée de la façon suivante [1.13] :

$$W = \frac{A_{123}}{12\pi D^2}$$


Équation 1.1 : Energie de van der Waals entre deux surfaces planes séparées par une distance  $D$ .

La constante d'Hamaker  $A_{123}$  dépend de la nature des matériaux (1 et 3) et du milieu (2) les séparant. Les valeurs des constantes d'Hamaker sont répertoriées dans la littérature. Par exemple dans le cas d'un collage hydrophobe de surfaces de silicium séparées par une couche d'air, la constante de Hamaker est de  $21 \cdot 10^{-20}$  J (Si/air/Si) [1.13].

Dans le cas de collage hydrophile, un autre type de liaison est mis en jeu : la liaison hydrogène. Cette liaison est plus énergétique que les forces de van der Waals, ce qui explique la grande différence d'énergie de collage mesurée juste après collage pour des structures hydrophiles. La liaison hydrogène, impliquant des molécules polarisées, est créée par interaction d'un atome d'hydrogène à un atome fortement électronégatif tel que le fluor, l'oxygène ou encore l'azote.

Pour renforcer l'énergie de collage, voire même rendre le scellement irréversible, les liaisons à faible énergie doivent être entièrement remplacées par des liaisons à forte énergie, de type covalentes, à l'aide de traitements thermiques. En effet, l'énergie thermique favorise la diffusion d'espèces, casse certaines molécules et permet l'activation de certaines réactions chimiques. L'évolution en température de l'énergie de surface d'un collage hydrophile ou hydrophobe est présentée en Figure 1.1 pour un collage  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  et Si-Si respectivement. Le temps de recuit est fixé à deux heures. L'évolution de l'énergie de surface est très différente selon la nature hydrophobe ou hydrophile du collage. Les études précédentes menées au laboratoire, révèlent au travers de l'énergie de collage, une évolution de l'interface de collage en fonction de la température de recuit [1.14], [1.15], [1.16].

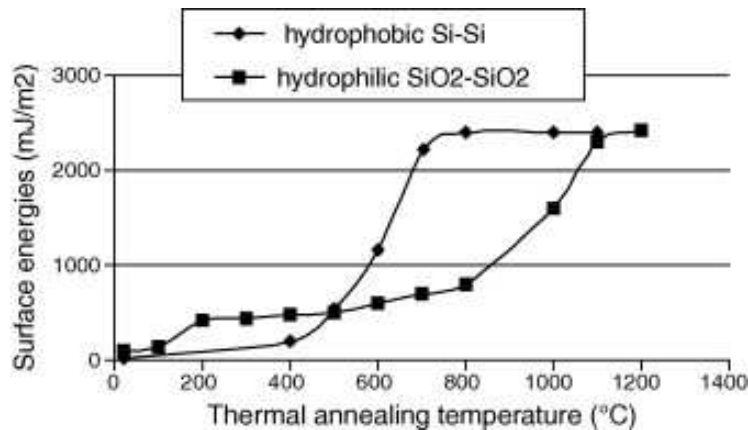


Figure 1.1 : Energie de surface mesurée dans le cas d'un collage  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  hydrophile et Si-Si hydrophobe [1.17].

Après un recuit à haute température (1100°C), les valeurs d'énergie sont équivalentes pour les collages hydrophiles et hydrophobes. Les deux matériaux sont en contact sur toute leur surface, et l'interface de collage est parfaitement homogène.

Les mécanismes physico-chimiques de consolidation du collage seront présentés pour chacun des collages hydrophobes et hydrophiles respectivement en début des chapitres 4 et 5. Nous pourrions voir que les mécanismes de consolidation sont liés à la nature des liaisons au sein de l'interface de collage, ce qui justifiera en partie de telles évolutions de l'énergie de collage.

### 1.1.3 Prérequis nécessaires au collage direct

Pour réussir à suffisamment rapprocher les surfaces et créer ainsi une adhésion significative, les surfaces doivent répondre à des critères morphologiques et de propreté

stricts. L'objet de ce paragraphe est donc de présenter ces différents critères, ainsi que les actions technologiques mises en place pour répondre à ces exigences.

### 1.1.3.1 Morphologie du matériau

D'un point de vue macroscopique, le premier critère indispensable est la flèche (ou le bombé) qui caractérise la déformation du substrat à l'échelle de la plaque de silicium (cf. Figure 1.2). En effet, lors du collage d'une plaque présentant une flèche, il faudra fournir une certaine énergie élastique pour déformer la plaque de silicium et réussir à établir un contact en tout point de la surface. Si l'énergie nécessaire à la déformation est supérieure à l'énergie fournie par les forces de collage, les deux plaques ne pourront pas rester collées l'une à l'autre.

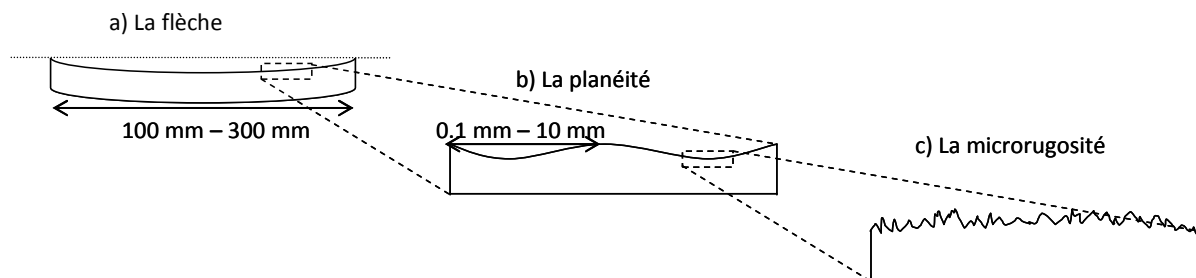


Figure 1.2: Critères morphologiques auxquels doit répondre un matériau pour le collage direct a) la flèche, b) la planéité et c) la microrugosité.

Le second critère à prendre en compte lors d'un collage est la planéité des surfaces qui est caractérisée par les ondulations de la surface (cf. Figure 1.2). La longueur d'onde de ces ondulations est comprise entre quelques dizaines de micromètres et quelques millimètres. Si des plaques à coller présentent des ondulations avec une amplitude trop importante, l'énergie nécessaire à la déformation des plaques pourrait être trop grande par rapport à celle fournie par les forces de collage. Des défauts de collage seraient alors observés sur la structure finale.

Enfin, le troisième critère morphologique qui peut rendre le collage impossible est la microrugosité de surface. Cette rugosité est mesurée par microscopie à force atomique et est habituellement exprimée par sa valeur quadratique RMS (root mean square) en nanomètre. Plus de détails seront donnés dans le chapitre 2 sur le principe de mesure de rugosité. La qualité de collage sera d'autant meilleure que la microrugosité sera faible. Dans la littérature, il a par exemple été montré qu'une microrugosité de surface supérieure à 0,6 nm (valeur RMS) rend le collage hydrophile d'oxyde de silicium très difficile voire impossible pour des flèches et planéités standards de plaques de silicium oxydées [1.18], [1.19]. Pour le collage hydrophobe de surfaces de silicium cette limite se situe plutôt aux alentours de 0,25nm [1.20].

Les plaques de silicium commercialisées ont en général des paramètres qui sont largement dans les spécifications morphologiques requises pour le collage direct. Mais il peut arriver lors de certaines étapes technologiques (type dépôt...) que les conditions favorables au collage direct soient perdues. Un polissage mécano-chimique permet de rattraper la microrugosité ou le dépôt en face arrière d'une couche contrainte permet de rattraper un bombé.

### 1.1.3.2 Propreté de la surface à coller

En plus des caractéristiques morphologiques, la propreté des surfaces est absolument indispensable pour obtenir un collage de bonne qualité et reproductible. Une surface de matériau propre est une surface exempte de toute contamination générée par l'environnement de la salle blanche. Trois types de contamination peuvent être distingués : la contamination organique, la contamination particulaire et la contamination métallique.

Les contaminants organiques représentent des composés organiques volatiles susceptibles de contaminer la surface des plaques et d'empêcher le collage. Cette contamination est due aux polymères utilisés pour la fabrication des boîtes de stockage des plaques, le revêtement des murs... La plupart des composés appartiennent à la famille des hydrocarbures  $-CH_x$ . Cette contamination est en général retirée par un nettoyage en milieu acide. Le nettoyage le plus couramment utilisé est l'acide de CARO obtenu par un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée [1.21]. L'inconvénient de ce nettoyage est qu'il induit une contamination particulaire des plaques. L'eau désionisée ozonée est cependant de plus en plus utilisée afin d'éviter l'utilisation de solutions chimiques très acides.

Une fois la contamination organique supprimée, il faut encore s'occuper de supprimer la contamination particulaire. Bien que le collage soit réalisé dans un environnement de salle blanche, des particules peuvent se déposer à la surface (en plus de celles laissées par un nettoyage de type CARO). Au moment du collage, ces particules sont piégées à l'interface et, si elles sont assez grandes, peuvent créer des zones non collées appelées défauts de collage. Tong *et al.* [1.5] ont mis en équation la hauteur de particule critique à partir de laquelle un défaut de collage est créé. Elle s'établit comme suit, en supposant le collage de deux plaques identiques:

$$h_{crit} = \sqrt{5 \frac{t_w \gamma}{E'}}$$

$t_w$  : l'épaisseur du substrat

$\gamma$  : énergie de surface

$E' = \frac{E}{(1 - \nu^2)}$  où E est le module d'Young et  $\nu$  le

coefficient de Poisson

Dans le cas d'une plaque de 200mm de diamètre et ayant une épaisseur de 725 $\mu$ m et une énergie de surface de  $\gamma=100$ mJ/m<sup>2</sup>, la hauteur critique  $h_{crit}$  est aux alentours de 0,1 $\mu$ m ce qui engendre un défaut de 1mm.

Le retrait de la contamination particulaire peut se faire soit à l'aide d'un nettoyage chimique nommé SC1 pour Standard Clean 1 éventuellement associé à un traitement mégasonique, ou un procédé mécanique d'enlèvement (brossage des surfaces). Le nettoyage SC1 est un mélange d'eau, d'ammoniaque et d'eau oxygénée mis au point par Kern [1.22]. Cette solution permet de retirer la contamination particulaire par deux mécanismes :

- les particules s'entourent de charges de mêmes signes que la surface. Il y a alors formation de forces répulsives entre les particules et la surface du matériau. Les particules se détachent de la surface lors du rinçage.

- 
- Si les particules sont piégées en surface ou par la fine couche d'oxyde, elles sont libérées par attaque de l'oxyde sous jacent, et un nouvel oxyde natif propre est formé.

Le nettoyage SC1 laisse donc en surface des plaques de silicium une fine couche d'oxyde appelé oxyde natif de quelques angströms d'épaisseur. Suite à ce nettoyage, la surface de l'oxyde est saturée avec des liaisons Si-OH, responsables de la forte hydrophilie de surface.

Dans le cas d'applications microélectroniques, le nettoyage SC1 est souvent suivi d'un nettoyage SC2 qui permet de retirer la contamination métallique. Cette contamination n'est pas gênante pour la qualité et l'efficacité du collage. Elle peut le devenir en fonction des applications visées.

Pour un collage hydrophobe de plaques de silicium, les nettoyages SC1 et SC2 sont suivi en général d'un nettoyage à l'acide fluorhydrique, ce qui permet de retirer l'oxyde natif laissant place à une surface passivée par des hydrures de silicium ( $\text{Si-H}_x$  avec  $1 \leq x \leq 3$ ). Une autre méthode, assez nouvelle et plus largement étudiée dans le cadre de cette thèse, combinant des recuits sous flux d'hydrogène à haute température et une fine épitaxie de silicium permet également d'obtenir des surfaces de silicium hydrophobe. Cependant la surface n'est plus passivée par des mono-, di- et trihydrures de silicium mais exclusivement par des monohydrures de silicium regroupé en dimères. Cette méthode d'élaboration est présentée en détail dans le chapitre 3.

Nous venons ainsi de voir les différents critères de morphologie et de propreté que doivent présenter les substrats avant collage direct. Nous allons maintenant nous intéresser aux applications les plus courantes du collage direct.

## 1.2 Les applications du collage direct

Réalisable à l'échelle industrielle et compatible avec les procédés de la microélectronique ou des microtechnologies, le collage direct ne manque pas d'atouts pour la réalisation de substrats innovants.

Nous allons aborder dans cette partie deux exemples d'application du collage direct : la réalisation de substrats de silicium sur isolant (SOI) et la réalisation d'hétérostructures.

- Réalisation de substrats de silicium sur isolant :

Une des applications les plus célèbres du collage direct est certainement la réalisation de substrats de silicium sur isolant. Ces substrats sont constitués d'un empilement d'une fine couche de silicium sur un film d'oxyde de silicium, appelé oxyde enterré (BOX).

Pour des applications CMOS, l'utilisation de substrats SOI permet de réduire les effets parasites qui peuvent être à l'origine de la dégradation des performances des dispositifs [1.23]. Les substrats SOI sont également beaucoup utilisés dans le domaine de la microélectronique pour la fabrication de MEMS, pour des applications photoniques ou dans le domaine des biotechnologies.

D'un point de vue industriel, ces substrats sont compatibles avec les procédés de fabrication développés pour des substrats de silicium massifs.

Quatre méthodes de fabrication ont permis de produire en grand nombre les substrats SOI. Il s'agit des procédés SIMOX, BSOI, Eltran® et Smart Cut™.

La technologie SIMOX est apparue à la fin des années 1970 [1.24], [1.25]. La fabrication de substrats SOI était motivée à l'époque par des applications militaires et spatiales.

Le procédé SIMOX est basé sur la Séparation par IMplantation d'OXYgène (Separated by IMplanted OXYgen). Il repose donc sur la synthèse direct du film d'oxyde enterré par implantation d'oxygène suivie d'un recuit à haute température ( $T^{\circ}\text{C} > 1300^{\circ}\text{C}$ ) comme illustré en Figure 1.3 . Watanabe et Izumi ont été les premiers à réaliser des substrats SOI par SIMOX [1.24], [1.25]. Pour la première génération de substrats SIMOX, une énergie d'implantation de 200 keV est nécessaire afin d'obtenir un film de silicium de 200 nm sur un film d'oxyde de silicium enterré de 400 nm. Une dose de  $2.10^{18}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  est alors requise afin d'assurer la continuité stochiométrique du film enterré. Une telle dose est à l'origine de nombreux défauts cristallins. Un recuit à  $600^{\circ}\text{C}$  réalisé pendant l'implantation de la dose d'oxygène permet de réduire les défauts cristallins dus à la forte dose d'implantation [1.5], [1.26]. Le recuit à haute température est ensuite nécessaire pour de former le BOX [1.26].

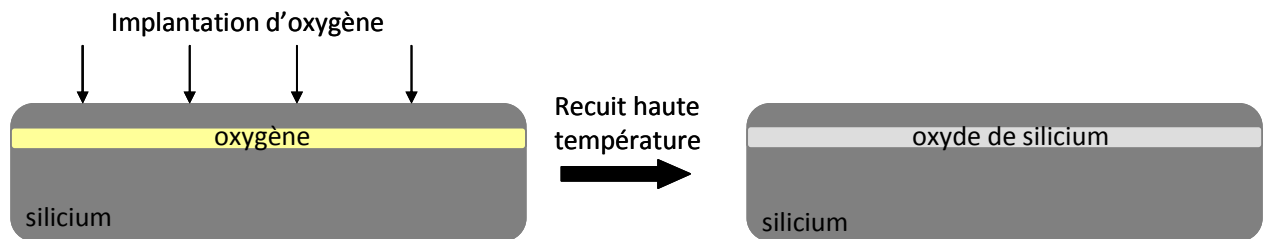


Figure 1.3 : Schéma de principe de la technologie SIMOX pour la réalisation de substrats SOI.

Le coût de fabrication substrats SOI par la technologie SIMOX dépend principalement de la dose utilisée. Ainsi le recours à une dose de  $2.10^{18}$  ions  $\text{cm}^{-2}$  augmente le coût de fabrication.

Une approche avec une dose réduite à  $4.10^{17}$  ions  $\text{cm}^{-2}$ , des conditions d'implantation et de recuits modifiés ont permis l'élaboration de film avec un oxyde enterré de 80 nm [1.27], [1.28]. Cette réduction de dose entraîne également la diminution de la densité de défauts cristallins dans le film enterré. Ainsi des procédés SIMOX à faible dose permettent d'avoir moins de défauts dans les substrats SOI. Le procédé SIMOX ne fait donc pas appel au collage direct mais nécessite une coûteuse étape d'implantation d'oxygène.

Une seconde technique permettant la fabrication de substrats SOI est la technologie BSOI (Bonded Silicon-On-Insulator). Dans les années 1980, de nombreux procédés ont été développés pour le collage direct des substrats hydrophiles d'oxydes de silicium dans le but de réaliser des substrats SOI [1.5], [1.29].

Ce procédé débute par la préparation des surfaces en vue de les coller. Au moins un des substrats est oxydé thermiquement afin d'élaborer la couche d'oxyde qui deviendra le BOX. Des étapes additionnelles de nettoyage, polissage des surfaces peuvent être nécessaires à la préparation des surfaces. Une fois le collage entre les deux substrats induit,

l'assemblage est recuit afin de renforcer le collage. L'empilement est ensuite aminci mécaniquement par meulage [1.28], [1.30] ou par des traitements chimiques (cf. Figure 1.4). Enfin la surface est préparée en général par un procédé de polissage mécano-chimique. En quelques années la qualité des substrats élaborés par cette méthode a égalé celle des substrats de silicium massifs [1.31].

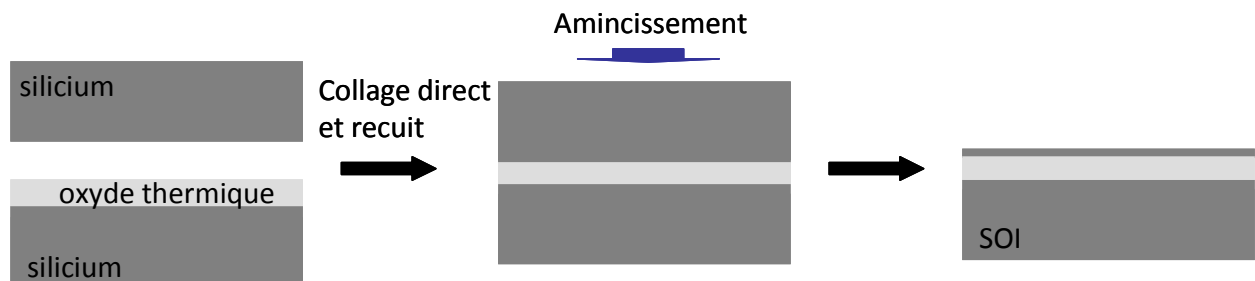


Figure 1.4 : Schéma de principe de la technologie BSOI pour la réalisation de substrats SOI.

Une technique spécifique est employée pour la réalisation de films fins de silicium appelée BESOI (Bond and Etch back Silicon-On-Insulator) [1.32]. Une fine couche sacrificielle est tout d'abord épitaxiée sur un substrat de silicium. Une fine couche de silicium sera ensuite épitaxiée sur cette couche sacrificielle, comme schématisé en Figure 1.5. Après le collage sur un substrat avec un oxyde thermique et le traitement thermique nécessaire au renforcement de la structure, l'ensemble est aminci jusqu'à atteindre la couche sacrificielle. Cette dernière sera alors retirée par une gravure chimique sélective.

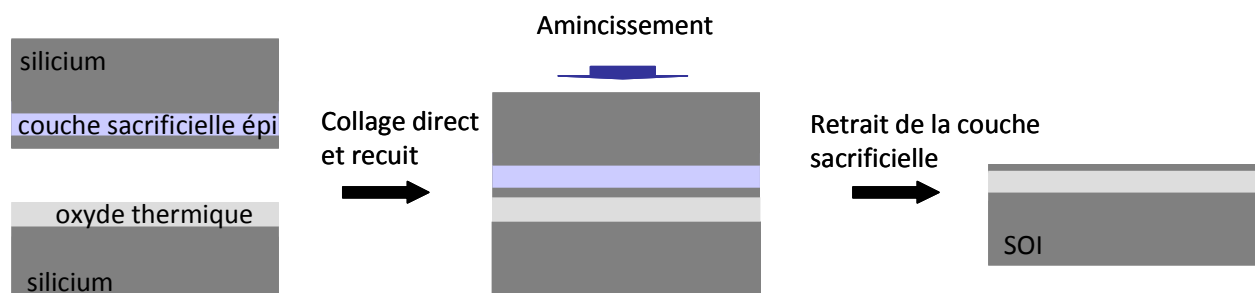


Figure 1.5 : Schéma de principe de la technologie BESOI pour la réalisation de substrats SOI.

Les substrats SOI sont aujourd'hui produits industriellement en grand nombre et pour des diamètres de plaques variées par ces deux méthodes BSOI et BESOI.

Une troisième technique permettant la fabrication de substrats SOI est la technologie Eltran® développé par Canon [1.33], [1.34]. Ce procédé repose sur l'utilisation des propriétés mécaniques et structurales du silicium poreux et met en oeuvre des étapes d'épitaxie et de collage. Des couches épitaxiées sont utilisées pour réaliser le film d'oxyde enterré (BOX) et le film de silicium ce qui a l'avantage de réduire grandement le nombre de défauts cristallins dans ces couches.

Le procédé débute par l'élaboration d'un film de silicium poreux sur un substrat de silicium. Une couche de silicium est ensuite épitaxiée sur ce silicium poreux. Le BOX sera ensuite créé par l'oxydation partielle des couches précédemment épitaxiées, comme illustré en Figure 1.6. La plaque ainsi préparée est alors collée sur un substrat massif de silicium. Une séparation des deux substrats est opérée au niveau de la couche de silicium poreux par contrainte mécanique. La couche restante de silicium poreux est ensuite retirée du substrat

et le substrat de SOI est recuit sous flux d'hydrogène afin de lisser sa surface. De plus, ce procédé de lissage permet d'atteindre une uniformité d'épaisseur bien plus grande que celle obtenue par des procédés de polissage mécano-chimique (CMP).

Les épaisseurs du film SOI et du BOX sont largement contrôlables. L'épaisseur du SOI peut ainsi aller de quelques nanomètres pour des applications MOSFET à quelques micromètres pour des applications MEMS.

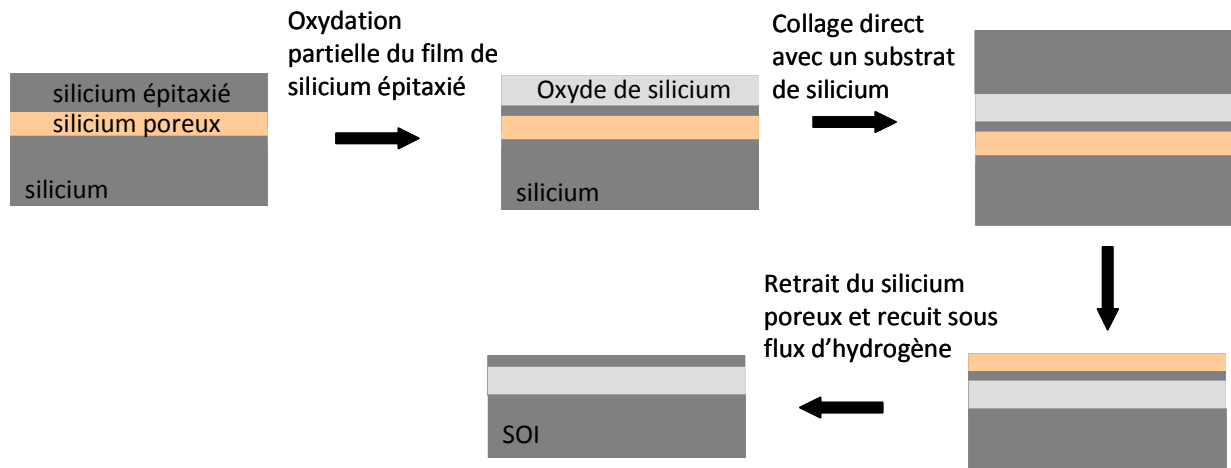


Figure 1.6 : Schéma de principe de la technologie Eltran® pour la réalisation de substrats SOI.

La dernière technologie abordée dans ce chapitre est la technologie Smart Cut™. Elle est commercialisée par SOITEC et a été imaginée par M. Bruel en 1991, chercheur au CEA-Leti [1.35], [1.36]. Cette technologie associe le collage à une implantation ionique à dose permettant de générer une zone fragilisée.

Un substrat de silicium préalablement oxydé est soumis à une implantation d'ions, hydrogène ou hélium par exemple, qui traversent la couche d'oxyde et créent dans le volume du silicium une zone fragilisée. La profondeur de cette zone fragilisée dépend de l'énergie d'implantation. Ce substrat est ensuite collé à un substrat de silicium. Un recuit est alors appliqué au collage afin de générer une fracture dans la zone implantée conduisant ainsi à la structure SOI. Le substrat initialement implanté peut être recyclé et réutilisé. Ce procédé est schématisé en Figure 1.7.



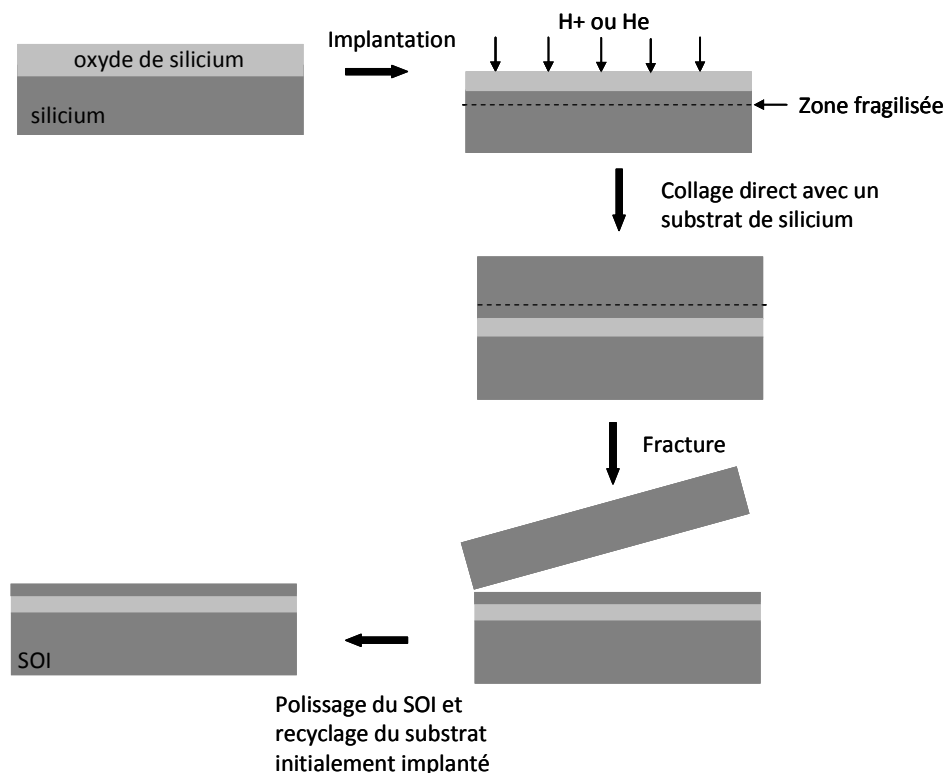


Figure 1.7 : Schéma de principe de la technologie Smart Cut™ utilisée pour la réalisation de structures SOI.

Les substrats élaborés par cette méthode ont l'avantage de présenter une bonne uniformité en épaisseur et une grande qualité du film transféré. La technologie Smart Cut™ est ici présentée avec du silicium mais elle a aussi été déclinée avec d'autres matériaux tels que par exemple SiGe, Ge, AsGa, InP...

Nous avons détaillé ici l'intérêt et les différentes méthodes de fabrication de substrats SOI. Le film d'oxyde de silicium peut être remplacé par d'autres films tels que le diamant plébitisé pour ses capacités à dissiper la chaleur ou encore le saphir pour des applications radio fréquence haute performance.

Parmi ces méthodes de fabrication, nous avons montré les capacités d'intégration de matériaux divers grâce au collage direct.

- Réalisation d'hétérostructures :

Le collage direct peut aussi être utilisé pour la réalisation d'hétérostructures. Une hétérostructure consiste en un empilement de deux matériaux de différentes natures tels Si, Ge, les matériaux III-V sur des plaques divers de silicium, verre, saphir... En l'absence de collage direct, ces empilements seraient très difficiles voire impossibles à réaliser par la croissance épitaxiale de films monocristallins en raison de coefficients thermiques d'expansion (CTE) et de paramètres de maille trop différents. Le collage direct permet également de coller un matériau amorphe sur un matériau cristallin.

Le saphir est un matériau très utilisé pour des applications hyper fréquences grâce à ses propriétés de forte isolation électrique et sa grande conductivité thermique [1.37],

[1.38]. La réalisation d'une structure silicium sur saphir est difficile à réaliser par épitaxie en raison de la différence de paramètres de maille ainsi que de coefficient thermique d'expansion ( $CTE(Si)=2.6.10^{-6} K^{-1}$  et  $CTE(Saphir)=5.8.10^{-6} K^{-1}$ ). Ces différences de paramètres seraient à l'origine de nombreux défauts cristallins de type dislocations. Le collage direct d'un substrat de silicium sur un substrat de saphir constitue alors une excellente alternative à la réalisation d'un tel assemblage.

### 1.3 Contexte de l'étude

Nous avons, dans cette première partie de chapitre, défini le collage direct et exposé les prérequis nécessaires au collage de deux surfaces. Nous avons également vu que deux types de collages peuvent être identifiés par l'affinité des surfaces mises en oeuvre avec l'eau : nous parlons ainsi de collages de surfaces hydrophobes et collages de surfaces hydrophiles. Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à ces deux types de collage. Nous allons dans un premier temps exposer le contexte de l'étude portant sur les collages de surfaces hydrophobes puis dans un second temps évoquer le contexte de l'étude portant sur les collages de surfaces hydrophiles. Cet ordre sera ensuite respecté dans la suite du manuscrit.

Le premier axe de travail a concerné l'étude de collages hydrophobes. Le collage de surfaces hydrophobes de silicium a la particularité de présenter une interface dépourvue d'oxyde de silicium, ce qui permet par exemple l'élaboration de jonctions conductrices. Les surfaces hydrophobes de silicium sont habituellement obtenues par un bain d'acide fluorhydrique (HF) après le nettoyage des surfaces, ces surfaces sont appelées dans ce manuscrit HF-last. Ces traitements chimiques laissent les surfaces passivées par des hydrures de silicium. La faible énergie de collage mesurée à température ambiante ainsi que les recuits à hautes températures nécessaires au renforcement de cette énergie constituent des freins à la mise en oeuvre de ce type de collage.

D'un point de vue académique, le collage de surface hydrophobe de silicium est un très bon candidat pour l'étude des mécanismes de fermeture d'interface. Un premier modèle de mécanismes de fermeture est proposé en 1994 par Tong. Il repose sur l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit. Ce modèle sera détaillé dans le chapitre 4. En ne considérant que l'évolution de l'énergie de collage, tous les phénomènes mécaniques et chimiques intervenant au niveau de l'interface de collages sont négligés. Dans les années 2000, Rieutord *et al.* ont mis en place une technique capable de sonder l'interface des matériaux et des couches enterrées à l'échelle nanométrique : c'est la réflectivité aux rayons X (détaillée dans le chapitre 2) [1.39]. Cette méthode de caractérisation a permis de proposer en 2006 un nouveau modèle mécanique de fermeture de l'interface de collage de surfaces hydrophobes [1.40]. Ce modèle décrit l'interface de collage à température ambiante comme la mise en contact des aspérités les plus hautes. Ces points de contact vont grossir et devenir adhérents avec l'augmentation de la température, ce qui entraîne la fermeture de l'interface de contact. Ce modèle sera plus détaillé dans le chapitre 4. Depuis, le collage de surface hydrophobe de silicium a fait l'objet de peu de publications.

L'étude des surfaces de collages hydrophobes de silicium a tout d'abord été motivée par un projet européen intitulé AtMol (Atomic Scale and single Molecule Logic gate Technology) qui vise la fabrication de portes logiques par des molécules ou des circuits

---

atomiques. Pour ce projet, il a fallu étudier le collage de surfaces de silicium hydrophobes préparées à l'aide de recuits à haute température sous flux d'hydrogène. Ce procédé est déjà connu et usuellement utilisé comme procédé de nettoyage avant une épitaxie d'une couche de matériau [1.41]. Ce procédé permet d'obtenir des surfaces de silicium hydrophobes reconstruites qui ont comme particularité d'être extrêmement lisses. Le procédé complet d'élaboration de telles surfaces est exposé dans le chapitre 3. Ces substrats se différencient des substrats HF-last par leur très faible rugosité et leur passivation unique par des monohydrures de silicium. La protection de telles surfaces en vue de son utilisation par les partenaires du projet européen a été faite par un collage direct temporaire qui permet le démontage de structures collées sans dégradation de la surface de silicium reconstruit. Dans le cadre de ce projet européen, il a fallu réaliser des échantillons collés de petites tailles ( $\sim 1\text{cm}^2$ ) pour les différents partenaires. Tous les aspects de réalisation de ces puces collées sont abordés dans le chapitre 3.

La participation à ce projet européen a donc été l'occasion de reprendre l'étude de collage de surface hydrophobe et de confronter le modèle mécanique établi par Rieutord *et al* à un collage de surfaces de silicium hydrophobes reconstruites.

Un des objectifs de ce travail de thèse a donc été d'étudier le collage de substrats hydrophobes de silicium reconstruits et d'en comprendre les mécanismes de collage. L'aspect mécanique a été étudié grâce à des caractérisations XRR menées en collaboration avec l'INAC. Les mécanismes physico-chimiques ont également été étudiés avec l'utilisation de la spectroscopie infrarouge ce qui permet de suivre l'évolution des espèces chimiques piégées à l'interface de collage lors de recuits en température et ce jusqu'à la fermeture complète de l'interface.

Différents assemblages de substrats hydrophobes ont été considérés. Tout d'abord des collages symétriques de deux substrats HF-last et de deux substrats hydrophobes de silicium reconstruit ont été étudiés. Le modèle mécanique initialement proposé par Rieutord *et al.* a ainsi pu être étoffé. Un collage dissymétrique combinant une surface HF-last et une surface hydrophobe de silicium reconstruit a également été testé et étudié. Tous les résultats de ces études sont regroupés dans le chapitre 4.

Le deuxième axe de travail de cette thèse a porté sur l'étude de collages hydrophiles de films déposés d'oxyde de silicium. Ce type de collage peut être utilisé lors de la fabrication de microsystèmes électromécaniques (MEMS), de structures hétérogènes, de transfert de dispositifs (par exemple CMOS sur silice) ou encore pour la réalisation des packaging. Par exemple, lors de la fabrication d'un microsystème électromécanique, les plaques sont rarement lisses, ce qui est défavorable au collage direct. Le recours à un film déposé d'oxyde de silicium par exemple permet alors de pallier ce problème. Le film d'oxyde de silicium sera déposé puis poli pour avoir des surfaces lisses qui pourront être collées.

Dans le cadre de ce travail de thèse, des procédés de collage à basse température impliquant des couches d'oxydes de silicium déposés ont été étudiés. Un procédé de collage à basse température peut être requis pour des plaques ayant déjà eu divers procédés, pour des plaques contenant des matériaux ou composants sensibles à la température ou dans le cas de matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique très différents. Ainsi différentes préparations de surfaces avant collage ont été mises en oeuvre sur des couches d'oxydes déposés telles qu'une activation des surfaces par plasma ou encore un polissage mécano-chimique (CMP). L'intérêt d'un traitement plasma de surface d'oxyde de silicium avant collage réside en premier lieu dans la forte augmentation de l'énergie qu'il provoque

et ce dès les basses températures de recuits [1.42], [1.43], [1.44]. Le polissage mécano-chimique permet par son action mécanique de rattraper la microrugosité des surfaces d'oxydes de silicium déposés et par son action chimique d'activer la surface avant collage [1.45].

L'étude menée durant ce travail de thèse a ainsi porté sur la mise en oeuvre de collages d'oxydes déposés ayant eu divers traitement avant collage (CMP, activation plasma, vieillissement des films...) et sur l'effet de ces différents traitements sur la qualité du collage (énergie de collage, défektivité...).

Afin de mieux maîtriser la qualité du collage, il est nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du collage. Des mécanismes de collage ont déjà été établis dans le cas de collage d'oxyde de silicium thermique et un modèle mécanique de fermeture par grossissement des points de contact a été proposé par Ventosa et al. [1.6]. Ce modèle est plus amplement abordé en chapitre 5 et servira de point de départ pour proposer des mécanismes de collage dans le cas de collages d'oxydes de silicium déposés. Là encore les caractérisations XRR et par spectroscopie infrarouge sont mises à contribution afin d'étudier la fermeture de collage d'un point de vue chimique et mécanique. Tous les résultats sont présentés dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

---

## Bibliographie

- [1.1] G. Wallis and D. I. Pomerantz, *Journal of Applied Physics* 40 (10), pp. 3946–3949, (1969)
- [1.2] C. D. Tudryn, *Characterization of anodic bonding*, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology (2004)
- [1.3] A. Berthold, L. Nicola, P. M. Sarro, M. J. Vellekoop, *Sensors and Actuators*, volume 82, pp.224-228 (2000)
- [1.4] G. Wallis, *Electrocomponent Science and Technology*, volume 2, issue 1, pp. 45-53 (1975)
- [1.5] Q.Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding : science and technology*, Wiley (1999)
- [1.6] C. Ventosa, *Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2009)
- [1.7] P. Gueguen, *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct du cuivre. Application à l'intégration-3D de circuits*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2010)
- [1.8] T. Shimatsu, M. Uomoto, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, volume 28, no. 4, pp. 706-714 (2010)
- [1.9] S. Farrens, *Metal based wafer bonding techniques for wafer level packaging*, Technical Publication of Süss Microtec (2009)
- [1.10] R. F. Wolffenbuttel, K. Wise, *Sensors and Actuators A*, volume 43, pp.223-229 (1994)
- [1.11] F. Niklaus, H. Andersson, P. Enoksson, P. and G. Stemme, *Sensors and Actuators A: Physical*, volume 92 (1-3), pp. 235–241 (2001)
- [1.12] H. Moriceau Y. Le Tiec, F. Fournel, L. Ecarnot, S. Kerdilès, D. Delprat and C. Maleville, *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications*, K. Reinhardt and R. Reidy eds, Scrivener Pub., Chapitre 14 (2011)
- [1.13] R.H. French, R.M. Cannon, L.K. DeNoyer, Y.M. Chiang, *Solid State Ionics*, volume 75, pp. 13-33 (1995)
- [1.14] C. Maleville, *Etude de la réalisation de matériau silicium sur isolant (SOI) à partir du collage par adhésion moléculaire silicium sur oxyde (procédé Smart Cut™)*, thèse de doctorat, INPG (1997)
- [1.15] O. Rayssac, *Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage*, thèse de doctorat, INPG (1999)

- [1.16] B. Bataillou, Les mécanismes de l'adhésion moléculaire. Application dans le cadre de la technologie Smart Cut™, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2004)
- [1.17] H. Moriceau, F. Rieutord, C. Morales, A.M. Charvet, O. Rayssac, B. Bataillou, F. Fournel, J. Eymery, A. Pascale, P. Gentile, A. Bavard, J. Mézière, C. Maleville, B. Aspar, *Solid State Phenomena*, 29 :121-3 (2007)
- [1.18] T. Abe, J. H. Matlock, *Solid State Technology*, volume 33., no. 11, pp.39-40 (1990)
- [1.19] H. Moriceau, O. Rayssac, B. Aspar, B. Ghyselen, *Semiconductor Wafer Bonding VII : Science technology and Applications*, ECS Transactions, PV 2003-19, pp. 49-56 (2003)
- [1.20] F. Fournel, Application de l'adhésion moléculaire, Habilitation à diriger des recherches, Université Joseph Fourier (2009)
- [1.21] Handbook of silicon wafer cleaning technology, second edition edited by K.A. Reinhardt, W. Kern (2008)
- [1.22] W. Kern, D.A. Puotinen, *RCA review*, vol.31, p.207 (1970)
- [1.23] J.-P. Colinge, *SOI Technology: Materials to VLSI*, Kluwer Academic Publ., 2nd ed., 1997
- [1.24] M. Watanabe, A. Tooi, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 5, p.737 (1966)
- [1.25] K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi, *Electronics Letters*, vol. 14, no . 18, pp. 593-594 (1978)
- [1.26] J. Stoemenos, C. Jaussaud, M. Bruel and J. Margail , *Journal of Crystal Growth*, volume 73 (1985)
- [1.27] F. Namavar, E. Cortesi, B. Buchanan and P. Sioshansi, *Proceedings of IEEE SOS-SOI Technology Workshop*, 117 (1989)
- [1.28] T. Abe, M. Nakano and T. Ito, *The Electrochemical Society*, Pennington, New Jersey, *Silicon-On-Insulator Technology and Devices*, Ed. D. N. Schmidt, 90-6, 61 (1990)
- [1.29] J. Haisma, G. A. C. M. Spierings, U. K. P. Biermann and A. A. van Gorkum, *Applied Optics*, volume 33, issue 7, pp. 1154 (1994)
- [1.30] P. B. Mumola, G. J. Gardopee, T. Feng, A. M. Ledger, P. J. Clapis and P. E. Miller, *Proceeding of Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications*, Edition M.A. Schmidt, T. Abe, C.E. Hunt, and H. Baumgart, *The Electrochemical Soc.*, Pennington, New Jersey, volume 410, pp. 93-29, 410 (1993)
- [1.31] H. Moriceau, F. Fournel, and F. Rieutord, Materials and manufacturing techniques for silicon-on-insulator (SOI) wafers, Chapter 1 du livre *Silicon-on-insulator (SOI) technology*, en cours de publication par Woodhead Publishing

- 
- [1.32] D. Godbey, H. Hughes, F. Kub, M. Twigg, L. Palkuti, P. Leonov, and J. H. Wang, *Applied Physics Letters*, vol.56, 373 (1990)
- [1.33] T. Yonehara, *Silicon Wafer Bonding Technology for VLSI and MEMS Applications*, Ed. S.S. Iyer and A.J. Auberton-Herve, EMIS Processing Series n°1, Chap. 4, 53 (2002)
- [1.34] T. Ichikawa, T. Yonehara, M. Sakamoto, Y. Naruse, J. Nakayama, K. Yamagata and K. Sakaguchi US Patent No. 5,466,631 (1995)
- [1.35] M. Bruel, brevet américain n°(US) 5 374 564 (1991)
- [1.36] M. Bruel, *Electronics Letters*, vol. 31, no. 14, pp. 1201-1202 (1995)
- [1.37] G. P. Imthurn, G. A. Garcia, H. W. Walker, L. Forbes, *Journal of Applied Physics*, volume 72, pp. 2526 (1992)
- [1.38] T. Abe, K. Ohki, A. Uchiyama, K. Nakazawa, Y. Nakazato, *Japanese Journal of Applied Physics*, volume 33, pp. 514 (1994)
- [1.39] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, *Physical Review B*, volume 63, 125408 (2001)
- [1.40] F. Rieutord, H. Moriceau, R. Beneyton, L. Capello, C. Morales, and A.-M. Charvet, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, volume3, no. 6, pp. 205-215 (2006)
- [1.41] V. Loup, J.-M. Hartmann, G. Rolland, P. Holliger, F. Laugier, D. Lafond, M.-N. Séméria, P. Besson, P. Gentile, *Semiconductor Science and Technology*, 18, pp. 352-360 (2003)
- [1.42] S. Bengtsson, and P. Amirfeiz, *Journal of Electronic Materials*, Volume 29, no. 7, pp. 909-915 (2000)
- [1.43] S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 11, pp. 3949-3955 (1995)
- [1.44] R. Beyneton, F. Fournel, C. Morales, F. Rieutord, H. Moriceau, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, volume 3 (6), pp. 239-248 (2006)
- [1.45] H. Moriceau Y. Le Tiec, F. Fournel, L. Ecarnot, S. Kerdilès, D. Delprat and C. Maleville, *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications*, K. Reinhardt and R. Reidy eds, Scrivener Pub., Chapt. 14, 2011

---

Chapitre 2 :  
Les techniques de caractérisation utilisées  
dans cette étude

---



---

<b>Chapitre 2 - Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1 Caractérisation de surface (avant collage).....</b>	<b>32</b>
2.1.1 Caractérisation de la mouillabilité des surfaces : l'angle de contact .....	32
2.1.2 Caractérisation de la microrugosité de surface : microscope à force atomique (AFM).....	33
2.1.3 Caractérisation de la topologie de surface : microscope à effet tunnel (STM) .....	34
2.1.4 Caractérisation infrarouge des liaisons chimiques de surface : Spectroscopie infrarouge en transmission.....	35
<b>2.2 Caractérisation des structures collées et interface de collage.....</b>	<b>36</b>
2.2.1 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame .....	37
2.2.2 Caractérisation acoustique de l'interface de collage : microscope acoustique à balayage (SAM) .....	38
2.2.3 Caractérisation infrarouge de l'interface de collage : spectroscopie en mode de réflexion interne multiple (MIR) .....	39
2.2.3.1 Principe.....	39
2.2.3.2 Méthodologie .....	40
2.2.3.3 Exploitation des spectres MIR.....	41
2.2.4 Caractérisation par réflexion des rayons X (XRR) .....	43
2.2.4.1 Principe.....	43
2.2.4.2 Réalisation de la mesure .....	44
2.2.4.3 Obtention du profil de densité électronique .....	45
<b>2.3 Résumé et conclusion.....</b>	<b>46</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>48</b>

## Chapitre 2 - Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude

Le but de ce chapitre est de présenter les différents outils de caractérisation utilisés dans cette étude. Il s'agit de rappeler en quelques mots leur principe général de fonctionnement, et de mettre en évidence les paramètres pertinents dans l'étude du collage. Ce chapitre s'articule en deux parties.

Dans une première partie, les différents outils de caractérisation de surface sont présentés. Ces techniques de caractérisation utilisées sur des surfaces avant collage permettent de connaître par exemple l'affinité de la surface avec l'eau, la microrugosité...

Dans la seconde partie, les outils permettant de caractériser des structures collées sont décrits. Ces différentes techniques de caractérisation permettent de connaître par exemple l'énergie de collage, la défektivité des collages, les espèces chimiques présentes à l'interface de collage, les profils de densité électronique à travers l'interface.

### 2.1 Caractérisation de surface (avant collage)

Les différents traitements appliqués à la surface avant collage peuvent modifier la structure chimique et morphologique du matériau. Ces modifications peuvent avoir un effet direct sur les mécanismes de fermeture d'interface, il est donc nécessaire de caractériser précisément l'état de surface avant collage. La première technique est la mesure d'angle de contact qui permet d'évaluer la mouillabilité d'une surface. La caractérisation de la microrugosité de la surface par microscope à force atomique sera ensuite brièvement décrite. La topographie de la surface de silicium reconstruit a également été caractérisée par microscopie à effet tunnel. La dernière technique de caractérisation décrite est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission.

#### 2.1.1 Caractérisation de la mouillabilité des surfaces : l'angle de contact

L'angle de contact est une technique qui permet de quantifier la mouillabilité d'une surface par une goutte d'eau. Elle permet d'en déduire le type de collage (hydrophile ou hydrophobe) et ainsi de caractériser le type de liaisons chimiques présentes à l'interface de collage.

La méthode couramment utilisée pour la détermination de la mouillabilité d'une surface est la mesure de l'angle que fait une goutte d'eau déposée sur cette même surface. Pour être dans des conditions optimales de mesures, la surface doit être plane, peu rugueuse et chimiquement homogène. L'angle de contact à l'équilibre,  $\theta$ , est relié aux tensions superficielles solide-gaz  $\gamma_{SG}$ , liquide-solide  $\gamma_{LS}$  et liquide-gaz  $\gamma_{LG}$  (cf. Figure 2.1) par l'équation de Young [2.1] qui s'exprime de la façon suivante :

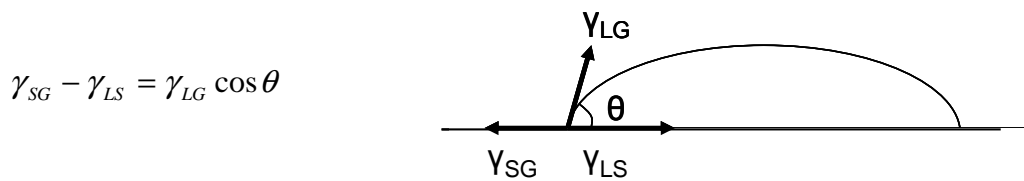


Figure 2.1 : Représentation de l'équation de Young [2.1]

Si la goutte d'eau ne s'étale pas, cela signifie que la surface est hydrophobe, l'angle de contact est alors élevé. Suite à un nettoyage HF, la valeur de l'angle de contact est de 80°. Plus l'angle de contact est faible plus la surface est hydrophile [2.2], [2.3].

Le dispositif expérimental comprend une seringue qui distribue de faibles volumes d'eau (quelques  $\mu\text{L}$ ) et une caméra qui permet de prendre en photo la goutte d'eau sur la surface. La mesure de l'angle se fait directement sur la photo à l'aide d'un logiciel de traitement d'image. Dans le cas d'une surface très hydrophile, la goutte s'étale très rapidement sur la surface et l'angle de contact est alors très faible. Il devient difficile dans ce cas de mesurer l'angle de contact.

Cette mesure est réalisée sur des plaques témoins, c'est-à-dire qu'elles ont suivi le même procédé de préparation de surface mais elles ne seront pas collées. Les surfaces hydrophobes ne sont pas stables dans le temps, elles s'oxydent. Dans ce cas, il est donc nécessaire d'enchaîner cette caractérisation rapidement après la préparation des surfaces.

### 2.1.2 Caractérisation de la microrugosité de surface : microscope à force atomique (AFM)

Nous avons vu dans le premier chapitre que la microrugosité de surface joue un rôle primordial dans l'adhésion de deux surfaces. La technique la mieux adaptée pour la mesurer est la microscopie à force atomique qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de la surface. Ici, c'est la force entre les atomes d'une pointe, la plus fine possible, et les atomes de la surface qui est utilisée comme une sonde locale pour caractériser cette dernière.

Pour cette étude, seul le mode "tapping" a été utilisé. Pour ce mode, le cantilever au bout duquel se trouve la pointe de l'AFM, oscille en permanence à une certaine fréquence (environ 300 kHz) fixée au départ au voisinage de la fréquence de résonance du cantilever. Ce sont les variations d'amplitude des oscillations de la pointe, lorsque celle-ci approche de la surface, qui sont utilisées pour contrôler la distance pointe – surface. En asservissant le déplacement du levier à cette variation d'amplitude, le relief de la surface peut être déterminé.

Lors d'une mesure AFM, la valeur de rugosité considérée est la valeur RMS (pour Root Mean Square) qui est la racine carrée moyenne des écarts par rapport au plan moyen :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

N : nombre de points mesurés

$Z_i$  : hauteur par rapport au plan moyen de la surface

Equation 2. 1 : Expression de la rugosité RMS.

L'AFM utilisé pour cette étude n'est pas dans un environnement salle blanche mais c'est le seul avec lequel il a été possible d'observer les terrasses sur les surfaces hydrophobes reconstruites (cf. chapitre 4). Ainsi pour préserver les surfaces hydrophobes, les observations ont été faites sur des substrats préalablement collés et décollés juste avant l'observation. Ces collages n'ont pas été recuits, l'énergie de collage reste faible et la surface n'est pas endommagée par des arrachements. Pour de telles surfaces, il a été possible de faire des mesures de rugosité ainsi que d'observer la présence de terrasses (cf. chapitre 4).

### 2.1.3 Caractérisation de la topologie de surface : microscope à effet tunnel (STM)

Le STM (Scanning Tunneling Microscopy) est une seconde technique de caractérisation permettant de caractériser la topographie d'une surface. Elle est basée sur le balayage sans contact d'une pointe extrêmement fine au-dessus d'une surface, tout comme l'AFM. Ici, c'est la mesure et l'asservissement sur un courant tunnel entre la pointe et la surface qui est utilisée pour caractériser la surface.

D'un point de vue pratique, il est nécessaire de disposer d'une pointe métallique avec un rayon de courbure suffisamment faible (entre 20 et 100nm). Le courant tunnel peut ainsi se localiser en un seul endroit de la pointe. La surface à caractériser doit aussi être conductrice pour que le courant puisse s'établir. Lorsque la pointe est très proche la surface, les deux matériaux conducteurs sont séparés par une barrière de potentiel formée par le vide qui les sépare. Avec l'application d'une tension, un courant tunnel peut alors traverser la barrière en transportant des charges d'une surface conductrice à l'autre. Une fois établi, ce courant tunnel va être un outil de contrôle extrêmement précis de la distance pointe - surface. Son intensité varie en effet exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière de potentiel :

$$I \approx e\Delta V \rho_s \rho_p e^{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2}} z}$$

$m$  et  $e$  : la masse et la charge de l'électron  
 $\Delta V$  : potentiel appliqué entre la pointe et la surface  
 $\rho_s, \rho_p$  : les densités d'états de la surface et de la pointe  
 $\varphi_s, \varphi_p$  : les travaux de sortie pour les électrons de la surface et de la pointe  
 $z$  : distance pointe - surface

Equation 2.2 : Intensité du courant tunnel établi entre la pointe et la surface.

Cette formule est valable si on suppose les densités d'états constantes autour de l'énergie de Fermi, et si le produit  $|e\Delta V|$  est très inférieur aux travaux de sortie  $\varphi_s$  et  $\varphi_p$ . La mesure des variations du courant, à  $\Delta V$  fixé, nous renseigne sur les variations de la distance pointe-surface lors du balayage de cette dernière. Si la pointe est à une altitude constante, nous aurons alors accès à la topographie de la surface. Cependant, pour ne pas perdre le courant tunnel ou ne pas toucher la surface avec la pointe, il faut garder la distance pointe-surface constante. En chaque point du balayage, cette distance est alors ajustée pour revenir à une valeur de consigne et ainsi garder l'intensité du courant tunnel constante. Ce sont les enregistrements de ces déplacements verticaux de la pointe pendant le balayage qui vont donner les variations de hauteur de la surface. Il est ainsi possible de reconstruire, point par point, la topographie de la surface balayée.

Toutefois, ce n'est pas exactement la topographie de la surface que nous allons mesurer ainsi. En effet, d'après la formule ci-dessus, les variations de courant ne dépendent que des variations de la distance pointe-surface à condition que les travaux de sortie de la pointe et de la surface soient constants. Si la densité électronique de surface change avec la présence d'un défaut, d'un précipité ou d'un atome de dopant par exemple, le travail de sortie va être localement modifié et l'intensité du courant va changer bien que la distance pointe-surface soit restée constante. Cela peut conduire à des artefacts dans la description topographique d'une surface.

#### 2.1.4 Caractérisation infrarouge des liaisons chimiques de surface : Spectroscopie infrarouge en transmission

La spectroscopie infrarouge en transmission permet d'analyser les liaisons chimiques présentes en surface d'un matériau. Cette technique de caractérisation a été employée pour l'analyse des liaisons chimiques en surface d'une couche d'oxyde déposée.

Le principe de la spectroscopie FTIR en mode transmission est basé sur la mesure de l'absorption de lumière provenant d'un rayon infrarouge par la couche de matériau étudiée. L'analyse consiste alors à envoyer un faisceau IR à travers l'échantillon à analyser puis à collecter le signal transmis. Sous l'excitation du rayon lumineux, les liaisons chimiques qui le composent vibrent et rentrent en résonance à des longueurs d'onde (fréquence ou énergie) qui leur sont propres. L'énergie absorbée par la vibration correspond à une bande d'absorption caractéristique de la liaison chimique et de son environnement. Un schéma de principe est proposé en Figure 2.2. Un faisceau IR d'une intensité connue est envoyé sur un séparateur de rayon (interféromètre de Michelson). Le signal est ensuite modulé par un système composé de miroirs fixes et mobiles. La configuration permet d'obtenir des nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$ . L'interférogramme ainsi obtenu est ensuite converti en spectre à l'aide de transformées de Fourier. Il est de coutume de représenter l'amplitude du signal absorbé en fonction du nombre d'onde qui est l'inverse de la longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

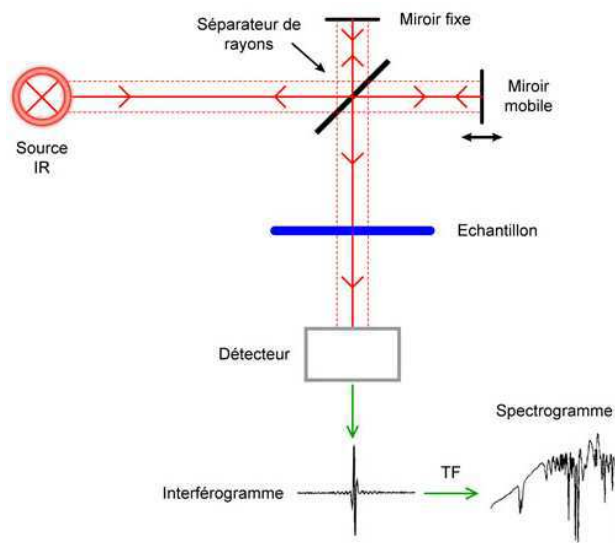


Figure 2.2 : Schéma de principe du spectromètre FTIR en transmission.

Le spectromètre utilisé durant cette étude est un spectromètre Nanometrics Incorporated QS3300 équipé d'une source laser de KBr qui permet d'avoir une gamme spectrale sondée de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$ . La mesure est réalisée dans une chambre dont l'atmosphère est stabilisée par un flux de  $\text{N}_2$ .

Une fois le spectre obtenu, il faut corriger la ligne de base en forçant certains points du spectre judicieusement choisis à zéro. Cette correction permet ensuite de mieux comparer les spectres entre eux.

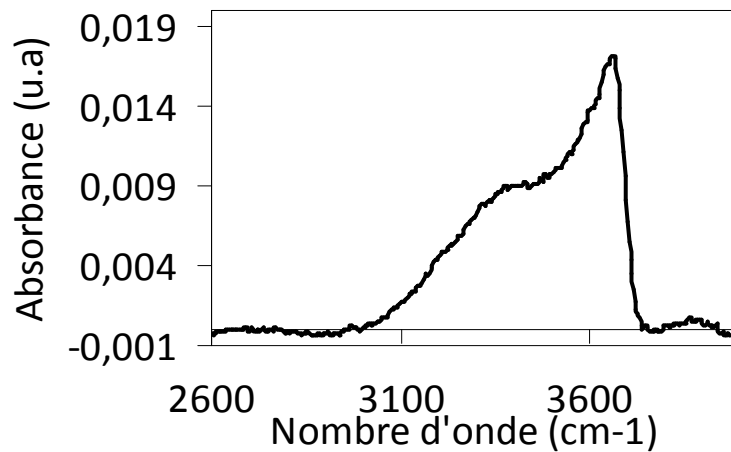


Figure 2.3 : Spectre en absorbance obtenu en mode transmission, d'une plaque de silicium après dépôt d'un film de  $1\mu\text{m}$  d'oxyde de silicium déposé.

La gamme de fréquence à laquelle nous nous sommes intéressés pour les oxydes déposés s'étend de 2800  $\text{cm}^{-1}$  à 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette gamme spectrale, on peut dissocier les Si-OH isolés et une bande d'absorption relative aux Si-OH liés et à l'eau absorbée. Les Si-OH peuvent se lier entre eux par des liaisons hydrogènes si ils sont assez proches et bien orientés. Les silanols isolés ont un nombre d'onde de 3660  $\text{cm}^{-1}$ . Les silanols liés ont quant à eux un nombre d'onde proche de celui de l'eau, on observe alors un large pic dans la gamme 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Nous verrons par la suite que le mode interne multiple permet de mesurer la même bande d'absorption pour des échantillons collés.

## 2.2 Caractérisation des structures collées et interface de collage

Dans cette seconde partie de chapitre, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation des structures collées. Les deux premières techniques de caractérisation dites macroscopiques sont la mesure d'énergie de collage par insertion de lame et la visualisation des défauts de collage par microscopie acoustique. Elles permettent de faire rapidement une évaluation de l'état de l'interface de collage [2.4].

Pour une étude à plus petite échelle de l'évolution, chimique et structurale de l'interface de collage, deux techniques ont été utilisées. La première technique est la spectroscopie infrarouge en mode de réflexion interne multiple, très utilisée dans la littérature pour l'étude du collage direct [2.5], [2.6], [2.7], et qui a permis de réaliser les premières analyses fines de l'interface de collage [2.8]. Enfin nous terminerons par la réflectivité des rayons X. Elle permet de suivre l'évolution structurale de l'interface de collage à l'échelle nanométrique.

### 2.2.1 Mesure de l'énergie de collage par insertion de lame

La méthode utilisée dans cette étude pour mesurer l'énergie de collage est la méthode par insertion de lame proposée par Maszara [2.9] et inspirée des travaux de Gillis et Gilman sur la propagation des fissures dans les matériaux monocristallins [2.16]. Cette méthode est facilement mise en place et peut se faire sur plaque entière ou sur des barrettes de 2 cm de large. Elle consiste à insérer une lame d'une épaisseur connue à l'interface de collage puis à mesurer la longueur de décollement (Figure 2.4)

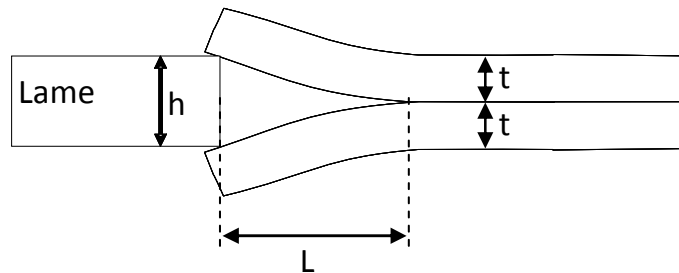


Figure 2.4 : Principe de la méthode d'insertion de lame utilisée pour mesurer l'énergie de collage.

D'un point de vue pratique, la lame est insérée à l'interface de collage via les chanfreins et la longueur décollée est visualisée par caméra infrarouge, les plaques de silicium étant transparentes aux ondes infrarouges (Figure 2.5).

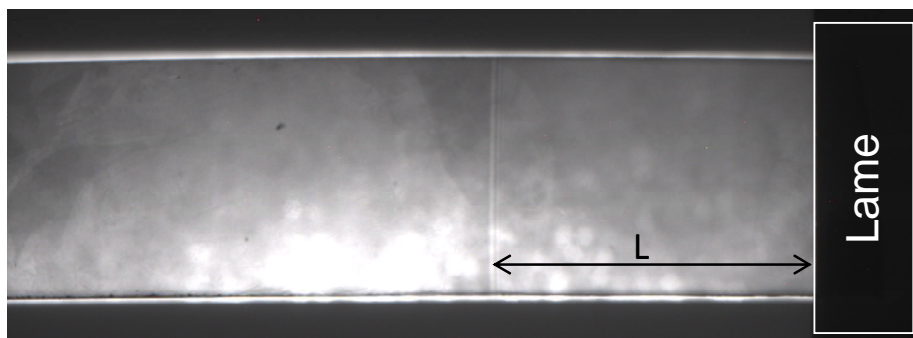


Figure 2.5 : Photo prise par caméra infra-rouge de l'onde de décollement lors de l'insertion de la lame.

La formule de Maszara [2.9] est utilisée pour relier la longueur de décollement \$L\$ et l'énergie de collage \$G\$. Ainsi, pour des plaques de silicium (001) ou des barrettes coupées selon l'axe [110] l'énergie de collage \$G\$ se calcule de la manière suivante :

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

\$L\$ : longueur de décollement (m)

\$E\$ : module d'Young du silicium (\$N \cdot m^{-2}\$) dans la direction considérée

\$t\$ : épaisseur des plaques (m)

\$h\$ : épaisseur de la lame (m)

Equation 2.3 : Expression permettant de calculer l'énergie de collage.

Le module d'Young utilisé dans cette étude est de \$1,6 \cdot 10^{11} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}\$. L'épaisseur des plaques est de \$725 \mu\text{m}\$ pour des substrats de \$200\text{mm}\$ de diamètre.

La mesure d'énergie de collage est habituellement réalisée en salle blanche, dans une atmosphère contenant 40% d'humidité. Or ces conditions sont favorables à l'apparition de corrosion sous contrainte [2.10]. Ce phénomène est observé en présence de liaisons siloxane (Si-O-Si) à l'interface de collage. L'insertion de la lame à l'interface met en tension les liaisons siloxanes qui au contact de molécule d'eau se cassent pour former deux groupements silanol (Si-O-H) [2.11]. Ce phénomène de corrosion sous contrainte affecte donc la longueur de décollement et fausse la mesure d'énergie de collage. Pour pallier ce phénomène, la mesure d'énergie de collage est réalisée dans une atmosphère anhydre. D'un point de vue pratique, la mesure est réalisée dans une boîte à gant dont le taux d'humidité est contrôlé et maintenu à un niveau inférieure à 0.2 ppm [2.12]. La lame est montée sur un robot et les images de l'insertion de la lame sont enregistrées à l'aide d'une caméra CMOS. Les images sont ensuite traitées et la longueur de décollement est mesurée à l'aide d'un programme Matlab développé au laboratoire. L'incertitude d'une telle mesure d'énergie de collage est évaluée à 10%.

Les collages hydrophobes n'étant pas sensibles à la corrosion sous contrainte, les mesures d'énergie sont réalisées en atmosphère salle blanche. La longueur de décollement est visualisée à l'aide d'une caméra infrarouge et est mesurée avec une règle graduée. L'incertitude d'une telle mesure d'énergie de collage est évaluée à 15%.

### **2.2.2 Caractérisation acoustique de l'interface de collage : microscope acoustique à balayage (SAM)**

La microscopie acoustique à balayage (aussi appelé Scanning Acoustic Microscopy, SAM) est utilisée pour visualiser les défauts de collage présent à l'interface de collage, juste après le collage ou après un recuit. Cette méthode non destructive, permet de détecter les défauts avec une résolution spatiale micrométrique.

Le principe de mesure repose sur la propagation d'onde acoustique à travers différents milieux. Chaque milieu (eau, silicium, air..) est caractérisé par une impédance acoustique  $Z$  intrinsèque. L'impédance acoustique est le produit de la masse volumique du matériau  $\rho$  et de la vitesse  $V$  de propagation de l'onde acoustique dans ce même matériau :

$$Z = \rho V$$

*Equation 2.4 : Expression de l'impédance acoustique.*

Les échantillons sont immergés dans l'eau pendant la mesure pour une meilleure propagation de l'onde ultrasonore. Un transducteur émet l'onde acoustique qui traverse l'échantillon. Dans le cas d'une interface fermée, l'onde acoustique est transmise d'une plaque à l'autre. En présence d'un défaut de collage, le changement de milieu (silicium/ air ou silicium/eau) entraîne une rupture d'impédance et donc une réflexion de l'onde acoustique (écho). Cet écho est détecté par le transducteur, ce qui permet de visualiser les défauts présents à l'interface de collage (Figure 2.6). Dans le cas de plaques épaisses, une résolution latérale de 10  $\mu\text{m}$  environ est obtenue. Un exemple d'observation est donné en Figure 2.7, deux défauts probablement liés à l'étape de dépôt sont visibles.



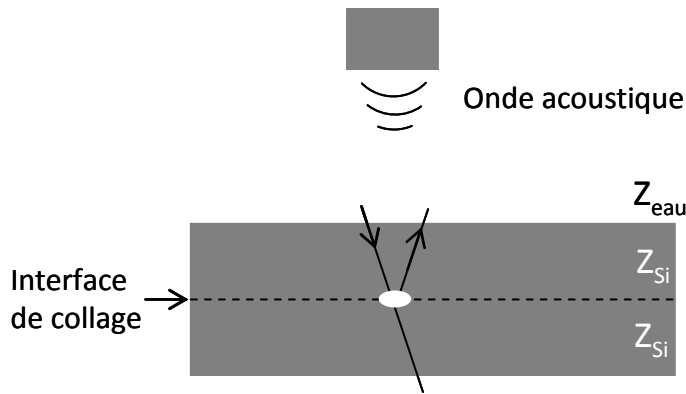


Figure 2.6 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du SAM.

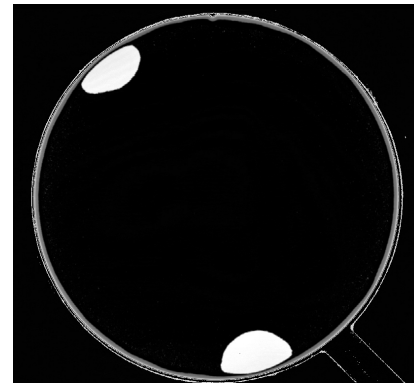


Figure 2.7 : Exemple d'observation obtenue en microscopie acoustique de collage d'oxyde déposé sans recuit.

Deux équipements ont été utilisés lors de cette étude : un sonoscan série D9000 avec un transducteur de 100MHz et un SAM 450 avec un transducteur de 230MHz.

## 2.2.3 Caractérisation infrarouge de l'interface de collage : spectroscopie en mode de réflexion interne multiple (MIR)

### 2.2.3.1 Principe

La spectroscopie infrarouge en mode de réflexion interne multiple permet l'analyse de la composition chimique d'un matériau. Cette technique de caractérisation consiste à envoyer un faisceau IR dans l'échantillon. Les liaisons chimiques qui composent le matériau se mettent alors à vibrer et rentrent en résonance à des fréquences qui leur sont propres. L'énergie absorbée par la vibration correspond à une bande d'absorption caractéristique de la liaison et de son environnement.

Initialement, l'équipe de Chabal a proposé l'utilisation de cette technique de caractérisation dans l'étude de collage hydrophile et hydrophobe [2.13]. Dans leur cas, le couplage entre l'échantillon et le faisceau est réalisé via les bords d'échantillon biseautés. Au Leti, cette technique a été améliorée par la mise en place de prismes de couplage entre le faisceau IR et l'échantillon [2.14], [2.15].

La lumière polarisée entre dans l'échantillon par un prisme de silicium, le parcourt via des réflexions internes et ressort par le second prisme. Des miroirs permettent d'orienter la source IR (Figure 2.8). Le nombre de réflexions est défini par l'écart entre les deux prismes. Plus la distance est grande, plus le nombre de réflexions est important et plus la sensibilité est accrue. La distance choisie pour cette étude est 65mm ce qui permet d'avoir 77 réflexions internes dans les collages de 200mm diamètre.

Lors du parcours de la lumière dans l'échantillon, il est important de ne pas perdre de lumière et donc la rugosité des faces arrières doit être faible pour limiter les pertes par diffusion de la lumière aux interfaces silicium/air. Ceci est obtenu en utilisant des plaques polies double face lors du collage. Il est important de signaler que dans cette configuration le signal de sortie est principalement influencé par l'interface de collage. En effet, l'interface

entre les deux plaques induit de l'absorption sur le signal transmis alors que les faces arrières des plaques (interface silicium/air) ne sont sondées que par l'onde évanescente.

Les mesures ont été faites en polarisation « s ». Dans cette configuration, les mesures sont moins sensibles à la variation d'épaisseur d'air présente entre le prisme et l'échantillon, ce qui permet de faire des mesures plus reproductibles.

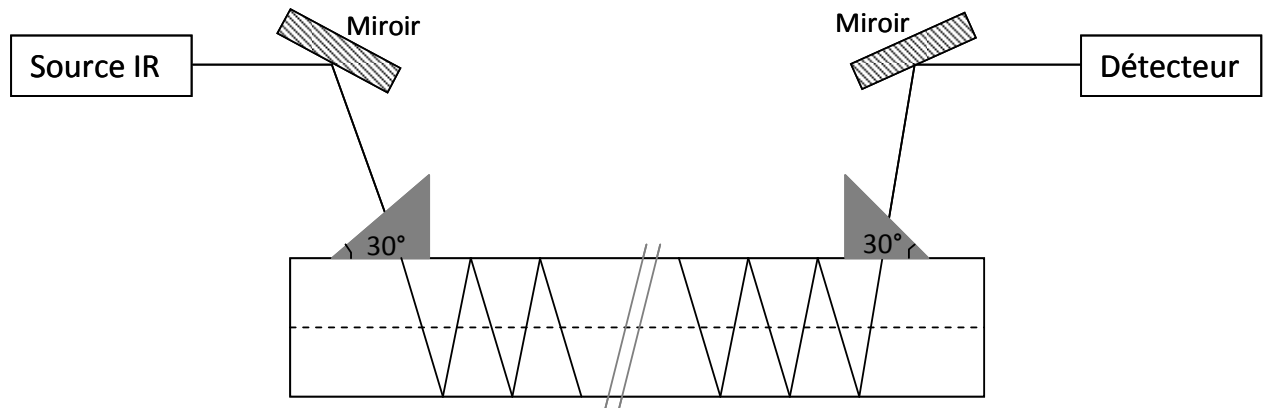


Figure 2.8 : Dispositif optique de mode en réflexions interne multiple.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Bruker IFS55 à transformée de Fourier équipé d'un détecteur HgCdTe, avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$  avec des spectres résultats moyennés 200 fois. La zone spectrale sondée est 600-5000, cependant en dessous de  $1500\text{cm}^{-1}$ , le silicium dopé utilisé dans cette étude est trop absorbant, le signal n'est plus exploitable. Le spectromètre est piloté par le logiciel OPUS. L'exploitation de spectres se fait avec le même logiciel.

### 2.2.3.2 Méthodologie

Cette technique de caractérisation est utilisée pour suivre l'évolution en température des liaisons chimiques présentes à l'interface de collage. Elle nécessite quelques précautions d'usage. Ainsi, un échantillon de référence doit être utilisé avant toute mesure. Il faut ensuite s'affranchir de la contribution des faces externes des échantillons. En effet, lors de la propagation du faisceau IR dans le collage, les faces externes sont aussi sondées alors que seule l'interface de collage nous intéresse.

La spectrophotométrie en mode MIR a été utilisée dans cette étude pour analyser l'évolution de la bande d'absorption de différentes liaisons chimiques après recuit post-collage. Selon le type de collage (hydrophobe vs. hydrophile), les liaisons chimiques à considérer varient (Si-H vs. O-H). Ainsi la préparation des échantillons pour cette mesure diffère selon le type de collage.

Pour le collage hydrophobe, l'évolution de la bande d'absorption des liaisons Si-H est analysée tout au long des recuits post-collage. Les faces externes ont vu les mêmes préparations chimiques visant à rendre les surfaces hydrophobes. Une fois le collage réalisé, les faces externes se sont oxydées à température ambiante. Afin que les mesures soient reproductibles, les échantillons collés sont nettoyés au HF (nettoyage HF-last) afin de graver l'oxyde natif présent sur les faces externes puis un nouvel oxyde est créé sur ces mêmes faces par exposition aux UV- $\text{O}_3$  pendant 5min. Cette préparation permet de s'affranchir

---

d'une éventuelle contribution en SiH<sub>x</sub> par les faces externes. Les échantillons collés sont analysés peu de temps après préparation des faces externes.

Pour les échantillons hydrophiles, l'évolution de la bande d'absorption des liaisons O-H est analysée. Cette bande d'absorption comprend en réalité la signature de plusieurs entités chimiques telles que H<sub>2</sub>O et Si-OH (Tableau 2.1). En effet, l'eau est piégée à l'interface lors du collage et évolue tout au long des recuits post-collage. Les faces externes qui ont vu les mêmes préparations de surfaces, sont recouvertes d'un oxyde natif présentant des liaisons Si-OH en surface et donc de l'eau absorbée. Les échantillons collés sont nettoyés au HF afin de retirer l'oxyde natif et rendre les surfaces hydrophobes (nettoyage HF-last). Ces dernières vont se ré-oxyder à température ambiante ainsi la mesure de l'échantillon est limité à 60min après le nettoyage HF [2.17].

L'échantillon de référence est quant à lui préparé de façon identique aux échantillons collés. Pendant la mesure du spectre infrarouge, la chambre est purgée à l'azote afin de limiter la contribution du CO<sub>2</sub> ou de l'eau présente dans la chambre de mesure. Dans un souci de reproductibilité, le temps de purge est fixé à 3 minutes avant l'acquisition du spectre.

### 2.2.3.3 Exploitation des spectres MIR

Les grandeurs mesurées en spectroscopie infrarouge sont la transmittance T et l'absorbance A :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ et } A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$I_0$  : intensité lumineuse avant traversée du corps absorbant  
 $I$  : intensité lumineuse après traversée du corps absorbant

*Equation 2.5 : Expression de la transmittance et de l'absorbance.*

L'absorbance de l'échantillon est ensuite calculée à partir des spectres bruts (Figure 2.10) par différence de l'absorbance de l'échantillon moins celle de la référence. L'absorbance de l'échantillon s'exprime alors de la façon suivante:

$$A_{ech} = \log\left(\frac{I_{ref}}{I_{ech}}\right)$$

$I_{ref}$  : intensité lumineuse de la référence  
 $I_{ech}$  : intensité lumineuse de l'échantillon

*Equation 2.6 : Expression de l'absorbance d'un échantillon en fonction des intensités lumineuses de la référence et de l'échantillon.*

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont présentés en absorbance en fonction du nombre d'onde. Un exemple de spectres bruts en absorbance est montré en Figure 2.9, pour un échantillon de référence et pour un collage SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> déposé sans recuit.

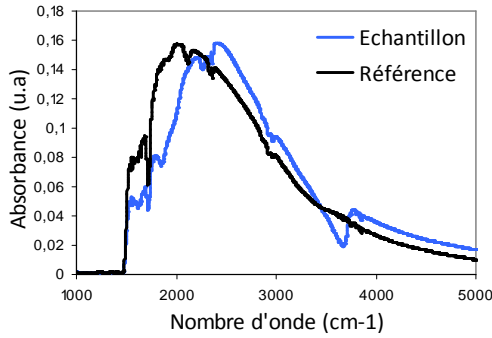


Figure 2.9 : Spectres bruts de la référence et d'un collage  $\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  déposé obtenus par spectroscopies infrarouge en mode MIR

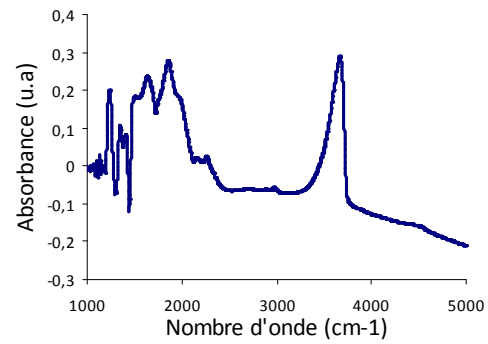


Figure 2.10 : Spectre en absorbance d'un collage  $\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  déposé obtenu par spectroscopie infrarouge en mode MIR

Une fois le spectre infrarouge mesuré, il faut encore corriger la ligne de base à l'aide du logiciel OPUS. Il s'agit de faire passer par zéro les zones qui entourent la bande d'absorption mesurée. Ainsi cette correction est faite dans la fenêtre  $2500-4000\text{cm}^{-1}$  pour la bande OH et  $1800-2500\text{cm}^{-1}$  pour la bande Si-H. Un exemple de spectre en absorbance dont la ligne de base a été corrigée est présenté en Figure 2.11 dans le cas de la bande OH.

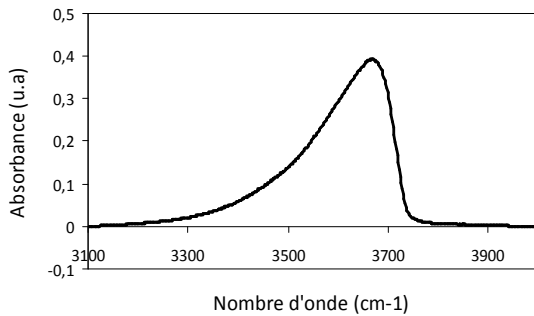


Figure 2.11 : Spectre en absorbance d'un collage  $\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$

La même exploitation des spectres est faite dans le cas de collages hydrophobes. Dans ce cas, la bande d'absorption considérée est la bande  $\text{SiH}_x$ . Le détail des fréquences propres à chaque liaison est donné dans le tableau 2.1.

Fréquence	Liaison	Références
$2088\text{ cm}^{-1}$	Si-H antisymétrique	[2.18]
$2099\text{ cm}^{-1}$	Si-H symétrique	[2.18]
$2114\text{ cm}^{-1}$	$\text{SiH}_2$ antisymétrique	[2. 19]
$2106\text{ cm}^{-1}$	$\text{SiH}_2$ symétrique	[2. 19]
$2130\text{ cm}^{-1}$	$\text{SiH}_3$	[2. 19]
$3225\text{ cm}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$ libre	[2.20],[2.21], [2.22]
$3400\text{ cm}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$ liée par liaison hydrogène à un Si-OH	[2.20],[2.21], [2.22]
$3540\text{ cm}^{-1}$	Si-OH de surface	[2.20],[2.21], [2.22]
$3650\text{ cm}^{-1}$	Si-OH de volume (dans l'oxyde)	[2.20],[2.21], [2.22]

Tableau 2.1 : Récapitulatif des fréquences de vibration des bandes  $\text{SiH}_x$  et O-H

En connaissant ces fréquences vibratoires, il est possible de décomposer les bandes d'absorption  $\text{SiH}_x$  ou OH et d'avoir ainsi une mesure semi-quantitative des liaisons chimiques présentes à l'interface de collage. Un exemple de décomposition de la bande OH présenté en Figure 2.11 est donné en Figure 2.12. L'aire du pic d'absorption est proportionnelle à la quantité d'espèces absorbantes présentes.

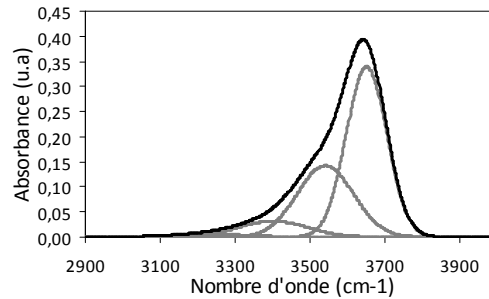


Figure 2.12 : Décomposition de la bande d'absorption O-H en quatre pics d'absorption

## 2.2.4 Caractérisation par réflexion des rayons X (XRR)

La réflectivité des rayons X est une technique de caractérisation à faible incidence qui permet de déterminer la densité électronique et l'épaisseur de couches minces empilées.

### 2.2.4.1 Principe

Cette méthode de caractérisation utilise le principe de réflexions multiples et d'interférences constructives ou destructives des faisceaux réfléchis sur les différentes couches des échantillons. Une configuration particulière est adoptée : "l'incidence rasante", ce qui permet d'augmenter l'intensité réfléchie par les différentes interfaces. En géométrie très rasante, le faisceau de rayons X ne pénètre en effet que sur quelques couches atomiques à l'intérieur du matériau, c'est donc la configuration idéale pour l'étude des films minces ou des surfaces.

Prenons maintenant le cas d'un substrat recouvert par une couche d'un autre matériau, un oxyde de silicium par exemple. Un faisceau incident de vecteur d'onde  $k_i$  arrive sur la surface de l'échantillon avec un angle  $\theta_i$  allant typiquement de 0 à 3°. Au delà de l'angle critique, une partie du faisceau est transmise et l'autre partie est réfléchie avec un angle  $\theta_e$  et vecteur d'onde  $k_e$ . Cela se produit à chaque changement de milieu. La différence de phase entre les rayons réfléchis se traduit par des franges d'interférences dont l'intensité et la périodicité sont caractéristiques de la densité et de l'épaisseur des couches.

Pour un tel système, la réflectivité  $R$  s'exprime en fonction des coefficients  $r_i$  de réflexion en amplitude pour chaque changement de milieu 1,2 et 3 et de  $q$ , le vecteur d'onde transféré :

$$R(q) = \left| r_{12} + r_{23} e^{iqd} \right|^2$$

Equation 2.7 : Expression de la réflectivité pour un système à 3 milieux (une couche).

Si un système à N couches est caractérisé, l'expression des coefficients, dans le cas de réflexions simples, peut être écrit comme suit, où  $d_i$  sont les épaisseurs des différentes couches et  $r_{j,j+1}$  les coefficients de réflexions des interfaces :

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}e^{iqd_1} + r_{2,23}e^{i(qd_1+qd_2)} + \dots + r_{j,j+1}e^{i\sum_{k=0}^j qd_k}$$

Equation 2.8 : Expression du coefficients de réflexion pour un système multicouche.

Le vecteur d'onde  $q$  (vecteur d'onde transféré) est proportionnel à  $\theta_i$  pour les petits angles (sin  $\theta_i \sim \theta_i$ ) et s'exprime de la façon suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta_i}{\lambda}$$

$q$  : vecteur d'onde transféré  
 $\theta_i$  : angle d'incidence  
 $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (RX)

Equation 2.9 : Expression du vecteur d'onde transféré en fonction de l'angle d'incidence.

Les coefficients de réflexions  $r_{j,j+1}$  sont les rapports des amplitudes des ondes incidentes et réfléchies à l'interface entre les milieux  $j/j+1$ . Ils s'expriment de la façon suivante :

$$r_{j,j+1} = \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{q^2} 4\pi r_e$$

Equation 2.10 : Expression des coefficients de réflexion

L'Equation 2.8 devient donc :  $r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^n \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q^2} e^{iqz_{j+1}}$  où  $z_{j+1} = \sum_{k=0}^{j+1} d_k$  est la cote de l'interface  $j/j+1$ .

La réflectivité est le module carré du coefficient de réflexion en amplitude, et s'exprime alors de la façon suivante :

$$R(q) = r.r^* = \left| \sum_{j=1}^n r_{j,j+1} e^{iqz_j} \right|^2 = \frac{(4\pi r_e)^2}{q^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iqz} dz \right|^2$$

Equation 2.11 : Expression de la réflectivité.

L'Equation 2.11 met en évidence que la réflectivité  $R$  est la transformée de Fourier de la dérivée du profil de densité  $\rho(z)$ .

### 2.2.4.2 Réalisation de la mesure

La technique de caractérisation habituelle permet l'analyse de couches minces, et n'est pas adaptée pour une investigation à travers des plaques de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Or dans le cas de collage, la zone d'intérêt se trouve sous 725 $\mu$ m de silicium. L'angle d'incidence étant très petit, la distance à parcourir par le faisceau incident jusqu'à l'interface est grande, de même pour le faisceau réfléchi. De plus, le changement de densité de l'interface air/silicium au niveau de la face arrière des plaques est grand par rapport aux faibles variations de densité à l'interface de collage. Ainsi il serait difficile de dissocier le signal provenant de l'interface air/silicium au niveau des faces arrière de celui venant de l'interface.

Pour pallier ces difficultés, une configuration d'échantillon a été mise en place par Rieutord *et al.* [2.23]. Les échantillons sont découpés en barrettes de 4 mm de large prélevées au centre d'une structure collée pour s'affranchir des effets de bord.

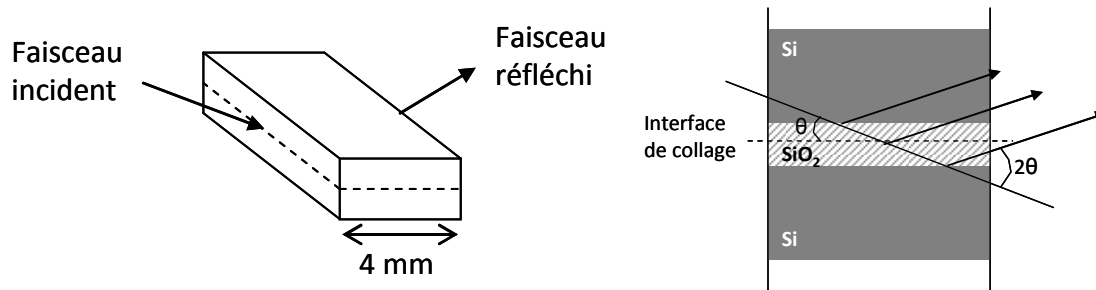


Figure 2.13 : Principe de la réflectivité des rayons X par la tranche.

Les rayons X entrent par un côté de l'échantillon, sont réfléchis par l'interface et ressortent de l'autre côté de l'échantillon. Cependant, malgré les 4 mm de largeur, l'échantillon reste assez épais. Il faut donc que l'énergie du faisceau incident soit suffisamment élevée pour limiter l'absorption du faisceau le long des 4mm, et que l'intensité du faisceau réfléchi soit exploitable. Les expériences d'XRR sont donc réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne BM32. Une telle source permet de travailler à haute énergie avec un fort flux concentré en un faisceau fin. Dans cette étude, l'énergie de travail est généralement de 27keV. La largeur du faisceau incident est typiquement de 50µm.

### 2.2.4.3 Obtention du profil de densité électronique

Dans le paragraphe précédant, nous avons vu que la réflectivité était mesurée en fonction, du vecteur d'onde transféré  $q$  (ou de l'angle d'incidence  $\theta$ ). Dans notre cas, cette courbe de réflectivité n'est pas exploitée directement. Dans l'Equation 2.11, nous avons vu que la réflectivité est le produit du facteur  $\frac{(4\pi r_e)^2}{q^4}$  et du module au carré du coefficient de réflexion. Le terme en  $1/q^4$  est commun aux coefficients de réflexion de toutes les interfaces et décroît très rapidement lorsque  $q$  augmente. Traditionnellement, on préfère donc exploiter la courbe  $q^4.R(q)$  pour déterminer le profil de densité électronique. Les valeurs de densité électronique présentées dans cette étude, seront toujours normalisées par rapport à celle du silicium.

Pour des collages symétriques, le profil de densité est obtenu en effectuant la transformée de Fourier inverse du module au carré des coefficients de réflexion. Il est ainsi obtenu lors de la mesure XRR et est défini par des points expérimentaux. Pour en extraire les différents paramètres tels que la densité et l'épaisseur des couches, la courbe expérimentale est simulée à l'aide de fonctions appropriées (gaussienne, rectangulaire...)

Pour des collages dissymétriques, le profil de densité électronique est plus difficile à obtenir. En effet lors de la transformée de Fourier, l'information de la phase est perdue. Ainsi la transformée de Fourier inverse de la courbe  $q^4.R(q)$  ne peut donc pas être faite directement. La transformée de Fourier du profil de densité est donc simulée afin d'obtenir la courbe  $q^4.R(q)$ . Cette courbe doit être ajustée à la courbe expérimentale. Une fois le profil

de densité électronique établi, les paramètres de densité et d'épaisseur en sont extraits de la même façon que pour les collages symétriques.

## 2.3 Résumé et conclusion

Tout au long de ce chapitre, les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude ont été présentées, ainsi que les points analysés ou les grandeurs mesurées pour chacune. Un résumé de ces techniques de caractérisation est proposé dans le Tableau 2.2.

	Technique d'analyse	Type d'échantillons analysés dans cette étude		Information obtenue
Surface	Angle de goutte	Plaque entière	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Hydrophilie
	AFM	Morceaux	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Rugosité rms
	STM	Morceaux	Etude du collage hydrophobe	Intérêt pour la reconstruction de surface
	FTIR en transmission	Plaque entière	Etude du collage hydrophile	Structure de l'oxyde via la bande d'absorption Si-O-Si
Collage	Energie de collage	Morceaux de 2 cm de large	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Energie de collage
	SAM	Plaque entière ou morceaux	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Défectivité du collage
	FTIR-MIR	Morceaux	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Evolution de l'eau, des Si-OH ou des SiH <sub>x</sub>
	XRR	Barrettes de 4 mm	Etude du collage hydrophobe et hydrophile	Largeur et densité de l'interface de collage

Tableau 2.2 : Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude.

Nous avons présenté dans un premier temps, les techniques de caractérisation de surface utilisées dans le cas de substrats non collés. Elles permettent de mettre en évidence une éventuelle évolution de l'état de surface lors de traitements pré-collage.

Dans un deuxième temps, les techniques de caractérisation de structures collées ont été présentées. L'évolution en température des grandeurs mesurées par ces différentes techniques de caractérisation a été suivie et a permis de dégager des hypothèses sur les mécanismes de collages de surfaces hydrophobes (cf. Chapitre 4) et hydrophiles (cf. Chapitre 5).



---

J'ai personnellement utilisé et analysé les techniques de caractérisation d'angle de goutte, de FTIR en transmission, d'énergie de collage, de microscopie acoustique et de FTIR-MIR. J'ai analysé les résultats de caractérisations AFM faites en collaboration avec le laboratoire SCMC du CEA-Leti, de caractérisations STM faites en collaboration avec l'institut de physique de l'Université Jagiellonian de Cracovie (Pologne) et de caractérisations XRR faites à l'ESRF en collaboration avec l'INAC.

## Bibliographie

- [2.1] T. Young, Philosophical Transactions of the Royal Society of London B, 95, p.69, 1805 (2005)
- [2.2] F. Rieutord, O. Rayssac, H. Moriceau, Physical Review E, volume 62, issue 5, pp. 6861-6864 (2000)
- [2.3] O. Rayssac, Etude de collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage, thèse de doctorat, INPG (1999)
- [2.4] R.H. Esser, K. D. Hobart, F.J. Kub, Journal of Electrochemical Society, volume 150, pp. G228-G231 (2003)
- [2.5] M. K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christman, E. E. Chaban, Surface Science 368, p. 163-178 (1996)
- [2.6] P. Amirfeiz, S. Bengtsson, M. Bergh, E. Zanghellini, L. Börjesson, Journal of Electrochemical Society, volume 147, pp. 2693-2698 (2000)
- [2.7] A. G. Milekhin, C. Himcinschi, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, S. Schulze, D. R. T. Zahn, Semiconductor structures, interfaces and surfaces, volume 40, no. 11, pp. 1304-1313 (2006)
- [2.8] Y. J. Chabal, M. A. Hines D. Feijóo, Journal of Vacuum Science Technology A, volume 13, no. 3, pp. 1719 (1994)
- [2.9] W. P. Mazsara, G. Goetz, A. Caviglia, J. B. Mc Kitterick, Journal of Applied Physics, vol. 64, p.4943 (1988)
- [2.10] O. Vallin, K. Johnsson, and U. Lindberg, Mater. Sci. Eng. R 50, 109-165 (2005)
- [2.11] T. A. Michalske and B. C. Bunker, J. Appl. Phys. 56(10), 2666 (1984)
- [2.12] F. Fournel, L. Contini, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy and I. Radu, J. Appl. Phys. 111, 104907 (2012)
- [2.13] D. Feijóo, Y. J. Chabal, S. B. christman, Applied Physics Letter, volume 65 (1994)
- [2.14] C. Malleville, O. Rayssac, H. Moriceau, B. Biasse, L. Baroux, B. Aspar, M. Bruel, Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications, ECS Transactions PV 97-36, p. 46 (1997)
- [2.15] N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, G. Lefevre, C. Boll-Burdet, Applied Physics Letter, volume 77, issue 14 (2000)
- [2.16] P. P. Gillis and J. J. Gilman, Journal of Applied Physics, vol. 35, p. 647 (1964)

- 
- [2.17] C. Ventosa, « Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles », thèse Université Joseph Fourier (2009)
- [2.18] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, V. A. Burrows, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7, 2104 (1989)
- [2. 19] H. Bender, S. Verhaverbeke, M. M. Heyns, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, No. 11 (1994)
- [2.20] I. Peyrera, M.I. Alayo, *Journal of Non-Chrystalline Solids*, vol. 212, pp. 225-231 (1997)
- [2.21] C. Vallée, A. Goulet, A. Granier, *Thin Solid Film*, vol. 311, pp. 212-217 (1997)
- [2.22] V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky, "Handbook of Infrared Spectroscopy of ultrathin films", Wiley, pp. 416-475 (2003)
- [2.23] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, *Physical Review B*, volume 63, 125408 (2001)

---

## Chapitre 3 :

# Réalisation et applications des structures collées

---

---

<b>Chapitre 3 - Réalisation et applications des structures collées.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1 Préparation des substrats pour les collages hydrophobes .....</b>	<b>52</b>
3.1.1 Préparation de collage de substrats type HF-last.....	52
3.1.2 Préparation de collage de substrats Si(100)-2x1:H .....	54
3.1.3 Applications des collages hydrophobes reconstruits .....	61
<b>3.2 Préparation des substrats pour les collages hydrophiles d'oxyde déposé .....</b>	<b>68</b>
3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) .....	68
3.2.2 Traitement plasma.....	69
3.2.3 Traitement par polissage mécano-chimique.....	70
3.2.4 Applications des collages de SiO <sub>2</sub> déposé.....	71
<b>Bibliographie .....</b>	<b>73</b>

## Chapitre 3 - Réalisation et applications des structures collées

Nous allons aborder dans ce chapitre la partie expérimentale de cette étude, à savoir la réalisation des collages hydrophobes et hydrophiles. Ce chapitre est organisé en deux parties.

La première partie présente les modes opératoires utilisés pour l'élaboration de collages hydrophobes. Deux préparations de surfaces sont déclinées permettant d'obtenir des surfaces HF-last ou des surfaces de silicium reconstruit. L'étude des surfaces hydrophobes de silicium reconstruit a été motivée par un projet européen dans lequel j'ai été directement impliquée. Les réalisations faites dans le cadre de ce projet sont présentées à la fin de cette première partie.

La seconde partie présente l'élaboration de collages d'oxyde déposé. Le mode de dépôt est d'abord introduit puis les différents traitements pré-collage mis en oeuvre dans cette étude sont présentés. En fin de partie, quelques applications du collage d'oxyde de silicium déposé sont présentées.

### 3.1 Préparation des substrats pour les collages hydrophobes

Une partie de ce travail de thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet européen pour lequel j'ai étudié le collage hydrophobe de surfaces de silicium reconstruit. Pour ce projet, nous avons dû élaborer des surfaces hydrophobes de silicium reconstruit sur des plaques 200 mm puis les protéger par collage direct. Cette protection est temporaire, elle ne doit pas endommager la surface et sera démontée dans une chambre de préparation d'un bâti UHV pour les étapes ultérieures du projet. Ces aspects de préparation de surfaces de silicium reconstruit, protection par collage temporaire et démontage seront abordés dans ce chapitre.

Cette étude avait également pour objectif d'étudier les mécanismes physico-chimiques de ces collages de surfaces de silicium reconstruits, cela sera présenté dans le chapitre 4.

D'un point de vue technologique, la réalisation d'un collage hydrophobe demande une préparation adéquate des surfaces à mettre en contact. Dans cette partie, deux types de préparation de surfaces hydrophobes seront présentés : HF-last et Si(100)-2x1:H également appelé surface de silicium reconstruit. Ces deux types de surfaces diffèrent par leur mode de préparation mais aussi par leurs caractéristiques chimique et morphologique. Ces trois aspects seront détaillés dans les paragraphes suivants.

#### 3.1.1 Préparation de collage de substrats type HF-last

Les premiers collages hydrophobes sont réalisés en 1989 par S. Bengtsson, T. Abe et Q.Y. Tong. L'oxyde natif présent en surface est dissous par une attaque à l'acide fluorhydrique dilué (HF) puis les plaques sont rincées à l'eau désionisée et séchées [3.2],

[3.3], [3.4]. Ce n'est qu'en 1993, qu'un mécanisme de collage pour les surfaces hydrophobes est proposé pour la première fois par Tong [3.5], [3.6]. Une synthèse des mécanismes de collage pour les surfaces hydrophobes est faite dans le chapitre 4.

Pour cette étude, tous les substrats utilisés ont un diamètre de 200mm. Les nettoyages et la préparation de la surface pour le collage ont été réalisés dans un équipement munis d'un remplissage automatique des bains : la FSI Magellan.

La contamination organique est d'abord retirée par un bain d'eau ozonée. L'ozone dissous dans l'eau a un pouvoir oxydant, et permet une décomposition des chaînes carbonées en sous produits gazeux. La contamination particulaire est ensuite retirée par un bain SC1, première étape du nettoyage RCA. C'est un mélange d'eau, d'eau oxygénée et d'ammoniaque. Ce nettoyage entraîne la formation d'un nouvel oxyde natif propre en surface.

La seconde étape du nettoyage RCA est le nettoyage SC2 qui permet de retirer la contamination métallique. C'est un mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique.

Le nettoyage hydrophobe FSI est terminé par un bain d'acide fluorhydrique (HF) habituellement dilué à 0,5% qui a pour rôle de rendre la surface hydrophobe. Le HF a en effet la particularité d'attaquer le  $\text{SiO}_2$  et de passiver la surface de silicium par de l'hydrogène en créant des liaisons  $\text{SiH}_x$  en surface. Les plaques sont rincées à l'eau désionisée entre chaque bain et ne sortent du rinçage que pour aller dans les bains de nettoyage suivant, afin de limiter une nouvelle contamination des plaques. En sortie du dernier rinçage (post bain HF), les plaques sont séchées et prêtes pour le collage.

Le collage est réalisé manuellement en salle blanche, à pression atmosphérique. Les plaques sont mises en contact et une pression est appliquée pour initier l'onde de collage. La progression de cette onde est suivie par caméra infrarouge. Cette dernière nous permet de contrôler le collage et de constater d'éventuels défauts de collage. Il faut compter entre 1 minute et 1'30" pour que l'onde de collage se propage sur l'ensemble des substrats 200 mm.

L'angle de contact avec une goutte d'eau mesuré sur des plaques après un nettoyage FSI hydrophobe est de  $80^\circ$ , ce qui atteste bien de l'hydrophobie de ces surfaces. La Figure 3.1 présente un scan AFM de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface hydrophobe HF-last. La rugosité RMS mesurée sur une telle surface est de 0.2nm.

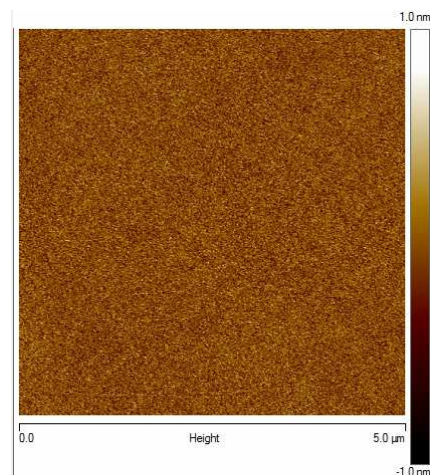


Figure 3.1 : Scan AFM  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface HF-last.

Une surface hydrophobe est entièrement passivée par des hydrures de silicium. Les trois espèces d'hydrure de silicium ( $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3$ ) sont bien présentes à l'interface de collage HF-last comme le montre le spectre infrarouge obtenu par spectroscopie FTIR-MIR en Figure 3.2.

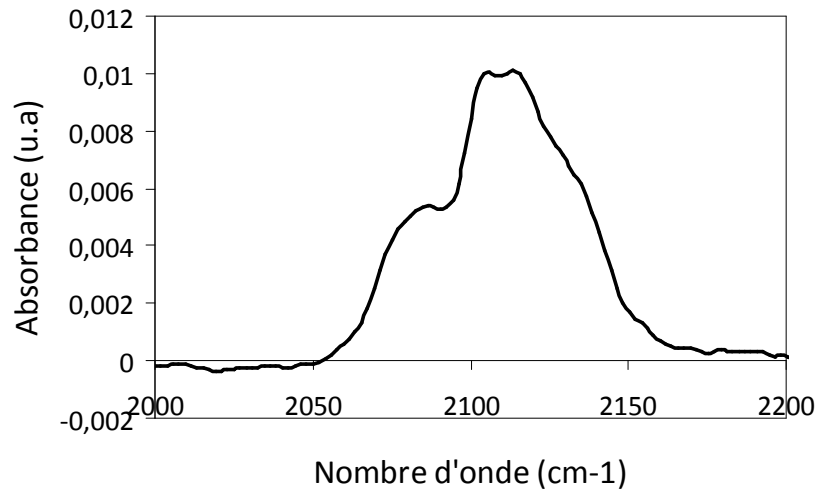


Figure 3.2 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  d'un échantillon HF-last non recuit (RT) mesurée par spectroscopie MIR.

Lors du traitement hydrophobe un autre type de liaison peut se créer, il s'agit de liaisons Si-F. Ces liaisons sont minoritaires et s'hydrolysent très facilement, l'atome de fluor sera alors remplacé par un groupement OH [3.7]. Les plaques hydrophobes sont sensibles à l'oxydation, il est donc nécessaire de coller les plaques immédiatement après la préparation de surface.

### 3.1.2 Préparation de collage de substrats $\text{Si}(100)\text{-}2\text{x}1\text{:H}$

Les surfaces  $\text{Si}(100)\text{-}2\text{x}1\text{:H}$  aussi appelées surfaces de  $\text{Si}(100)$  reconstruit se différencient des surfaces HF-last par le fait qu'elles sont extrêmement lisses et entièrement passivées par des liaisons SiH.

Dans cette étude, nous avons montré que la diminution de rugosité est favorable au collage et améliore significativement la tenue de ce dernier et ce, même à température ambiante. Il a également été démontré dans cette étude que cette diminution de rugosité joue un rôle dans les mécanismes de fermeture de l'interface de collage. Tous ces résultats seront détaillés dans le chapitre 4.

Les surfaces de silicium reconstruit ont déjà fait l'objet de nombreuses études qui mettent par exemple l'accent sur le mode de préparation [3.8], les caractérisations en microscopie à effet tunnel [3.9], en spectroscopie infrarouge [3.10] ou encore la désorption contrôlée d'atome d'hydrogène [3.11]... Cependant le collage de telles surfaces n'a jamais été publié. Seul le collage de substrat  $\text{Si}(111)$  reconstruit a été réalisé à température et publié par Weldon *et al.* en 1996 [3.12]. L'évolution en température de l'énergie de collage ou des espèces chimiques à l'interface de collage n'ont pas été publiés pour ces collages.



Pour les surfaces de silicium reconstruit, deux types de surfaces peuvent être distinguées : celles terminées par des liaisons pendantes et celles terminées par des atomes d'hydrogène. Le collage de surfaces terminées par des liaisons pendantes a été réalisé à température ambiante dans un environnement ultra vide (UHV) [3.13]. Pour parvenir à réaliser ce type de collage, les contaminations de type particulaire et métallique sont retirées par un nettoyage RCA suivi d'un bain d'acide fluorhydrique dilué. Les surfaces ainsi obtenues sont hydrophobes et recouvertes par des atomes d'hydrogène et une faible quantité d'atome de fluor. Les plaques ainsi préparées sont placées dans une chambre UHV. L'atmosphère de la chambre est pompé jusqu'à atteindre une pression de  $3 \cdot 10^{-9}$  Torr. Les plaques sont ensuite chauffées à une température comprise entre  $300^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  afin de faire désorber les atomes d'hydrogène présents sur les surfaces. Après refroidissement, les plaques sont collées. L'onde de collage observée est très rapide : elle parcourt les plaques en moins de  $1\text{m/s}$  [3.13]. Il est impossible d'insérer une lame entre ces deux plaques collées sans casser la structure, signe que l'énergie de collage est très forte.

Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement aux collages de surfaces reconstruites terminées par des atomes d'hydrogène.

Sur un substrat Si(100) hydrophobe non reconstruit, les trois espèces d'hydru de silicium sont présentes (cf. Figure 3.2). A l'inverse, sur une surface hydrophobe de silicium reconstruit (et terminée par des atomes d'hydrogène), seuls les monohydrures sont présents. Ceci s'explique par l'arrangement spécifique des atomes de surfaces. En effet, lors de l'élaboration de telles surfaces les atomes se réarrangent afin de réduire le nombre de liaisons pendantes ou insaturées. Ainsi sur une surface Si(100), les atomes de silicium sont liés à 3 atomes de silicium et il ne reste plus qu'une liaison insaturée susceptible de recevoir un atome d'hydrogène comme illustré en Figure 3.3. L'ensemble des atomes de silicium de surfaces sont arrangés en dimères qui forment des colonnes. La surface passe donc d'une structure diamant tronqué à un arrangement en colonnes de dimères.

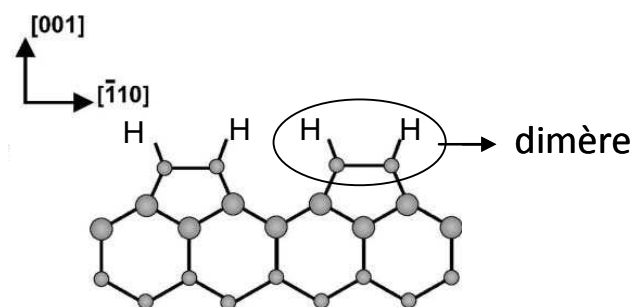


Figure 3.3 : Arrangement atomique en surface d'un substrat Si(100) [3.14].

Si les dimères sont orientés selon l'axe  $[\bar{1} 1 0]$ , la colonne de dimères est orientée perpendiculairement à l'axe des dimères (soit selon l'axe  $[1 1 0]$ ) comme le montre la Figure 3.4 - a. Sur des surfaces vicinales au plan  $(1 0 0)$ , des marches monoatomiques ou des marches doubles peuvent se former. Pour un angle de vicinalité inférieure à  $2^{\circ}$ , seules des marches monoatomiques se forment [3.15] avec une hauteur de marche de  $\frac{1}{4}a$  soit  $1.36 \text{ \AA}$ ,  $a$  étant le paramètre de maille du silicium ( $a = 5.43 \text{ \AA}$ ). L'orientation de ces colonnes de dimères pivote de  $90^{\circ}$  pour deux terrasses adjacentes comme illustré en Figure 3.4. Il existe donc deux types de marches atomiques. Pour le premier type appelé type  $S_A$  (pour A-type step), les colonnes de dimères sont parallèles au bord de marche (Figure 3.4). Pour le second

type appelé  $S_B$  (pour B-type step), les colonnes de dimères sont perpendiculaires au bord de marche (Figure 3.4). Ainsi les bords de marche  $S_A$  sont lisses alors que les bords de marche  $S_B$  sont méandriques (cf. Figure 3.4-b).

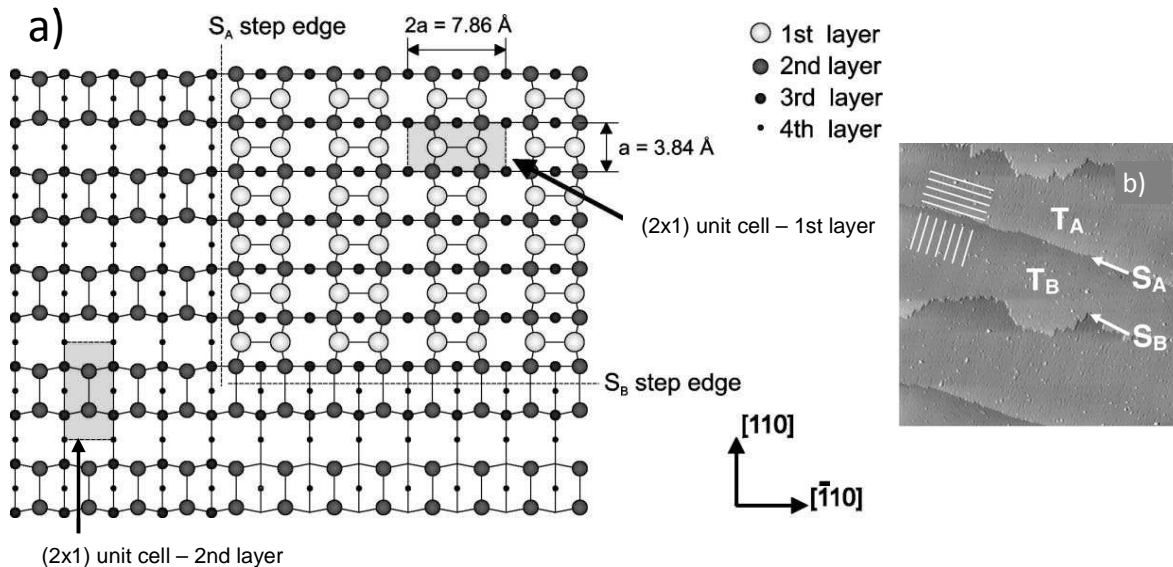


Figure 3.4 : a) Modèle schématique de la configuration atomique de surface  $Si(100)-2x1:H$  avec des marches monoatomiques. La terrasse du dessus (en haut à droite) est séparée de la terrasse du dessous par des marches  $S_A$  et  $S_B$  [3.14] b) image STM ( $2900\text{ \AA} \times 2900\text{ \AA}$ ) d'une surface  $Si(100)-2x1:H$ . Les lignes blanches représentent la direction des colonnes de dimères [3.14].

Plusieurs méthodes permettent l'élaboration de telles surfaces. Nous pouvons par exemple citer des recuits à hautes températures sous vide ou sous flux d'hydrogène.

La première méthode adresse des échantillons de petite taille qui sont introduit dans une chambre ultravide (pression aux alentours de  $10^{-10}$  Torr). La surface de l'échantillon peut tout d'abord être nettoyée par des flashes à haute température (typiquement entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ ). L'hydrogène est ensuite introduit dans la chambre par craquage de l'hydrogène gazeux sur un filament de tungstène chauffé à une température oscillant autour de  $1800^\circ\text{C}$  [3.10], [3.9], [3.11].

Une seconde méthode d'élaboration consiste à reconstruire les surfaces par recuit à haute température sous flux de  $H_2$  ultra pur. Ce recuit peut également être complété par une fine épitaxie de silicium. Cette reconstruction peut être réalisée sur des substrats en bâti d'épitaxie RP-CVD (Reduced pressure Chemical Vapor Deposition) [3.8] ou VPE (Vapor Phase Epitaxy) [3.16]. Les surfaces de silicium reconstruit utilisées dans cette étude ont été élaborées par RP-CVD sur des plaques de 200 mm de diamètre : cette méthode permet d'obtenir des surfaces identiques à celle montrée en Figure 3.5.

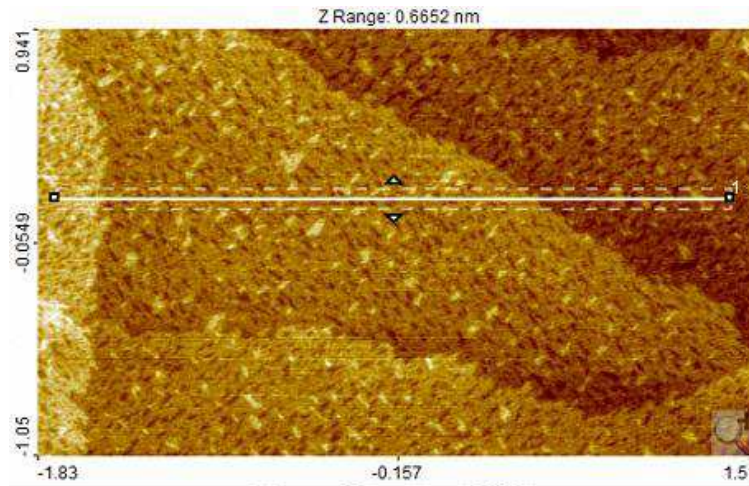


Figure 3.5 : Scan AFM (Dimension™) d'une surface de silicium (100) reconstruit élaboré en bâti d'épitaxie RP-CVD. Les terrasses sont bien visibles ainsi que les défauts de reconstruction.

Avant toute reconstruction, il est important que les surfaces soit très propres et exemptes de toute particule. La présence en surfaces de couches amorphes, même très fines, d'oxyde de silicium sera rédhibitoire à toute reconstruction de qualité. Il est ainsi nécessaire de combiner un procédé de nettoyage des plaques au procédé RP-CVD pour obtenir des plaques reconstruites.

Le nettoyage chimique mis en œuvre est un nettoyage oxydant de type RCA ou Dynamic Diluted Clean (DDC) [3.18]. Ils permettent de s'affranchir de toute contamination particulaire, organique et métallique et passivent la surface par un oxyde chimique.

Le procédé RP-CVD, utilisé dans cette étude, combine quand à lui des recuits à hautes températures sous flux de  $H_2$  ainsi qu'une fine épitaxie de silicium. Le déroulement des recuits et épitaxie est le suivant :

- recuit à  $1100^\circ C$  sous flux de  $H_2$  pendant 5 min : ce premier recuit a pour rôle de faire réduire l'oxyde chimique qui résulte du nettoyage des plaques.
- épitaxie d'un film fin de silicium (précurseur dichlorosilane)
- recuit à  $950^\circ C$  sous flux de  $H_2$  pendant 2 min : ce dernier recuit a pour but de finaliser la reconstruction de la surface.

La valeur de l'angle de goutte mesurée sur une plaque sortant du bâti d'épitaxie est de  $85^\circ$ , ce qui atteste du caractère très hydrophobe de telles plaques. Les surfaces hydrophobes peuvent être sensibles à l'oxydation, il est donc également primordial de les coller immédiatement après la préparation de surface.

Des caractérisations de surfaces ont été menées sur ces plaques afin de vérifier la qualité de la reconstruction. Comme les surfaces hydrophobes sont sensibles à l'oxydation, les caractérisations de surface ont été menées sur des substrats collés protégés pendant le temps d'attente avant la caractérisation par un collage sur un autre substrat de silicium reconstruit et décollés avant caractérisation. L'objectif de ce collage temporaire avant caractérisation est de mimer l'utilisation de petits échantillons collés réalisés dans le cadre du projet européen AtMol qui seront ensuite décollés et utilisés dans un environnement ultravide par les différents partenaires du projet.

Le premier point qui a été vérifié par microscopie à force atomique est la présence de marches atomiques. La Figure 3.6 présente un scan AFM de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface de silicium reconstruit. Sur ce scan, les terrasses sont bien visibles. La largeur des terrasses est directement liée à l'angle de vicinalité de la plaque de silicium. Pour comparaison, un scan AFM de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface HF-last est également présenté.

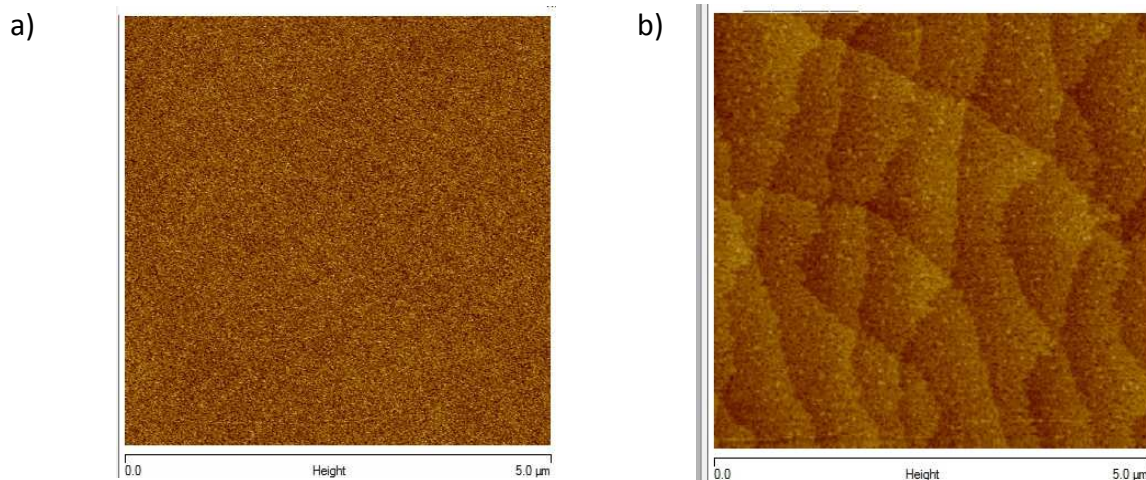


Figure 3.6 : a) Scan AFM  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface HF-last, b) scan AFM multimode  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  d'une surface hydrophobe de silicium reconstruit.

Pour aller plus loin dans la comparaison de ces deux types de surfaces hydrophobes, on peut aussi s'intéresser aux valeurs de la densité spectrale de puissance (PSD) des rugosités. Le résultat de cette analyse en fréquence est montré en Figure 3.7. Pour les surfaces reconstruites, les sauts de marche constituent des objets dont la distance (taille caractéristique) est de l'ordre du micron. Cela se traduit en PSD par une composante plus importante vers cette fréquence ( $1\ \mu\text{m}^{-1}$ ).

Dans le cas de surfaces HF-last, ce sont les aspérités de surface de petite taille qui constituent des événements spatiaux très fréquents. Cela se traduit alors par un changement de pente et des valeurs plus élevées dans la zone des hautes fréquences.

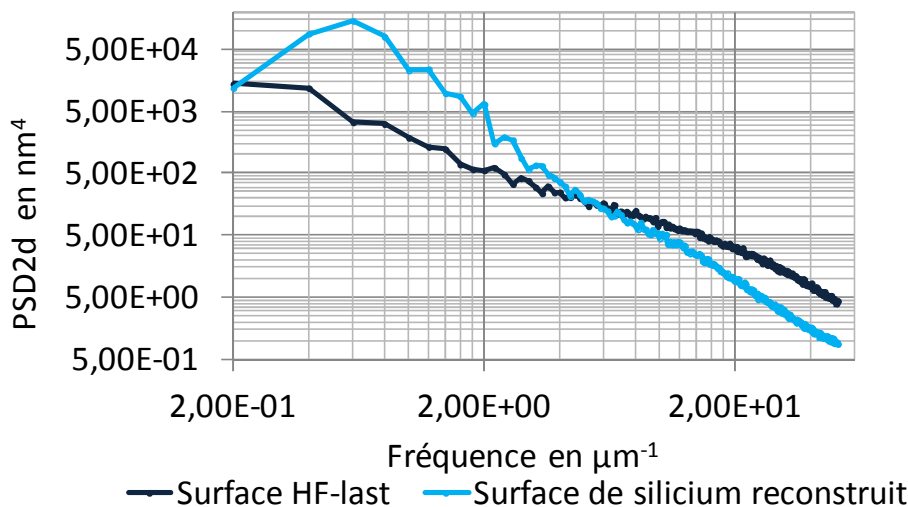


Figure 3.7 : Analyse PSD en deux dimensions d'une surface HF-last et d'une surface de silicium reconstruit. Cette analyse a été menée sur des scans de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .

Le deuxième point qui a été vérifié est le type de reconstruction obtenu avec un tel procédé de reconstruction par RP-CVD. Pour cela, une caractérisation par diffraction d'électrons lents, aussi appelée LEED (pour Low Energy Electron Diffraction) a été menée. Cette technique de caractérisation permet de déterminer la structure cristalline d'une surface par diffraction d'un faisceau monochromatique et collimaté d'électrons lents (typiquement 20-200 eV) dont on observe le diagramme sur un écran fluorescent. La figure de diffraction obtenue sur une surface hydrophobe de silicium reconstruit est présente ci-dessous (cf. Figure 3.8) et est caractéristique d'une surface avec un motif de reconstruction en (2x1) (présence de taches de diffractions d'indice demi-entier).

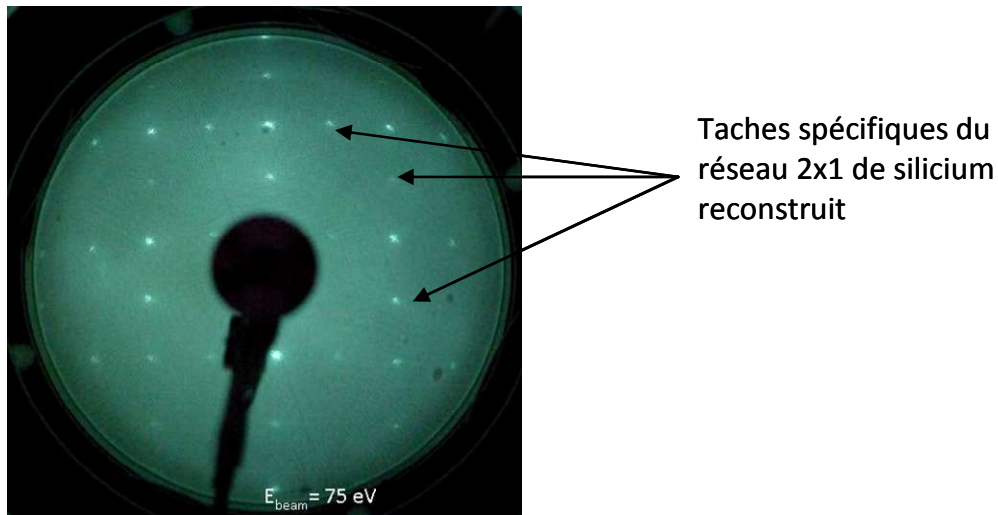


Figure 3.8 : Figure de diffraction obtenue pour une surface de silicium reconstruit, énergie du faisceau 75eV. Certaines taches visibles sur la figure de diffraction sont spécifiques à la reconstruction de surface en 2x1.

Le troisième point à vérifier concerne la passivation unique de la surface par des monohydrures de silicium. La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation non destructive qui permet de connaître les liaisons chimiques présentes à l'interface de collage. Comme évoqué plus haut dans ce chapitre, seules les surfaces libres de Si(100) reconstruit ont été étudiées. Weldon *et al.* ont plus particulièrement étudié la chimie de la surface par spectrométrie infrarouge et ont ainsi pu attribuer les nombres d'onde  $2088\text{ cm}^{-1}$  et  $2099\text{ cm}^{-1}$  à la liaison SiH des dimères (mode de vibration symétrique et antisymétrique) [3.19].

Des mesures par spectrométrie infrarouge ont été réalisées sur des collages non recuits de surface de Si(100) reconstruites et les pics attendus sont ceux relatifs à la liaison SiH. Le spectre d'absorption mesuré montre bien la présence de deux pics (cf. Figure 3.9). Cependant le pic formé est plus large et décalé vers les vers de plus faibles nombres d'onde. Ce décalage en fréquence est de  $30\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est bien supérieur à l'incertitude de mesure qui est de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Cette différence spectrale pourrait provenir du fait que les surfaces sont collées ce qui empêche les liaisons SiH de vibrer librement ce qui modifierait le nombre d'onde associé.

Afin de vérifier cette hypothèse, une expérience FTIR-MIR a été menée sur un collage de silicium reconstruit non recuit puis sur un substrat prélevé sur le collage précédemment mesuré. Les spectres correspondant au cas d'une structure collée et d'une surface libre sont montrés en Figure 3.9. Ce même échantillon a ensuite été décollé et une des surfaces a été

analysée par spectroscopie FTIR-MIR. Nous nous replaçons alors dans une configuration déjà étudiée dans la littérature : celle d'une surface de silicium reconstruite libre. Lors de cette expérience menée avec une surface libre, nous retrouvons bien deux pics ayant pour nombre d'onde  $2088\text{ cm}^{-1}$  et  $2099\text{ cm}^{-1}$ , référencés dans la littérature comme ceux associés à la liaison SiH des dimères. Notons qu'un atome d'hydrogène en position de bond center (i.e. localisé entre deux atomes de silicium, tel qu'il se produit par exemple lors d'une implantation ionique) dans une maille de Si(100) peut être vu comme un cas extrême de liaison Si-H contrainte. Ces liaisons vibrent alors à  $2052\text{ cm}^{-1}$  [3.20].

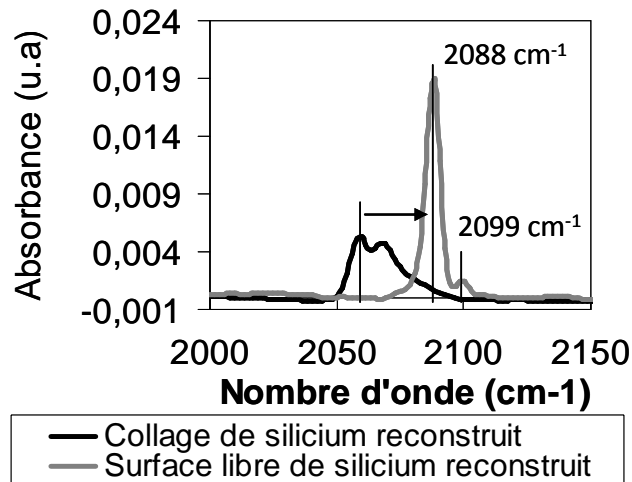


Figure 3.9 : Bande d'absorption SiH dans le cas d'une structure collée (en noir) et d'une surface libre (en gris)

Une telle modification spectrale a déjà été observée par Weldon *et al.* pour des collages de Si(111) reconstruit [3.19]. L'hypothèse posée par Weldon pour expliquer ce phénomène est la suivante : les deux surfaces sont tellement proches que la forte attraction entre elles dues aux forces de van der Waals modifie la fréquence de vibrations de ces liaisons, ce qui se traduit sur le spectre par un décalage vers les faibles nombres d'onde. Ainsi les pics décalés vers les petits nombres d'onde seront attribués aux liaisons SiH contraintes.

Le dernier point à vérifier est la présence effective de dimères en surface. Pour cela, nous avons eu accès à des caractérisations par microscopie à effet tunnel à basse température (4K). Ces caractérisations ont été réalisées en collaboration avec une équipe de l'université Jagiellonian à Cracovie en Pologne. Cette collaboration a été faite dans le cadre du projet européen AtMol. Ce projet sera plus longuement exposé dans le paragraphe sur les applications des collages hydrophobes reconstruits. La Figure 3.10 montre les observations faites au microscope à effet tunnel. On observe bien sur ces images la présence de rangées de dimères (Figure 3.10 - A et B) qui forment un angle de  $90^\circ$  d'une terrasse à la suivante. Sur les images A et B de la Figure 3.10, la différence de contraste est due à la tension de polarisation appliquée qui est de  $-2\text{V}$  pour l'image A et de  $+2\text{V}$  pour l'image B. Des images plus résolues (Figure 3.10 - C et D) permettent même de distinguer les atomes d'hydrogène.



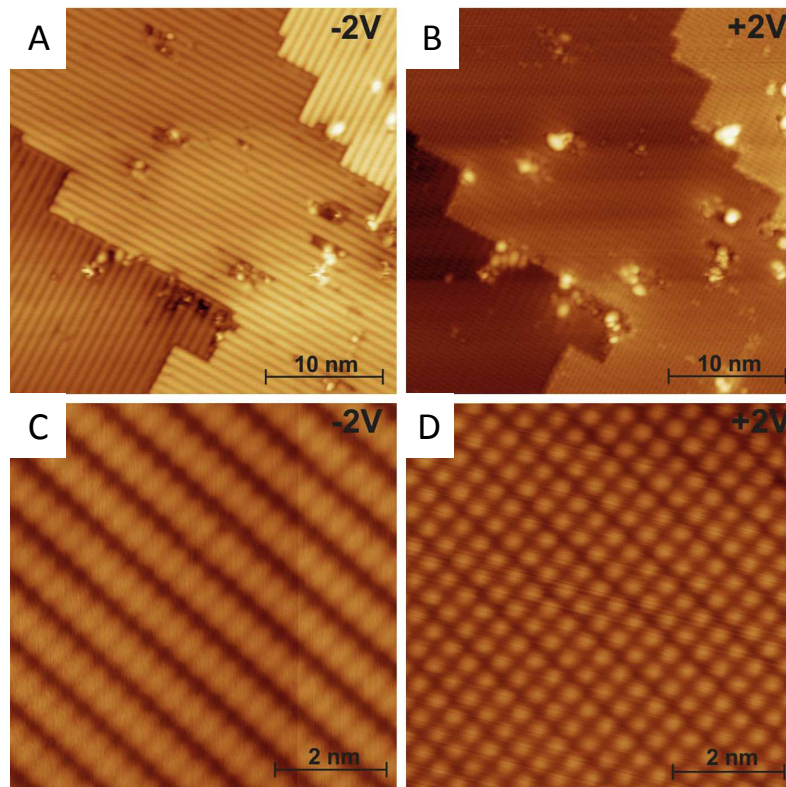


Figure 3.10 : Image STM à basse température (4K) de surfaces de silicium reconstruit.  
Taille de scan : (A, B) 35 nm x 35 nm; (C, D) 7 nm x 7 nm [3.21]

Grâce à la mise en oeuvre de ces différentes techniques de caractérisation, nous nous sommes assurés que le procédé de reconstruction décrit permet bien d'avoir des surfaces de Si(100)-2x1:H aussi appelées dans cette étude surfaces de silicium reconstruit.

### 3.1.3 Applications des collages hydrophobes reconstruits

Une partie de cette étude a été réalisé dans le cadre d'un projet européen s'intitulant « Atomic Scale and Single Molecule Logic Gate Technologies » (AtMol). Il vise la réalisation de circuits atomiques ainsi que portes logiques par le biais de molécules. Ces deux applications nécessitent des surfaces extrêmement lisses et une passivation unique de la surface par des liaisons SiH. Les surfaces reconstruites de Si(100) de diamètre 200 mm sont donc parfaitement adaptées à ces deux applications.

La Figure 3.11 présente une vue schématique du dispositif final à réaliser. Une cavité abritera la molécule jouant le rôle de porte logique ou le circuit atomique. Les signaux d'entrée et de sorties seront récupérés en face arrière par des nanovias. Un capot ayant une cavité et des bords chanfreinés sera reporté par collage direct afin de protéger la surface reconstruite et la molécule ou circuit atomique. Les chanfreins permettent d'insérer une lame et d'ouvrir le capot afin de travailler ultérieurement et sous UHV sur la surface reconstruite. L'intérêt du collage dans cette application est double : la surface de silicium reconstruit est protégée de toute contamination et oxydation ce qui permet de stocker les échantillons en attendant par exemple une caractérisation par STM.

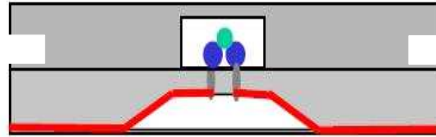


Figure 3.11 : Vue schématique du démonstrateur final à réaliser dans le cadre du projet AtMol

Le démonstrateur final a une surface collée d'environ  $1 \text{ cm}^2$  et est réalisé à partir de substrat de 200 mm. Dans un premier temps les échantillons fournis aux partenaires étaient munis du chanfrein de la plaque et ne présentaient pas de cavité centrale. Cela simplifie le procédé global d'élaboration des échantillons.

La mise au point de démonstrateur de  $1 \text{ cm}^2$  a nécessité la mise en oeuvre de différentes étapes. La première consiste à mettre au point le procédé de reconstruction de surface. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de nettoyer la surface par bains chimiques et de poursuivre par des recuits à haute température en bâti RP-CVD. Différents procédés ont été testés en faisant varier le nettoyage des plaques avant reconstruction et/ou en changeant la température des recuits sous flux d'hydrogène. Quelques variantes de procédés seront présentées un peu plus loin dans ce chapitre.

Une fois les plaques reconstruites, il faut les coller et valider le procédé utilisé. Pour cela un certain nombre de caractérisations a été mis en place sur des surfaces décollées (AFM, LEED) mais aussi sur des plaques collées (mesure d'énergie de collage, spectroscopie FTIR-MIR). Il a également fallu s'assurer qu'il n'y avait pas d'effet de vieillissement de collage pouvant se traduire par exemple par un renforcement de l'énergie de collage dans le temps.

Une fois le procédé validé (d'un point de vue collage), il a fallu mettre au point un procédé de découpe des échantillons. Cette étape est assez critique du fait des faibles énergies de collage et peut occasionner la perte de nombreux échantillons qui se décollent lors de la découpe. Ce procédé de découpe se complique pour des échantillons munis de deux chanfreins gravés.

Une fois les échantillons prêts, il a fallu mettre au point avec les partenaires une méthodologie d'ouverture des échantillons collés dans le sas de préparation du bâti sous ultra-vide.

Ces différentes étapes ont été réalisées une première fois pour des échantillons prélevés en bord de plaque et donc munis de chanfreins dits "naturels". Un masque a été dessiné et réalisé afin de pouvoir munir des échantillons de chanfreins gravés, ce qui augmente par ailleurs le nombre d'échantillons disponibles sur un seul collage. Une fois ce masque réalisé, il a fallu revalider toutes les étapes citées ci-dessus.

Nous allons tout d'abord détailler un premier axe de travail qui concerne la préparation de surface et le collage de telles surfaces. Les attentes en terme de surface sont les suivantes :

- nécessité de surfaces extrêmement lisses
- passivation unique par des liaisons SiH

Pour ce qui est du collage, nous devons pouvoir assurer la tenue mécanique d'un échantillon de  $1 \text{ cm}^2$ . Pour comparaison, un collage de surfaces HF-last non recuit a une énergie de collage mesurée de  $20 \text{ mJ/m}^2$ . Une telle valeur d'énergie de collage ne permet pas de fabriquer des échantillons collés de  $1 \text{ cm}^2$ .



Le procédé de reconstruction décrit dans la partie précédente a été testé avec succès : nous avons bien montré que les surfaces étaient reconstruites et les atomes de surface arrangés en colonnes de dimères. Nous nous sommes également assuré qu'elles étaient uniquement passivées par des SiH. D'un point de vue du collage, nous avons montré que le collage de plaques de Si(100) reconstruit a une énergie de collage de 150 mJ/m<sup>2</sup>. Cette valeur permet la découpe d'échantillon de 1 cm<sup>2</sup>. Enfin les caractérisations STM menées par une équipe de l'université Jagiellonian à Cracovie (Pologne) ont montrées que ces surfaces étaient compatibles avec la création de fils atomiques [3.21].

La fabrication du démonstrateur final nécessite l'ajout de nanovias pour connecter la molécule ou le circuit atomique. Le procédé de reconstruction précédemment évoqué requiert une température maximale de 1100°C. Cette température est incompatible avec le procédé de réalisation des nanovias. Nous avons alors étudié plusieurs procédés de reconstruction avec un budget thermique limité à 950°C. Ce changement de température a nécessité tout d'abord une modification du procédé de nettoyage qui a lieu avant le procédé de reconstruction. En effet, un recuit sous flux d'hydrogène à 950°C ne permet plus de réduire un oxyde chimique. Nous avons donc opté pour un nettoyage de type HF-last avant le procédé de reconstruction à 950°C.

Pour le procédé de reconstruction lui-même, deux stratégies ont été adoptées. La première consiste à ne faire qu'un seul recuit à 950°C sous flux de H<sub>2</sub> et les durées de recuits ont été fixées à 3, 6, 12 ou 30 minutes. Nous avons montré que ces quatre procédés permettent d'avoir un renforcement de l'énergie de collage et ce même à température ambiante (cf. Figure 3.12). L'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit pour ces quatre procédés est identique à celle observée pour le procédé à 1100°C. Ainsi l'énergie augmente fortement dès 250°C, ce qui traduit la formation de liaisons covalentes. Nous nous sommes donc limité pour cette application à un budget thermique après collage de 200°C.

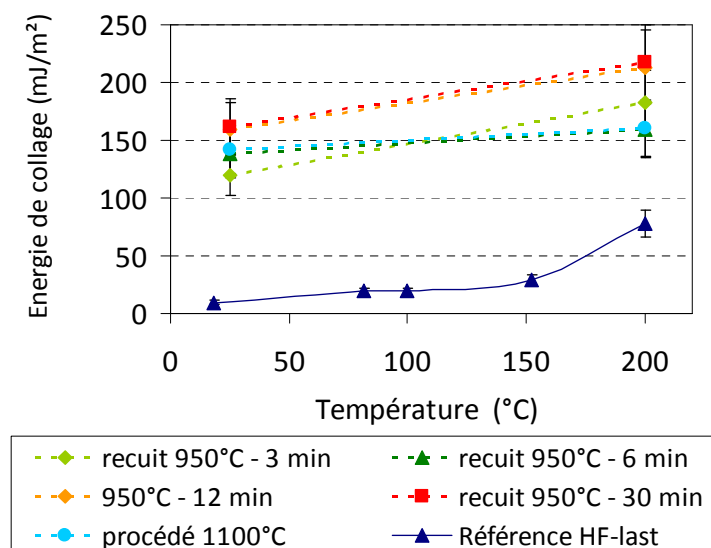


Figure 3.12 : Energie de collage mesurée pour différents procédés de reconstruction

Il a ensuite été vérifié que tous ces procédés permettaient d'avoir une surface passivée uniquement par des monohydrures de silicium. La Figure 3.13 présente les

spectres d'absorption mesurés pour les 4 temps de recuits différents. L'aspect des 4 spectres est très similaire à celui mesuré pour le procédé à 1100°C, ce qui signifie que ces procédés permettent bien d'obtenir une surface passivée uniquement par des Si-H. Tous les spectres ne sont pas autant décalés vers les petits nombres d'onde que celui relatif au procédé à 1100°C. Cela pourrait signifier qu'une partie des liaisons Si-H sont moins contraintes, on pourrait alors s'attendre à ce que les terrasses soient moins "parfaites" que dans le cas du procédé à 1100°C et présentent plus de trous de reconstruction. Même si les spectres mesurés à température ambiante ne sont pas tout à fait identiques pour tous ces procédés, l'évolution en température des espèces chimiques présentes à l'interface est similaire à celle détaillée en chapitre 4 pour le procédé à 1100°C.

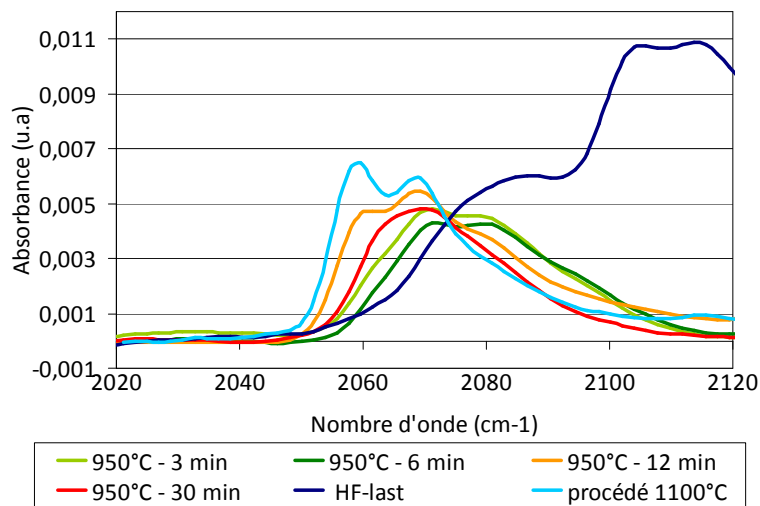


Figure 3.13 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  mesurée sur des barrettes non recuites pour différents procédés de reconstruction

Des échantillons élaborés à partir de ces procédés ont été envoyés aux partenaires du projet afin de poursuivre par des caractérisations STM (cf. Figure 3.14). A la vue de ces dernières analyses, il apparaît que les surfaces élaborées par ces procédés sont bien reconstruites, les colonnes de dimères sont bien visibles sur les images STM. Par contre, on observe un plus grand nombre de défauts sur ces surfaces dont l'origine est à déterminer.

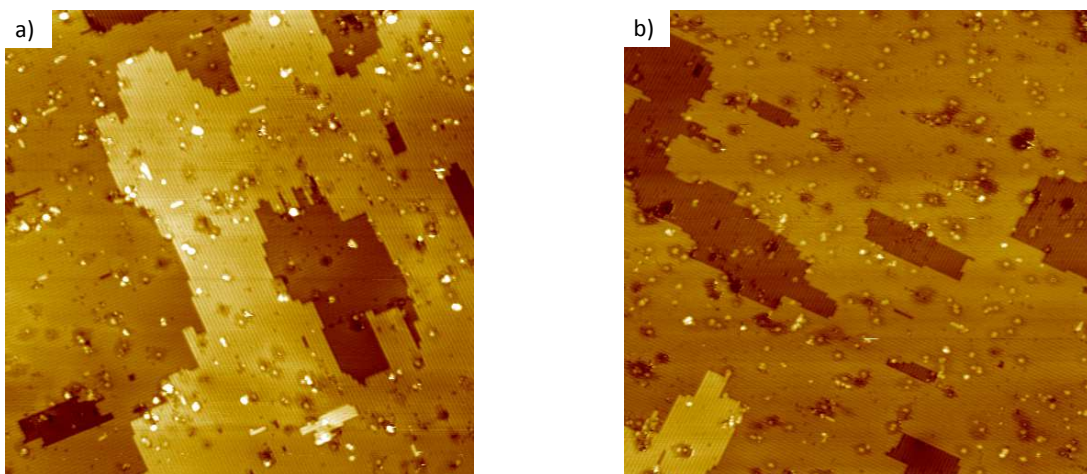


Figure 3.14 : Observations STM a) surface préparée par un recuit de 3 minutes à 950°C, image 100nm x 100nm, -2.5V, 5pA - b) surface préparée par un recuit de 30 minutes à 950°C, image 100nm x 100nm, -2.5V, 5pA

Un décompte des défauts par unité de surface a été fait suite à ces observations STM et est présenté en Figure 3.15. On observe bien une augmentation du nombre de défauts par  $\text{nm}^2$  pour l'ensemble des procédés à  $950^\circ\text{C}$ . Ce nombre de défauts important rend l'exploitation de telles surfaces pour la construction de fils atomiques difficile.

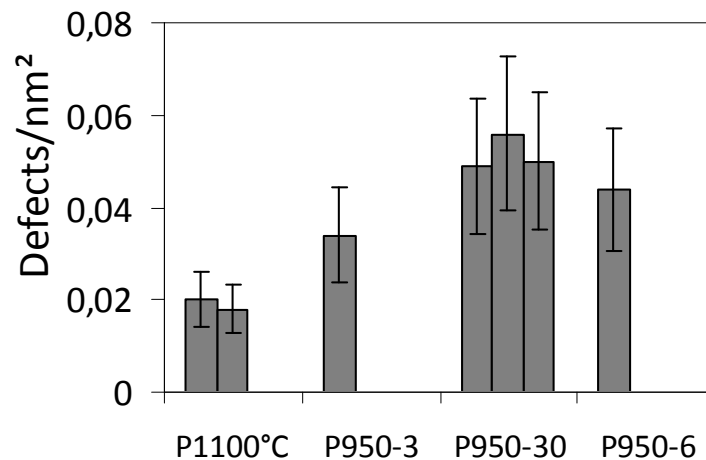


Figure 3.15 : Décompte des défauts sur les surfaces reconstruites obtenues par différents procédés ayant une température maximale de  $1100^\circ\text{C}$  (P1100°C) ou de  $950^\circ\text{C}$  pendant 3 minutes (P950-3), 30 minutes (P950-30) ou 6 minutes (P950-6).

Une seconde stratégie adoptée pour réduire le budget thermique du procédé de reconstruction a été de garder un procédé combinant des recuits sous flux d'hydrogène et une fine épitaxie de silicium et d'adapter les températures des recuits (pré et post épitaxie). Pour ce nouveau type de procédés, les résultats en terme d'énergie de collage, de spectroscopie infrarouge sont similaires à ceux obtenus pour les recuits à  $950^\circ\text{C}$ . Ainsi les surfaces sont bien reconstruites et les atomes de surfaces arrangés en colonnes de dimères. Nous avons montrés dans le cadre de ce projet que ce procédé permettait un renfort significatif de l'énergie et ce dès la température ambiante. Par contre, pour cette série de procédés, beaucoup de défauts ont été observés par STM. Cela rend difficile l'élaboration par les partenaires du projet de fils atomiques sur de telles surfaces.

Nous avons ainsi démontré que le procédé de reconstruction pouvait être abaissé à  $950^\circ\text{C}$ . Pour ces applications, la qualité de reconstruction n'est pas suffisante mais si on se concentre uniquement sur l'aspect collage, les résultats en terme d'énergie de collage sont similaires à ceux obtenus avec le procédé à  $1100^\circ\text{C}$ . Pour tous ces procédés à  $950^\circ\text{C}$ , l'évolution en température des espèces chimiques présentes à l'interface est similaire à celle du procédé à  $1100^\circ\text{C}$  présentée dans le chapitre 4.

Nous avons démontré la possibilité de reconstruire entièrement des substrats de silicium de 200 mm puis de les coller. Finalement nous avons extrait des échantillons en bord de plaques pour les partenaires. En se contentant seulement des échantillons en bord de plaques, le nombre de démonstrateurs est assez limité.

Afin d'accroître le nombre de puces collées, nous avons élaborés un masque permettant de réaliser des échantillons de  $1\text{ cm}^2$  sur la totalité des surfaces des plaques de 200 mm et de munir chaque échantillons de deux chanfreins gravés (cf. Figure 3.16 - a) . Nous avons également inclus la possibilité d'avoir une cavité au centre afin de protéger si nécessaire, la zone où sera élaborée le circuit moléculaire (cf. Figure 3.16 - b).



Figure 3.16 : Vue schématique a) du démonstrateur équipé avec des chanfreins et b) du démonstrateur équipé d'une cavité et de chanfreins.

Le masque créé permet d'avoir sur une même plaque deux types de cavités : des cavités carrées qui protégeront les molécules déposées et des grandes tranchées qui serviront à l'élaboration des chanfreins. Les tailles des cavités retenues sont les suivantes :  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  ;  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  ;  $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$  et  $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ . Ces cavités ont une profondeur de  $5\ \mu\text{m}$ . Les tranchées mesurent  $1.3\ \text{mm}$  de large et  $50\ \mu\text{m}$  de profondeur. Ces dernières traversent toute la plaque pour permettre à l'air de s'échapper lors du collage et de réduire ainsi l'apparition de défauts de collage.

La Figure 3.17 a) montre une image prise par caméra infrarouge d'un collage de silicium reconstruit avec une plaque présentant des cavités de deux tailles différentes ( $1\ \text{mm}$  et  $2\ \text{mm}$  de côté). Pour ce collage les plaques sont hydrophobes et reconstruites avec le procédé ayant un budget thermique à  $1100^\circ\text{C}$ . On peut voir que certaines tranchées au milieu de la plaque ne traversent pas toute la plaque. Il faut en effet réserver deux espaces pour les motifs d'alignement utilisés lors de la lithographie. Néanmoins aucun défaut de collage n'est observé autour des cavités et des tranchées. Seuls quelques défauts de collage subsistent en périphérie. La Figure 3.17 b) montre un échantillon découpé. Un chanfrein est visible sur la tranche. La cavité carrée au centre de la puce n'est pas visible. Deux bandes de  $1\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  ont été mises à nues sur le substrat du bas, elles servent à maintenir l'échantillon dans un porte-échantillon lors de leur utilisation en environnement UHV.

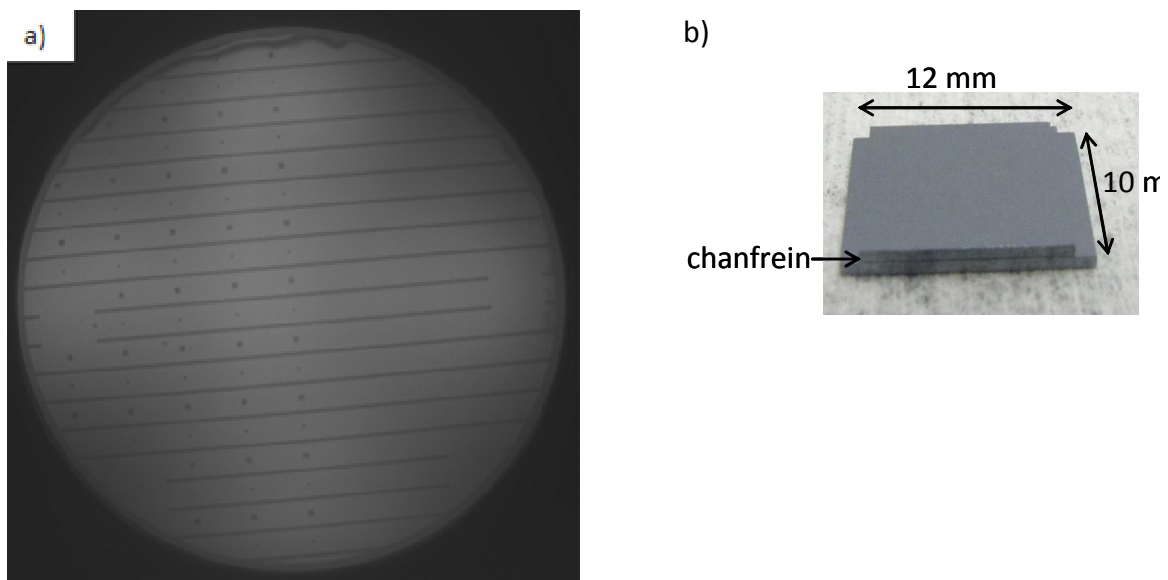


Figure 3.17: a) Image prise par caméra infrarouge d'un collage hydrophobe de silicium reconstruit avec une plaque présentant des cavités de  $1\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$  et  $2\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$  – b) Échantillon découpé, le chanfrein est visible sur la tranche.

Ce type de collage a été réalisé sous trois atmosphères différentes : l'atmosphère de la salle blanche, atmosphère sous vide partiel ( $10^{-2}$  mbar) et  $\text{N}_2$ . Pour ces deux dernières

atmosphères de collage, une machine de collage automatique du fabricant EVG a été utilisée. Pour tous ces collages, les plaques sont hydrophobes et reconstruites avec le procédé ayant un budget thermique à 1100°C. Quelque soit l'atmosphère de collage, des défauts de collage sont observés au microscope acoustique comme le montre la Figure 3.18.

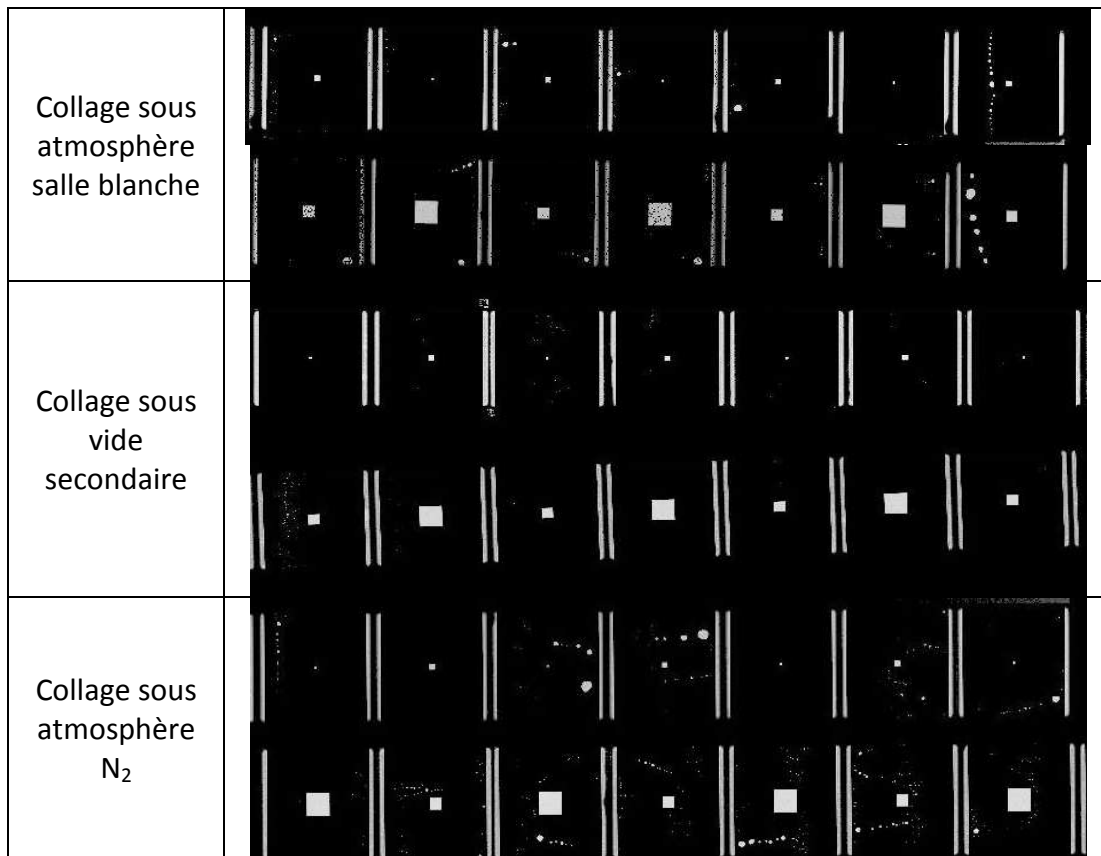


Figure 3.18: Vue microscope acoustique des puces collées sous atmosphère salle blanche, sous vide partiel et sous atmosphère N<sub>2</sub>. Au centre de chaque puce se trouve une cavité côté 200µm, 500µm, 1mm ou 2mm

Ces défauts de collage peuvent être dus aux étapes de lithographie et gravures nécessaires à l'élaboration des cavités et tranchées, ainsi qu'aux étapes de séchage des plaques lors de nettoyages chimiques plus ou moins bien maîtrisés.

Le travail réalisé dans le cadre de ce projet a permis de montrer que la température du procédé de reconstruction pouvait être abaissée à 950°C. Cela n'a d'incidence ni sur la passivation de la surface par des liaisons SiH ni sur l'énergie de collage. Il a par ailleurs été montré que cette baisse de température engendre une augmentation du nombre de défauts sur les surfaces, ce qui n'est pas compatible avec l'application visée.

Les démonstrateurs définis dans le projet européen ont pu être réalisés dans les termes prévus permettant ainsi aux partenaires la poursuite du programme. Pour les derniers démonstrateurs équipés de chanfreins et d'une cavité centrale, il est nécessaire d'identifier le mécanisme de génération des défauts.

## 3.2 Préparation des substrats pour les collages hydrophiles d'oxyde déposé

Nous allons maintenant aborder la réalisation de collages d'oxyde de silicium déposé. Tout d'abord, le mode de dépôt est introduit puis les différents traitements pré-collage utilisés dans cette étude sont présentés. En fin de partie quelques applications du collage d'oxyde de silicium déposé sont présentées.

### 3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique de dépôt de films minces à partir de précurseurs gazeux. Ce procédé est souvent utilisé en microélectronique pour produire des couches minces. Le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et / ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les sous-produits de cette réaction, eux-mêmes en phase gazeuse, sont évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction.

Pour cette étude, la technique de dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD) a été utilisée afin d'obtenir des dépôts d'oxyde de silicium à basse température (400°C). Le principe de la PECVD repose sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer par décomposition des précurseurs à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence). Cette énergie permet d'accélérer les électrons qui rentrent en collision avec des atomes / molécules contenus dans le précurseur gazeux. Cela provoque la décomposition des précurseurs pour former des radicaux libres, chimiquement très actifs. Ces radicaux réagissent entre eux en surface et produisent ainsi le dépôt.

Le film d'oxyde étudié est déposé dans le bâti P5000C (Applied Materials). Le plasma est généré par une source radio fréquence et la fréquence RF appliquée est de 13.56 MHz. Cette source RF haute fréquence peut être couplée à une source basse fréquence de 380kHz pour améliorer les propriétés des films déposés (densité, stress, uniformité..). L'injection des précurseurs gazeux se fait via une plaque perforée qui a aussi le rôle de cathode. La plaque chauffante sur laquelle est posée la plaque durant le dépôt joue le rôle de l'anode. Un schéma de principe est donné en Figure 3.19.

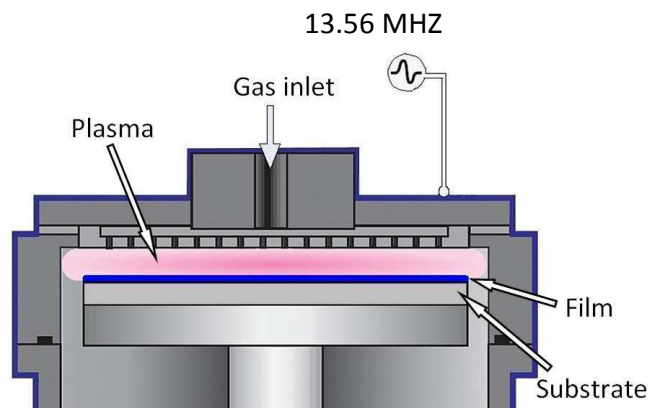


Figure 3.19 : Schéma de principe du système de dépôt PECVD

---

Les oxydes déposés considérés dans cette étude ont été déposés avec un précurseur O<sub>2</sub>/TEOS (tetraethyl orthosilicate Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>). Le TEOS est stocké dans un bulleur. Un flux de He vient buller dans le TEOS, en vaporise une certaine quantité puis ce mélange He + TEOS est injecté dans la chambre de dépôt. La recette utilisée pour l'élaboration des films de d'oxyde déposé PECVD est une recette standard mise au point au Leti.

Nous pouvons trouver dans la littérature des études portant sur l'élaboration des films PECVD en vue de collage direct. Dans l'article de Sabbione *et al.*, différents films d'oxyde de silicium déposé par TEOS sont élaborés en faisant varier la puissance RF puis utilisés lors de collage directs de collage direct [3.22]. Les collages ainsi élaborés sont caractérisés par spectroscopie FTIR-MIR et XRR afin de proposer des mécanismes de collage.

Olbrechts *et al.* ont également publié une étude portant sur l'élaboration de film d'oxyde de silicium déposé par PECVD avec des précurseurs silane et oxyde nitreux [3.23]. Différents paramètres de dépôt tels que la puissance RF, le flux des gaz précurseurs ou leurs ratios ont été ajustés afin de réduire la contrainte des films déposés. Cet article illustre le fait qu'il faut maîtriser la contrainte résiduelle des films déposés (qui peut modifier la flèche de la plaque) afin d'assurer un collage de qualité en vue d'application 3D.

### 3.2.2 Traitement plasma

L'intérêt du plasma en tant que traitement pré-collage sur les surfaces de silicium et d'oxyde de silicium réside en premier lieu dans la forte augmentation de l'énergie de collage qu'il provoque dès les basses températures de recuit. Cela a fait l'objet de nombreuses publications [3.24],[3.25] et [3.26]. D'autres publications font également état d'un lissage de la surface, d'une modification de la subsurface ou encore de l'augmentation de la densité de silanols à la surface induit par un traitement plasma [3.27] et [3.28].

Le plasma utilisé dans cet étude est un plasma de type RIE (Reactive Ion Etching) sous atmosphère N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Le système dans lequel est généré le plasma est constitué d'une chambre à vide et de deux plaques métalliques qui jouent le rôle d'électrodes (cf. Figure 3.20). L'électrode située dans la base de la chambre sert de support à la plaque de silicium et est isolée électriquement en composante DC du reste de la chambre. L'électrode supérieure ainsi que les murs de la chambre sont reliés à la masse. Le plasma est alors créé en appliquant un fort champ électrique entre les deux électrodes à une fréquence de 13.56 MHz. Ce champ électrique ionise les molécules de gaz en leur arrachant des électrons et crée ainsi un gaz ionisé contenant des cations et des électrons libres. Ces derniers, fortement accélérés par le champ électrique vont alors entrer en collisions avec d'autres particules. Cela aura pour résultat une production de lumière ainsi que la création de nouveaux ions et électrons libres. Cette réaction en chaîne générée par le champ électrique va alors créer un plasma.

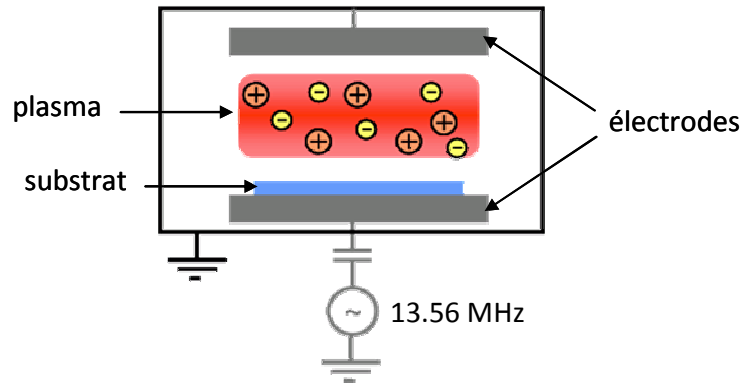


Figure 3.20 : Schéma de principe du système de plasma RIE.

Les gaz utilisés dans cette étude pour générer le plasma sont  $O_2$  et  $N_2$ . Le temps de procédé est fixé à 30 sec. Suite à ce plasma, les plaques sont brossées afin de retirer la contamination particulaire induite par le plasma. Les plaques sont collées immédiatement après le traitement plasma et le brossage.

### 3.2.3 Traitement par polissage mécano-chimique

Le polissage mécano-chimique (CMP) est fréquemment utilisé avant collage afin de diminuer la rugosité de la surface à coller et d'activer cette dernière [3.29] et [3.30].

La plaque à polir est placée sur un plateau rotatif, une pression est alors appliquée sur l'ensemble par un plateau rotatif équipé d'un tissu de polissage. Un flux de solution abrasive et corrosive, appelée slurry, est versé entre le tissu et le substrat. Le principe de la CMP est schématisé en Figure 3.21.

L'amincissement est alors qualifié de mécano-chimique. Il combine en effet une gravure chimique et un polissage mécanique abrasif. Le slurry a son importance sur l'enlèvement ainsi que sur la qualité de la rugosité obtenue. Les caractéristiques du slurry dépendent de la taille des particules, de sa composition chimique ainsi que du pH de la solution.

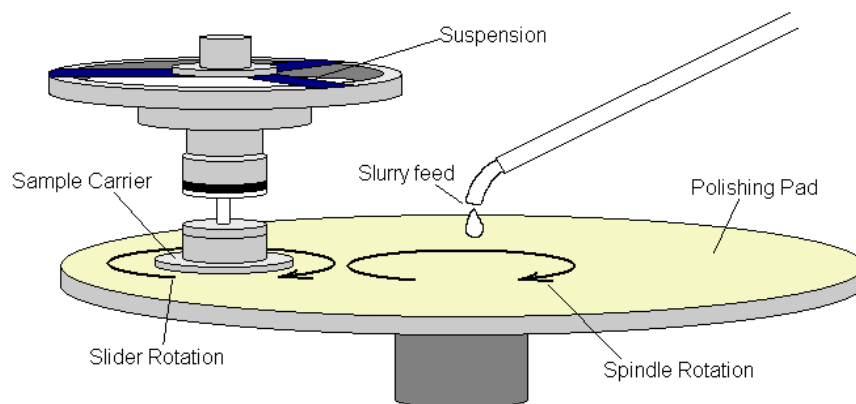


Figure 3.21 : Schéma de principe du polissage mécano chimique



---

Le procédé de CMP se termine par un rinçage des plaques à l'eau désionisée et par un brossage des plaques. Cela permet d'éliminer toute trace de slurry et de particules. Les plaques ainsi préparées sont collées sans attente entre les deux étapes.

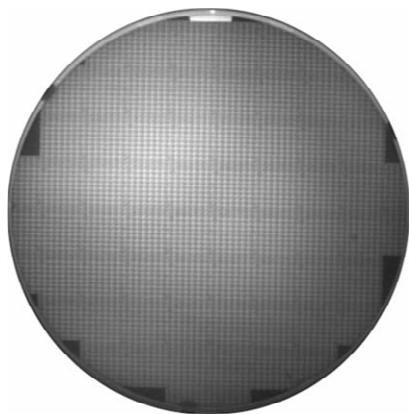
### 3.2.4 Applications des collages de SiO<sub>2</sub> déposé

Les films d'oxyde de silicium PECVD ont de nombreuses applications en microélectronique. Les films PECVD sont déposés à basse température, ils sont donc adaptés à des applications nécessitant un budget thermique réduit.

De par leurs caractéristiques et leurs propriétés physiques, les films d'oxyde déposés PECVD sont utilisés pour large éventail d'applications. Ces films ont par exemple été utilisés en tant que couche sacrificielle lors de la fabrication de microsystèmes électromécaniques (MEMS) [3.31] ou lors de la fabrication de systèmes de test nano-mécanique [3.32], en tant que guide d'onde pour des systèmes optiques [3.33][3.34]....

Certaines publications font aussi l'objet d'application de collage d'oxyde de silicium PECVD pour des applications MEMS ou d'intégration 3D.

Dragoi *et al.* publient ainsi le collage direct d'un substrat avec des dispositifs CMOS et d'un substrat silicium [3.35]. Un film de 1 µm est déposé sur le substrat CMOS puis densifié par un recuit à 300°C pendant une heure. L'ensemble est ensuite poli afin de rattraper la rugosité de surface. Une activation plasma (atmosphère azote) est réalisée sur les deux substrats à coller suivi par un nettoyage avec mégasons qui a pour rôle le retrait de la contamination particulaire. Les deux substrats sont ensuite collés dans une machine de collage automatique dans un vide partiel (10<sup>-2</sup> mbar). Une force de 10 kN est appliquée durant le collage. La structure est finalement renforcée par un recuit d'une heure à 300°C. Une image infra-rouge a été prise après collage et ne montre aucun défaut de collage. Des mesures d'énergie réalisées sur des structures Si/SiO<sub>2,PECVD</sub> montrent que la structure se casse suite à l'introduction de la lame. La cassure n'intervient pas au niveau de l'interface de collage mais se produit dans la couche d'oxyde. Cela atteste ainsi du renfort de l'énergie de collage dû au recuit pendant une heure à 300°C. Après avoir validé ces traitements pré-collage sur une structure Si/SiO<sub>2,PECVD</sub>, le même enchaînement a été testé avec succès pour l'élaboration d'un collage d'un substrat CMOS passivé par une couche d'oxyde déposé PECVD et d'une plaque de silicium comme le montre l'image infra-rouge en Figure 3.22.



*Figure 3.22 : Image infra-rouge d'un collage d'un substrat CMOS protégé par un film d'oxyde de silicium déposé et d'une plaque de silicium [3.35].*

Charlet *et al.* publient en 2006 un article présentant une intégration 3D de deux niveaux CMOS reliés par une connexion capacitive [3.36]. C'est en fait le collage de films d'oxyde de silicium déposés sur une couche de métal qui va constituer l'interconnexion capacitive. Ce papier aborde l'aspect technologique et montre également les résultats de tests électriques.

D'un point de vue technologique, un film d'oxyde de silicium est déposé sur les substrats CMOS à coller puis poli. L'oxyde déposé est le diélectrique de l'interconnexion capacitive. Ainsi l'étape de CMP a pour but d'ajuster l'épaisseur de l'oxyde, épaisseur qui fixe directement la valeur de capacitance de l'interconnexion. Les deux plaques à coller sont alignées grâce à la présence de marque d'alignement puis collées. Un coté de la structure est aminci jusqu'à atteindre une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  de silicium au dessus des dispositifs CMOS. La Figure 3.23 montre une image MEB de l'interface de collage. La couche d'oxyde déposé est bien visible entre les deux électrodes en métal.

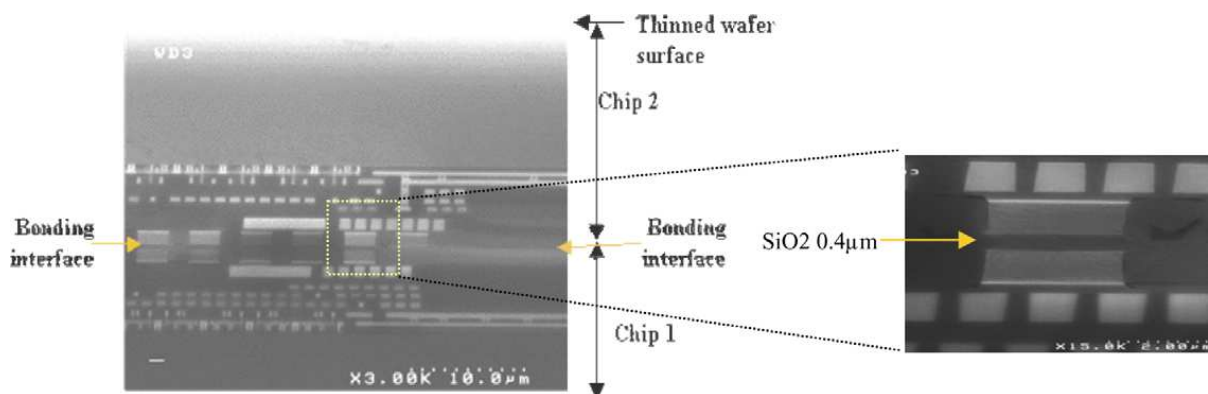


Figure 3.23 : Image MEB de l'interface de collage de deux substrats CMOS.

Des vias sont ensuite créés par plasma afin de permettre les connexions d'entrées et de sorties. La structure est ensuite découpée et les puces ainsi élaborées peuvent être testées électriquement. Ces tests électriques ont montré que les puces ainsi élaborées étaient bien fonctionnelles.

D'autres mises en oeuvre de collages de films d'oxydes de silicium ont été utilisées dans diverses applications au CEA-Leti. Ce type de collage permet par exemple le report de circuits intégrés sur divers substrats (empilement mono ou multiwafers) [3.37] ou encore l'élaboration d'hétérostructures où le film d'oxyde sert de capping ou de couche de collage. Des collages de surfaces patternées ont également pu être réalisés : le collage d'une surface d'oxyde présentant des motifs en cuivre permet par exemple la réalisation d'une intégration 3D verticale [3.38] ou encore le collage de surfaces patternées de silicium et d'oxyde de silicium [3.39], [3.40].

Pour toutes ces applications il est donc nécessaire de s'intéresser au collage d'oxydes déposés et pas seulement au dépôt de type PECVD mais également aux autres types de dépôts.

---

## Bibliographie

- [3.1] F. Rieutord, H. Moriceau, R. Beneyton, L. Capello, C. Morales, and A.-M. Charvet, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, vol.3, issue 6, pp. 205-215 (2003)
- [3.2] S. Bergsston, O. Engström, *Journal of Applied Physics*, 66 (3), pp. 1231-1239 (1989)
- [3.3] S. Bergtsson, O. Engström, *Journal of Electrochemical Society*, vol. 137, n°7, pp. 2297-2303 (1990)
- [3.4] T. Abe, U. Uchiyama, K. Yoshizawa, Y. Nakazato, M. Miyawaki, T. Ohmi, *Japanese Journal of Applied Physic*, vol. 29, n°12, pp. L2315-L2318 (1990)
- [3.5] Q.Y. Tong, G. Cha, R. Gafiteau, U. Gösele, *Proceeding of the Second International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology, and Applications*, vol. 93-29, The Electrochemical Society, pp.96-105 (1993)
- [3.6] Q.Y. Tong, E. Schmidt, U. Gösele, M. Reiche, *Applied Physical Letter*, 64 (5), pp.625-627 (1994)
- [3.7] B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich and H. A. Krasinki, *Journal of Applied Physics*, 60 (9), pp. 3232-3234 (1986)
- [3.8] V. Loup, J.-M. Hartmann, G. Rolland, P. Holliger, F. Laugier, D. Lafond, M.-N. Séméria, P. Besson, P. Gentile, *Semiconductor Science and Technology*, 18, pp. 352-360 (2003)
- [3.9] J. J. Boland, *Physical Review Letters*, vol. 65, n° 26 (1990)
- [3.10] Y.J Chabal, *Surface Science*, 168, pp. 594-608 (1986)
- [3.11] K. Yokoyama, T. Ochi, A. Yoshimoto, Y. Sugawara, S. Morita, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. L113-L115 (2000)
- [3.12] M.K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S.B. Christman, E. E. Chaban, *Surface Science*, vol. 368, pp. 163-178 (1996)
- [3.13] Q.Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding : science and technology*, Wiley (1999)
- [3.14] B. Voigtländer, *Surface Science Reports*, vol. 43, pp. 127-254 (2001)
- [3.15] O. L. Alerhand, A.N. Berker, J.D. Joanopoulos, D. Vanderbilt, R.J. Hamers, J. Demuth, *Physical Review Letters*, 64, pp. 2406 (1990)
- [3.16] A. Dobrich, P. Klienschmidt, H. Döscher, T. Hannapel, *Journal of Vacuum Science Technology*, B29(4) (2011)

- [3.17] H. Bender, S. Verhaverbeke, M. Caymax, O. Vatel, M.M. Heyns, *Journal of Applied Physics*, 75, pp. 1027 (1994)
- [3.18] F. Tardif, T. Lardin, Y. Abolafia, A. Danel, P. Boelen, C. Cowache, I. Kashkoush, R. Novak, *Diffusion and defect data part B*, 19, pp. 65-66 (1999)
- [3.19] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Charbal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, *Surface Science* 368, pp.168-178 (1996)
- [3.20] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman, and E. E. Chaban, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, pp. 1065 (1997)
- [3.21] M. Kolmer, S. Godlewski, R. Zuzak, M. Wojtaszek, C; Rauer, A. Thuair, J-M. Hartmann, H. Moriceau, C. Joachim, M. Szymanski, *Applied Surface Science* 288, pp. 83-89 (2014)
- [3.22] C. Sabbione, L. Di Cioccio, L. Vandroux, J-P. Nieto and F. Rieutord, *Journal of Applied Physics* 112, 063501 (2012)
- [3.23] B. Oldbrechts, J.-P. Raskin, *Microelectronic Engineering*, 87, pp. 2178-2186 (2010)
- [3.24] S. Bengtsson, and P. Amirfeiz, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 29, No. 7, pp. 909-915 (2000)
- [3.25] S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 11, pp. 3949-3955 (1995)
- [3.26] R. Beyneton, F. Fournel, C. Morales, F. Rieutord, H. Moriceau, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, volume 3 (6), pp. 239-248 (2006)
- [3.27] X. Zhang, J.P Raskin, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (8), G172-G174 (2004)
- [3.28] H. Moriceau, B. Bataillou, C. Morales, A.M Cartier and F. Rieutord, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, PV 2003-19, p110 (2003)
- [3.29] H. Moriceau Y. Le Tiec, F. Fournel, L. Ecarnot, S. Kerdilès, D. Delprat and C. Maleville, *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications*. K. Reinhardt and R. Reidy eds, Scrivener Pub., Chapt. 14, 2011
- [3.30] J.M Steigerwald, S.P Murarka and R.J Gutmann, *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, Wiley interscience, p.139, 1997
- [3.31] X. Zhang, K.S. Chen and S.M. Spearing, *Sensors and Actuators A: Physical*, volume 103, pp.263-270 (2003)

- 
- [3.32] N. André, M. Coulombier, V. De Longueville, D. Fabrègue, T. Gets, S. Gravier, T. Pardoën and J.-P. Raskin, *Microelectronic Engineering*, volume 84, issue 11, pp. 2714-2718 (2007)
- [3.33] J.H. Correia, G. de Graaf, S.H. Kong, M. Bartek and R.F. Wolffenbuttel, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 82, Issues 1–3, pp. 191-197 (2000)
- [3.34] A. K. Chu, J. Y. Lin, M. L. Wang, C. C. Fan, H. S. Shue, T. H. Chuang, S. Y. Chen, C. H. Chiu and S. F. Lin, *Journal of Electronic Materials*, Volume 32, Issue 6, pp. 492-495 (2003)
- [3.35] V. Dragoi, G. Mittendorfer, C. Thanner and P. Lindner, *Microsystem Technologies*, Volume 14, Issue 4-5, pp. 509-515 (2008)
- [3.36] B. Charlet, L. Di Cioccio, J. Dechamp, M. Zussy, T. Enot, R. Canegallo, A. Fazzi, R. Guerrieri, L. Magagni, *Microelectronic Engineering*, Volume 83, Issues 11–12, pp. 2195-2199 (2006)
- [3.37] B. Aspar, C. Lagahe-Blanchard, H. Moriceau, *Semiconductor Wafer Bonding VIII: Science, Technology, and Applications: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, pp. 64 (2005).
- [3.38] L. Di Cioccio, I. Radu, G. Gaudin, T. Lacave, F. Baudin, M. Sadaka, T. Signamarcheix, *ECS Transaction*, volume 58, issue 9, pp. 17-28 (2013)
- [3.39] H. Moriceau, F. Fournel, O. Rayssac, A. M. Cartier, C. Morales, S. Pocas, M. Zussy, E. Jalaguier, B. Biasse, B. Bataillou, A. M. Papon, C. Lagahe, B. Aspar, *Semiconductor Wafer Bonding IX: Science, Technology and Applications*, The Electrochemical Society, Pennington, , 01–27:1, (2001).
- [3.40] H. Moriceau, C. Yalicheff, C. Gorla, A. M. Charvet, C. Morales, M. Zussy, J. Dechamp, N. Kernevez, F. Letertre, B. Ghyselen, C. Mazure, C. Lagahe-Blanchard, B. Aspar, *Proceedings IEEE SOI Conference*, IEEE, Piscataway New Jersey, p. 203 (2004).

---

---

Chapitre 4 :  
Mécanismes mis en jeu dans les collages  
hydrophobes de silicium reconstruit

---

---

---

<b>Chapitre 4 - Mécanismes mis en jeu dans les collages hydrophobes de silicium reconstruit .....</b>	<b>78</b>
<b>4.1 Etat de l'art des collages hydrophobes HF-last .....</b>	<b>78</b>
<b>4.2 Cas des structures symétriques .....</b>	<b>81</b>
4.2.1 Structures analysées.....	81
4.2.2 Evolution de la tenue du collage avec la température.....	82
4.2.3 Fermeture de l'interface de collage .....	84
4.2.4 Mécanismes.....	86
4.2.5 Gestion de l'hydrogène à l'interface .....	89
4.2.5.1 Cas des collages hydrophobes HF-last .....	89
4.2.5.2 Cas des collages de silicium reconstruit .....	93
4.2.6 Résumé et conclusion.....	100
<b>4.3 Cas des structures mixtes : hydrophobe reconstruit et HF-last .....</b>	<b>102</b>
4.3.1 Structures analysées.....	102
4.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température.....	103
4.3.3 Fermeture de l'interface de collage .....	105
4.3.4 Gestion de l'hydrogène à l'interface .....	106
4.3.5 Résumé et conclusions .....	110
<b>Bibliographie .....</b>	<b>113</b>

## Chapitre 4 - Mécanismes mis en jeu dans les collages hydrophobes de silicium reconstruit

Après avoir détaillé dans le chapitre 3, les différents procédés d'élaboration des surfaces hydrophobes de silicium, nous nous intéressons maintenant aux mécanismes mis en jeu dans les collages hydrophobes de silicium. Pour cette étude, nous nous sommes appuyés sur la mesure des énergies de collage et sur les techniques d'analyse de réflectivité des rayons X et de spectroscopie infrarouge. Différentes structures ont ainsi été prises en compte dans cette étude : des collages de surfaces HF-last (qui servent de référence), des collages de surfaces de silicium reconstruit et enfin des collages appelés mixtes qui combinent une surface HF-last et une surface de silicium reconstruit. Deux axes de compréhension ont été suivis tout au long de ce chapitre : la gestion des espèces présentes à l'interface de collage ainsi que la fermeture de cette interface. Avant de détailler l'étude portant sur les mécanismes pour chacune de ces structures, nous allons tout d'abord faire un état de l'art des mécanismes proposés pour les collages HF-last.

### 4.1 Etat de l'art des collages hydrophobes HF-last

En 1994, un premier mécanisme de fermeture d'interface d'un collage hydrophobe est proposé par Tong *et al.* [4.1]. Pour cela, il s'appuie sur l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit.

Ce mécanisme de fermeture d'interface peut être décomposé en 4 phases :

1. Pour une température de recuit inférieure à 150°C : l'énergie de collage est stable. Les deux surfaces adhèrent entre elles via les liaisons hydrogènes qui s'établissent par le biais des molécules de HF présentes sur des surfaces HF-last, comme illustré dans la Figure 4.1.

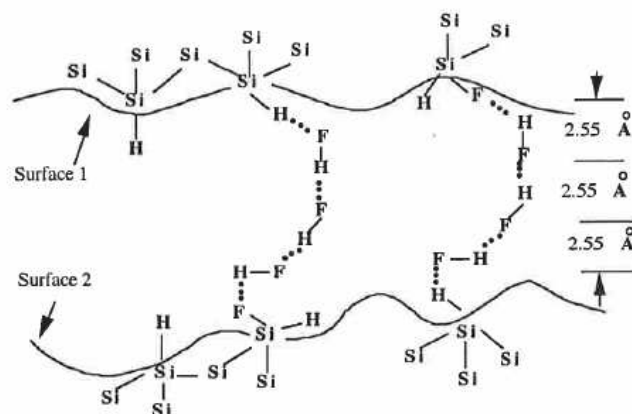


Figure 4.1 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de recuit inférieure à 150°C [4.1].

2. Pour une gamme de température [150°C – 300°C] : l'énergie de collage augmente avec la température de recuit et aucune bulle n'est générée à l'interface. Les molécules de HF sur les surfaces se réarrangent augmentant ainsi le nombre de



liaisons hydrogène entre les deux surfaces. Ceci expliquerait l'augmentation d'énergie de collage observée pour cette gamme de température.

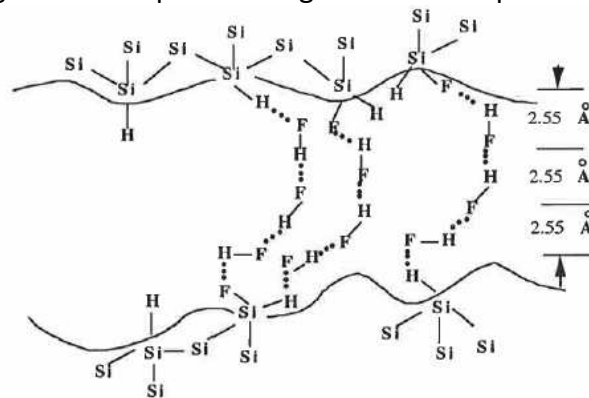


Figure 4.2 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de recuit comprise entre 150°C et 300°C [4.1].

3. Pour une gamme de température [300°C – 700°C] : L'augmentation de l'énergie de collage est plus marquée pour cette gamme de température. La formation de liaisons covalentes entraînerait la production d'hydrogène gazeux provenant de la désorption d'hydrogène des dihydrures et monohydrures de la surface. L'hydrogène produit est alors stocké à l'interface de collage sous forme de bulles. La formation de liaisons covalentes entraîne un rapprochement des surfaces collées.

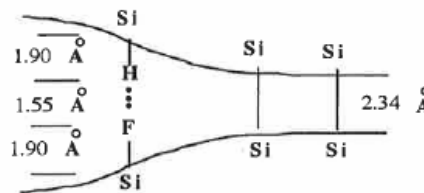


Figure 4.3 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de recuit comprise entre 300°C et 700°C [4.1].

4. A partir de 700°C : L'énergie de collage atteint l'énergie de fracture du silicium massif. Dès 700°C les atomes de silicium peuvent diffuser sur les surfaces en contact ce qui conduit à la fermeture complète de l'interface de collage.

Dans les années 2000, Rieutord *et al.* ont mis en place une technique capable de sonder l'interface des matériaux et de couches enterrées à l'échelle nanométrique [4.2]. Il s'agit de la réflectivité en rayons X présentée dans le chapitre 2.

Cette méthode de caractérisation a permis de mesurer directement la largeur de l'interface d'un collage Si-Si hydrophobe. Elle est d'environ 9Å, et est constante dans la gamme de température [RT-900°C]. Ce résultat amorce une remise en question du modèle de mécanismes de collage publié dans la littérature. En effet, il est en désaccord avec le modèle de Tong et Gösele qui présente une diminution progressive de la largeur d'interface en fonction de la température de recuit.

En 1999, Gui *et al.* publient une étude sur la collabilité des surfaces en fonction de la microrugosité [4.3]. En prenant en compte les paramètres morphologiques requis pour le collage (flèche, planéité et microrugosité), ils estiment que la collabilité dépend de trois facteurs caractéristiques du matériau :

- le module d'Young  $E$ , qui représente la capacité du matériau à se déformer de façon élastique
- l'énergie d'adhésion spécifique (qui correspond à deux fois l'énergie de surface pour des structures symétriques)
- la microrugosité des surfaces mises en jeu dans le collage (nombre d'aspérité par unité de surface et rayon de courbure des aspérités par rapport à la hauteur moyenne).

L'influence de la microrugosité est étudiée en faisant varier celle-ci puis en essayant de coller les surfaces modifiées. En s'appuyant sur les travaux de Deryagin *et al.* [4.4] ainsi que sur la théorie de la mécanique des contacts ([4.5],[4.6]), Gui *et al.* montrent qu'on peut définir un critère de « collabilité » intégrant ces différents paramètres. Cependant, les valeurs expérimentales prises par Gui *et al.* concernant le nombre d'aspérité par unité de surface (ou l'extension latérale des aspérités) ne sont pas pertinentes.

Une surface de silicium hydrophobe de type HF-last est rugueuse à l'échelle sub-micrométrique et peut être décrite comme une distribution de pics et de vallées. Ces aspérités de surface suivent approximativement une loi gaussienne de distribution de leur hauteur. L'interaction entre ces deux surfaces rugueuses (ayant pour rugosité  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) peut être décrite de façon équivalente à l'interaction entre une surface parfaitement lisse et une surface rugueuse de rugosité  $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  [4.7], comme représenté en Figure 4.4.

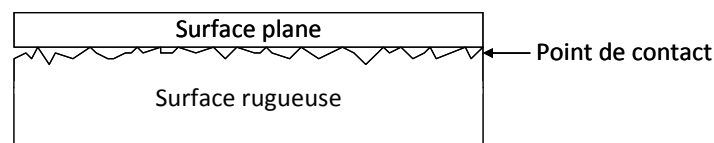


Figure 4.4 : L'interaction entre deux surfaces rugueuses peut être représentée par l'interaction entre une surface plane et une surface rugueuse.

Le contact entre les deux surfaces se fait au niveau des aspérités les plus hautes et crée une déformation élastique des aspérités en contact (écrasement). Cette déformation induit des forces de répulsion entre les deux surfaces. La compensation des forces d'attraction (van der Waals) par les forces de répulsion donne lieu à un équilibre correspondant à une distance d'environ 9Å [4.8].

A température ambiante, l'adhérence entre les deux surfaces est uniquement due aux forces d'attraction et de répulsion mentionnées ci-dessus. Cela signifie qu'il n'y a pas à priori de formation de liaisons covalentes. La compression des aspérités est supposée élastique et le modèle de Hertz est donc utilisé pour représenter ces contacts non adhésifs [4.5], représenté en Figure 4.5.

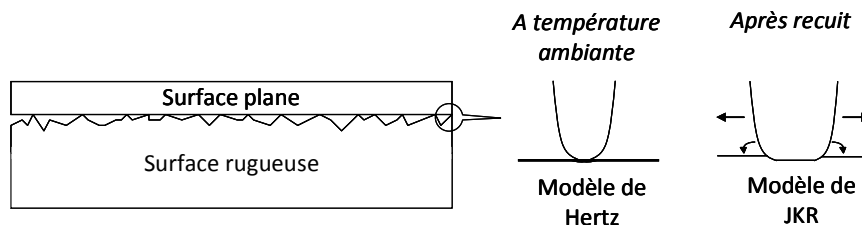


Figure 4.5 : Utilisation de modèles mécaniques pour la compréhension des mécanismes de collage. Le modèle de Hertz est utilisé pour représenter des contacts non adhésifs (à température ambiante) et le modèle de JKR correspond à la transformation des points de contact de non-adhésif à adhésif avec la température de recuit.

Par la suite, l'énergie de collage augmente avec la température de recuit. Cela se traduit par la formation de liaisons covalentes au niveau des points de contact. Les aspérités deviennent alors adhérentes. L'aire du point de contact grandit et le taux de recouvrement des aspérités augmente. La mécanique locale peut alors être décrite par le modèle de contact adhérent développé par Johnson, Kendall et Roberts (JKR) [4.6]. Ainsi la fermeture de l'interface s'opère par le grossissement des aspérités de contact et non par rapprochement des surfaces (mécanisme type « fermeture éclair »). L'évolution de ces points de contact est représentée schématiquement en Figure 4.6.

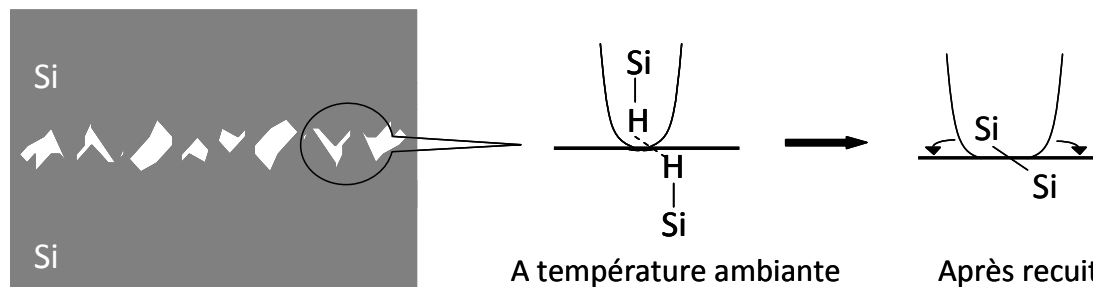


Figure 4.6 : Représentation schématique des points de contact d'un collage hydrophobe à température ambiante et après recuit lorsqu'il y a formation des liaisons covalentes.

Cette modélisation de la fermeture de l'interface de collage permet de comprendre pourquoi une telle largeur d'interface est mesurée et pourquoi elle n'évolue pas dans une large gamme de température. Ce sont en fait les aspérités les plus hautes en contact avec la surface opposée qui impose la largeur initiale de l'interface et celle-ci se ferme « latéralement » ensuite.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans la continuité du modèle proposé par Rieutord *et al.* Le but est maintenant de confronter ce modèle à d'autres structures hydrophobes pour lesquelles les rugosités seront changées. Dans un premier temps, des structures collées de silicium reconstruit ont été étudiées. Dans un second temps, des structures collées combinant surfaces HF-last et reconstruites ont été étudiées. Dans ce cas de figure, on étudie le collage d'une plaque rugueuse (HF-last) et d'une plaque lisse (plaque reconstruite), on reproduit alors expérimentalement le modèle équivalent considéré dans le modèle de contact par aspérité, illustré Figure 4.4.

## 4.2 Cas des structures symétriques

### 4.2.1 Structures analysées

Dans cette partie, nous nous intéresserons à deux structures symétriques (c'est à dire que les deux surfaces collées sont identiques). La première, appelée collage HF-last est obtenue par le collage de deux substrats "HF-last" préparés par bain chimique, l'étape finale étant une attaque par solution de HF. Le procédé d'obtention des substrats HF-last a été décrit dans le chapitre 3. La seconde structure, appelée collage de silicium reconstruit, est le résultat d'un collage de deux substrats de silicium reconstruit. Le procédé de reconstruction utilisé a été décrit dans le chapitre 3.

La différence majeure entre ces deux types de substrats est leur rugosité. Les substrats de silicium reconstruit sont extrêmement lisses, et comportent des marches atomiques en surfaces. Les surfaces des substrats HF-last sont plus rugueuses et les valeurs de rugosité RMS mesurées sont de l'ordre de 0.2nm.

#### 4.2.2 Evolution de la tenue du collage avec la température

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit. L'énergie de collage est mesurée par la méthode de l'insertion de lame (cf. chapitre 2) sur des barrettes de 2 cm de large, ayant préalablement été recuites pendant deux heures et ce pour des températures comprises entre 200°C et 900°C. Les résultats des mesures réalisées sur des collages de surfaces reconstruites et sur des collages de surfaces HF-last sont regroupés dans le graphique présenté en Figure 4.7.

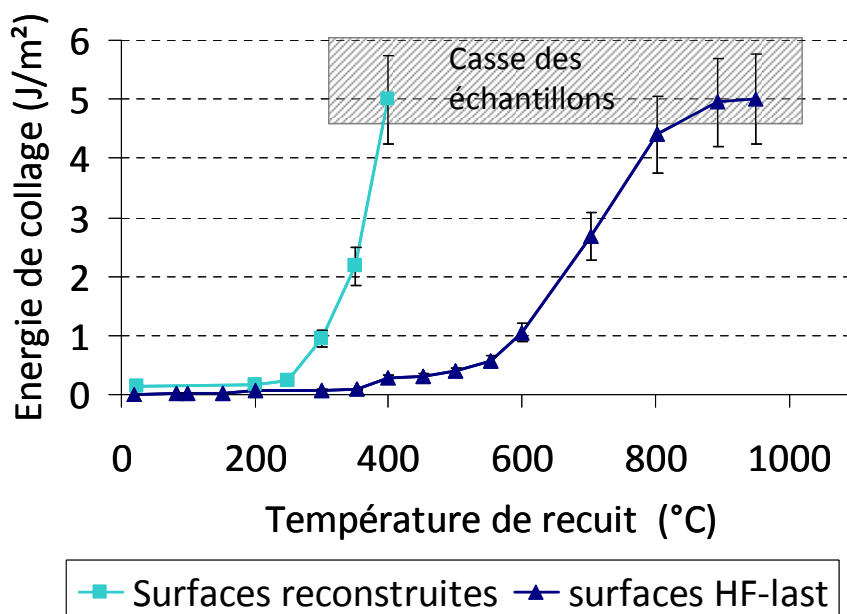


Figure 4.7 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit pour des collages de silicium reconstruit et pour des collages HF-last.

Pour des températures de recuit inférieures à 200°C, l'énergie de collage des structures HF-last est très faible, de l'ordre de 20 mJ/m². Pour des températures de recuit comprises entre 200°C et 400°C, il y a un faible renfort de leur énergie de collage. Toutefois les valeurs d'énergie de collage restent inférieures à 100 mJ/m². Il faut attendre des températures supérieures à 400°C pour avoir une hausse plus marquée de leur énergie de collage. Un recuit à 600°C de deux heures permet d'atteindre une valeur d'énergie de collage de 1 J/m². Au delà de cette température, l'énergie de collage augmente de façon conséquente et il devient très difficile de la mesurer sans casser les échantillons pour des températures de recuit supérieures à 850°C. Cette augmentation d'énergie est accompagnée par l'apparition de bulles à l'interface de collage à partir de 300°C comme le montre les observations faites au microscope acoustique (cf. Figure 4.8).

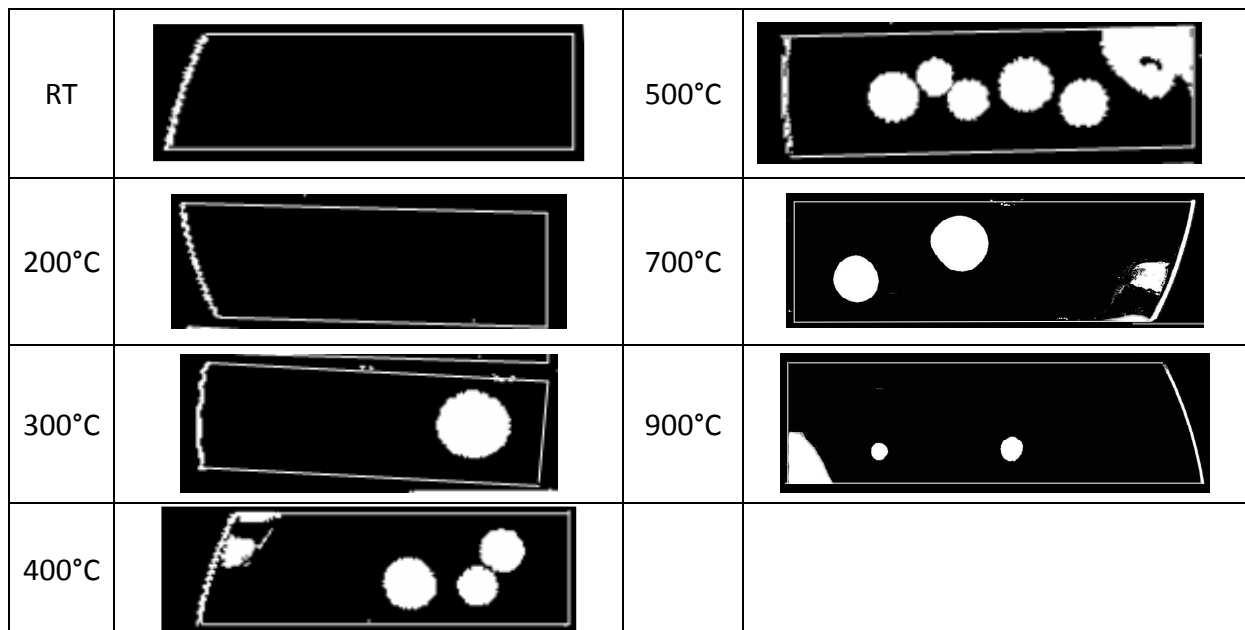


Figure 4.8 : Images SAM de collages hydrophobes HF-last recuits à différentes températures pendant deux heures. La longueur des barrettes mesure entre 8 et 10 cm et la largeur 3 cm.

Pour les collages de silicium reconstruit, on observe un gain en énergie dès les basses températures. En effet, une valeur de 150 mJ/m<sup>2</sup> est mesurée sur des barrettes non recuites. Cette énergie de collage est stable jusqu'à 200°C et augmente très fortement pour des températures de recuit supérieures à 250°C. La mesure de l'énergie de collage devient impossible sans casser les barrettes pour des températures de recuit supérieures ou égales à 400°C. Lors de cette augmentation rapide d'énergie, aucune bulle n'est observée au microscope acoustique (cf. Figure 4.9). Les défauts localisés près du chanfrein sur les images SAM à 200°C, 300°C et 400°C sont attribués à des défauts de collages ou des défauts induits pas la découpe des échantillons.

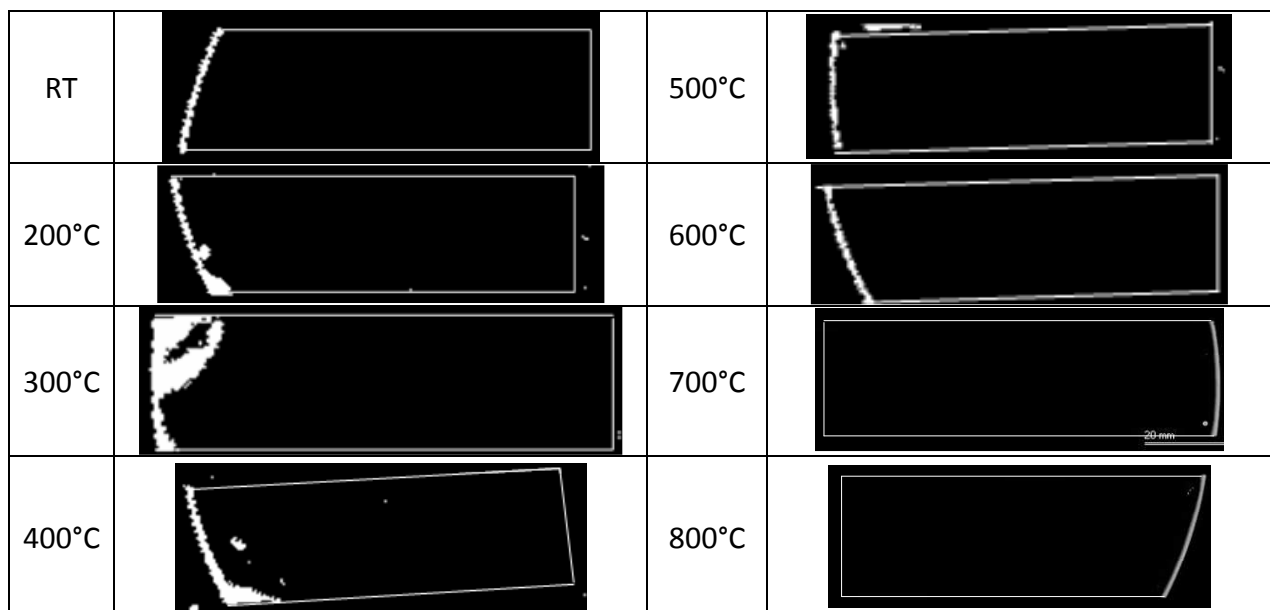


Figure 4.9 : Images SAM de collages hydrophobes de silicium reconstruit recuits à différentes températures pendant deux heures. La longueur des barrettes mesure entre 8 et 10 cm et la largeur 3 cm.

Ainsi l'utilisation de plaques de silicium reconstruit permet un renforcement du collage conséquent et ce dès la température ambiante. Nous avons également vu dans cette partie que le comportement en température des deux collages hydrophobes considérés n'est pas du tout identique. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire de s'intéresser à la fermeture de l'interface d'un point de vue mécanique et chimique.

#### 4.2.3 Fermeture de l'interface de collage

Nous avons discuté dans le paragraphe précédent de l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit (Figure 4.7). Pour comprendre les mécanismes de cette fermeture, il faut se placer à l'échelle (nanométrique) des rugosités du matériau. Pour cela nous avons utilisé la méthode de caractérisation de réflectométrie des rayons X. Ces expériences sont menées en collaboration avec l'INAC et utilisent le faisceau du synchrotron (ESRF). Cette méthode de caractérisation est détaillée dans le chapitre 2. L'évolution de l'interface de collage en fonction des différents recuits a été étudiée à l'échelle nanométrique au travers d'analyses XRR pour des collages de silicium reconstruit. Les profondeurs et largeurs de l'interface sont extraites à partir de profils de densité électronique montrés en Figure 4.10.

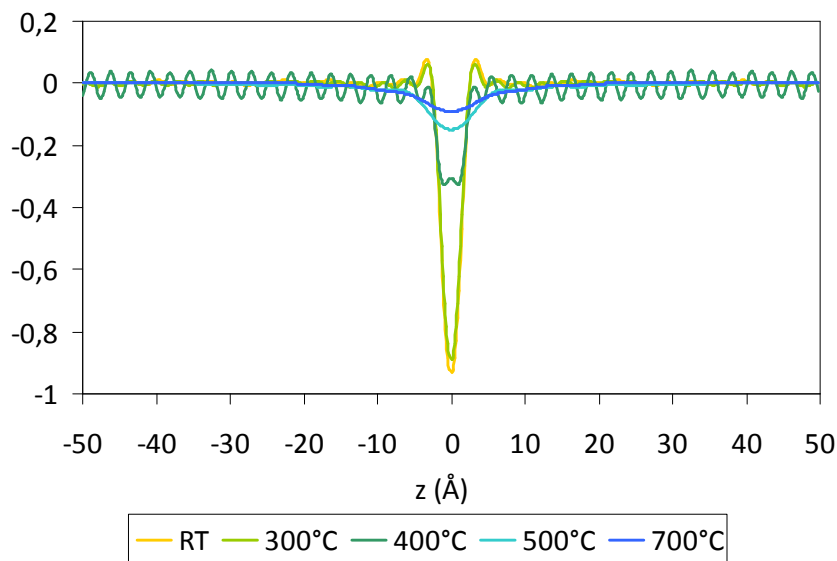


Figure 4.10 : Profils de densité électronique mesurés lors d'expériences XRR pour des collages de silicium reconstruit après différents recuits.

Nous observons sur le profil correspondant à un échantillon non recuit que l'interface de collage est très peu dense. La valeur de densité au centre du trou est en accord avec la densité de deux couches d'hydrogène et une très faible densité d'aspérité de contact, en considérant une répartition d'un atome d'hydrogène par atome de silicium comme c'est le cas pour une surface de silicium reconstruit passivée uniquement par des monohydrures. On observe également une augmentation de la densité située de part et d'autre du trou d'interface. Ces « surdensités » peuvent être attribuées à la reconstruction de surface du silicium et l'ordre de grandeur de ces « surdensités » est cohérent avec les mouvements des atomes de silicium de surfaces observés dans le cas de reconstruction de surface [4.10].

Les Figure 4.11 et Figure 4.12 représentent la profondeur et la largeur de l'interface de collage en fonction de la température de recuit pour des collages de silicium reconstruit. Ces deux grandeurs sont tirées des profils présentés en Figure 4.10. Pour comparaison, nous avons également ajouté la profondeur et la largeur de l'interface pour un collage HF-last. Nous remarquons, bien que les deux collages étudiés soient des collages de surfaces hydrophobes, que l'évolution en température de ces deux grandeurs diffère grandement d'un collage à l'autre.

Pour le collage HF-last, la profondeur de trou d'interface est quasiment constante jusqu'à 600°C après quoi elle augmente fortement. A contrario, la profondeur de trou de l'interface d'un collage de silicium reconstruit est stable jusqu'à 200°C puis elle chute abruptement pour une gamme de température comprise entre 250°C et 400°C. Au-delà de 400°C, cette profondeur diminue avec une pente plus faible que celle observée dans la gamme [250°C – 400°C]. Finalement, elle atteint des valeurs quasiment nulles pour des températures égales ou supérieures à 800°C, signe que l'interface est complètement fermée.

La largeur totale à mi-hauteur de l'interface mesurée pour nos collages HF-last est ici d'environ 12Å. Cette largeur évolue peu jusqu'à 600°C, passe par un maximum à 700°C avant de diminuer fortement pour des températures de recuit de 700°C et 800°C. Pour un collage de silicium reconstruit, la largeur mesurée à température ambiante est de 2.7Å. Cette largeur augmente un peu pour une gamme de température de [300°C-700°C]. Pour des températures de recuit égales ou supérieures à 800°C, la largeur mesurée augmente fortement alors que la densité est quasiment nulle. Cette faible largeur observée à basse température, dans le cas de collages de silicium reconstruit permet de comprendre l'augmentation de l'énergie de collage mesurée à température ambiante, par rapport au cas des échantillons HF-last. En effet, dans les deux cas, seule la force de van der Waals est responsable de l'attraction entre les deux plaques. Cette force est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les deux substrats mis en contact. Ainsi la morphologie particulière d'une surface de silicium reconstruit permet un contact plus intime entre les deux surfaces ce qui favorise la force attractive de van der Waals.

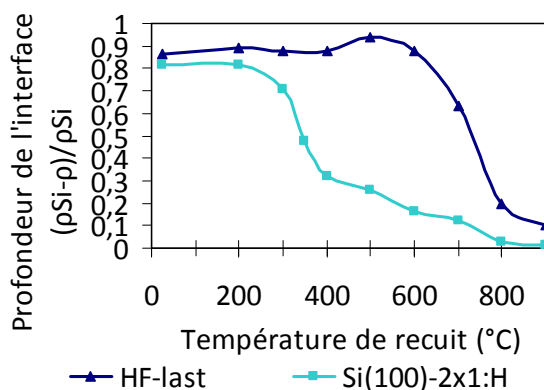


Figure 4.11 : Profondeurs de l'interface de collage obtenue à partir de mesures XRR pour deux types de collage : HF-last et reconstruit.

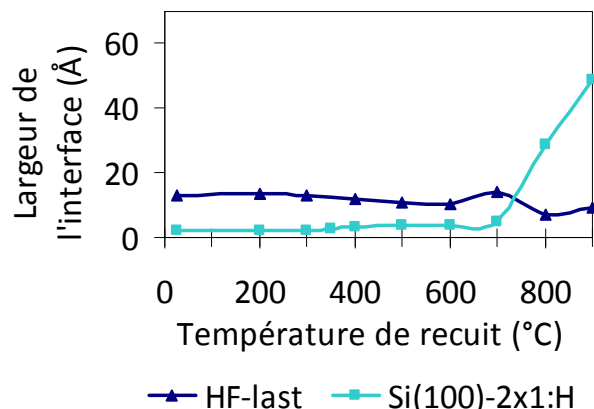


Figure 4.12 : Largeurs de l'interface de collage obtenue à partir des mesures XRR pour deux types de collage : HF-last et reconstruit.

Ainsi les expériences XRR montrent des profils de densité très différents pour les deux collages hydrophobes considérés. De même les évolutions de la profondeur et largeur de trou mesurées diffèrent grandement en fonction de la température selon le collage

considéré. Pour expliquer cette différence, nous allons maintenant nous intéresser à la fermeture du collage d'un point de vue mécanique.

#### 4.2.4 Mécanismes

Dans le cas de collages de substrats HF-last, la mécanique de fermeture a déjà été étudiée et publiée par Rieutord *et al.* [4.8]. Cependant ce modèle ne peut pas être appliqué tel quel au cas des collages hydrophobes de silicium reconstruit. Nous allons donc préciser les limites du modèle existant et présenter le critère qui a été rajouté afin d'inclure au modèle le cas des collages de surfaces reconstruites.

Le collage de deux surfaces hydrophobes à température ambiante est décrit d'un point de vue mécanique comme l'équilibre entre une force d'attraction de van der Waals  $P_{att}$  et une force de répulsion de contact  $P_{rep}$ , ce qui s'exprime de la façon suivante ( $z$  étant la distance entre les deux surfaces) :

$$P_{att}(z) = P_{rep}(z) \quad (1)$$

La force attractive de van der Waals  $P_{att}$  s'exprime en fonction de  $z$ , la distance entre les surfaces de la façon suivante [4.9] :

$$P_{att}(z) = \frac{A}{6\pi z^3} \quad (2)$$

avec  $A = A_{Si/Air/Si} = 21.10^{-20} J$ ,  $A$  étant la constante d'Hamaker

L'interaction répulsive entre deux surfaces rugueuses est modélisée de manière équivalente par l'interaction entre une surface rugueuse et un plan en normalisant la rugosité  $\sigma$  et le coefficient élastique  $K$  [4.7], comme illustré en Figure 4.13.

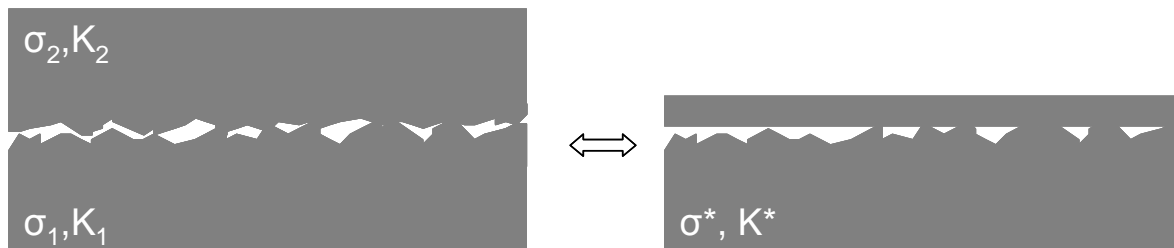


Figure 4.13 : Modélisation de l'interaction de deux plaques rugueuses de manière équivalente par l'interaction entre une plaque rugueuse et un plan.

La normalisation de la rugosité  $\sigma$  et du coefficient élastique  $K$  se fait de la manière suivante :

$$\sigma^{*2} = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \quad (4)$$

$$\text{avec } K = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2}$$

où  $E$  est le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.



La force de répulsion  $P_{rep}$  s'exprime en fonction de  $z$ , la distance entre les surfaces et inclut la fonction  $F_{3/2}(\zeta)$  (avec  $\zeta=z/\sigma$ ) qui dépend de la distribution d'aspérités et du mode de compression (élastique ou plastique) pris en compte. La fonction de répulsion s'écrit de la façon suivante [4.8] :

$$P_{rep}(z) = K^* \frac{\sigma}{L} F_{3/2}\left(\frac{z}{\sigma}\right) \quad (5)$$

avec  $L$  : la distance moyenne entre aspérités

Dans le but d'adapter le modèle existant au cas des surfaces de silicium reconstruit, un critère sur la longueur d'onde des aspérités a été ajouté au modèle existant [4.11]. Si on considère le cas de collage de surface HF-last, les aspérités ont une haute fréquence spatiale. Elles sont denses latéralement et la longueur d'onde associée est relativement courte, de l'ordre de quelques nanomètres. Au final, la distance d'équilibre en  $z$  entre les deux surfaces est grande ( $d_1=12 \text{ \AA}$ ) et seules les aspérités les plus hautes sont en contact. Si les aspérités suivent une distribution gaussienne et sont comprimées élastiquement, la fonction  $F_{3/2}(\zeta)$  s'exprime de la façon suivante [4.8] :

$$F_{3/2}(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} u^{3/2} \exp\left(-\frac{(u+\zeta)^2}{2}\right) du \quad (6)$$

La variable  $u$  représente la compression d'une aspérité et  $u = \frac{\delta}{\sigma}$   
 $\delta$  représente la compression du sommet d'une aspérité

Le point d'intersection des courbes  $P_{att}(z)$  et  $P_{rep}(z)$  correspond au point d'équilibre du système ( $z=d_1$ ). L'aire comprise entre les deux courbes correspond au travail nécessaire pour séparer les deux surfaces, par unité de surface donc à l'énergie d'adhésion (cf. Figure 4.14).

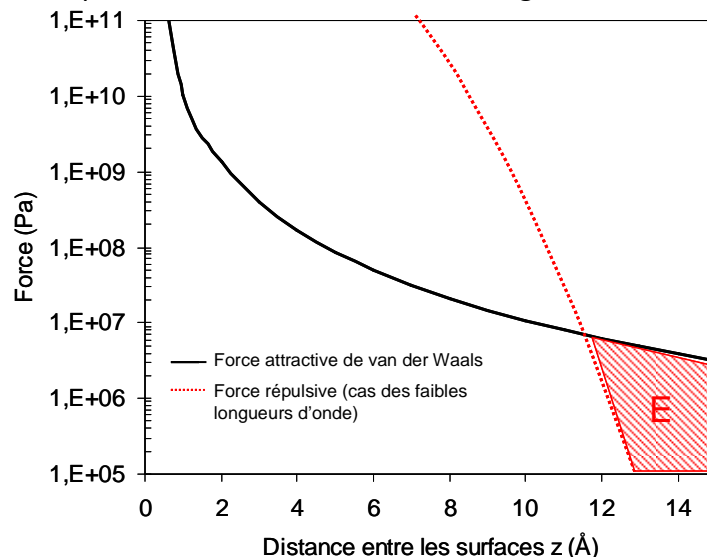


Figure 4.14 : Force attractive de van der Waals et force répulsive dans le cas d'une surface avec des aspérités de faible longueur d'onde (NB échelle logarithmique).

Si on considère maintenant le cas de collages de silicium reconstruit, on observe qu'il y a une très forte évolution du point d'équilibre du système. La distance d'équilibre entre

les deux surfaces est beaucoup plus petite ( $d=2.7\text{\AA}$ ), il faut alors prendre en compte la modification importante de la nature et de la répartition des aspérités. Dans ce cas, les terrasses elles mêmes jouent le rôle d'aspérités et sont quasiment toutes en contact, la longueur d'onde latérale associée à ces aspérités est de 100 nm environ. Il y a alors un fort taux de compression et la fonction  $F_{3/2}(\zeta)$  s'exprime alors plutôt par approximation de la façon suivante [4.11] :

$$F_{3/2}(\zeta) \approx (1 - \zeta)^{3/2} \text{ lorsque } \zeta \ll 1 \quad (7)$$

Dans tous les cas, cette force de répulsion est inversement proportionnelle à  $L$ , la distance moyenne entre les aspérités (cf. équation 5). Cette distance peut aussi être vue comme la longueur d'onde moyenne ou caractéristique des aspérités, telle qu'elle apparaît par exemple sur le spectre PSD des images AFM. Ainsi lorsque que cette distance augmente, la force de répulsion diminue et intercepte donc la courbe  $P_{\text{att}}(z)$  pour de plus petites valeurs de  $z$ , ce qui décale le point d'équilibre des courbes  $P_{\text{att}}(z)$  et  $P_{\text{rep}}(z)$  (cf. Figure 4.15). L'aire comprise entre ces deux courbes correspond à l'énergie de collage. Dans le cas d'un collage de silicium reconstruit, cette aire augmente fortement du fait du décalage du point d'équilibre, ce qui traduit une augmentation de l'énergie de collage. Cela est cohérent avec l'augmentation de l'énergie de collage mesurée dans le cas de collages de silicium reconstruit.

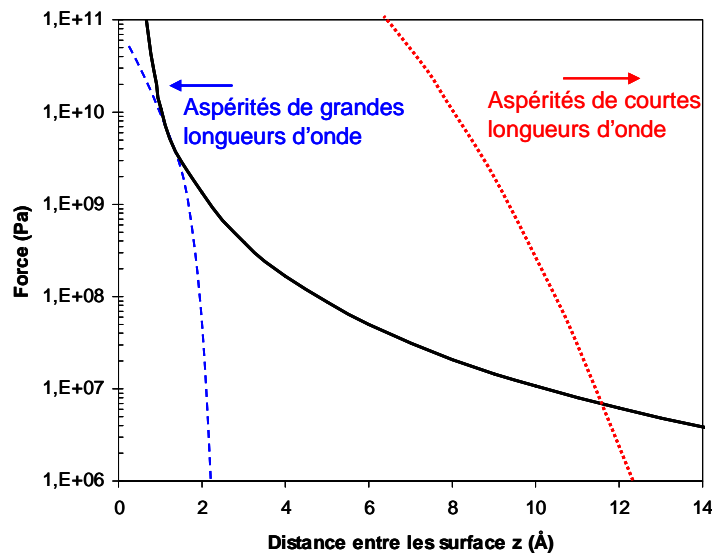


Figure 4.15 Force attractive de van der Waals et forces répulsives dans le cas d'aspérités de longues et courtes longueurs d'onde (surfaces Si reconstruites et HF-last, respectivement)

Le remplissage observé de l'interface de collage lors du recuit en température, s'explique dans les deux cas par la formation des liaisons covalentes, comme dans le modèle précédemment établi. Dans le cas des surfaces reconstruites, qui sont déjà en contact intime à température ambiante, on crée localement des zones adhésives avec des liaisons Si-Si entre les wafers qui remplacent les Si-H...H-Si.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la fermeture de l'interface de collage d'un point de vue mécanique. Il faut encore envisager cette fermeture d'un point de vue chimique avec notamment la gestion des espèces chimiques présentes à l'interface lors du collage.

#### 4.2.5 Gestion de l'hydrogène à l'interface

Dans le cas de collage hydrophobe, l'adhérence à température ambiante entre les deux substrats est due aux forces de van der Waals, comme expliqué dans le paragraphe précédent. Les surfaces en contact sont passivées par des hydrures de silicium. L'évolution de ces hydrures après recuit des échantillons collés est étudiée au travers d'expériences FTIR-MIR. Les spectres obtenus représentent la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour différentes températures de recuit.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux collages de référence, HF-last, puis dans un deuxième temps nous détaillerons l'évolution de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  de collages de silicium reconstruit.

##### 4.2.5.1 Cas des collages hydrophobes HF-last

La Figure 4.16 présente la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage hydrophobe HF-last à température ambiante (RT) et après un recuit à  $200^\circ\text{C}$  de deux heures. La position des pics relatifs à chaque espèce d'hydrure de silicium est indiquée sur le graphique. Les deux spectres mesurés sont très similaires et les trois espèces d'hydrures ( $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3$ ) sont bien présentes à l'interface de ces collages. La similarité entre les spectres mesurés à RT et à  $200^\circ\text{C}$  est cohérente avec l'observation de valeurs d'énergie de collage stables à ces températures.

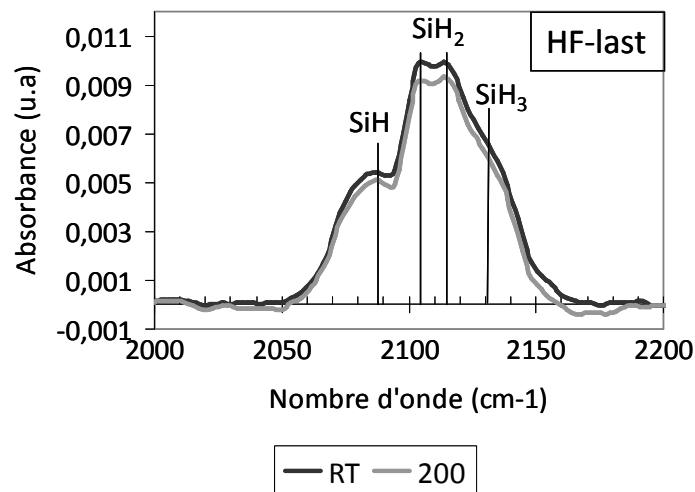


Figure 4.16 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium HF-last non recuit et après un recuit à  $200^\circ\text{C}$  de deux heures.

La bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  mesurée sur des échantillons HF-last dans une gamme de température [ $300^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$ ] est présentée en Figure 4.17. Sur ces spectres, les positions des pics relatifs au  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  (symétrique et antisymétrique) et  $\text{SiH}_3$  sont indiquées. Nous observons que l'allure du spectre mesuré sur le collage recuit pendant deux heures à  $300^\circ\text{C}$  diffère grandement du spectre mesuré après un recuit de deux heures à  $200^\circ\text{C}$ . En effet, il y a un effondrement du pic relatif au  $\text{SiH}_3$  et dans le même temps l'apparition d'un pic ayant un nombre d'onde de l'ordre de  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons établi que les pics ayant un nombre d'onde inférieur à  $2088\text{ cm}^{-1}$  (pic relatif au  $\text{SiH}$ , dans la littérature) pouvaient être attribués à

des liaisons SiH contraintes spatialement (cf. chapitre 3). Ainsi nous observons une diminution des liaisons SiH<sub>3</sub> et SiH<sub>2</sub> et une augmentation des liaisons SiH contraintes.

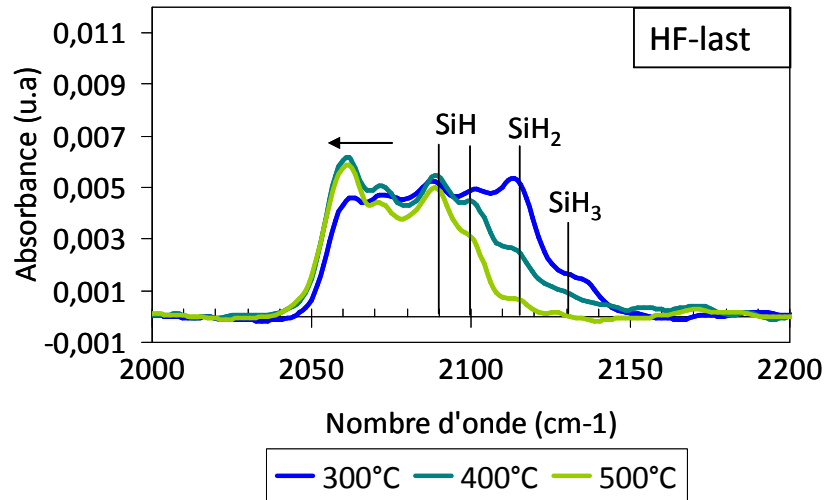


Figure 4.17 : Bande d'absorption SiH<sub>x</sub> pour un collage de silicium HF-last après recuits de deux heures à 300°C, 400°C et 500°C.

Après un recuit à 300°C, l'énergie de collage reste faible et évolue peu entre 200°C et 300°C (cf. Figure 4.7). La présence de bulles observées par microscopie acoustique à 300°C indique la présence d'hydrogène à l'interface (cf. Figure 4.8). Ainsi les réactions chimiques qui se produisent à 300°C mènent à la production de SiH et d'hydrogène sans toutefois renforcer le collage. Cette production d'hydrogène et la formation de SiH peut se faire de la manière suivante :



En plus des observations par microscopie acoustique, cette production d'hydrogène peut être évaluée à partir des spectres FTIR-MIR. En effet, la quantité d'hydrogène (lié au silicium) présente à l'interface de collage peut être suivie en calculant l'aire de la bande d'absorption SiH<sub>x</sub> entre 2000 cm<sup>-1</sup> et 2200 cm<sup>-1</sup>. La diminution de cette quantité d'hydrogène lié peut être interprétée comme une production d'hydrogène gazeux.

L'aire définie par les spectres FTIR-MIR mesurée dans la gamme [RT - 900°C] a été calculée, les résultats sont présentés dans le graphique de la Figure 4.18). Les aires des spectres de la bande SiH ont été normalisées par rapport à l'aire du spectre mesuré à RT. Nous observons donc que la quantité d'hydrures diminue significativement à partir de 300°C.

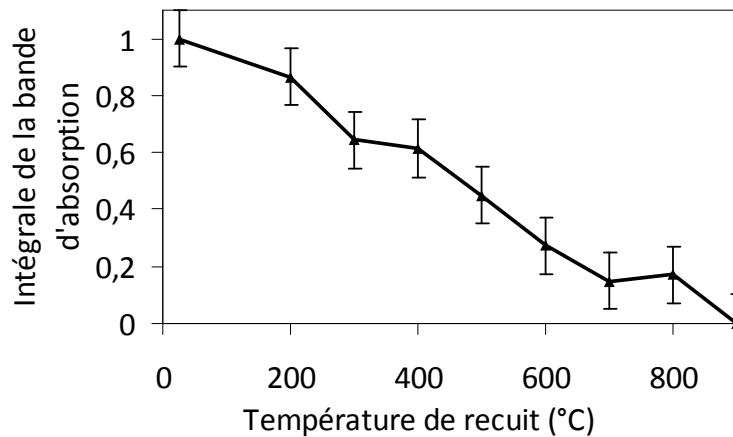


Figure 4.18 : Intégrale de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  dans une gamme de température [RT - 900°C].

Par ailleurs cette diminution de la quantité de trihydrures de silicium à 300°C s'accompagne d'une augmentation de monohydrures de silicium contraints puisque les nombres d'onde sont inférieurs à  $2088 \text{ cm}^{-1}$ . La largeur de l'interface mesurée dans la gamme de température [RT-300°C] est quasi-constante, les seuls endroits où les monohydrures de silicium peuvent être contraints se trouvent au niveau des points de contact. Nous pourrions également imaginer que les di- et trihydrures de silicium soient contraints au niveau de ces points de contact, ce qui pourrait décaler leurs nombres d'onde. Pour vérifier cela, il faudrait ouvrir les échantillons et analyser ces surfaces libres par spectroscopie infrarouge.

Pour les spectres mesurés à 400°C et 500°C, on note cette fois-ci l'effondrement du pic relatif aux liaisons  $\text{SiH}_2$  au profit de l'augmentation des pics attribués aux liaisons  $\text{SiH}$  contraintes. Les réactions décrites par les équations (7) et (8) se poursuivent. De plus, pour ces températures là, l'énergie de collage augmente. Cela atteste alors de la formation de liaisons covalentes Si-Si inter-plaques selon la réaction :



La Figure 4.19 présente les spectres d'absorption mesurés pour des collages hydrophobes HF-last recuits pendant deux heures à 600°C, 700°C, 800°C et 900°C. Dans cette gamme de température, les pics relatifs aux trihydrures de silicium disparaissent, il ne reste alors que des pics relatifs aux dihydrures de silicium ( $2106 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux monohydrures de silicium contraints ( $2060 \text{ cm}^{-1}$ ) et non contraints ( $2088 \text{ cm}^{-1}$  et  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour ces températures de recuit, l'énergie de collage augmente fortement et la profondeur de trou d'interface chute. Cela atteste de la fermeture de l'interface.

D'un point de vue chimique, l'aire définie par le spectre de la bande d'absorption diminue pour des températures de recuit de 600°C et 700°C (cf. Figure 4.18), ce qui est cohérent avec la fermeture de l'interface de collage. Le pic situé à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  est attribué dans la littérature aux monohydrures de silicium et est très proche de celui attribué aux dihydrures de silicium situé à  $2106 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons vu que lors de la fermeture du système les liaisons  $\text{SiH}$  se retrouvent contraintes, ce qui est observé par expérience FTIR-MIR par un décalage du nombre d'onde. On peut aussi imaginer que les liaisons  $\text{SiH}_2$  soient contraintes

par cette fermeture, le nombre d'onde à  $2100\text{cm}^{-1}$  pourrait alors être attribué à ces liaisons contraintes.

Suite à un recuit de deux heures à  $900^\circ\text{C}$ , la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  est plate (cf. Figure 4.19), aucun pic ne peut alors être observé, signe qu'il n'y a plus d'hydrures à l'interface, ce qui est cohérent avec les mesures de fermeture totale obtenue par XRR.

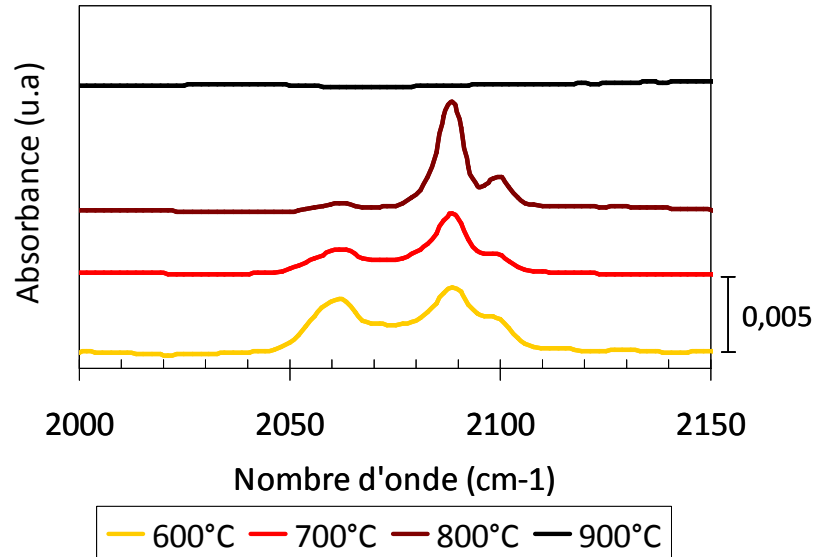


Figure 4.19 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium HF-last après recuits de deux heures à  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ .

Nous avons ainsi suivi l'évolution chimique des collages HF-last dans une gamme de température [RT -  $900^\circ\text{C}$ ]. Cette évolution peut être décrite en 3 phases distinctes :

- pour une température inférieure à  $200^\circ\text{C}$ , l'énergie de collage est faible et stable. Les 3 espèces d'hydrures sont présentes et n'évoluent pas à ces températures.

- A  $300^\circ\text{C}$ , nous avons observé un changement au niveau des espèces chimiques à l'interface de collage. Les quantités de tri- et dihydrures de silicium diminuent significativement au profit de monohydrures de silicium contraints. L'énergie de collage est stable et les profils de densité interfaciale mesurés par RX ne changent quasiment pas. Cet hydrogène gazeux ne peut donc sans doute pas être le produit de la formation de liaisons covalentes. Pour expliquer cette production d'hydrogène, nous proposons la réduction de  $\text{SiH}_3$  et  $\text{SiH}_2$  en  $\text{SiH}$ , ce qui au passage produit de l'hydrogène gazeux. Ces réactions se produisent aux niveaux des points de contact des deux surfaces collées, cela expliquerait que les liaisons  $\text{SiH}$  produites soient contraintes. Des bulles sont observées à l'interface, ce qui atteste de cette production d'hydrogène. A partir de  $400^\circ\text{C}$ , nous observons une diminution des hydrures de silicium au profit de liaisons covalentes de silicium. Cela se traduit par une augmentation de l'énergie de collage et par la présence de bulles à l'interface, signe que de l'hydrogène est produit.

- A  $900^\circ\text{C}$ , la bande d'absorption est plate, la profondeur de trou d'interface est faible, signes que l'interface est fermée.

#### 4.2.5.2 Cas des collages de silicium reconstruit

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour les collages de silicium reconstruit.

Le spectre d'absorption de la bande  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium reconstruit à température ambiante est présenté en Figure 4.20. Cette bande a été décomposée en trois pics distincts : ceux à  $2058\text{ cm}^{-1}$  et  $2068\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux liaisons contraintes de  $\text{SiH}$  et celui à  $2080\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribué à des liaisons  $\text{SiH}$  moins contraintes qui se trouveraient par exemple dans un trou de terrasse. Nous pouvons en conclure que le procédé de reconstruction utilisé permet d'obtenir des surfaces terminées uniquement par des monohydrures de silicium. En comparaison le spectre d'absorption de la bande  $\text{SiH}_x$  pour un collage de surface HF-last est rappelé en Figure 4.21 et montre bien la présence des trois espèces d'hydrures de silicium. Pour ce spectre, on notera aussi la présence d'un pic ayant un nombre d'onde inférieur à  $2088\text{ cm}^{-1}$  ce qui pourrait être dû à des liaisons  $\text{SiH}$  contraintes, notamment au niveau des points de contact entre les deux substrats.

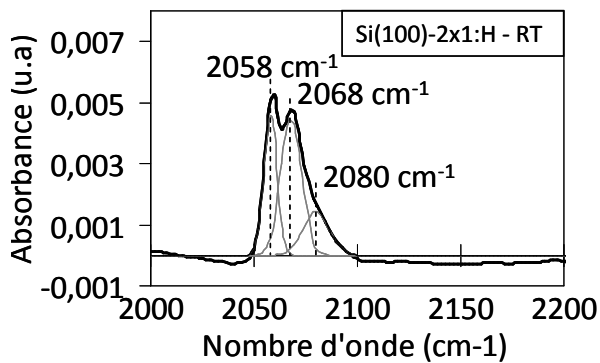


Figure 4.20 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium reconstruit non recuit.

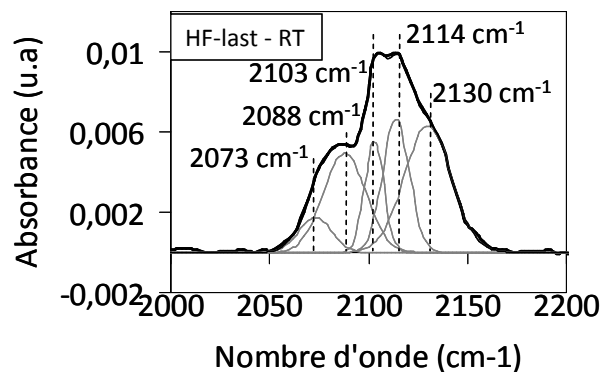


Figure 4.21 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de surface HF-last non recuit.

Dans le cas de collages de silicium reconstruit, la chimie de surface évolue peu dans une gamme de température [RT –  $200^\circ\text{C}$ ], ce qui est cohérent avec la stabilité de l'énergie de collage mesurée. La très faible rugosité des substrats de silicium reconstruit conduit directement au contact intime entre les deux substrats. Une image TEM réalisée sur un collage recuit à  $200^\circ\text{C}$  montre une interface quasi-rectiligne, composée de 3 plans cristallins (Figure 4.22). Le contraste plus clair observé à l'interface est dû à la faible densité d'électrons dans l'interface de collage (cohérent avec les mesures XRR) pouvant être due à la présence d'hydrogène au sein des liaisons  $\text{SiH}$  ou de vide.

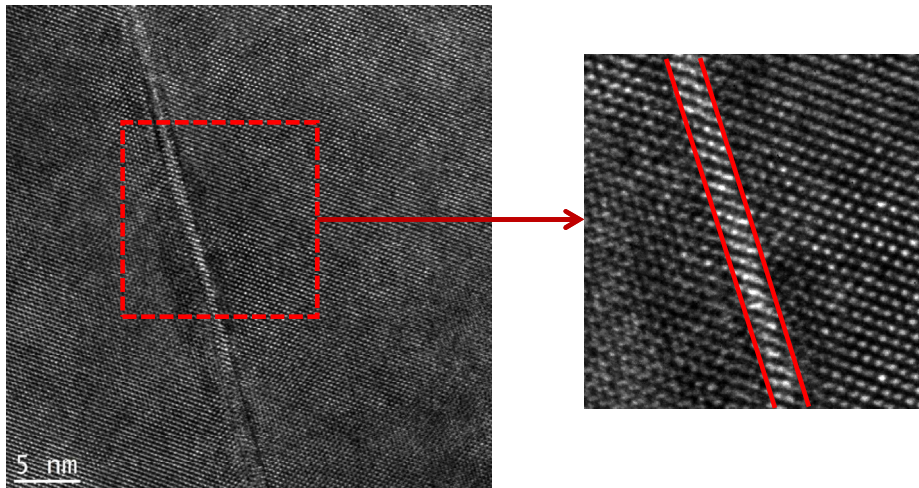


Figure 4.22 : Vue en coupe par microscopie à transmission électronique d'un collage de silicium reconstruit après un recuit à 200°C de deux heures. En raison de la faible énergie de collage, la lame a été préparée par FIB.

La Figure 4.23 présente le spectre d'absorption mesuré sur un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 300°C. Nous retrouvons les pics déjà présents à RT et 200°C (2058 cm<sup>-1</sup>, 2068cm<sup>-1</sup> et 2080 cm<sup>-1</sup>) et deux nouveaux pics apparaissent 2090 cm<sup>-1</sup> et 2100 cm<sup>-1</sup>.

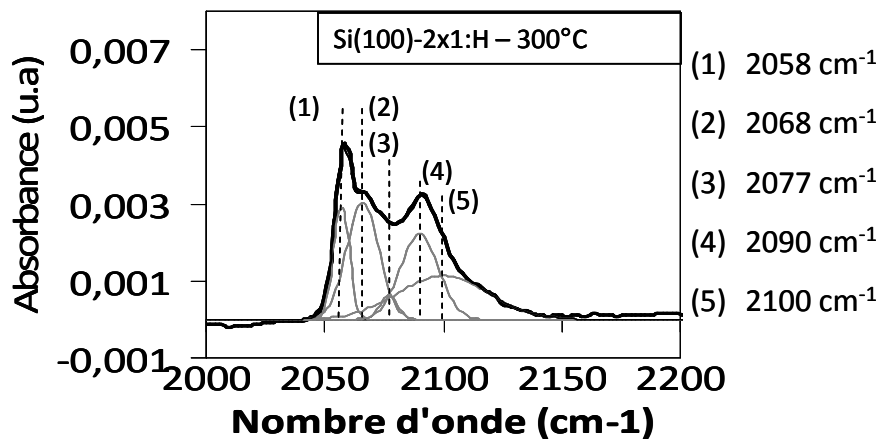


Figure 4.23 : Bande d'absorption SiH<sub>x</sub> pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 300°C.

Pour ce type de collage, l'énergie augmente significativement à partir de 250°C (Figure 4.7) et une valeur de l'ordre du joule par mètre carré est atteinte après un recuit de 2h à 300°C. Le contraste mesuré par XRR commence à diminuer à partir de 250°C. Cela signifie que l'interface de collage se ferme, ce qui est en accord avec l'augmentation de l'énergie de collage mesurée. Un tel renfort de l'énergie de collage associé à une diminution de la profondeur de l'interface (cf. Figure 4.11) s'explique par la formation de liaisons covalentes silicium-silicium à l'interface de collage ce qui entraîne une production d'hydrogène.

Deux scénarii peuvent être imaginés quant à la désorption de l'hydrogène. Le premier consiste à dire que les liaisons covalentes de silicium sont formées en suivant la réaction (9) qui est pour rappel :





Au cours de cette réaction, l'hydrogène gazeux est produit. Ce gaz serait stocké à l'interface sous forme de poches de gaz. Aucune bulle n'est pourtant observée par microscope acoustique sur une barrette de collage de silicium reconstruit après un recuit à 300°C. La taille des poches de gaz formées serait donc trop petite pour être détectée par microscope acoustique. Les monohydrures de silicium qui se trouvent à l'aplomb de ces poches de gaz pourraient alors ne plus être contraints. Les pics ayant pour nombre d'onde 2090 cm<sup>-1</sup> et 2100 cm<sup>-1</sup> seraient ainsi attribués aux monohydrures de silicium non contraints, situés dans ces poches de gaz. Cependant, la production d'hydrogène à l'interface de collage devrait entraîner une augmentation de la largeur ou l'apparition d'une composante plus large dans le profil de densité électronique. Or les mesures XRR ne montrent qu'une très légère augmentation de la largeur d'interface à partir de 400°C. Ces bulles pourraient être des nanobulles qui n'engendreraient une augmentation de la largeur qu'à condition d'une pression suffisante. Il serait donc nécessaire d'atteindre une température minimale pour faire monter la pression au sein de ces bulles.

Le second scénario consiste à dire que les liaisons covalentes de silicium sont formées en suivant la réaction suivante :



Au cours de cette réaction, des dihydrures de silicium sont formés et les pics à 2090 cm<sup>-1</sup> et 2100 cm<sup>-1</sup> seraient alors attribués aux dihydrures de silicium contraints. L'énergie de collage est assez forte après un recuit à 300°C, il est donc assez difficile de décoller les substrats pour mener une expérience FTIR-MIR sur une surface libre. Au cours de cette réaction, il n'y a pas de production d'hydrogène. Ce scénario serait donc en cohérence avec l'absence de bulles d'hydrogène et surtout la constance de la largeur d'interface.

Le spectre d'absorption de la bande SiH<sub>x</sub> mesuré pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 400°C est présenté en Figure 4.24.

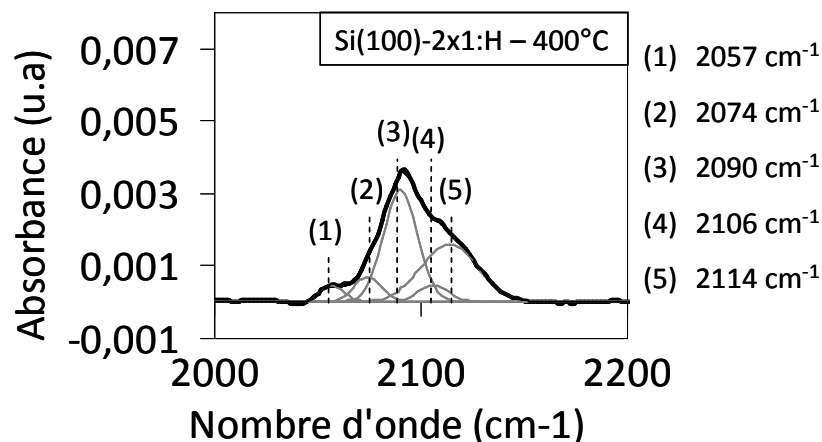


Figure 4.24 : Bande d'absorption SiH<sub>x</sub> pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 400°C.

Nous retrouvons sur ce spectre d'absorption les pics relatifs aux liaisons SiH contraintes (2057 cm<sup>-1</sup> et 2074 cm<sup>-1</sup>). Nous notons l'apparition de deux pics supplémentaires ayant pour nombre d'onde 2106 cm<sup>-1</sup> et 2114 cm<sup>-1</sup>. Ces deux nombres d'onde sont référencés dans la littérature comme étant ceux relatifs au SiH<sub>2</sub>. Un pic est toujours observé à 2090 cm<sup>-1</sup>, il peut être attribué à des liaisons SiH non contraintes ou des liaisons SiH<sub>2</sub> contraintes. L'augmentation de l'énergie de collage à cette température ainsi que la

diminution de la densité électronique indiquent clairement la fermeture de l'interface de collage par formation de liaisons covalentes.

La désorption d'hydrogène de surface Si(100)-2x1:H a été étudiée et il a ainsi été montré qu'une surface reconstruite chauffée à 400°C perdait la reconstruction en 2x1 au profit d'une chimie de surface constituée par des mono et dihydrures [4.13]. Ceci pourrait expliquer l'apparition de pics relatifs aux dihydrures de silicium. Cette perte de passivation par des monohydrures pourrait être reliée aux énergies de dissociation des hydrures de silicium rappelées dans le tableau ci-dessous. Ainsi il serait favorable énergétiquement pour le système de rompre une liaison Si-Si en présence d'hydrogène gazeux (pour un total de 157 kcal mol<sup>-1</sup>) au profit de deux SiH<sub>2</sub> (168 kcal mol<sup>-1</sup>). Cette réaction pourrait contribuer à diminuer la quantité d'hydrogène à l'interface qui est une source de défauts. De la même façon, il serait plus favorable au matériau de créer, à partir de SiH, des liaisons covalentes entre atomes de silicium en produisant du dihydrogène puisque ce dernier a une énergie de dissociation de 104 kcal mol<sup>-1</sup>. Cette réaction participe à l'augmentation de l'énergie de collage observée à cette température. Ces énergies de dissociation ont été calculées dans le cas de surfaces libres. Nous sommes ici dans le cas d'un collage direct et nous avons montré que les liaisons étaient contraintes. Il est donc envisageable que ces énergies soient modifiées dans le cas de liaisons contraintes.

Liaisons	Energie de dissociation (kcal mol <sup>-1</sup> )	Référence
Si-Si (cristal)	53	[4.14]
Si-H	70	[4.15]
(SiH)-H	84	[4.15]
(SiH <sub>2</sub> )-H	64	[4.15]
H <sub>2</sub>	104	[4.16]

La quantité d'hydrogène se trouvant à l'interface a été mesurée par un spectromètre de masse. Pour cette expérience, une lame vient forcer l'ouverture du collage dans une enceinte sous vide et l'hydrogène libéré est quantifié à l'aide d'un spectromètre de masse. Cette mesure a été réalisée sur des échantillons après recuits isothermes de deux heures. La courbe ainsi obtenue correspond à la quantité d'hydrogène libérée par unité de surface pour chaque température de recuit (voir Figure 4.25).

On observe ainsi que la quantité de dihydrogène mesurée lors de l'ouverture de l'échantillon recuit à 200°C est très faible, ce qui renforce l'hypothèse du deuxième scénario pour lequel il n'y a pas de production de dihydrogène. En revanche, cette quantité de dihydrogène augmente suite à un recuit à 325°C. Cet hydrogène ne peut provenir que de la surface de silicium reconstruit lors de la formation de liaisons covalentes à l'interface. Il était jusqu'à présent admis dans la littérature que les espèces SiH désorbent d'une surface de silicium à une température comprise entre 447°C et 527°C [4.17]. Ces valeurs étaient données dans le cas d'une surface libre. Dans le cas de surfaces collées qui peuvent réagir entre elles, nous démontrons donc que cette désorption a nécessairement lieu à plus basse température.

Suite à un recuit à 400°C, nous observons une franche augmentation de la quantité de dihydrogène libéré, ce qui est en accord avec la nette augmentation de l'énergie de collage qui traduit la formation de liaisons covalentes et la production de dihydrogène.

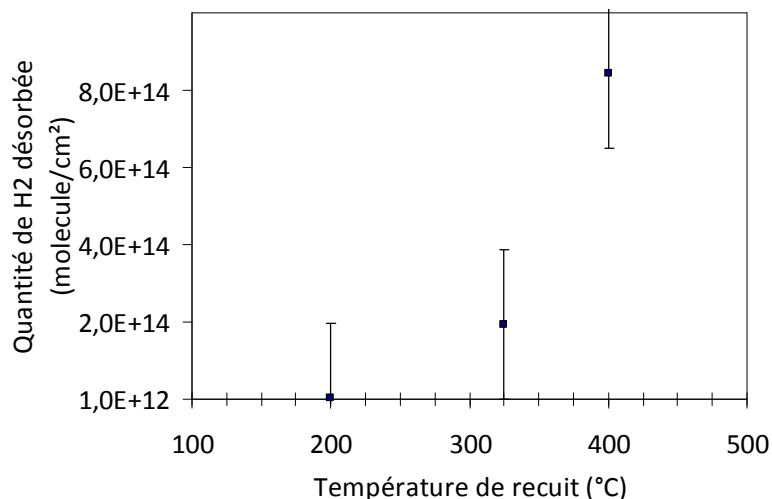


Figure 4.25 : Quantité de dihydrogène mesurée à température ambiante par spectrométrie de masse sur 3 échantillons de collage de silicium reconstruit après recuit de deux heures à respectivement 200°C, 325°C et 400°C.

La Figure 4.26 présente le spectre d'absorption de la bande  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 500°C.

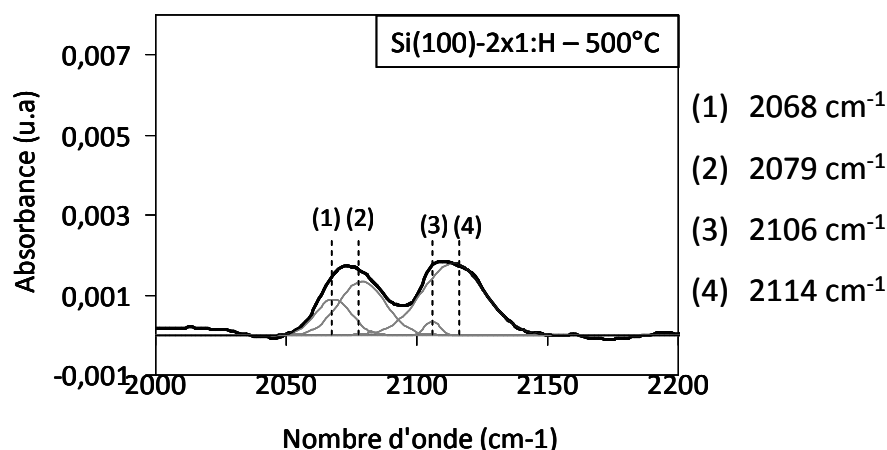


Figure 4.26 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 500°C.

En comparant le spectre d'absorption obtenu suite à un recuit à 400°C et à 500°C, nous observons que l'amplitude des pics ayant un nombre d'onde inférieur à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  a diminué. Cette diminution d'amplitude associée à la diminution de la profondeur du trou d'interface atteste de la fermeture de l'interface par formation de liaisons covalentes selon la réaction (9). L'hydrogène produit lors de cette réaction est stocké à l'interface de collage. Les bulles sont de tailles nanométriques et ne peuvent pas être détectées par microscopie acoustique. A cette température, la largeur de l'interface commence à croître, cela pourrait être la signature des poches de gaz stockées à l'interface. Ces dernières sont néanmoins visibles par microscopie à transmission électronique (Figure 4.27). L'interface présente donc à cette température des zones où la cristallinité du matériau est continue et des zones où cette cristallinité est rompue : ce sont des cavités remplies de gaz. Leur hauteur est d'ordre nanométrique, ce qui est cohérent avec l'élargissement de l'interface mesuré en XRR.

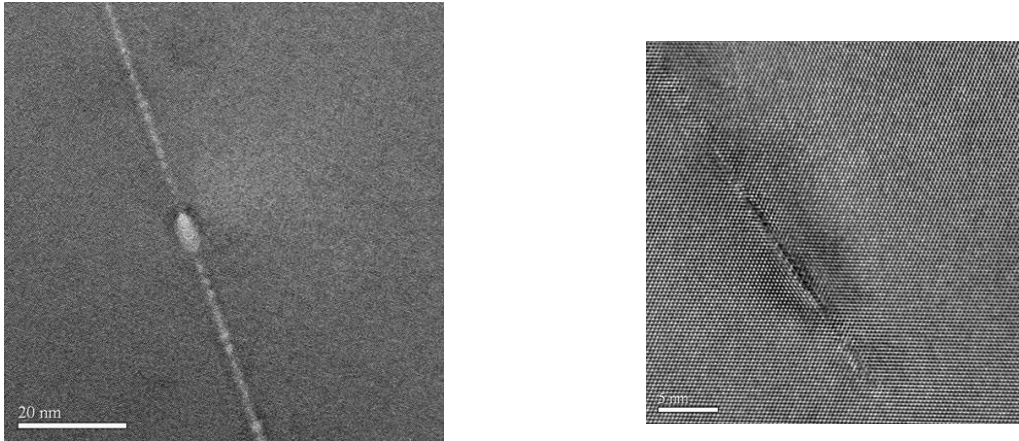


Figure 4.27 : Vues en coupe par microscopie à transmission électronique de l'interface d'un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 500°C. Le contraste plus clair à l'interface de collage observé sur l'image de droite est dû à la présence d'hydrogène.

Les spectres de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  ont été mesurés après des recuits ayant une température supérieure à 500°C et sont présentés en Figure 4.28. Le spectre mesuré après un recuit à 600°C est très similaire à celui mesuré après un recuit à 500°C. Par contre le spectre mesuré après un recuit à 700°C est très décalé vers les petits nombres d'onde, signe que les liaisons présentes à l'interface de collage sont plus contraintes. Suite à un recuit à 800°C, on ne distingue plus qu'un très faible pic centré à 2090  $\text{cm}^{-1}$ . Après un recuit de deux heures à 900°C, le spectre mesuré est plat attestant ainsi de la disparition totale des hydrures de silicium. Cela est cohérent avec une fermeture quasi-complète de l'interface de collage et signifie également que tous les atomes d'hydrogène liés au silicium ont été désorbés.

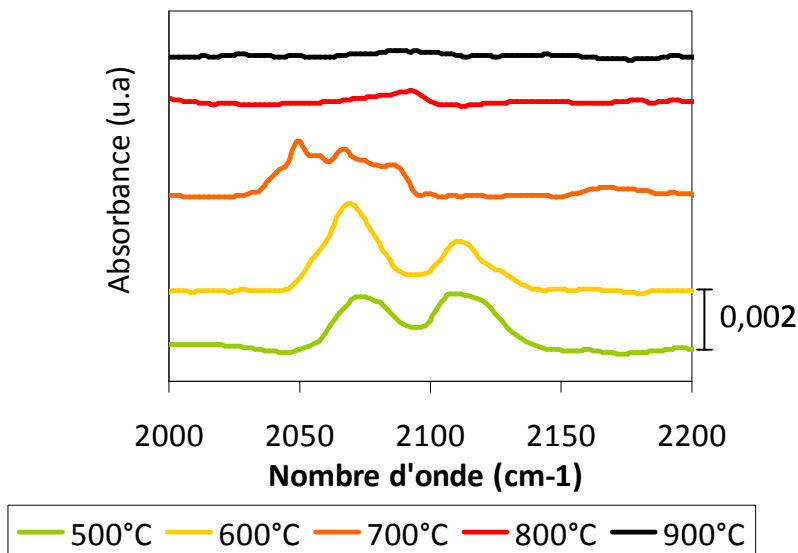


Figure 4.28 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures entre 500°C et 900°C.

Cette disparition des pics dans la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  est en accord avec les très faibles valeurs de profondeur de trou mesurées pour des températures de recuit de 900°. Cependant, pour cette même gamme de température, la largeur de l'interface augmente fortement. L'interface d'un collage après un recuit de deux heures à 800°C a ainsi été observée en coupe par microscopie à transmission électronique (Figure 4.29). Elle présente

des zones dans lesquelles les mailles de silicium sont bien raccordées et quelques dislocations. On observe aussi à l'interface des défauts de taille nanométrique (entre 2 et 5 nm de diamètre), ce qui est en accord avec la mesure XRR de largeur de gap (cf. Figure 4.12).

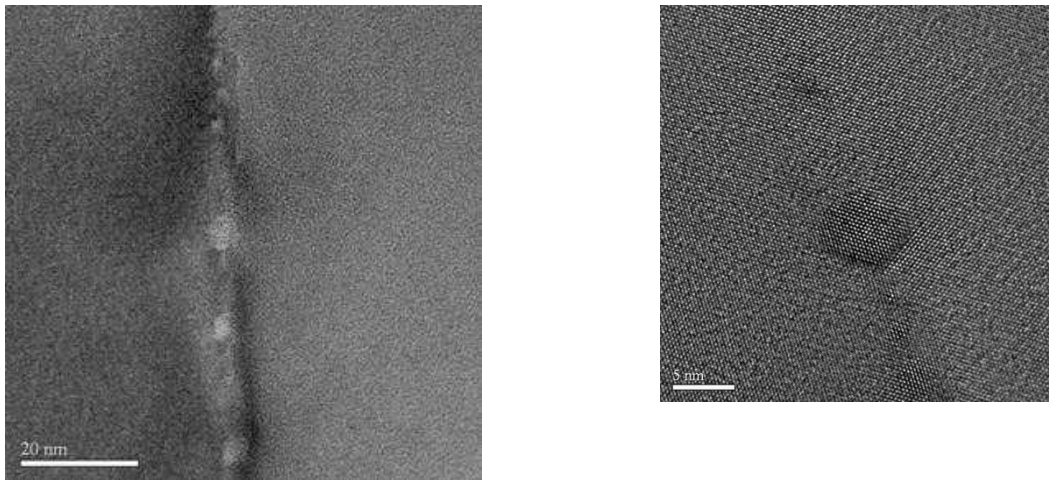


Figure 4.29 : Vue en coupe par microscopie à transmission électronique de l'interface d'un collage de silicium reconstruit après un recuit de deux heures à 800°C.

Ces défauts peuvent faire penser à des précipités d'oxygène qui viendraient du substrat. Cependant, des analyses EELS et EDX menées sur ces défauts ont montré qu'ils ne contenaient pas d'oxygène. Le spectre FTIR-MIR montre qu'il reste une très faible quantité d'hydrogène lié au silicium à cette température. Ainsi les défauts observés à l'interface peuvent être des nanobulles remplies d'hydrogène. Cet hydrogène pourra diffuser dans le silicium lors de recuit à température plus élevée.

Nous avons exposé dans cette partie l'évolution en température des liaisons hydrogénées présentes à l'interface. Compte-tenu de la reconstruction spécifique de la surface de silicium, la gestion de cet hydrogène présent à l'interface est original. Tout d'abord seuls des monohydrures de silicium sont présents à basse température (i.e. <400°C). La topologie particulière des surfaces de silicium reconstruit permet un contact intime entre les deux surfaces, ce qui favorise l'attraction due aux forces de van der Waals et dans le même temps contraint spatialement les monohydrures de silicium. La nette augmentation de l'énergie associée à la diminution de la profondeur de trou pour une température de recuit comprise entre [250°C - 400°C] met en évidence la fermeture de l'interface de collage par la formation de liaisons covalentes à l'interface de collage. Ceci est lié à la désorption d'hydrogène provenant principalement de monohydrures de silicium à partir de 250°C. Au delà de 400°C, l'interface de collage se ferme plus lentement, ce qui pourrait être dû à la présence de dihydrures de silicium à l'interface et à la présence de bulles de petite dimension dans lesquelles l'hydrogène produit lors de la formation de liaisons covalentes Si-Si est stocké. Après un recuit à 800°C, on détecte un très faible pic relatif à des monohydrures de silicium. Pour cette même température, des défauts de tailles nanométriques ont été observés à l'interface de collage et leur taille est cohérente avec l'élargissement de la largeur mesurée par XRR. Finalement ce n'est qu'après un recuit à 900°C que l'on ne détecte plus d'hydrogène lié au silicium, signe que l'interface est complètement fermée. L'hydrogène a pu quant à lui diffuser dans le silicium.

#### 4.2.6 Résumé et conclusion

Dans cette première partie de chapitre, nous nous sommes concentrés sur des collages hydrophobes symétriques. Les deux collages hydrophobes étudiés diffèrent par la préparation de surface menant à l'obtention de surfaces hydrophobes. Nous avons ainsi considéré des collages HF-last dont les surfaces sont préparées par immersions dans des bains chimiques et se terminant par un bain de HF. Le deuxième type de collage étudié est appelé collage de silicium reconstruit. Ces surfaces sont préparées par un procédé combinant des recuits à haute température sous flux de H<sub>2</sub> et une fine épitaxie de silicium. Les différences majeures entre ces deux collages sont :

- la rugosité : Les surfaces HF-last sont plus rugueuses que celles de silicium reconstruit. Ces dernières ont la particularité de présenter des marches atomiques extrêmement lisses.
- la chimie de surface : Les surfaces HF-last sont recouvertes par les trois espèces d'hydrures de silicium tandis que les surfaces de silicium reconstruit présentent une chimie de surface particulière, constituée de dimères de monohydrures de silicium.

La fermeture d'un collage HF-last peut être décrite en trois phases principalement illustrées en Figure 4.30

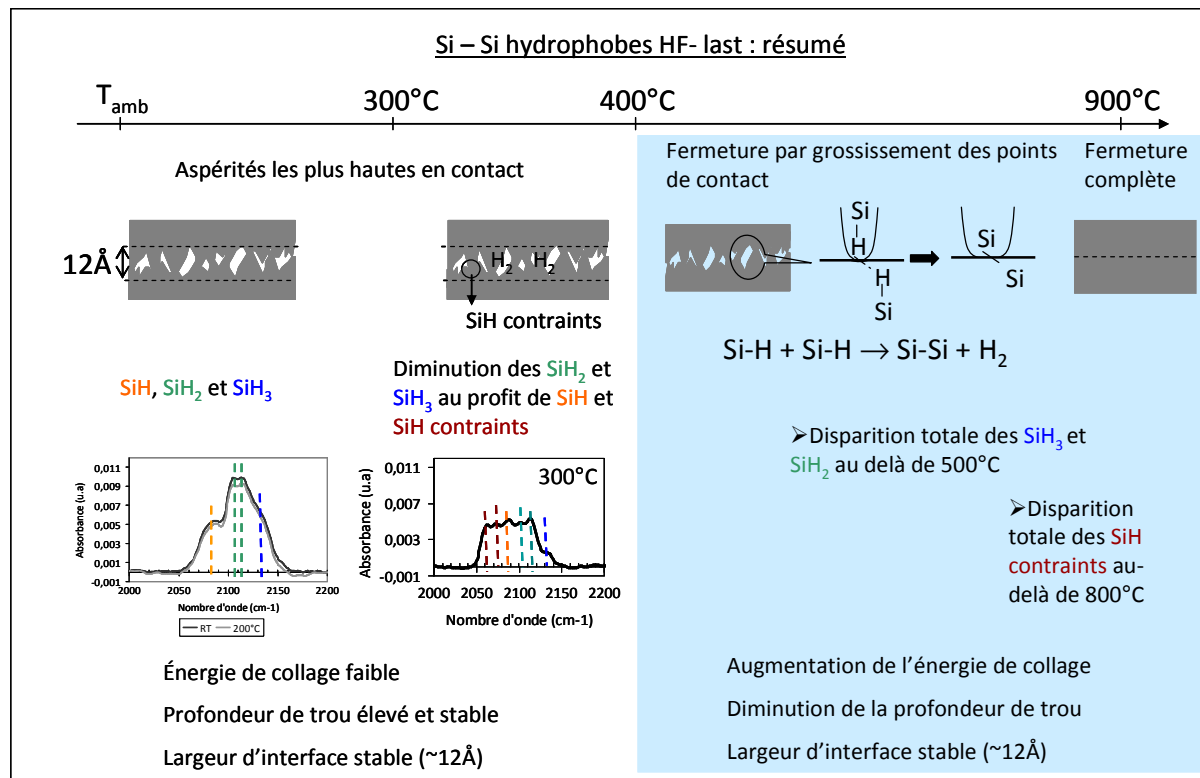


Figure 4.30 : Résumé des mécanismes de collage dans une structure Si-Si HF-last d'un point de vue de l'évolution structurale de l'interface et des espèces présentes à l'interface.

Une première phase se situe dans les basses températures de recuit, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 300°C. Les forces de van der Waals s'exercent dès la mise en contact des deux plaques et seules les aspérités les plus hautes sont en contact. Durant cette phase, l'interface de collage évolue très peu d'un point de vue mécanique et chimique.

La seconde phase des mécanismes de collage concerne les températures de recuit comprises entre 300°C et 900°C. Dès 300°C, il y a une évolution des espèces chimiques à l'interface de collage avec une nette diminution des trihydrures de silicium au profit de monohydrures de silicium contraints probablement localisés au niveau des points de contact entre les deux plaques. Ceci entraîne également la production d'hydrogène. Au-delà de 400°C, l'énergie de collage augmente tandis que la profondeur de trou diminue et la largeur de trou reste constante. Ceci indique donc une fermeture de l'interface de collage par grossissements des points de contact.

Enfin, la troisième phase se situe au delà de 900°C lorsque que l'interface de collage se ferme entièrement. La diffusion de l'hydrogène dans le silicium à très haute température permet aussi de fermer l'interface en tout point.

La fermeture de collages hydrophobes de silicium reconstruit peut également être décrite en 3 phases illustrées en Figure 4.31 . Cependant les températures des différentes phases ne sont pas les mêmes que celles évoqués précédemment.

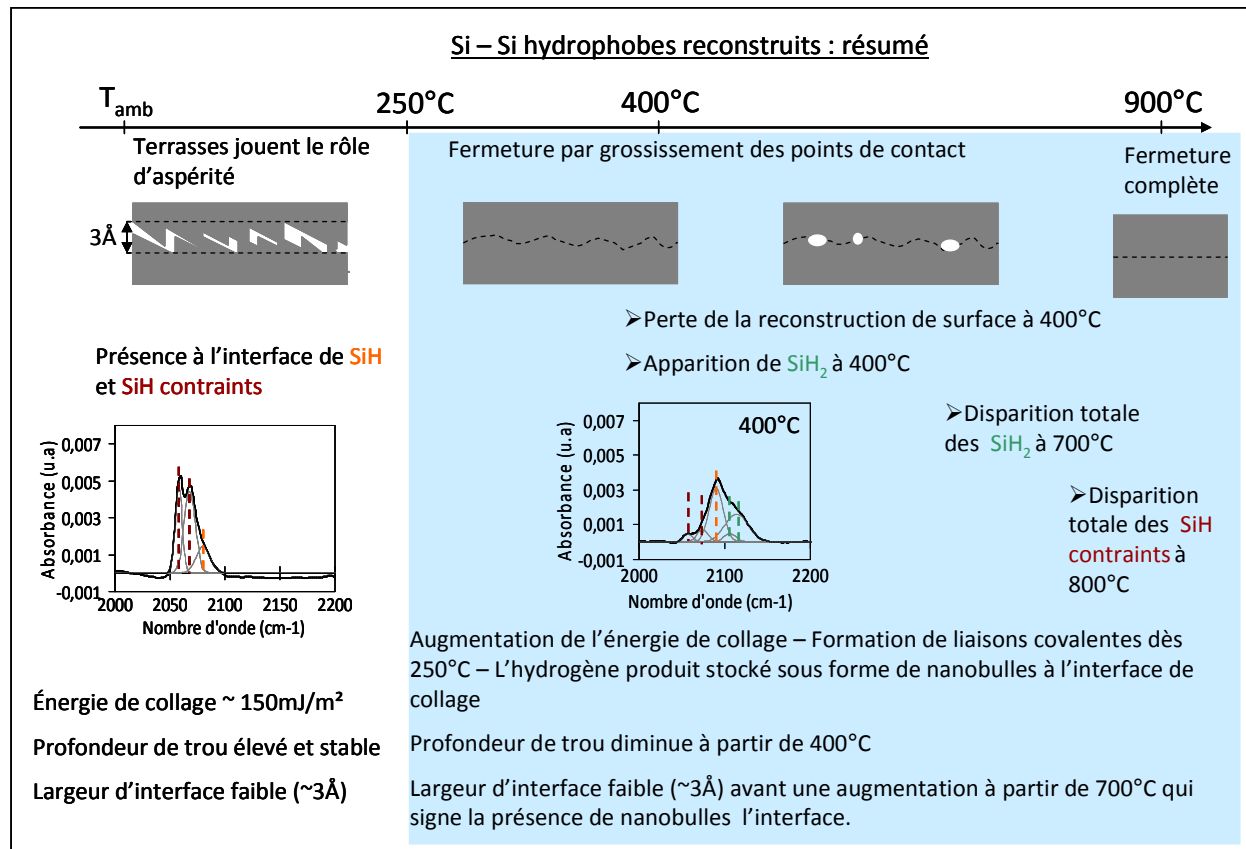


Figure 4.31 : Résumé des mécanismes de collage dans une structure Si-Si reconstruit d'un point de vue de l'évolution structurale de l'interface et des espèces présentes à l'interface.

La première phase a lieu pour une température inférieure à 250°C. Lors d'un collage de plaques de silicium reconstruit, ce sont les terrasses elles mêmes qui vont jouer le rôle d'aspérité. Cela permet alors un contact intime entre les deux substrats, favorisant ainsi les forces de van der Waals. L'énergie de collage atteint alors une valeur de 150 mJ/m<sup>2</sup>. Les monohydrures de silicium présents à l'interface de collage peuvent être contraints du fait de la proximité des deux plaques.

Par la suite, lors de la seconde phase qui concerne des températures allant de 250°C à 800°C, l'énergie de collage augmente tandis que la profondeur de trou diminue, la largeur restant constante. Une fermeture par grossissement des points de contact a lieu dans cette gamme de température, cela signifie que des liaisons covalentes entre deux atomes de silicium se forment dès 250°C. L'évolution des espèces chimiques présentes à l'interface est marquée par la perte de la reconstruction de surfaces à 400°C avec l'apparition de dihydrures de silicium. De plus la formation de liaisons covalentes inter-plaques mène à la production d'hydrogène qui est alors stocké à l'interface de collage sous forme de nanobulles qui sont encore visibles après un recuit à 800°C.

La troisième phase a lieu au delà de 900°C. La disparition d'hydrures de silicium ainsi que la très faible valeur de profondeur de trou attestent de la fermeture complète de l'interface de collage.

Le modèle mécanique de fermeture d'interface a été complété afin de prendre en compte les surfaces très lisses. Un critère sur la longueur d'onde des aspérités a donc été ajouté au modèle existant établi par Rieutord *et al.* [4.11].

L'utilisation de plaques de silicium reconstruit a permis d'obtenir une augmentation notable de l'énergie de collage à température ambiante ainsi qu'un renforcement conséquent de cette énergie pour des températures de recuit inférieures à 400°C, ce qui le rend compatible avec des applications basse température. L'étude de collages de silicium reconstruit a également permis de démontrer la présence de liaisons contraintes de monohydrures de silicium et la formation de liaisons covalentes Si-Si dès 250°C alors qu'il était auparavant admis que cela ne pouvait avoir lieu qu'à plus haute température [4.17].

### **4.3 Cas des structures mixtes : hydrophobe reconstruit et HF-last**

Nous allons maintenant aborder le cas de structures mixtes par collage de deux plaques ayant une rugosité et une chimie de surface différentes. L'intérêt d'une telle structure est double. D'un point de vue technologique, cela permettrait d'abaisser le budget thermique global du procédé de préparation de surface. D'un point de vue académique, cela permet de reproduire expérimentalement l'équivalence faite pour décrire l'interaction entre deux surfaces rugueuses. Cette interaction peut être faite de manière équivalente par l'interaction entre une surface plane, parfaitement lisse et rigide et une surface rugueuse [4.7].

#### **4.3.1 Structures analysées**

Les structures mixtes sont obtenues par collage d'une plaque de silicium HF-last et d'une plaque de silicium reconstruit. Le terme de mixte vient du fait que les deux plaques ainsi collées ont des rugosités et une chimie de surface différente. Comme les plaques hydrophobes ne sont pas stables dans le temps et s'oxydent rapidement, il faut coordonner la sortie des plaques de silicium reconstruit du bâti d'épitéxie et la fin du nettoyage HF-last



réalisé dans la machine automatique de nettoyage (FSI Magellan). Les plaques hydrophobes HF-last et reconstruites sont donc collées juste après la préparation des surfaces. Le temps de propagation de l'onde de collage observé pour ce type de collage varie entre 30 et 40 secondes. Il est nettement inférieur à celui nécessaire au collage de deux plaques hydrophobes qui se situe aux alentours de 1'30". Dans le cas de collage de silicium reconstruit, l'onde de collage met moins de 5 secondes pour parcourir les 200mm de la plaque.

#### 4.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'énergie de collage. Elle est mesurée par la méthode de l'insertion de lame (cf. chapitre 2) sur des barrettes ayant au préalable été recuites pendant deux heures et ce pour des températures comprises entre 200°C et 900°C. Les résultats de ces mesures réalisées sur des structures symétriques (collages de surfaces reconstruites et collages de surfaces HF-last) et dissymétriques sont regroupés dans les graphiques des Figure 4.32 et Figure 4.33.

Pour une température de recuit inférieure à 200°C, l'énergie de collage mesurée sur des structures mixtes est égale à celle mesurée sur des collages de silicium reconstruit ( $\sim 150 \text{ mJ/m}^2$ ) (cf. Figure 4.32). Par contre pour une gamme de températures comprises entre 250°C et 400°C, l'énergie de collage est stable avec une valeur d'environ  $250 \text{ mJ/m}^2$  alors qu'elle augmente très fortement dès 250°C pour les structures symétriques de silicium reconstruit.

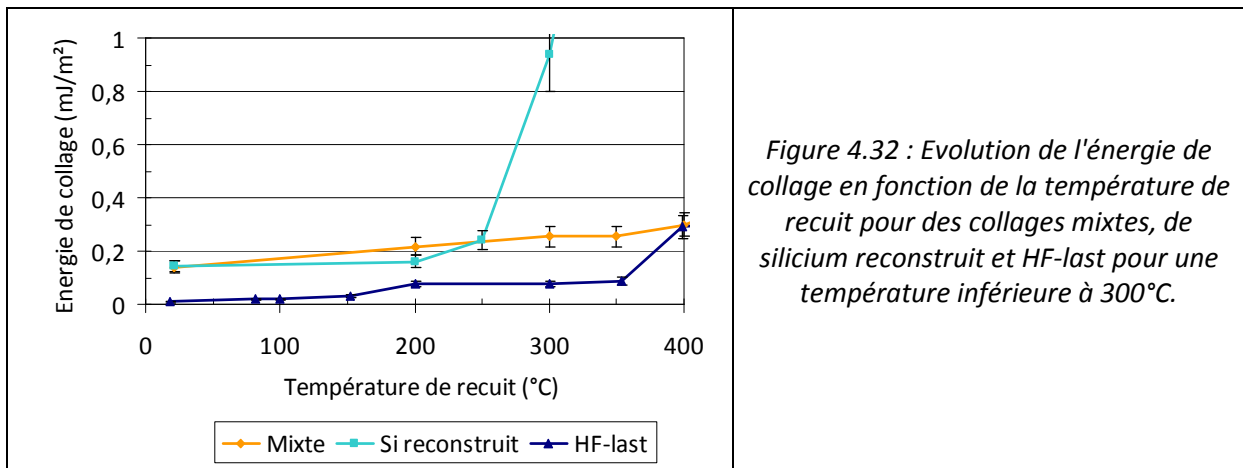


Figure 4.32 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit pour des collages mixtes, de silicium reconstruit et HF-last pour une température inférieure à 300°C.

L'énergie de collage commence à augmenter significativement à partir de 400°C (cf. Figure 4.33). Ce comportement en température est très similaire à celui observé pour les collages symétriques de type HF-last. Pour des températures de recuit supérieures à 700°C, il devient très difficile de mesurer l'énergie de collage sans casser les échantillons.

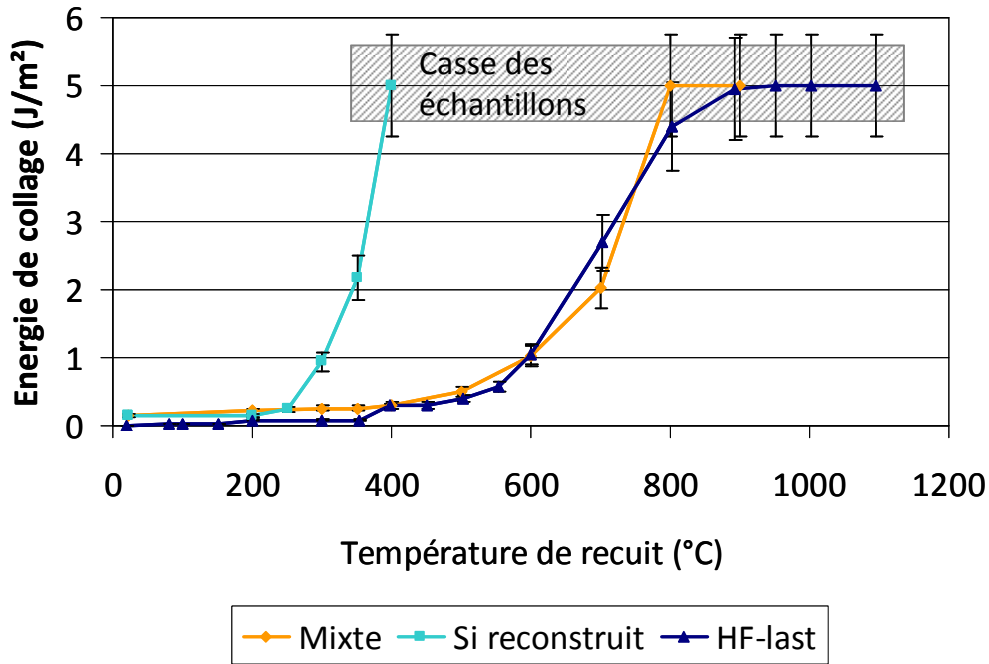


Figure 4.33 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit pour des collages mixtes, des collages symétriques de silicium reconstruit ou de silicium HF-last.

Des échantillons de collages mixtes ont été observés par microscopie acoustique (cf. Figure 4.34). Nous remarquons alors la présence de bulles à l'interface à partir de 300°C, comme pour les collages HF-last.

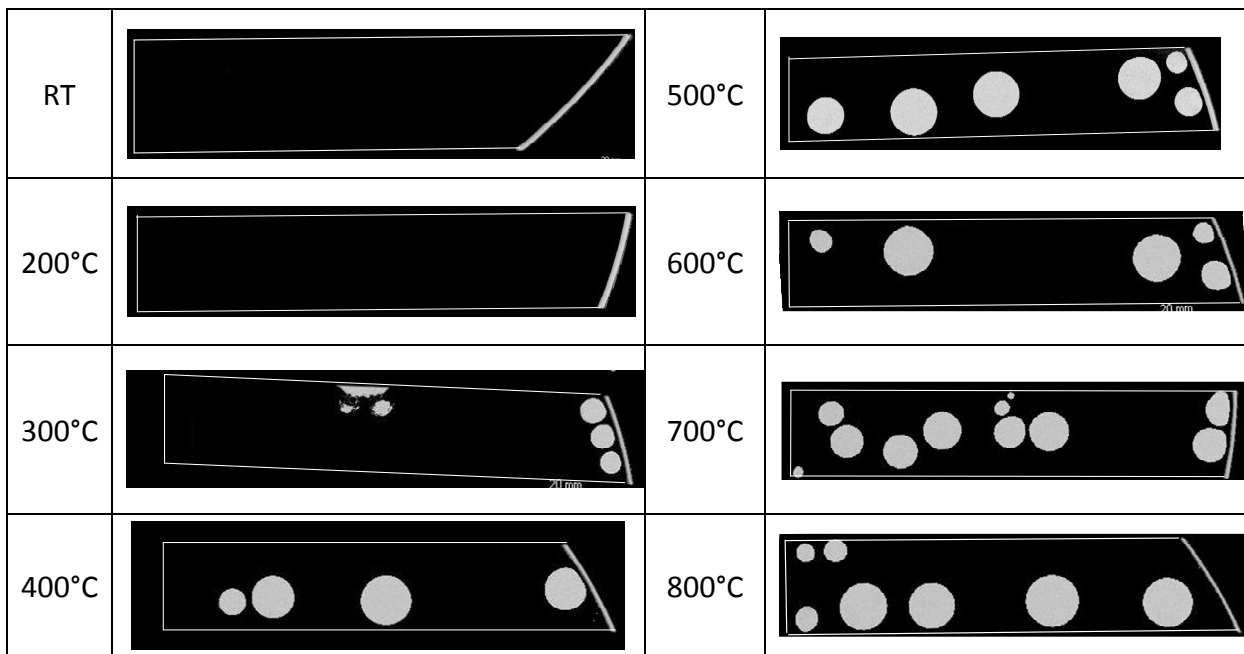


Figure 4.34 : Images SAM d'un collage hydrophobe mixte recuit à différentes températures pendant deux heures.

L'ajout d'une plaque de silicium reconstruit permet ainsi une augmentation d'énergie pour des températures inférieures à 200°C. Cependant pour des températures de recuit supérieure à 400°C, l'évolution de l'énergie de collage est plutôt similaire au collage HF-last.

### 4.3.3 Fermeture de l'interface de collage

Des mesures de réflectivité aux rayons X ont été menées sur les collages mixtes. Les profils mesurés pour différentes températures de recuit, pour le moins surprenants, sont montrés en Figure 4.35. En effet, on observe sur le profil relatif à un échantillon non recuit un épaulement qui traduit la présence d'une couche moins dense électroniquement. Cet épaulement persiste jusqu'à 600°C. Nous verrons dans le paragraphe suivant que cette couche moins dense contient de l'oxygène. Cependant le profil mesuré pour un échantillon non recuit montre que l'interface de collage reste assez vide ce qui signifie qu'il n'y a pas d'eau à l'interface de collage. Cette observation conforte l'idée que les plaques collées étaient bien hydrophobes. Cette présence d'oxygène peut difficilement être imputée à une erreur dans la préparation de surface. En effet, la présence de cette couche moins dense a été vérifiée sur plusieurs échantillons issus de plaques préparées à différents moments. L'hypothèse posée pour expliquer cette présence d'oxygène est la suivante : lors du collage des deux plaques HF-last et reconstruites, de l'air est piégé à l'interface de collage. Le collage est réalisé manuellement en salle blanche, l'air piégé est donc humide (40% d'humidité mesurée en salle blanche). La surface de silicium reconstruit pourrait être plus sensible à l'oxydation du fait de l'arrangement des atomes en surface que la surface HF-last. Ainsi la faible quantité d'eau piégée à l'interface de collage serait responsable de l'apparition de cette couche moins dense observée. Cette couche moins dense n'est observée ni dans le cas de collages HF-last, ni dans le cas de collages de silicium reconstruit.

Une autre hypothèse peut être posée afin d'expliquer la présence d'une couche moins dense sur les profils électroniques. Cela pourrait être la signature des trous présents sur les surfaces reconstruites. En effet, aussi bonne que puisse être la préparation de surface par recuit d'hydrogène, les surfaces obtenues ne sont pas idéalement lisses et présentent des trous de reconstruction. La profondeur de ces trous est un multiple de la hauteur d'une marche atomique soit 1.36Å.

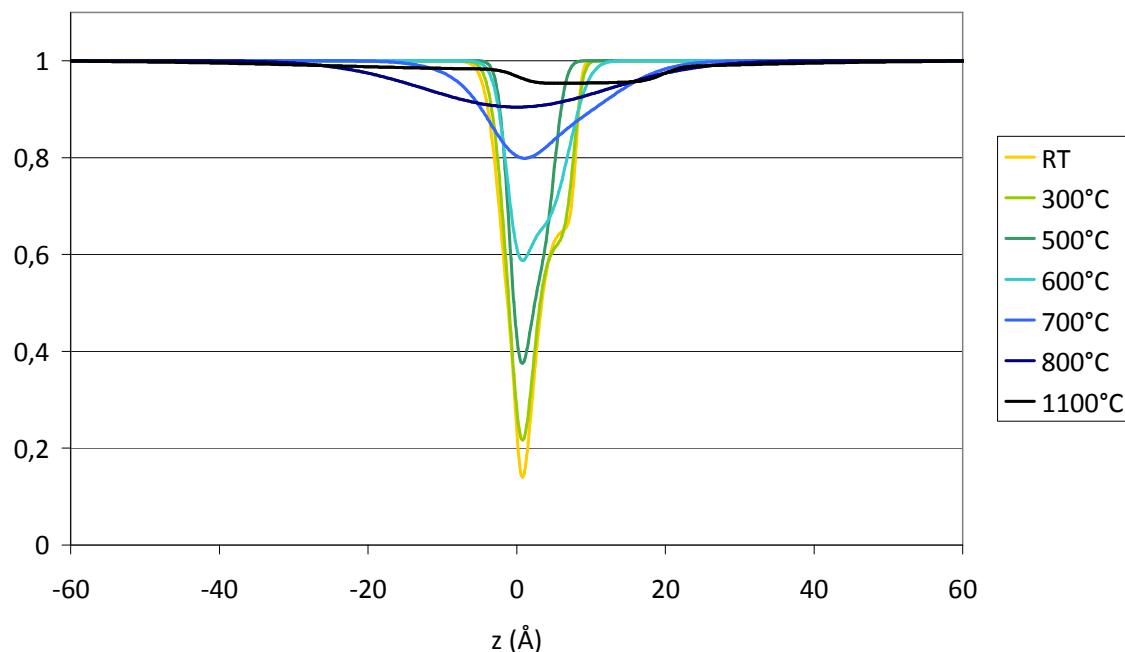


Figure 4.35 : Profils mesurés par XRR pour des collages hydrophobes mixtes après différents recuits.

A la vue de ces profils, il est très difficile d'extraire des valeurs de densité et de largeur d'interface. Si on considère toutefois le profil mesuré sur un échantillon non recuit et que l'on exclut l'épaulement, le pic correspondant à  $z = 0$  est très étroit. Cela signifie que les surfaces sont très proches. L'utilisation d'une plaque de silicium reconstruit permet ainsi le rapprochement des deux plaques, ce qui favorise à basse température la force attractive de van der Waals. Cela est en accord avec l'augmentation de l'énergie de collage mesurée par rapport au collage HF-last.

D'un point de vue mécanique, les zones de contact à basse température sont les aspérités les plus hautes se trouvant sur les plaques HF-last. Un renforcement effectif de l'énergie de collage est observé pour une température de recuit supérieure à 400°C. Ce renforcement d'énergie est piloté, comme dans le cas de collage HF-last, par l'élargissement des points de contact. Ainsi le renforcement de l'énergie dans le cas de collages mixtes ou dans le cas de collage HF-last se fait suivant la même cinétique en température.

#### 4.3.4 Gestion de l'hydrogène à l'interface

Nous avons précédemment analysé l'évolution de la bande  $\text{SiH}_x$  dans le cas de collages hydrophobes HF-last et de silicium reconstruit. Nous allons donc faire de même avec les structures mixtes.

La Figure 4.36 présente la bande d'absorption de la bande  $\text{SiH}_x$  mesurée sur un échantillon non recuit. On distingue tout d'abord un large pic aux alentours de  $2100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons  $\text{SiH}_x$  dans un environnement silicium. L'aspect de ce pic est très similaire à celui observé dans le cas des collages HF-last non recuit. En décomposant ce pic, on observe la présence de liaisons SiH (contraintes et non contraintes),  $\text{SiH}_2$  et  $\text{SiH}_3$ . Une seconde bande allant de  $2170 \text{ cm}^{-1}$  à  $2300 \text{ cm}^{-1}$  est également observée. Il s'agit également de liaisons SiH mais cette fois-ci dans un environnement oxygène [4.18]. Plus le nombre d'onde est élevé, plus l'atome de silicium est entouré d'oxygène.

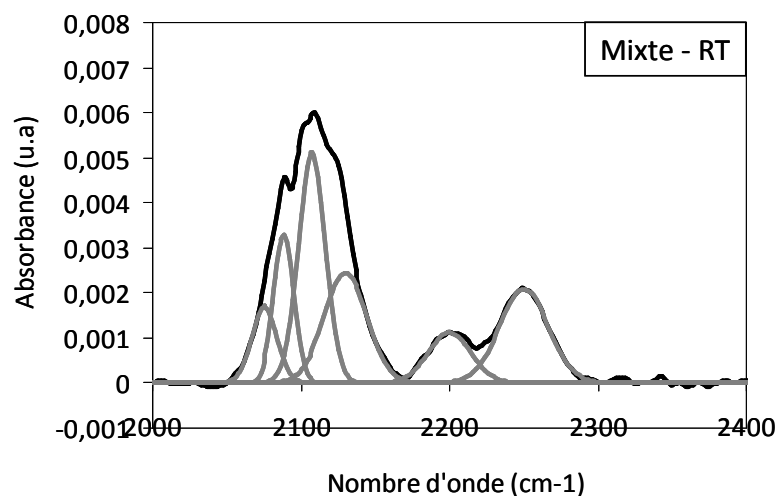


Figure 4.36 : Bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  pour un collage mixte non recuit.

La bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  après recuit dans la gamme [RT-200°C] est présentée en Figure 4.37 Cette bande d'absorption évolue peu de RT à 200°C. Nous observons toutefois une légère augmentation de la quantité de liaisons  $\text{SiH}_2$  et  $\text{Si-H}$  dans un environnement riche en oxygène. En parallèle, l'énergie de collage a tendance à augmenter légèrement et passe d'environ 150  $\text{mJ/m}^2$  sans recuit à plus de 200  $\text{mJ/m}^2$  après un recuit à 200°C.

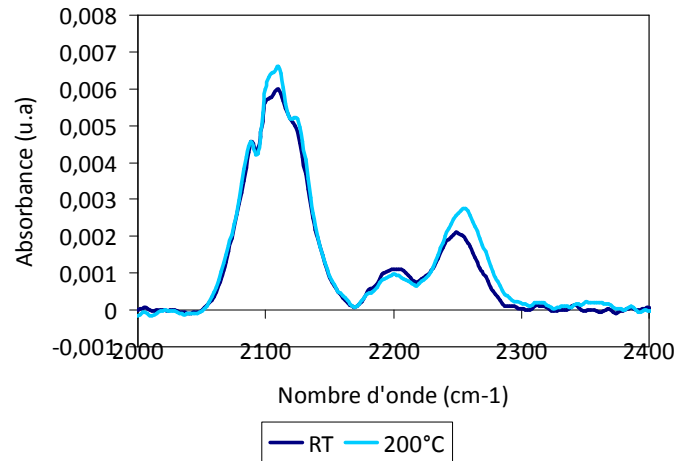


Figure 4.37 : Evolution de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  après des recuits à basses températures [RT - 200°C] d'un collage mixte, obtenue à partir des analyses FTIR-MIR.

A partir de 300°C, la bande d'absorption relative au  $\text{SiH}_x$  se décale vers les petits nombres d'onde et la composante relative au  $\text{SiH}_3$ , ayant pour nombre d'onde  $2130 \text{ cm}^{-1}$ , diminue (cf. Figure 4.38). Cette évolution est identique à celle observée dans le cas de collages HF-last. L'hypothèse posée afin d'expliquer cette évolution est la même : les  $\text{SiH}_3$  se transforment en  $\text{SiH}$  ce qui au passage produit de l'hydrogène gazeux. Les monohydrures de silicium produits sont contraints (pic à  $2059 \text{ cm}^{-1}$ ), ceci pourrait s'expliquer par leur proximité avec les points de contact. Cette évolution est cohérente avec l'apparition à cette température de bulles à l'interface de collage, comme le montre les images prises au microscope acoustique (cf. Figure 4.34).

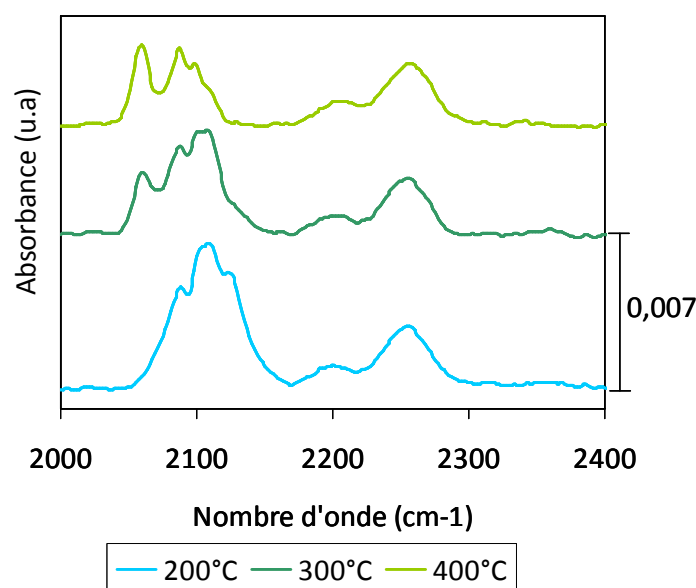


Figure 4.38 : Evolution de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  après des recuits à basses températures [200°C - 400°C] d'un collage mixte, obtenue à partir des analyses FTIR-MIR.

Tout comme dans l'étude sur les collages HF-last, l'aire sous le spectre d'absorption a été calculée pour une fenêtre de nombre d'onde allant de  $2000\text{ cm}^{-1}$  à  $2170\text{ cm}^{-1}$  et ce pour toutes les températures de recuit. Le résultat est présenté en Figure 4.39.

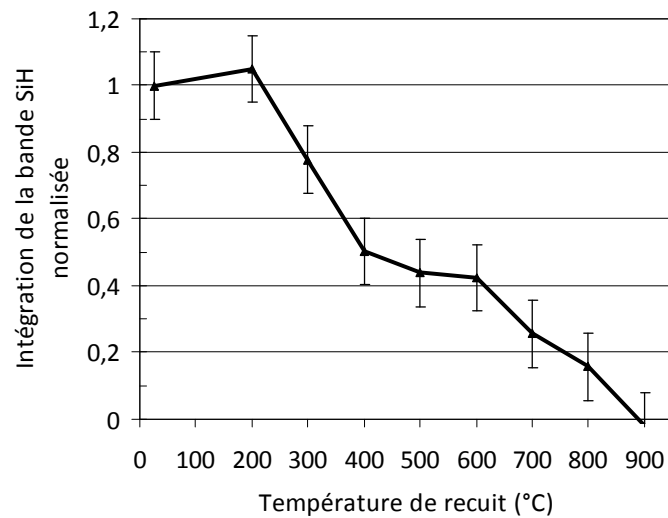


Figure 4.39 : Intégrale de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  dans une gamme de température [RT -  $900^\circ\text{C}$ ].

Ce n'est qu'après un recuit à  $300^\circ\text{C}$  que cette quantité d'hydrogène lié diminue significativement indiquant ainsi la génération d'hydrogène gazeux stocké à l'interface de collage. A cette température, l'énergie de collage a augmenté et atteint maintenant une valeur d'environ  $250\text{ mJ/m}^2$ . Ceci est cohérent avec l'apparition de bulles à partir de  $300^\circ\text{C}$  observée par microscopie acoustique. La profondeur du trou visible sur le profil électronique de densité (Figure 4.35) diminue également faiblement. L'augmentation de l'énergie de collage associée aux diminutions de la profondeur de trou et de la quantité d'hydrogène lié au silicium suggèrent la formation de liaisons covalentes Si-Si entre les deux substrats mis en contact. L'étude sur les collages symétriques de silicium reconstruit nous a permis de démontrer que de telles liaisons pouvaient se former dès  $250^\circ\text{C}$ .

Après un recuit à  $400^\circ\text{C}$ , les trihydrures de silicium ne sont plus détectés sur le spectre FTIR-MIR. La quantité de dihydrures de silicium a, quant à elle, bien diminuée (cf. Figure 4.39). Ceci s'accompagne d'une augmentation de la quantité de monohydrures de silicium contraints. L'énergie de collage augmente toujours lentement et atteint maintenant  $300\text{ mJ/m}^2$ . Ainsi la fermeture de l'interface se poursuit lentement. La bande d'absorption relative aux liaisons SiH dans un environnement oxygène n'évolue pas dans cette gamme de température.

La bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  après recuit dans la gamme [ $400^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ] est présentée en Figure 4.40. L'évolution de la bande relative aux liaisons  $\text{SiH}_x$  dans un environnement silicium est très similaire à celle observée pour les collages HF-last.

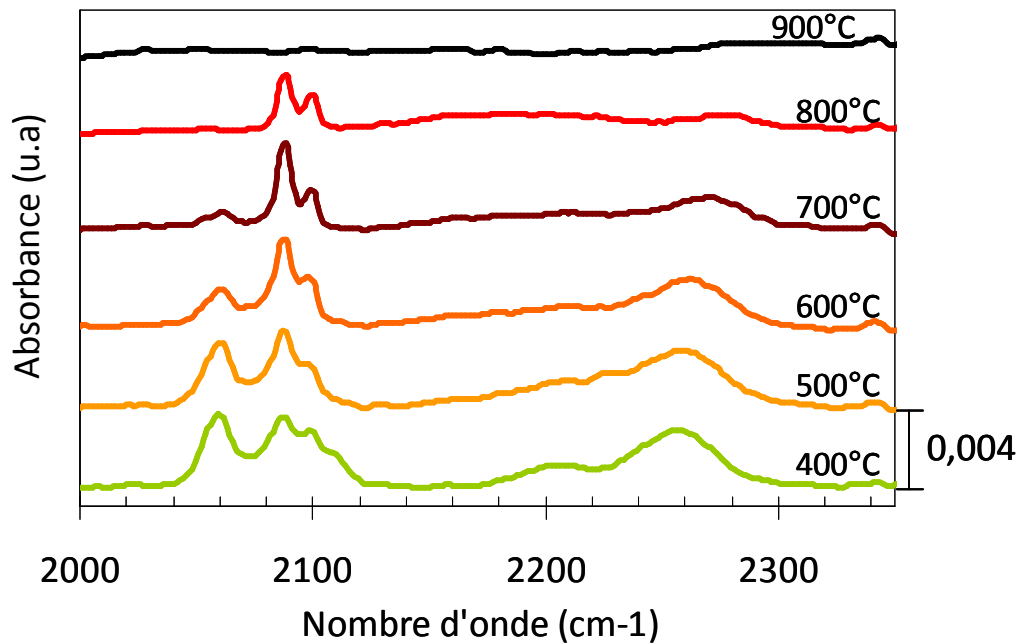


Figure 4.40 : Evolution de la bande d'absorption  $\text{SiH}_x$  après des recuits à hautes températures [500°C - 900°C] d'un collage mixte, obtenue à partir des analyses FTIR-MIR.

A 500°C, les dihydrures de silicium ont quasiment tous disparu. La quantité de SiH contraints commence à diminuer tandis que le pic situé à  $2088 \text{ cm}^{-1}$ , relatif au SiH, est plus intense. Cette tendance se poursuit jusqu'à une température de 700°C. Ainsi la diminution des SiH contraints associée à l'augmentation conséquente de l'énergie qui a lieu dans cette gamme de température et à la diminution de la profondeur de trou permet de conclure que l'interface se ferme par grossissement des points de contact. Après un recuit à 800°C, le pic associé aux liaisons SiH contraints n'est plus détecté et les seuls pics présents ont pour nombres d'onde  $2088 \text{ cm}^{-1}$  et  $2099 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics peuvent être associés aux liaisons SiH non contraintes qui pourraient être localisées à l'aplomb de bulles encore nombreuses à cette température. Après un recuit à 900°C, aucun pic relatif à des liaisons  $\text{SiH}_x$  dans un environnement silicium ne peut être détecté. Tout comme dans l'étude des collages HF-last, l'interface est complètement fermée à cette température.

La bande d'absorption relative aux liaisons SiH dans un environnement oxygène évolue dans la gamme de température [400°C-900°C]. A partir de 600°C, on note une diminution de cette bande. Une image TEM réalisée sur un collage mixte recuit à 600°C montre une interface rectiligne d'une épaisseur de 3-4 plans atomiques, soit une largeur d'environ 1 nm. Lors de cette caractérisation TEM, la cristallinité de l'interface a bien été vérifiée. De plus une analyse par spectroscopie des pertes d'énergie (EELS) a été menée sur ce même échantillon permettant de lier le contraste observé à l'interface avec la présence en faible quantité d'oxygène. La cartographie filtrée (sur le seuil K de l'oxygène) est présentée en Figure 4.41-b.

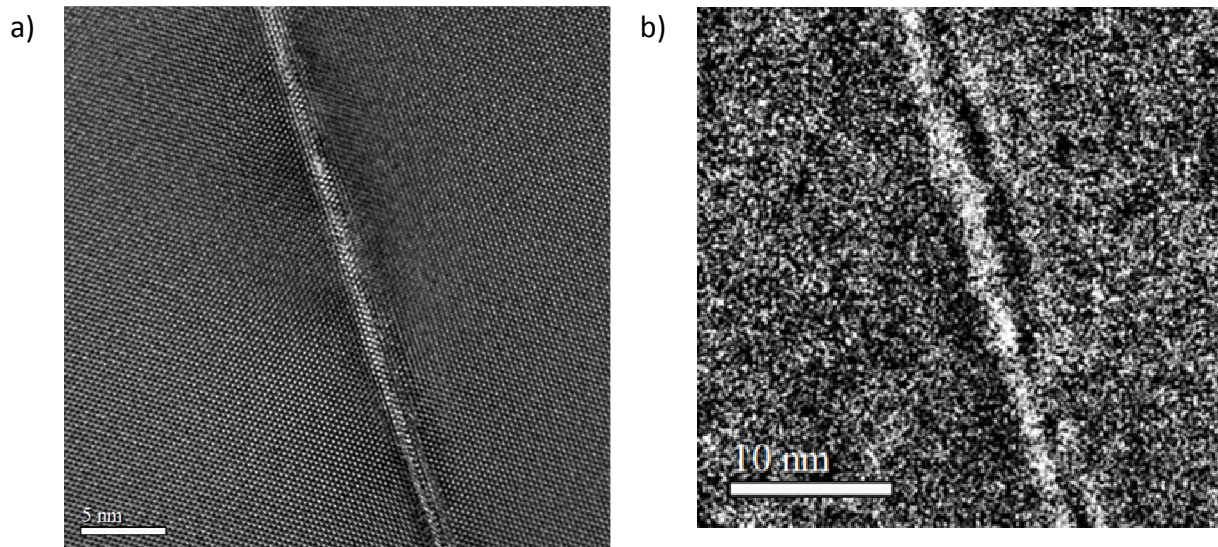


Figure 4.41 : a) Vue en coupe par microscopie à transmission électronique d'un collage mixte après un recuit à 600°C de deux heures. La préparation de la lame TEM a été faite par FIB. b) Cartographie filtrée (sur le seuil K de l'oxygène) obtenue par EELS.

Enfin après un recuit à 900°C, la signature des hydrures de silicium disparaît, quelque soit l'environnement, signe que l'hydrogène a totalement désorbé de la surface.

Finalement l'évolution de la bande d'absorption des liaisons  $\text{SiH}_x$  dans un environnement silicium évolue de façon très similaire à ce qui a été observé dans le cas de collage symétrique HF-last. La bande d'absorption des liaisons  $\text{SiH}_x$  dans un environnement oxygéné évolue peu dans la gamme de températures [RT - 600°C]. A partir de 600°C, l'amplitude des pics ayant comme nombre d'onde  $2200\text{ cm}^{-1}$  et  $2250\text{ cm}^{-1}$  diminue pour disparaître totalement après un recuit à 900°C. L'évolution des espèces chimiques présentes à l'interface a ainsi été suivie dans la gamme de température [RT-900°C] et il reste encore à comprendre la présence de l'oxygène à l'interface de collage.

#### 4.3.5 Résumé et conclusions

Nous nous sommes intéressés dans cette partie au collage hydrophobe de deux plaques ayant des rugosités et une chimie de surface très différentes. En effet, les structures étudiées nommées mixtes résultent du collage d'une plaque de silicium HF-last et d'une plaque de silicium reconstruit.

L'évolution de ces structures d'un point de vue mécanique mais aussi chimique est très similaire à celui décrit dans le cas du collage hydrophobe HF-last. En effet, cette évolution peut être découpée en 3 phases distinctes résumées en Figure 4.42.





Ces évolutions chimiques s'accompagnent d'une augmentation de l'énergie et de la présence de bulles à l'interface mettant en évidence la production d'hydrogène. Tout ceci associé à la diminution de profondeurs visibles sur les profils de densité électronique permet de conclure à une fermeture par grossissement des points de contact.

Enfin une troisième phase peut être décrite pour une température de recuit dépassant les 900°C. Les hydrures de silicium ne sont plus détectés sur les spectres FTIR-MIR et ce quel que soit l'environnement (silicium ou oxygène), ce qui est cohérent avec une fermeture totale de l'interface de collage.

En conclusion de l'étude de ces collages mixtes, on peut souligner également que l'augmentation de l'énergie de collage à basse température associée à une baisse de la température du procédé de préparation de surface présente un intérêt du point de vue technologique. Cependant si une application électrique est visée, la qualité de conduction de l'interface devra être évaluée. En effet, la présence d'une faible quantité d'oxygène pourrait altérer le transport des électrons au travers de cette interface.

D'un point de vue académique, nous nous attendions à trouver un résultat intermédiaire au cas des collages symétriques HF-last et de silicium reconstruit. Finalement, l'évolution des structures étudiées en fonction de la température de traitements thermiques se rapproche beaucoup de celle d'une structure HF-last. La présence d'oxygène à l'interface de collage a été surprenante dans cette étude, même en faible quantité. Cela démontre la nécessité de poursuivre cette étude pour comprendre l'origine de cet oxygène et les mécanismes permettant sa disparition en température.

---

## Bibliographie

- [4.1] Q.-Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding : Science and technology*, editor Wiley (1999)
- [4.2] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, *Physical Review B*, vol. 63, p. 125408 (2001)
- [4.3] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, J. G. E. Gardeniers, *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, pp. 7448 (1999)
- [4.4] B. V. Deryaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 33 (1975)
- [4.5] H. Hertz, *Journal Reine Angrew, Math.*, vol. 92 (1881)
- [4.6] K.L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proceeding of the Royal Society of London A*, vol. 324, pp.301-313 (1971)
- [4.7] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson, *Proceeding of the Royal Society of London, Series A295*, pp. 300-319, 1966
- [4.8] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A-M. Charvet, H. Moriceau, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, vol.3, pp. 205-215 (2006)
- [4.9] H.C. Hamaker, *Physica*, volume 4 (10), pp. 1058-1072 (1973)
- [4.10] E. M. Lauridsen, J. Baker, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, O. Bunk, J. H. Zeysing, R. L. Jonhson, *Surface Science*, 453 , 18 (2000)
- [4.11] F. Rieutord, C. Rauer, H. Moriceau, en cours de soumission à *Europhysics Letters* (2014)
- [4.12] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, *Surface Science* 368, pp.163-178 (1996)
- [4.13] M. Niwano, M. Terashi, J. Kuge, *Surface Science* 420, pp. 6-16 (1999)
- [4.14] I. M. T. Davidson, A. V. Howard, *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction*, 71, 69 (1975)
- [4.15] R. Walsh, *Accounts of Chemical research*, 14, pp. 246-252 (1981)
- [4.16] S. J. Blansby, G. Barney Ellison, *Account of Chemical Research*, vol. 36, no. 4, pp. 255-263 (2003)

[4.17] P. Gupta, V. L. Colvin, S. M. George, *Physical Review B*, vol. 37, no. 14 (1988)

[4.18] Y. J. Chabal, *Fundamental aspects of silicon oxidation*, Editeur : Chabal, Springer Verlag, p. 127, 2001



---

Chapitre 5 :

Mécanismes mis en jeu dans le collage  
direct de surfaces hydrophiles d'oxydes de  
silicium déposés

---

---

<b>Chapitre 5 - Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés .....</b>	<b>118</b>
<b>5.1 Etat de l'art des collages hydrophiles SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thermiques.....</b>	<b>118</b>
<b>5.2 Cas du vieillissement des oxydes déposés avant collage.....</b>	<b>121</b>
<b>5.3 Cas des oxydes dont la surface est activée par plasma .....</b>	<b>123</b>
5.3.1 Structures analysées.....	123
5.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température.....	123
5.3.3 Gestion de l'eau à l'interface.....	126
5.3.4 Fermeture de l'interface de collage.....	135
5.3.5 Bilan de la préparation par plasma.....	138
<b>5.4 Cas des oxydes préparés par CMP.....</b>	<b>140</b>
5.4.1 Structures analysées.....	140
5.4.2 Evolution de la tenue du collage avec la température.....	141
5.4.3 Cas d'un oxyde fin.....	142
5.4.3.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage .....	142
5.4.3.2 Fermeture de l'interface de collage .....	144
5.4.3.3 Bilan.....	144
5.4.4 Cas d'un oxyde épais.....	145
5.4.4.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage .....	145
5.4.4.2 Fermeture de l'interface de collage .....	147
5.4.5 Bilan .....	149
<b>5.5 Conclusion .....</b>	<b>149</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>154</b>

## Chapitre 5 - Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés

Nous avons introduit dans le chapitre 3 le mode de dépôt de l'oxyde de silicium utilisé dans cette étude ainsi que les différentes préparations de surfaces mises en oeuvre avant le collage direct des plaques de silicium sur lesquelles le film d'oxyde de silicium est déposé. Nous nous intéressons maintenant aux mécanismes physico-chimiques mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés.

Les collages hydrophiles d'oxydes de silicium thermiques ont largement été étudiés et nous présenterons en première partie de ce chapitre l'état de l'art des mécanismes physico-chimiques de collage proposés pour des structures collées SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thermiques.

L'oxyde de silicium déposé utilisé pour cette étude a la particularité d'absorber de l'eau à température ambiante ce qui a un impact direct sur les propriétés du film d'oxyde déposé. Cette absorption d'eau dans le temps, appelé vieillissement du film, est abordée en seconde partie de ce chapitre.

Enfin nous intéresserons au cas de collages hydrophiles d'oxydes déposés activés par plasma sous atmosphère azote ou oxygène puis au cas de collages hydrophiles d'oxydes déposés préparés par polissage mécano-chimique.

### 5.1 Etat de l'art des collages hydrophiles SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thermiques

Le but de cette partie est de faire un état de l'art des modèles de fermeture d'interface existants.

En 1985, Lasky est le premier à proposer un mécanisme de fermeture de l'interface de collage d'oxyde [5.1]. Le collage de plaques de silicium recouvertes d'un film d'oxyde de silicium est fait sous atmosphère d'oxygène en température. L'oxygène gaz piégé à l'interface lors du collage serait consommé par réaction d'oxydation créant un vide à l'interface. Ce vide ponctuel inciterait au rapprochement des plaques jusqu'au contact. Une fois en contact, une polymérisation des silanols de surfaces (Si-OH) se produirait pour former des liaisons siloxanes entre les deux surfaces.



En 1989, un second modèle de fermeture de l'interface de collage est proposé par Stengl qui sera par la suite référencé comme le modèle de Stengl [5.2]. Ce modèle a été établi à partir de mesures quantitatives de liaisons chimiques présentes à l'interface de collage réalisées par spectroscopie infrarouge. Dans le cas du collage hydrophile, Stengl mesure la quantité de liaisons O-H, dans H<sub>2</sub>O et dans Si-OH. Il suggère l'organisation de l'eau piégée à l'interface comme un réseau cristallin. Cette eau assure l'adhésion des deux surfaces via les liaisons hydrogènes. A partir de cette représentation des molécules d'eau à l'interface, Stengl calcule les longueurs des liaisons mises en jeu et estime ainsi une largeur d'interface de collage pour différentes températures de recuit.



---

A température ambiante, la largeur d'interface calculée est ainsi de 7Å. Suite à un recuit à 200°C, les molécules d'eau présentes à l'interface se réorganisent et la distance entre les deux surfaces serait réduite à 3,5Å. La formation de liaisons covalentes Si-O-Si (liaisons siloxanes) se produit après un recuit à 700°C et permet ainsi un rapprochement des deux surfaces à une distance ultime de 1,6Å. Ce modèle a donc été établi à partir de l'évolution de l'énergie de collage et de mesures en spectrométrie infrarouge. En tenant compte de l'augmentation de collage et des énergies de liaisons mises en jeu à l'interface, il en déduit un mécanisme de fermeture par formation de liaisons covalentes, provoquant ainsi un rapprochement des surfaces.

Ce modèle est, par la suite, revu par Tong et Gösele [5.3]. Ils recalculent les largeurs d'interface et définissent de manière plus précise les gammes de température durant lesquelles les distances évoluent. Le modèle de Stengl s'applique au collage hydrophile telles que Si-Si, Si-SiO<sub>2</sub> ou encore SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

En 2009, Ventosa *et al.* proposent un nouveau mécanisme de fermeture de l'interface de collage hydrophile qui s'intéresse à la fermeture physique de l'interface mais aussi la gestion de l'eau piégée à l'interface de collage [5.4]. Pour établir ce mécanisme, des mesures de réflectivité en rayons X et de spectrométrie infrarouge ont été menées et un constat identique à celui fait pour les collages hydrophobes par Rieutord *et al.* [5.5] a été fait : la largeur de l'interface pour des collages hydrophiles Si-Si et Si-SiO<sub>2</sub> est quasi-constante et ce jusqu'à des températures de recuit de 900°C. Ceci s'oppose donc au mécanisme de fermeture de l'interface par rapprochement progressif des surfaces énoncé par Stengl et met en avant la nécessité d'utiliser un modèle de contact par aspérité.

Les collages Si-Si, Si-SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sont effectués après une préparation en chimie humide des surfaces. Les plaques sont nettoyées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée pour le retrait des hydrocarbures puis dans une solution d'eau, d'eau oxygénée et d'ammoniaque pour le retrait de particules et enfin dans une solution d'eau, d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique pour le retrait de la contamination métallique [5.6]. Dans la suite de cette partie, les plaques de silicium notées Si contiennent un film d'oxyde chimique en surface.

Pour des collages Si-Si et Si-SiO<sub>2</sub> (avec un oxyde thermique de 10 nm), le mécanisme de fermeture de l'interface peut être décomposé en 3 phases :

1. Pour une gamme de température [RT - 400°C] : L'interface se ferme partiellement dès 100°C par grossissement des points de contact où se forment des liaisons covalentes Si-O-Si. L'eau piégée à l'interface diffuse à travers l'oxyde natif jusqu'au silicium et réagit avec celui-ci pour former une couche d'oxyde. Cette réaction d'oxydation entraîne une production d'hydrogène gaz qui se loge à l'interface de collage ou dans l'oxyde et crée des défauts de collage si l'oxyde est trop fin.
2. Pour une gamme de température [400°C – 900°C] : L'interface de collage évolue peu d'un point de vue physique et chimique
3. Au-delà de 900°C : La diffusion de matière est possible. L'interface se ferme complètement et l'hydrogène piégé à l'interface diffuse dans le silicium. L'interface est fermée en tout point et sans défaut.

Les collages Si-Si et Si-SiO<sub>2</sub> se différencient par la gestion de l'eau à l'interface. Dans le cas du collage Si-Si, l'eau diffuse dans l'oxyde natif de part et d'autre de l'interface de collage. La réaction d'oxydation se fait donc à chaque interface oxyde - silicium (cf. Figure 5.1). Dans le cas du collage Si-SiO<sub>2</sub>, l'eau diffuse uniquement à travers le film d'oxyde natif et réagit avec le silicium pour générer un film d'oxyde supplémentaire (cf. Figure 5.1). L'oxyde thermique joue un rôle de barrière à la diffusion de l'eau pour des températures de recuit inférieures à 250°C. Cependant dans ces deux cas, la totalité de l'eau est consommée pour former une couche d'oxyde supplémentaire, ce qui entraîne une production d'hydrogène. Cet hydrogène est stocké dans l'oxyde et est difficilement résorbable par des recuits à basse température. Ainsi pour ces deux types de collage, une grande défektivité est observée dans la gamme des basses températures. Au delà de 50 nm, l'oxyde est assez épais pour gérer l'hydrogène produit sans trop d'augmentation de la pression interne et pour éviter l'apparition de bulles.



Figure 5.1 : Schématisation de la diffusion de l'eau piégée à l'interface dans le cas d'un collage Si-Si et SiO<sub>2</sub>-Si [5.4].

Dans le cas de collages SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, la fermeture par grossissement des points de contact est identique à celle précédemment expliquée. Seule la gestion de l'eau diffère. Lors de la fermeture de l'interface pour une gamme de température de recuit [100°C – 200°C], l'eau ne peut pas facilement s'évacuer de l'interface de collage ce qui entraîne la formation de cavités nanométriques d'eau à l'interface (cf. Figure 5.2). Ce n'est qu'à partir de 200°C que l'eau diffuse dans l'oxyde mais elle ne peut atteindre l'interface oxyde – silicium car elle est stoppée par une phase plus dense que le reste de la couche d'oxyde, à l'interface oxyde - silicium (cf. Figure 5.2). Lors des recuits à haute température (600°C), la phase de surdensité se résorbe et l'eau atteint alors le silicium où se produit une réaction d'oxydation et de génération d'hydrogène (cf. Figure 5.2). Pour ce type de collage, la production d'hydrogène a lieu à haute température (600°C – 700°C), températures à partir desquelles une partie de l'hydrogène peut s'évacuer dans le silicium. Par conséquent, à volume d'oxyde égal, la défektivité est diminuée.

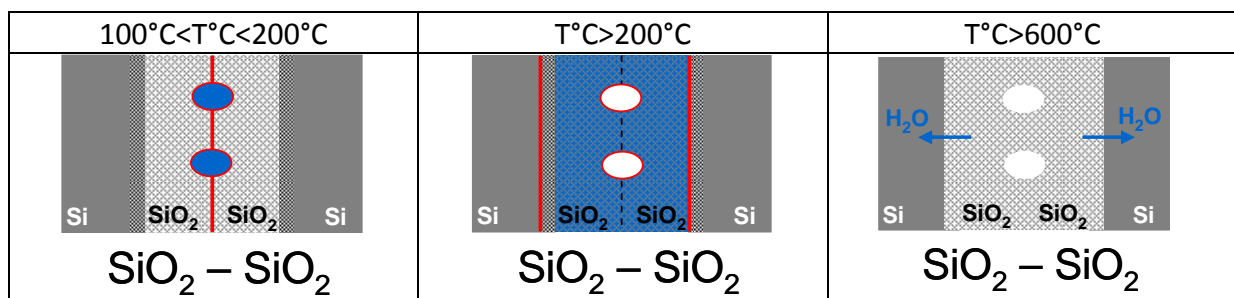


Figure 5.2 : Schématisation des différentes étapes observées lors de la fermeture de l'interface d'un collage SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> [5.4].

Ce modèle de fermeture d'interface sera notre point de départ pour l'étude des mécanismes de collage de surfaces hydrophiles d'oxydes déposés. Les caractérisations par réflectivité en rayons X (XRR) et par spectroscopie infrarouge ont été mises en place de la même façon afin de comprendre les mécanismes physico-chimiques se produisant à l'interface de collage de structures collées d'oxydes de silicium déposés.

Une première étude des mécanismes de collage sur des structures collées d'oxydes déposés a déjà été publiée par Sabbione et al. [5.7]. Pour cette étude, ce sont les paramètres de dépôt du film qui sont modifiés afin d'obtenir une bonne qualité de collage. L'étude présentée dans ce chapitre repose quant à elle sur la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces avant le collage afin d'obtenir un collage efficace et de bonne qualité.

## 5.2 Cas du vieillissement des oxydes déposés avant collage

Les oxydes de silicium déposés par précurseur TEOS (tetraethyl orthosilicate) ont la particularité de se charger en eau si on les laisse dans une atmosphère humide [5.8], [5.9]. L'atmosphère de la salle blanche est suffisamment humide pour que les films déposés se chargent en eau et évoluent dans le temps. C'est ce que nous qualifierons, dans la suite de ce chapitre, par vieillissement du film. Ce vieillissement induit une augmentation des silanols qui peut être observée par spectroscopie FTIR en transmission au niveau de la bande d'absorption O-H (cf. Figure 5.3). Ainsi après un délai d'attente de 40 jours entre le dépôt et la mesure, on observe bien une augmentation à la fois de la quantité de silanols dans le volume ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) et en surface ( $3540\text{ cm}^{-1}$ ) mais aussi de l'eau liée ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et libre ( $3225\text{ cm}^{-1}$ ) (courbe grise de la Figure 5.3).

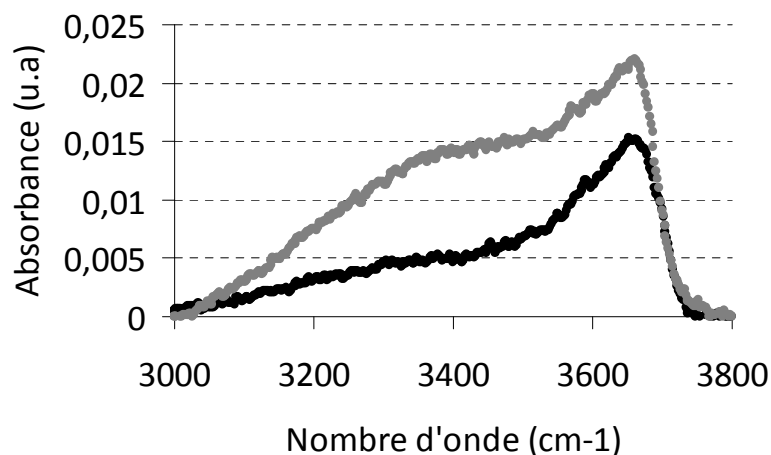


Figure 5.3 : Evolution de la bande O-H d'un film d'oxyde de silicium après dépôt (courbe noire) et 40 jours après dépôt (gris clair), mesurée par FTIR en transmission.

L'absorption d'eau dans le film induit une dilatation du film ce qui modifie la contrainte de ce dernier. L'évolution de la contrainte du film a été mesurée en fonction du temps de vieillissement du film d'oxyde déposé (mesure de flexion de la plaque). Les résultats de ces mesures sont présentés en Figure 5.4. Après dépôt, le film est peu contraint puis évolue en fonction du temps de vieillissement. Ainsi après seulement quelques jours d'attente, le film devient très contraint (contrainte en compression).

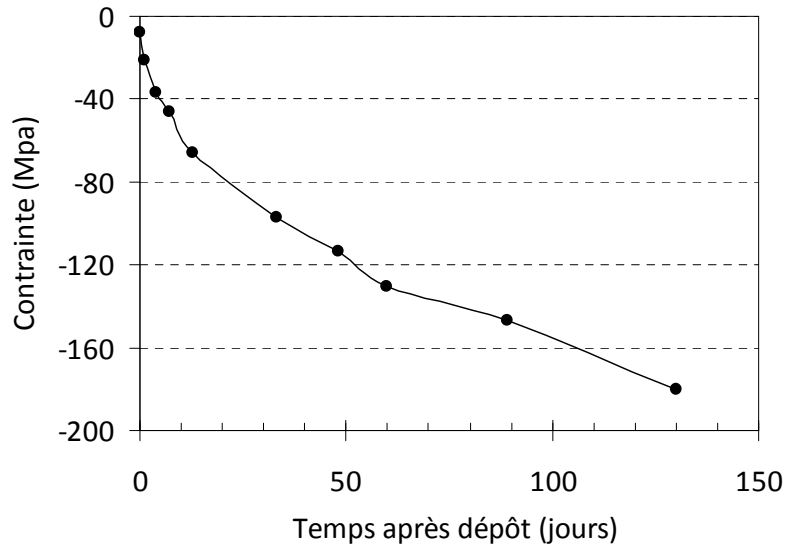


Figure 5.4: Evolution de la contrainte avec le temps mesurée pour un film d'oxyde de silicium déposé.

Si nous nous intéressons maintenant aux profils de densité électronique mesurés à l'interface de collage sur des échantillons non recuit, nous observons une différence entre les deux profils mesurés (cf. Figure 5.5). Pour les structures collées après 12 jours d'attente, le profil est moins profond et plus étroit. Cela serait cohérent avec l'augmentation de l'énergie de collage due à la recharge en eau du film d'oxydé déposé avant collage, puisque la densité électronique de l'eau est environ la moitié de celle du silicium.

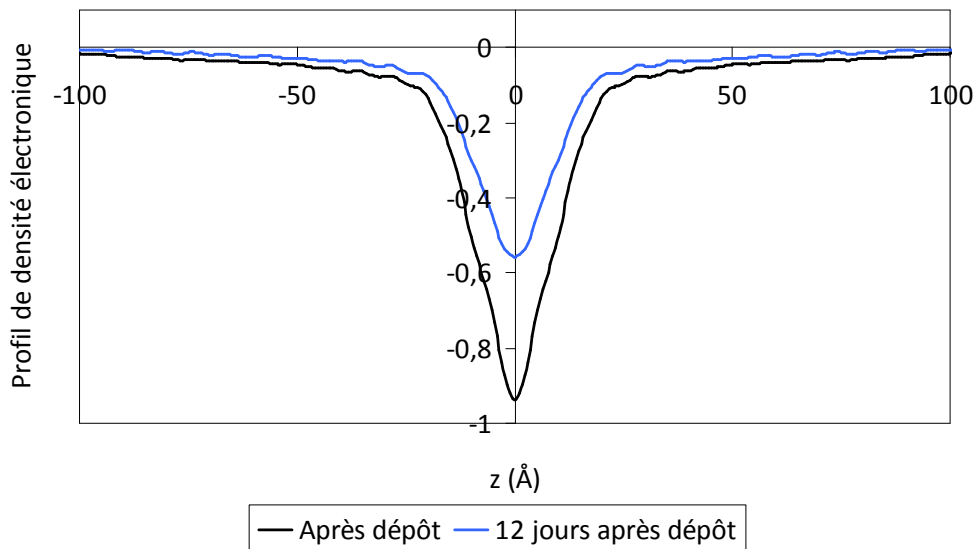


Figure 5.5 : Profil de densité électronique d'un collage hydrophile de films d'oxydes de silicium déposés de  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur, non recuit mesuré par XRR. Les structures ont été collées juste après le dépôt (courbe noire) ou 12 jours après le dépôt (courbe bleue).

Nous avons ainsi mis en avant la propriété particulière des films d'oxydes déposés par PECVD avec précurseur TEOS à se charger en eau lors de leur stockage en salle blanche. Cette évolution a été suivie par spectrométrie FTIR en mode transmission et par la mesure de la contrainte. Lorsque des films chargés en eau sont collés, il a été montré par analyses XRR que l'interface de collage à RT était alors plus fermée ce qui est cohérent avec une augmentation de l'énergie de collage.

---

Ce qu'il faut également retenir c'est la rapidité avec laquelle ces films évoluent d'où l'importance de maîtriser le temps d'attente entre le dépôt et le collage de ces films.

Pour des films non vieilli, l'onde de collage met plus d'1'30 pour parcourir les 200 mm de la plaque, ce qui signifie que l'énergie obtenue pour ce type de collage est plutôt faible [5.10] (de l'ordre de 10-20mJ/m<sup>2</sup>). Nous avons donc mis en oeuvre des préparations de surfaces de type plasma ou polissage mécano-chimique pour renforcer cette énergie de collage [5.11], [5.12].

### **5.3 Cas des oxydes dont la surface est activée par plasma**

Nous nous intéressons maintenant aux collages d'oxydes de silicium déposés activés par plasma de type RIE. Des activations par plasma sous atmosphère N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ont été utilisés comme traitements de surface avant collage.

L'étude des mécanismes physico-chimiques de collage pour ces structures a progressé autour de deux axes de compréhension : la fermeture de l'interface de collage, et la gestion des espèces présentes à cette interface. Avant d'aborder ces deux axes de travail, nous allons tout d'abord détailler les structures élaborées et étudiées.

#### **5.3.1 Structures analysées**

Cette étude sur le traitement de surface par plasma RIE a été menée sur des films déposés de 1 µm. Les deux atmosphères choisies pour ce traitement sont une atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>) et une atmosphère d'oxygène (O<sub>2</sub>). Pour tous les échantillons étudiés, un traitement plasma de 25 secondes avec une tension appliquée de 550V est réalisé. Suite à ce traitement, il est nécessaire de brosser les plaques en milieu humide afin d'éliminer une éventuelle contamination particulaire. Après ce brossage, les plaques sont séchées puis collées. Dans le cas de traitement plasma, la durée de propagation du collage observé pour des plaques de 200mm de diamètre est d'environ 30 secondes.

Pour une première série d'échantillons, un traitement plasma N<sub>2</sub> (25 sec, 550V) a été réalisé juste après le dépôt d'un film d'oxyde de silicium et sur des films d'oxydes déposés de silicium ayant attendu 15 jours en salle blanche.

Pour une seconde série d'échantillons, un traitement plasma O<sub>2</sub> (25 sec, 550V) a été réalisé juste après le dépôt d'un film d'oxyde de silicium et sur des films d'oxydes de silicium déposés ayant attendu 1 mois en salle blanche.

#### **5.3.2 Evolution de la tenue du collage avec la température**

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'énergie de collage. Elle est mesurée par la méthode de l'insertion de lame (cf. chapitre 2) dans une atmosphère humide (humidité de la salle blanche 40%) et dans une atmosphère anhydre. Les collages hydrophiles étant sensibles à la corrosion sous contrainte, une mesure de l'énergie de collage dans une atmosphère contrôlée en humidité permet de s'affranchir de ce phénomène [5.13].

En vue d'applications à basse température, les barrettes ont subi un recuit limité à 200°C ou à 400°C de deux heures avant la mesure d'énergie. La mesure d'énergie est faite juste après le recuit. Cette précaution a été prise à la suite d'études menées dans le laboratoire qui ont montré une évolution de l'énergie de collage en fonction du temps, même après recuit. Ainsi en mesurant l'énergie rapidement après le recuit, nous nous plaçons toujours dans les mêmes conditions de mesure.

Nous avons dans un premier temps comparé les performances des deux atmosphères de plasma RIE choisies. Un collage d'oxyde thermique a été utilisé comme structure de référence. Le film d'oxyde thermique a également une épaisseur de 1 µm. Les surfaces des films d'oxydes thermiques ont été préparées par plasma RIE sous atmosphère N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, de la même façon que celles des films d'oxydes déposés. Toutes les structures ont été recuites à 200°C pendant deux heures, puis l'énergie de collage a été mesurée dans une atmosphère humide. Les résultats sont montrés en Figure 5.6. Les valeurs des énergies de collage mesurées sur des structures ayant été traitées, au préalable, par plasma RIE sont nettement supérieures à celles obtenues sur des films sans traitement après l'oxydation du silicium ou après le dépôt d'oxyde. Cette augmentation d'énergie est d'autant plus marquée lors de l'utilisation d'un plasma sous atmosphère N<sub>2</sub> et ce quel que soit le type d'oxyde (thermique ou déposé).

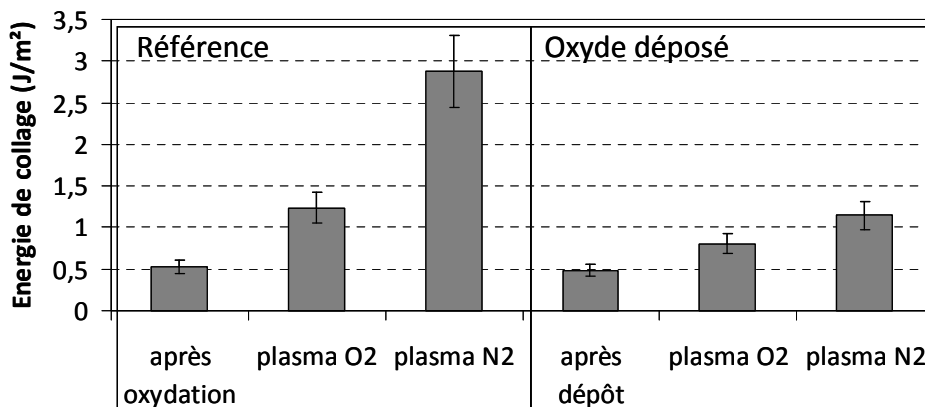


Figure 5.6 : Energies de collage mesurées après un recuit de deux heures à 200°C pour un collage d'oxyde thermique (référence) et sur des collages d'oxydes déposés traités avant collage par plasma RIE sous atmosphère N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>.

La plus grande efficacité du plasma N<sub>2</sub> pourrait être expliquée par la taille des atomes mis en jeu. En effet, les atomes d'azote étant plus petits que ceux d'oxygène ils vont être implantés plus profondément créant ainsi une zone endommagée plus épaisse dans le cas de plasma N<sub>2</sub> que celle créée lors d'un plasma O<sub>2</sub>. C'est cet effet de subsurface qui améliorerait la tenue du collage à basse température [5.6], [5.14], [5.15], [5.16].

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'effet de ce même traitement par plasma sur des films d'oxydes déposés vieilliss. Cette expérience a été menée pour le plasma N<sub>2</sub> sur des films vieilliss pendant 15 jours et pour le plasma O<sub>2</sub> sur des films vieilliss pendant 1 mois. L'énergie de collage a été mesurée pour ces structures, en atmosphère humide et anhydre, après un recuit de deux heures à 200°C ou 400°C. Ces résultats sont présentés en Figure 5.7 et Figure 5.8.

Nous constatons tout d'abord que les valeurs mesurées en atmosphère anhydre sont supérieures à celles mesurées en atmosphère humide et ce quelque soit le plasma utilisé ou la température de recuit. Ceci se confirme par l'absence de corrosion sous contrainte lors de la mesure en atmosphère sèche [5.13].

Si on s'intéresse maintenant aux collages d'oxydes déposés, traités par plasma N<sub>2</sub> juste après le dépôt, nous remarquons que les valeurs d'énergie de collage mesurées en atmosphère sèche après un recuit à 200°C et 400°C sont dans le même ordre de grandeur. Dans le cas de films vieillis la tendance n'est pas la même : nous observons ainsi une augmentation des énergies de collage pour les deux températures de recuit. Après un recuit à 400°C, l'augmentation est telle que l'échantillon est cassé lors de la mesure. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que cette différence d'énergie de collage est liée à la teneur en eau des oxydes de silicium déposés.

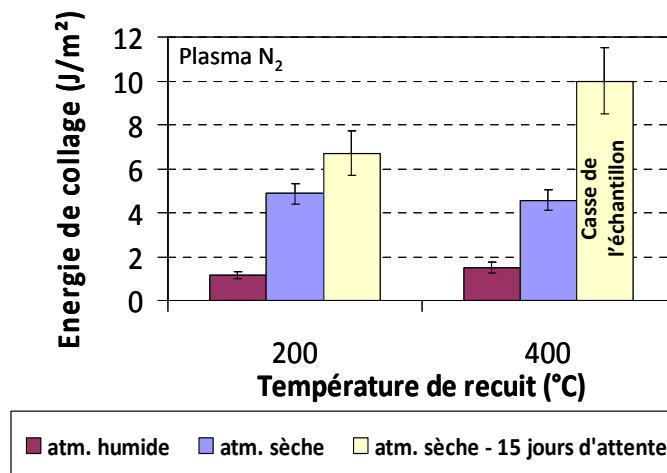


Figure 5.7 : Energies de collage mesurée en atmosphère humide et sèche pour des collages d'oxydes de silicium déposés traités par plasma N<sub>2</sub> juste après le dépôt ou traités **15 jours** après le dépôt.

Si nous nous intéressons aux mesures d'énergie de collage en atmosphère sèche pour les collages de films d'oxydes déposés traités par plasma O<sub>2</sub>, nous constatons que les valeurs mesurées augmentent dans le cas de films vieillis pendant 1 mois et ce quelque soit la température de recuit. Nous verrons dans la partie suivante que cette augmentation d'énergie est corrélée à l'augmentation des silanols dans le film.

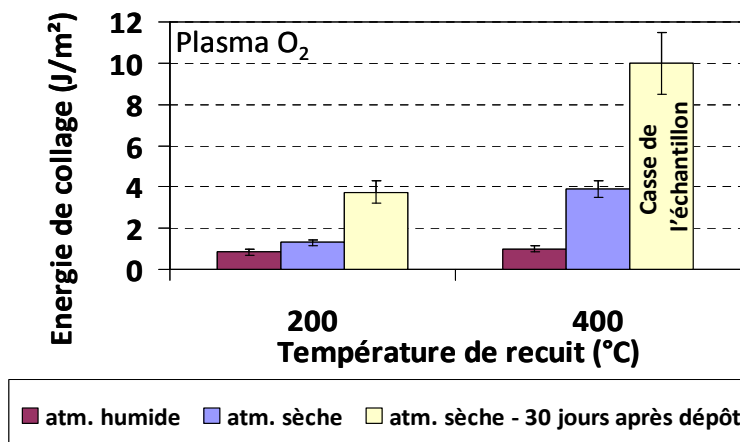


Figure 5.8 : Energies de collage mesurée en atmosphère humide et sèche pour des collages d'oxydes de silicium déposés traités par plasma O<sub>2</sub> juste après le dépôt ou traités **1 mois** après le dépôt.

Un des points importants à retenir de cette partie est qu'une mesure d'énergie de collage effectuée dans une atmosphère anhydre donne des valeurs supérieures à la même mesure réalisée dans une atmosphère humide (i.e. celle de la salle blanche 40% d'humidité). En atmosphère sèche, seule l'action mécanique résultant de l'insertion de la lame est responsable de l'ouverture du collage alors qu'en atmosphère humide l'ouverture est aidée par la corrosion sous contrainte à laquelle les films d'oxydes de silicium sont sensibles. Nous mettons ainsi en évidence l'absence de corrosion sous contrainte dans un milieu anhydre et nous montrons qu'il n'y a pas de participation éventuelle de l'eau enfermée à l'interface de collage lors de cette mesure.

En ce qui concerne l'action des traitements plasma sur les films d'oxydes déposés, une activation par plasma  $N_2$  est plus efficace pour renforcer les collages qu'une activation par plasma  $O_2$  suite à un recuit à 200°C. Après un recuit à 400°C, l'effet des activations plasma considérées est similaire.

### 5.3.3 Gestion de l'eau à l'interface

Lors d'un collage hydrophile, des monocouches d'eau sont piégées à l'interface de collage [5.17], [5.18]. L'évolution de cette eau après recuit des échantillons collés est étudiée par le biais d'expériences FTIR en mode MIR. Les spectres obtenus représentent la bande d'absorption O-H et sont mesurés pour chaque température de recuit. Cette large bande se décompose en deux parties :

- la zone spectrale allant de  $3000\text{ cm}^{-1}$  à  $3450\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'eau moléculaire ( $H_2O$ ) comprenant l'eau libre et l'eau liée par liaison hydrogène à un Si-OH;
- la zone spectrale allant de  $3500\text{ cm}^{-1}$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$  représente les silanols Si-OH de surface et en volume.

Nous allons détailler dans un premier temps la gestion de l'eau pour un collage de films d'oxyde de silicium traités par plasma RIE  $N_2$  puis dans un second temps les structures collées préparées par plasma RIE  $O_2$ .

- Cas de films d'oxydes déposés activés par plasma  $N_2$  :

L'évolution de la bande d'absorption O-H après un recuit dans la gamme de température [RT-900°C] est présentée en Figure 5.9 et Figure 5.10.

Pour une température inférieure à 400°C, la bande d'absorption O-H mesurée n'évolue quasiment pas (cf. Figure 5.9). Dans le cas d'un collage de films d'oxydes thermiques, l'eau piégée à l'interface diffuse dans l'oxyde thermique dès qu'il est recuit à une température supérieure à 200°C. Lorsque l'eau diffuse de l'interface de collage vers les films d'oxydes de silicium, on observe une réaction d'hydrolyse des liaisons siloxanes (réaction 1 dans le sens 2) qui se traduit sur les bandes d'absorption O-H par une diminution de la contribution de l'eau libre et liée (entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et une augmentation des liaisons Si-OH dans le volume. Cette évolution n'est pas observée dans le cas de collage de films d'oxydes déposés préparés par plasma  $N_2$ . De plus, la bande d'absorption O-H montre que le film d'oxyde déposé est très peu chargé en eau, cela est encore plus frappant



si on se réfère à une mesure FTIR-MIR réalisée sur un collage d'oxyde thermique [5.4]. Nous avons vu que les films d'oxydes déposés étudiés avaient la capacité d'absorber très facilement de l'eau et ce, à température ambiante. Ainsi la faible évolution des spectres FTIR-MIR pour une température inférieure à 400°C pourrait s'expliquer par l'absence d'eau à l'interface de collage, cette dernière ayant été absorbée par les films d'oxydes déposés.

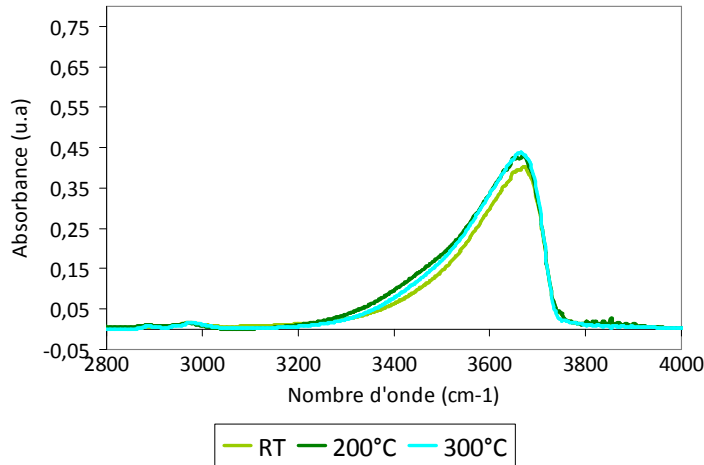
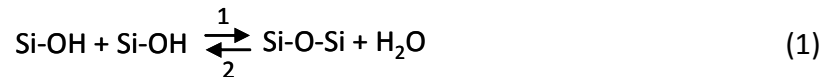


Figure 5.9 : Evolution de la bande O-H après recuits [RT-400°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma N<sub>2</sub>, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

Il faut atteindre une température de recuit de 500°C pour observer une évolution de la bande O-H. En effet, le pic relatif aux liaisons Si-OH dans le volume diminue progressivement à partir de 500°C. Cette évolution peut être interprétée comme la condensation des silanols pour former des liaisons siloxanes et de l'eau, selon la réaction (1) rappelée ici :



Les films d'oxydes déposés utilisés pour ces structures sont épais, l'eau produite est donc facilement évacuée de l'interface de collage en raison de la plus grande quantité de volume d'oxyde disponible. La condensation de silanols peut avoir lieu entre deux surfaces opposées (inter-plaques), mais aussi au sein d'une même surface (intra-plaque). L'absence d'eau à l'interface pourrait donc favoriser une condensation intra-plaque, ce qui gênerait la condensation inter-plaques et limiterait la fermeture de l'interface.

Cette condensation de silanols devrait s'accompagner de la production d'eau libre. Or aucune augmentation des pics d'eau n'est visible sur nos spectres. Cette contribution de l'eau diminue même un peu après un recuit à 500°C. Cela suppose donc une déshydratation du film d'oxyde et une consommation de l'eau générée via une oxydation du silicium. Les travaux de Caroline Ventosa ont mis en évidence l'oxydation du film du silicium à partir de 700°C dans le cas d'un collage SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thermique [5.19]. Cette oxydation s'accompagne d'une production d'hydrogène qui peut diffuser et être stocké dans les couches d'oxyde ou à l'interface de collage sous forme de bulles [5.20], [5.21]. Cette réaction s'écrit de la façon suivante :



Dans notre cas, les oxydes sont déposés et cette réaction pourrait avoir lieu pour des températures inférieures à 700°C.

Après un recuit à 700°C, la signature de l'eau et des Si-OH diminuent fortement et au delà de 900°C leurs signatures disparaissent entièrement, signe que la condensation des silanols se poursuit.

Dans le cas de collage de films d'oxydes déposés activés par plasma  $N_2$  et après un recuit à  $700^\circ C$ , des défauts peuvent être observés par microscopie acoustique (cf. Figure 5.14). Cela suggère que l'eau produite lors de la condensation des silanols est gérée par les films d'oxydes déposés en autorisant une diffusion de cette eau dans l'oxyde, une oxydation du silicium et une production d'hydrogène selon la réaction (2). Une partie de l'hydrogène sous pression se stocke dans les films d'oxyde et l'autre partie à l'interface de collage sous forme de bulles visibles au microscope acoustique (cf Figure 5.14).

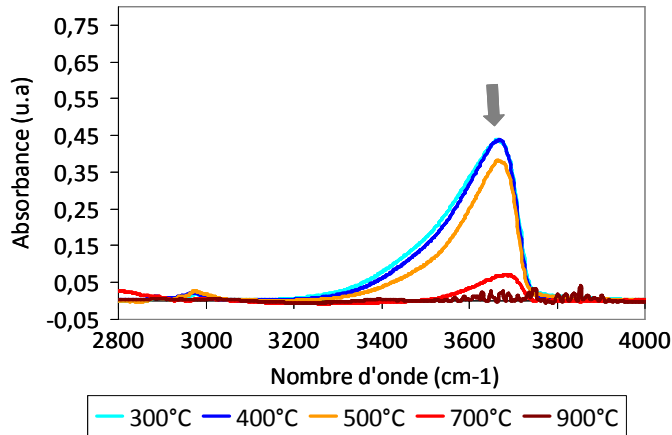


Figure 5.10 : Evolution de la bande O-H après recuits [400-900°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma  $N_2$ , obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

- Cas de films d'oxyde déposés vieillis activés par plasma  $N_2$  :

Nous avons mené la même étude sur des films ayant attendu 15 jours en salle blanche avant d'être activés par plasma  $N_2$ , brossés puis collés.

Avant de nous intéresser à l'évolution en température de la bande d'absorption O-H, nous allons comparer les spectres mesurés à température ambiante pour les deux collages d'oxydes de silicium activés par plasma  $N_2$  étudiés. Les deux spectres sont présentés en Figure 5.11. Il apparaît alors clairement que le film ayant attendu 15 jours est beaucoup plus chargé en eau (augmentation de la contribution de  $H_2O$ ) mais aussi que la quantité de Si-OH en volume ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ) est plus importante.

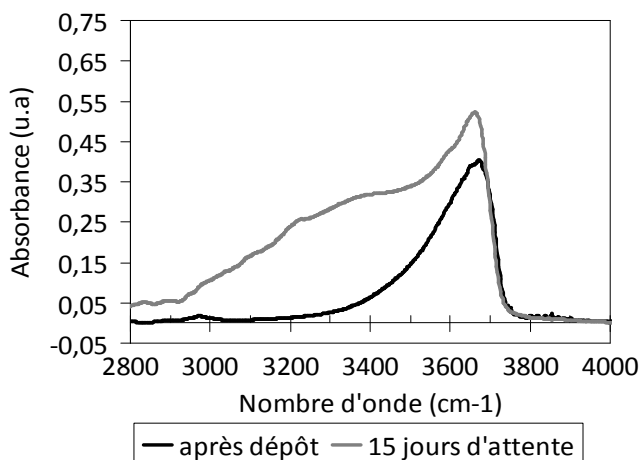


Figure 5.11 : Comparaison de la bande d'absorption O-H pour deux collages à RT de films d'oxydes déposés. Un premier collage a été traité par plasma  $N_2$  juste après le dépôt (courbe noire) et un second collage a été traité 15 jours après le dépôt (courbe grise).

En comparant ces spectres avec ceux obtenus dans le cas de films vieillis chargés en eau présentés en Figure 5.3, nous voyons que l'effet du traitement plasma est de fortement faciliter l'absorption d'eau dans l'oxyde.

L'évolution de la bande d'absorption O-H dans la gamme de température [RT-400°C] est présentée en Figure 5.12. Après un recuit à 200°C, une nette diminution de la bande d'absorption relative à l'eau libre (3225 cm<sup>-1</sup>) est constatée au profit d'une augmentation de l'eau en volume et des silanols (en surface et en volume). A 300°C, l'augmentation de la quantité de silanols continue tandis que la quantité d'eau libre est quasi-nulle et la quantité d'eau liée fortement diminuée. Une telle évolution suggère la diffusion de l'eau piégée à l'interface dans le volume d'oxyde déposé ou en subsurface (de quelques nanomètres, liée à l'effet d'implantation du plasma) où se produit la réaction d'hydrolyse (1) dans le sens 2.

Après un recuit à 400°C, la quantité de Si-OH diminue. Cela indique la condensation des silanols selon la réaction (1) dans le sens 1. Dans le cas de films d'oxydes déposés non chargés en eau, il fallait atteindre une température de 500°C pour observer une diminution de la quantité de Si-OH car l'eau piégée lors du collage avait déjà été absorbée par les films d'oxydes déposés. Dans le cas de films d'oxydes vieillis, la subsurface des films est déjà gorgée d'eau, des recuits en température sont alors nécessaires pour gérer l'eau piégée à l'interface lors du collage. En effet le traitement thermique à 400°C devient efficace pour transformer les liaisons silanols inter-plaques en liaisons siloxanes inter-plaques. Cette évolution des espèces chimiques piégées à l'interface de collage est cohérente avec l'augmentation de l'énergie collage mesurée après un recuit à 400°C (cf. Figure 5.7).

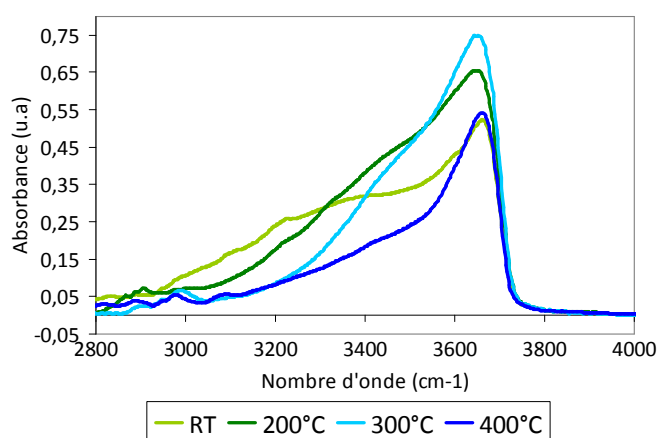


Figure 5.12 : Evolution de la bande O-H après recuits [RT-400°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma N<sub>2</sub> 15 jours après dépôt, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

L'évolution de la bande d'absorption O-H à plus haute température est présentée en Figure 5.13. Nous constatons alors qu'à partir de 400°C, la quantité de silanols contenue dans le volume du film diminue. Cette évolution traduit la condensation des silanols selon la réaction (1) dans le sens 1. Cependant, nous ne notons pas d'augmentation de la bande d'absorption d'eau qui est produite lors de cette condensation des silanols. Une fois encore ce sont les films d'oxydes de silicium qui gèrent l'eau produite en autorisant une diffusion de cette eau, une oxydation du silicium et une production d'hydrogène qui peut rester piégé dans l'oxyde.

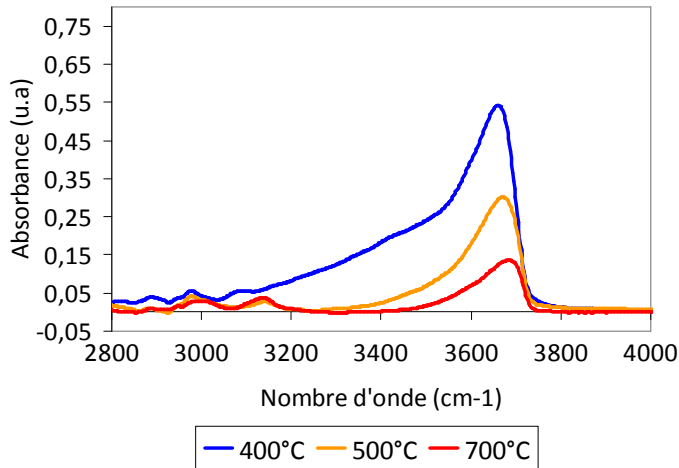


Figure 5.13 : Evolution de la bande O-H après recuits [400-900°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma N<sub>2</sub> 15 jours après dépôt, obtenues à partir d'analyses FTIR-MIR.

Les barrettes ayant servi pour les mesures FTIR-MIR ont été caractérisées par microscopie acoustique. Le résultat de cette caractérisation est montré en Figure 5.14.

Dans le cas des structures SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> activées par plasma N<sub>2</sub> juste après le dépôt, très peu de défauts sont observés pour des températures de recuit inférieures ou égales à 500°C. Cela suggère un stockage d'hydrogène dans le volume de l'oxyde. Au delà de cette température, la défektivité est plus importante du fait de l'oxydation du silicium qui produit de l'hydrogène stocké en partie dans le film d'oxyde et en partie sous forme de bulle à l'interface de collage.

Dans le cas de collages de films d'oxyde de silicium vieillis et activés par plasma N<sub>2</sub>, la défektivité observée est assez faible au delà de 400°C, ce qui suggère un piégeage d'hydrogène produit dans le film d'oxyde.

	Plasma N <sub>2</sub> après dépôt	Plasma N <sub>2</sub> après 15 jours de vieillissement
RT		
200°C		
400°C		
500°C		
700°C		

Figure 5.14 : Images SAM de collages d'oxydes de silicium déposés préparés par plasma N<sub>2</sub> après dépôt ou 15 jours après dépôt recuits à différentes températures pendant deux heures. Les échantillons mesurent 2 cm de large et entre 8 et 10 cm de long.

Suite à ces expériences FTIR en mode MIR, deux évolutions distinctes peuvent être décrites selon la charge en eau de l'oxyde déposé.

Dans le cas d'un oxyde traité par plasma après le dépôt, l'eau piégée à l'interface de collage est absorbée par la subsurface d'un film d'oxyde, créée par l'action du plasma. Il faut atteindre une température de recuit de 500°C pour avoir une diminution de la quantité de silanols. L'eau produite par cette condensation des silanols serait gérée par le film d'oxyde déposé en autorisant la diffusion de cette eau, une oxydation du silicium et une production d'hydrogène qui peut rester piégé dans le volume de l'oxyde.

Dans le cas d'un oxyde déposé chargé en eau, nous observons dans un premier temps la diffusion de l'eau piégée à l'interface dans l'oxyde. La subsurface d'un oxyde vieilli étant déjà saturée en eau, des traitements thermiques inférieurs à 400°C sont alors nécessaires afin de digérer l'eau piégée à l'interface de collage et produire ainsi des liaisons silanols. A partir de 400°C, la quantité de liaisons silanols diminue suggérant ainsi une condensation des silanols. L'eau produite lors de cette réaction est également gérée par l'oxyde de silicium déposé.

- Cas de films d'oxydes déposés activés par plasma O<sub>2</sub> :

Nous allons maintenant aborder le cas des collages d'oxydes de silicium déposés traités par plasma O<sub>2</sub> juste après le dépôt du film.

L'évolution de la bande d'absorption O-H en fonction de la température est suivie par le biais d'expériences FTIR-MIR. Les spectres de cette bande d'absorption sont présentés en Figure 5.15 pour une gamme de température allant de RT à 300°C.

Les atomes d'oxygène plus volumineux que ceux d'azote endommagent une zone moins profonde que celle créée par l'implantation des atomes d'azote. La subsurface créée par le plasma oxygène est alors moins profonde que celle créée par le plasma N<sub>2</sub>. Ainsi le film d'oxyde activé par plasma O<sub>2</sub> absorbe une quantité plus faible d'eau et une partie de l'eau piégée lors du collage reste piégée à l'interface de collage. La présence de cette eau empêche la formation de liaisons siloxanes inter-plaques ce qui est cohérent avec les valeurs d'énergie de collage plus faibles mesurées après un recuit à 200°C dans le cas d'une structure SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparée par une activation par plasma O<sub>2</sub> par rapport celle obtenue avec une structure SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparée par une activation par plasma N<sub>2</sub>.

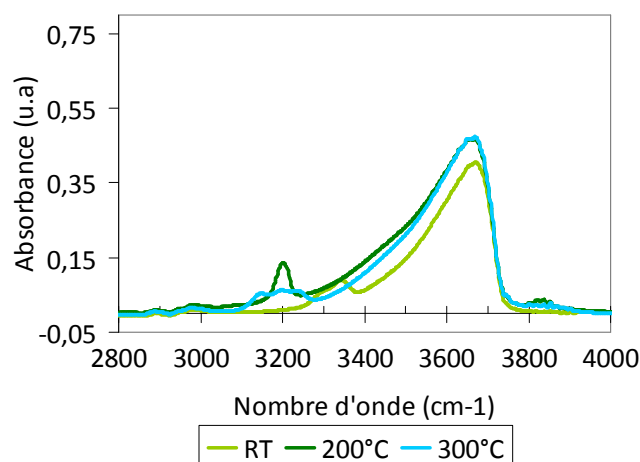


Figure 5.15 : Evolution de la bande O-H après recuits [RT - 300°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma O<sub>2</sub>, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

L'augmentation de la contribution de l'eau pour des recuits inférieurs à 400°C visible sur les spectres FTIR-MIR (Figure 5.15) suggère la diffusion de cette eau dans l'oxyde ce qui

favorise la formation de liaisons siloxanes et donc l'augmentation de l'énergie de collage. Cela est cohérent avec les mesures d'énergie réalisées après un recuit à 400°C.

Après un recuit à 500°C, le spectre FTIR-MIR évolue peu (cf. Figure 5.16). Ce n'est qu'après un recuit à 700°C que la consommation des liaisons Si-OH est bien visible. Cette condensation des silanols n'est pas associée à une augmentation d'eau, ce qui suggère encore une fois que l'eau produite diffuse dans l'oxyde et réagit avec le silicium produisant ainsi de l'hydrogène stocké dans le film ou à l'interface de collage. Cette production d'hydrogène est cohérente avec l'apparition de défauts observés au microscope acoustique (cf. Figure 5.20).

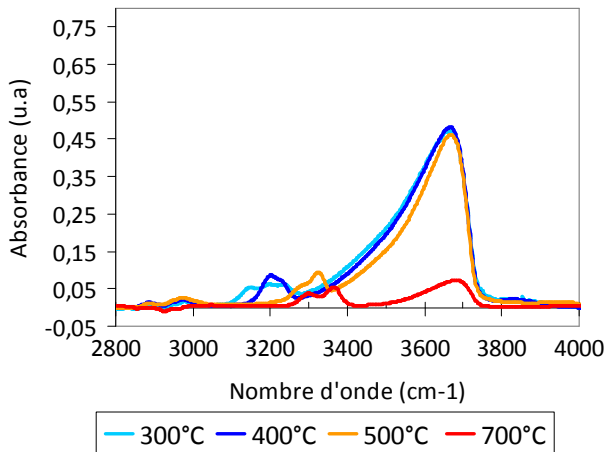


Figure 5.16 : Evolution de la bande O-H après recuits [300 -700°C] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma  $O_2$ , obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

- Cas de films d'oxyde vieilliss déposés activés par plasma  $O_2$  :

Nous allons maintenant évoquer le cas d'un collage d'oxyde de silicium déposé activé par plasma  $O_2$  un mois après le dépôt du film.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que ce temps d'attente permettait bien au film de se charger en eau. Cela a été vérifié par une expérience FTIR-MIR, les résultats étant montrés en Figure 5.17. Après un mois d'attente, le spectre présente bien une augmentation de la quantité d'eau dans le film (bosse vers 3400  $cm^{-1}$ ) mais aussi de la quantité de silanols ce qui favorise une énergie de collage plus forte.

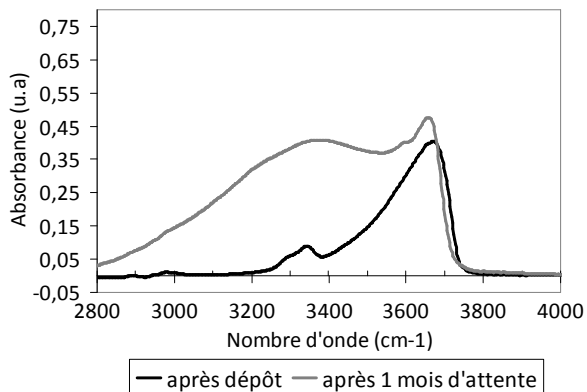


Figure 5.17 : Comparaison de la bande d'absorption O-H pour deux collage de films d'oxydes déposés à RT. Un premier collage a été traité par plasma  $O_2$  juste après le dépôt (courbe noire) et un second collage a été traité 1 mois après le dépôt (courbe grise).

L'évolution de cette bande d'absorption O-H pour un collage de films d'oxydes de silicium vieilliss traités par plasma  $O_2$  est très similaire à celle observée pour un collage de film

d'oxydes de silicium vieillis préparés par plasma  $N_2$ . Nous observons ainsi une première phase durant laquelle l'eau piégée à l'interface diffuse dans le film d'oxyde. Cette diffusion d'eau se traduit sur les spectres FTIR-MIR par une diminution de la contribution de l'eau et par l'augmentation de celle des silanols (cf. Figure 5.18). Cette diffusion d'eau est observée jusqu'à  $300^\circ C$ . Après un recuit à  $400^\circ C$ , la contribution des silanols diminue, ce qui atteste de la condensation des silanols.

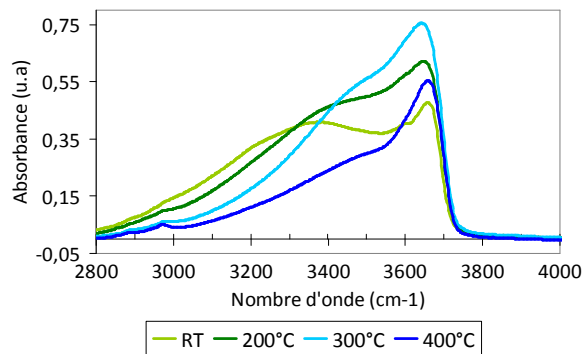


Figure 5.18 : Evolution de la bande O-H après recuits [RT - $400^\circ C$ ] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma  $O_2$  après 1 mois d'attente, obtenue à partir des analyses FTIR-MIR.

Cette consommation des silanols se poursuit après des recuits à  $500^\circ C$  et  $700^\circ C$  (cf. Figure 5.19). Cette condensation des silanols devrait être associée à une augmentation de l'eau, ce qui n'est pas visible sur ces spectres. Nous observons même que les films d'oxydes se déshydratent, ce qui indique que l'eau produite lors de la condensation des silanols est gérée par le film d'oxyde. Cette eau diffuse dans le film déposé, oxyde le silicium ce qui produit de l'hydrogène qui peut être stocké dans le film ou à l'interface de collage sous forme de bulles.

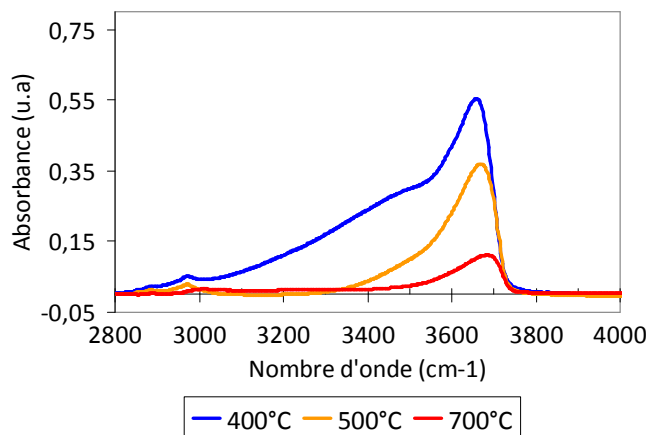


Figure 5.19 : Evolution de la bande O-H après recuits [400 - $700^\circ C$ ] d'un collage d'oxydes de silicium préparés par plasma  $O_2$  après 1 mois d'attente, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

Les barrettes utilisées pour ces mesures FTIR-MIR ont été caractérisées par microscopie acoustique.

Dans le cas des structures  $SiO_2-SiO_2$  activées par plasma  $O_2$ , nous n'observons pas de défauts pour une gamme de température allant de température ambiante à  $500^\circ C$ . C'est après un recuit à  $700^\circ C$  que la défektivité apparaît. Elle est cohérente avec la diffusion d'eau résultant de la condensation des liaisons silanols qui mène à l'oxydation du silicium. Cette réaction d'oxydation produit alors de l'hydrogène qui est stocké en partie dans le film déposé mais aussi à l'interface de collage sous forme de bulles.

Dans le cas de structures SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> vieilles activées par plasma O<sub>2</sub>, une défektivité commence à apparaître dès 400°C. L'apparition de ces défauts est cohérente avec la mise en évidence par les expériences FTIR-MIR de la consommation des silanols qui démarre à 400°C. L'eau produite lors de cette réaction est assez mobile pour oxyder le silicium, ce qui produit de l'hydrogène stocké en partie à l'interface de collage sous forme de bulles visibles par SAM.




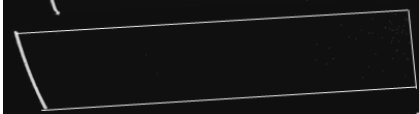


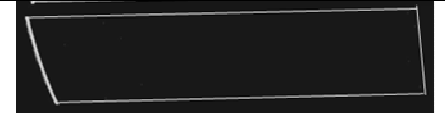

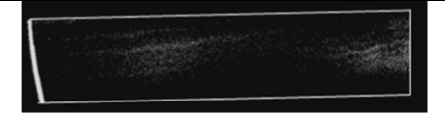
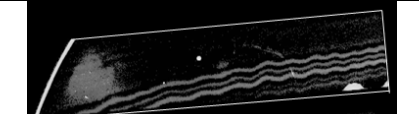
	Plasma O2 après dépôt	Plasma O2 après 30 jours de vieillissement
RT		
200°C		
400°C		
500°C		
700°C		

Figure 5.20 : Images SAM de collages d'oxydes de silicium déposés préparés par plasma N<sub>2</sub> après dépôt ou 15 jours après dépôt recuits à différentes températures pendant deux heures. Les échantillons mesurent 2 cm de large et entre 8 et 10 cm de long.

Les conclusions tirées des expériences FTIR-MIR menées sur des collages d'oxydes déposés activés par plasma O<sub>2</sub> varient selon le vieillissement du film déposé. Ainsi pour un collage réalisé avec des films activés après dépôt, nous observons une première phase qui correspond à la diffusion de l'eau piégée à l'interface pour une température inférieure à 400°C. En effet, le plasma O<sub>2</sub> crée une zone d'endommagement moins profonde que celle créé par le plasma N<sub>2</sub>. Une partie de l'eau piégée à l'interface de peut donc pas diffuser dans l'oxyde à température ambiante. Des recuits sont alors nécessaires afin que toute cette eau puisse diffuser dans l'oxyde. Pour des recuit supérieurs à 500°C, les silanols se condensent et l'eau produite lors de cette réaction diffuse dans l'oxyde pour oxyder le silicium ce qui produit de l'hydrogène stocké dans le film ou à l'interface de collage.

Pour un collage réalisé avec des films ayant eu le temps de se charger en eau avant l'activation par plasma O<sub>2</sub>, nous retrouvons les mêmes évolutions que dans le cas du plasma N<sub>2</sub> à savoir une diffusion de l'eau piégée à l'interface de collage pour une température de recuit inférieure à 400°C puis la condensation des silanols dès 500°C. De la même façon l'eau produite au cours de cette réaction est gérée par le film d'oxyde.



### 5.3.4 Fermeture de l'interface de collage

Comme dans le chapitre 4, la fermeture de l'interface a été étudiée par le biais d'analyses XRR. L'évolution structurale de l'interface de collage est décrite au travers de deux paramètres qui sont la largeur de l'interface ainsi que la profondeur normalisée par rapport à celle du silicium. Cette dernière renseigne sur la fermeture de l'interface de collage et peut s'apparenter à un pourcentage de vide dans l'interface, qui diminue quand l'interface se ferme et augmente quand elle se vide.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux collages préparés à l'aide de plasma  $N_2$  puis dans un second temps aux collages préparés par plasma  $O_2$ .

- Cas du plasma  $N_2$  :

Dans le cas de collages préparés par un plasma  $N_2$ , les valeurs de densité et de largeur d'interface sont présentées respectivement en Figure 5.21 et Figure 5.22.

Pour un collage préparé par un plasma  $N_2$  juste après le dépôt, nous observons que la densité de l'interface reste quasiment constante pour la gamme de température [RT-500°C]. Dans cette même gamme de température la largeur de l'interface est aussi stable. Cette évolution en température de la profondeur et largeur d'interface est cohérente avec les valeurs d'énergie mesurée après un recuit à 200°C et 400°C. Qu'elle soit mesurée en atmosphère humide ou sèche, l'énergie de collage évolue très peu pour ces deux températures de recuit. De même, les spectres FTIR-MIR n'évoluent pas dans cette gamme de température. Au delà de 500°C, la profondeur du gap de l'interface diminue fortement jusqu'à 1200°C tandis que la largeur de l'interface mesurée diminue faiblement dans cette même gamme de température. Ce comportement laisse envisager une fermeture par grossissement du point de contact. Cette évolution est cohérente avec les expériences FTIR-MIR qui montrent, pour cette gamme de température, une diminution de la quantité de silanols dans le volume au profit de liaisons siloxanes dans la couche d'oxyde.

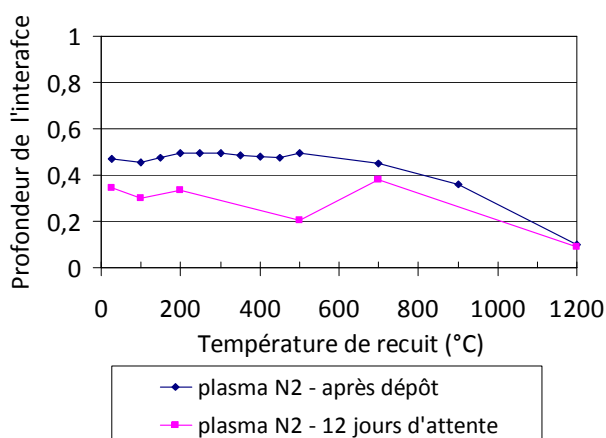


Figure 5.21 : Profondeurs de l'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues à partir de mesures XRR.

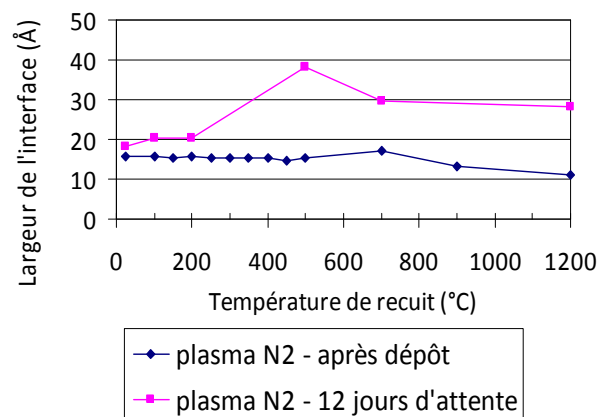


Figure 5.22 : Largeurs d'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues par mesures XRR.

Nous nous intéressons maintenant aux collages d'oxydes déposés traités par plasma  $N_2$  12 jours après dépôt d'oxyde de silicium.

Si nous comparons les valeurs de densité mesurées par XRR pour un film traité par plasma juste après le dépôt et pour un film traité 12 jours après le dépôt, nous constatons que les valeurs de profondeur d'interface obtenues avec des films vieillis avant le collage sont inférieures. Cela signifie que l'interface est plus remplie, plus fermée. Pour rappel, les valeurs d'énergie mesurées pour les collages de films d'oxyde de silicium vieillis sont nettement supérieures à celle mesurées avec des collages de films déposés non vieillis. Ainsi les valeurs de densité d'interface et les valeurs d'énergie de collage sont en accord. La profondeur d'interface de collage d'un film chargé en eau est plus faible car les éventuels gaps d'air résiduels entre les aspérités d'oxyde sont remplis d'eau, plus dense que l'air. En parallèle, la largeur de l'interface mesurée pour des collage d'oxydes de silicium vieillis est, pour toute la gamme de température étudiée, supérieure à celle mesurée dans le cas d'oxydes de silicium déposés non vieillis. Cela pourrait provenir de l'eau piégée en excès qui empêche la fermeture des collages de films vieillis.

- Cas du plasma  $O_2$  :

Les valeurs de densité et de largeur d'interface mesurées pour des collages de films d'oxydes déposés préparés par plasma  $O_2$  sont présentées en Figure 5.23 et Figure 5.24.

Les valeurs de profondeur et de largeur d'interface ne peuvent pas être rapprochées des valeurs d'énergie de collage présentées en Figure 5.8 en raison des temps d'attente avant collage différents (30 jours vs. 12 jours). Cette différence de temps d'attente s'explique notamment par la disponibilité des équipements (plasma RIE, scrubber) mais aussi par la possibilité d'avoir un créneau de mesures à l'ESRF pour les analyses XRR.

Dans le cas de collages de films d'oxydes de silicium traités par plasma  $O_2$  juste après le dépôt, nous constatons que la profondeur de l'interface de collage reste stable pour une gamme de température allant de RT à 500°C. Cette stabilité est en accord avec les expériences FTIR-MIR. Après un recuit à 900°C, la densité mesurée augmente brusquement avant d'être fortement diminuée après un recuit à 1200°C. Cette brusque augmentation pourrait être due à un échantillon défectueux ayant par exemple une interface décollée. En parallèle, les valeurs de largeur d'interface de collage sont quasi-constantes pour la gamme de température [RT-700°C] puis augmentent jusqu'à 1200°C. Cette augmentation de largeur d'interface pourrait être la signature de la formation de défauts dus à la gestion de l'eau lors de la fermeture de l'interface.

Si nous comparons les valeurs de profondeur d'interface mesurées avec celles mesurées pour une structure traitée par plasma  $N_2$  juste après le dépôt, nous observons que la profondeur d'interface mesurée sur le collage traité par plasma  $O_2$  est légèrement plus faible que celle mesurée sur les structures traitées par plasma  $N_2$ . Cela signifierait que l'interface d'un collage préparé par plasma  $O_2$  est plus remplie que l'interface d'un collage préparé par plasma  $N_2$ . Cela pourrait rendre compte du changement de subsurface engendré par le traitement plasma.

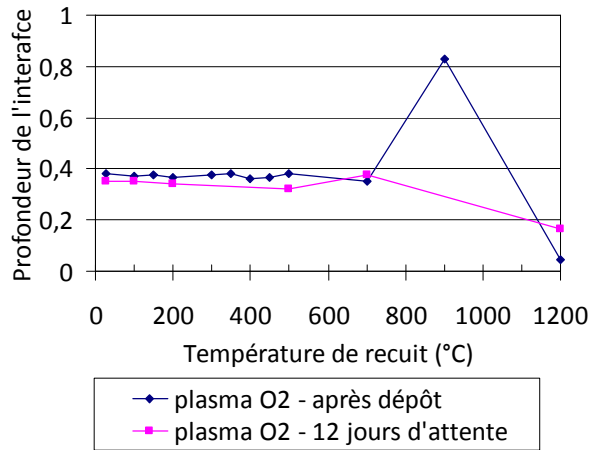


Figure 5.23 : Profondeurs de l'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues à partir de mesures XRR.

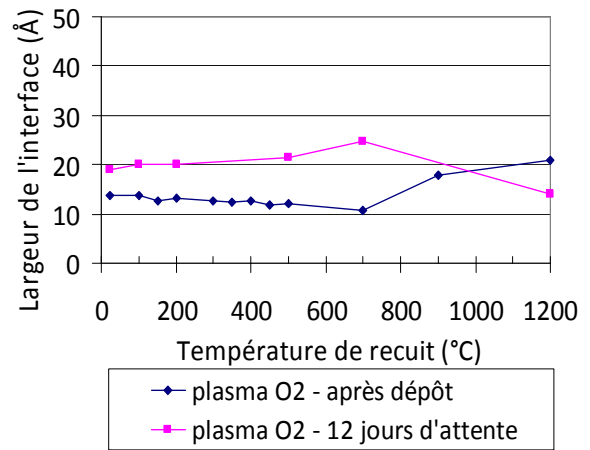


Figure 5.24 : Largeurs d'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues par mesures XRR.

Dans le cas d'un film d'oxyde de silicium traité 12 jours après dépôt, la profondeur de l'interface reste quasi-constante dans la gamme de température [RT - 700°C]. Par ailleurs, la valeur mesurée est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour des films non vieillis. La encore cette petite augmentation de la densité d'interface (plus faible profondeur de trou) peut s'expliquer par un meilleur remplissage par l'eau interfaciale. Cependant si nous nous intéressons aux profils de densité mesurés pour un film non vieilli et vieilli (cf. Figure 5.25), nous nous apercevons aussi que la composante plus large du profil est également plus dense, la aussi peut être à cause d'un plus grand chargement en eau de la zone de subsurface. La largeur du collage de films chargés en eau est plus importante que celle mesurée pour un collage de films traités après dépôt. Cette largeur augmente au delà de 500°C, lorsque les liaisons siloxanes commencent à se former, ce qui pourrait être le signe de la présence d'hydrogène à l'interface de collage.

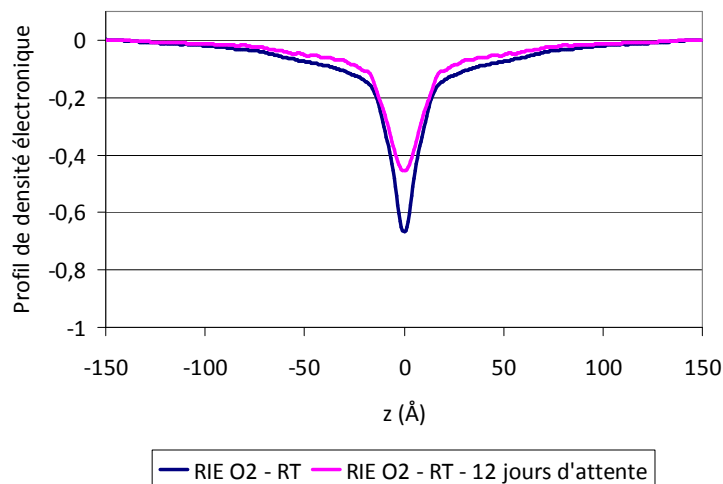


Figure 5.25 : Profils de densité électronique mesurés pour un collage traité par plasma juste après le dépôt et un film préparé par plasma 12 jours après le dépôt, mesurés par XRR. Les deux échantillons considérés ne sont pas recuits.

### 5.3.5 Bilan de la préparation par plasma

Nous avons présenté et analysé les résultats de l'étude de collages d'oxydes déposés préparés par traitement plasma. Nous avons vu que l'utilisation de traitements d'activation par plasma avant collage permet d'augmenter significativement la tenue du collage tout en étant compatible avec une approche basse température.

Toutes les structures étudiées ont en commun une évolution pouvant être décrite par deux phases distinctes :

- une première phase pendant laquelle l'eau piégée à l'interface lors du collage diffuse dans l'oxyde
  - une seconde phase pendant laquelle les liaisons silanols se condensent ce qui entraîne la fermeture de l'interface de collage. Lors de cette réaction de l'eau est produite ainsi que de l'hydrogène qui doivent être gérés.
- Seules les températures auxquelles interviennent ces différentes phases changent et sont propres à la structure étudiée.

La particularité des structures  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  activées par plasma juste après le dépôt réside dans le fait que l'eau piégée à l'interface de collage est absorbée en partie ou en totalité et à plus ou moins grande profondeur à température ambiante par le film d'oxyde déposé.

Pour un collage de films d'oxydes déposés préparés par plasma  $\text{N}_2$ , l'eau piégée à l'interface de collage est absorbée en totalité à température ambiante. Les mesures d'énergie ainsi que les spectres infrarouge sont stables jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ . Après un recuit à  $500^\circ\text{C}$ , la bande d'absorption O-H et la profondeur de gap d'interface mesurée par XRR diminuent indiquant la formation de liaisons covalentes à l'interface de collage. Cette réaction entraîne la production d'eau qui peut diffuser dans le volume du film et oxyder le silicium. Cette réaction entraîne la production d'hydrogène stocké dans le film ou à l'interface de collage comme le suggère l'augmentation de la largeur d'interface ainsi l'apparition de défauts observés au microscope acoustique. Ces deux phases observées lors de la fermeture de collage d'une telle structure sont schématisées en Figure 5.26.

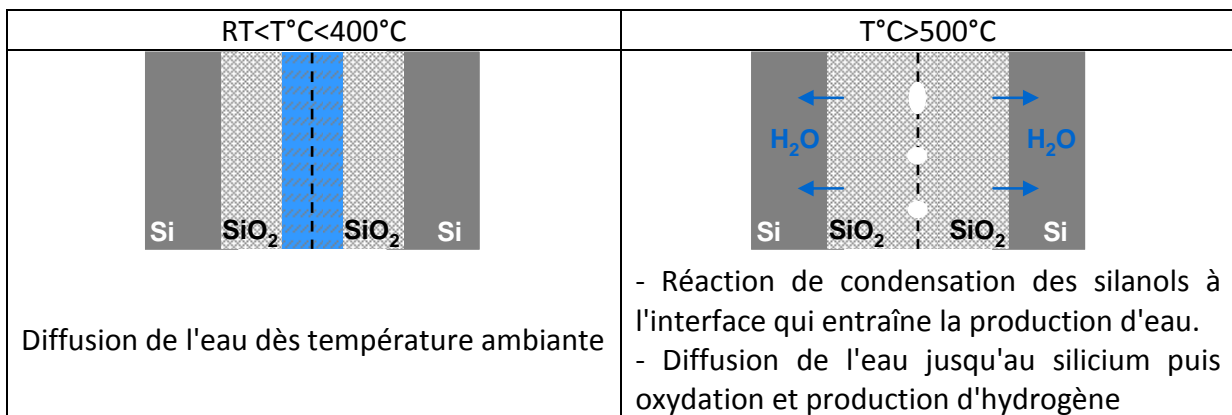


Figure 5.26 : Schématisation des mécanismes de diffusion de l'eau observés lors de la fermeture de l'interface d'un collage  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  activé par **plasma  $\text{N}_2$  juste après le dépôt** du film d'oxyde de silicium.

Pour un collage de films d'oxyde déposés préparés par plasma  $O_2$ , l'eau diffuse partiellement à température ambiante dans la subsurface de l'oxyde. L'épaisseur de cette subsurface est plus faible que celle créée par un plasma  $N_2$  en raison de la taille plus importante des atomes d'oxygène qui pénètrent moins profondément dans l'oxyde. Ainsi une partie de l'eau reste piégée à l'interface et diffuse grâce à des recuit à basse température ( $T^\circ C < 400^\circ C$ ). Cela se traduit par une augmentation de l'énergie mesurée après un recuit à  $400^\circ C$ .

D'un point de vue chimique, il faut atteindre comme dans le cas du plasma  $N_2$  une température de  $500^\circ C$  pour que la consommation des silanols soit effective traduisant ainsi la formation de liaisons covalentes de siloxanes inter- et intra-plaque. De la même façon que pour le plasma  $N_2$ , l'eau est gérée par le film déposé et l'hydrogène résultant de l'oxydation du silicium est stocké en partie dans le film et à l'interface de collage sous forme de micro et nanobulles. Après un recuit à  $700^\circ C$ , la largeur de l'interface mesurée par XRR augmente ce qui atteste de la présence d'hydrogène à l'interface de collage comme le montre également la présence de défauts observés au microscope acoustique. Les différentes phases observées lors de la fermeture de collage d'une telle structure sont schématisées en Figure 5.27.

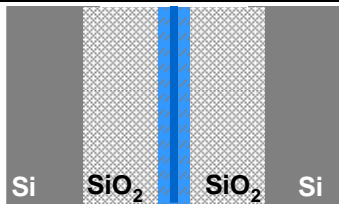
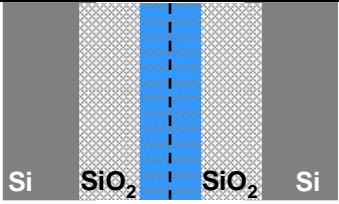
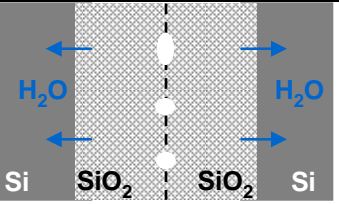
Température ambiante	$100^\circ C < T^\circ C < 400^\circ C$	$T^\circ C > 500^\circ C$
 <p>Diffusion partielle de l'eau dans la subsurface créée par le plasma.</p>	 <p>Diffusion totale de l'eau en subsurface de l'oxyde.</p>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction de condensation des silanols à l'interface qui entraîne la production d'eau.</li> <li>- Diffusion de l'eau jusqu'au silicium puis oxydation et production d'hydrogène</li> </ul>

Figure 5.27 : Schématisation des mécanismes de diffusion de l'eau observés lors de la fermeture de l'interface d'un collage  $SiO_2-SiO_2$  activé par **plasma  $O_2$  juste après le dépôt** du film d'oxyde de silicium.

Dans le cas de films vieillis activés par plasma  $N_2$  ou  $O_2$ , la subsurface de l'oxyde est chargée en eau. L'eau piégée à l'interface de collage ne peut donc plus diffuser aussi facilement à température ambiante, comme cela a été mis en avant pour les films d'oxydes traités par plasma  $N_2$  après dépôt. Des recuits à basse température sont alors nécessaires pour que cette eau puisse diffuser dans l'oxyde. Cette diffusion d'eau, visible sur les spectres FTIR-MIR, entraîne alors l'augmentation de la quantité de liaisons silanols qui peuvent ensuite se transformer en liaisons siloxanes inter ou intra-plaque. Cette évolution des espèces chimiques présentes à l'interface est responsable du renforcement du collage mesuré après un recuit à  $200^\circ$  ou à  $400^\circ C$ . Après un recuit à  $500^\circ C$ , l'absorbance mesurée en bande O-H diminue ce qui atteste de la formation de liaisons covalentes et donc de la fermeture de l'interface de collage. Cette réaction entraîne la formation d'eau qui sera gérée par les films d'oxydes en autorisant cette eau à diffuser puis à oxyder le silicium. Cette oxydation produit de l'hydrogène qui sera alors stocké dans le volume du film mais aussi sous forme de bulles à l'interface de collage. Les différentes phases observées lors de la fermeture de collage d'une telle structure sont schématisées en Figure 5.28.

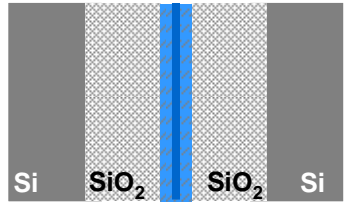
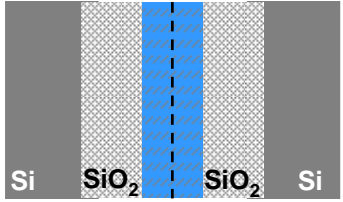
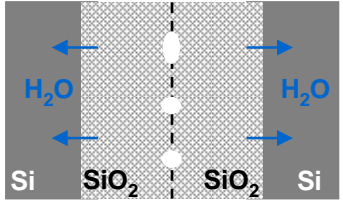
Température ambiante	$100^{\circ}\text{C} < T^{\circ}\text{C} < 400^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{C} > 500^{\circ}\text{C}$
 <p>La subsurface de l'oxyde est chargée en eau à cause du vieillissement, l'eau ne peut donc pas diffuser.</p>	 <p>L'eau diffuse dans l'oxyde.</p>	 <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaction de condensation des silanols à l'interface qui entraîne la production d'eau.</li> <li>- Diffusion de l'eau jusqu'au silicium puis oxydation et production d'hydrogène</li> </ul>

Figure 5.28 : Schématisation des mécanismes de diffusion de l'eau observés lors de la fermeture de l'interface d'un collage  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  activé par *plasma*  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$  après le vieillissement du film déposé.

D'un point de vue mécanique, le modèle proposé par Caroline Ventosa est conforté pour toutes ces structures étudiées : nous avons ici aussi un contact au niveau des aspérités les plus hautes. La fermeture de l'interface de collage se fait par le grossissement des points de contact qui deviennent adhérents avec l'augmentation de la température de recuit et la formation des siloxanes. Les températures à partir desquelles l'eau diffuse dans l'oxyde et à partir de laquelle les silanols se condensent doivent être précisées en fonction de la nature du film. Par ailleurs, les effets de subsurface créés par les activations plasma peuvent faire l'objet d'une étude plus approfondie mettant en œuvre par exemple des caractérisations par nano-indentation.

## 5.4 Cas des oxydes préparés par CMP

Nous nous intéressons maintenant au collage de films d'oxydes déposés préparés par polissage mécano-chimique (CMP). Ce procédé est utilisé afin de réduire la microrugosité des plaques à coller. Pour cette étude, des structures mettant en jeu des films d'oxydes déposés de deux épaisseurs différentes ont été considérées. Ces structures sont détaillées dans un premier paragraphe.

Dans une seconde partie, nous détaillerons l'étude de collage de films fins d'oxydes déposés. Enfin une troisième partie sera consacrée à l'étude de collage de films épais d'oxydes déposés.

### 5.4.1 Structures analysées

Cette étude sur les collages  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  préparés par mécano-chimique (CMP) a été menée avec des films déposés de deux épaisseurs différentes.

Pour une première partie des échantillons, un film d'oxyde de silicium de 100 nm a été déposé puis poli pendant quelques secondes. Un tel temps de procédé permet d'enlever environ 50 nm de matière, l'épaisseur du film après CMP est aux alentours de 40-50 nm. Les

plaques ainsi préparées sont collées juste après le polissage. Le temps de collage observé pour des plaques de 200 mm est très court : moins de 5 secondes.

Pour une deuxième partie des échantillons, un film d'oxyde de silicium de 1  $\mu\text{m}$  a été déposé puis poli pendant un temps très court de quelques secondes. Cette étape a pour but de diminuer la rugosité de surface sans pour autant enlever beaucoup de matière. La rugosité d'un film d'oxyde déposé mesurée après l'étape de dépôt est typiquement de 0.5 nm (valeur RMS). Après l'étape de CMP, cette rugosité est abaissée à 0.28 nm (valeur RMS). Les plaques ainsi préparées sont collées juste après cette étape de polissage. Le temps de collage observé pour des plaques de 200 mm est également très rapide : moins de 5 secondes.

Ces deux épaisseurs ont été choisies afin d'étudier l'influence de l'épaisseur du film déposé sur la fermeture du collage et sur la gestion de l'eau et de l'hydrogène à l'interface de collage.

#### 5.4.2 Evolution de la tenue du collage avec la température

Les applications visées par cette étude sont des applications basse température, c'est pourquoi nous nous sommes limités à une température de 400°C pour les mesures d'énergie de collage. La méthode utilisée pour mesurer l'énergie de collage est basée sur l'insertion d'une lame entre les deux plaques collées (cf. chapitre 2). Cette mesure a été réalisée dans deux atmosphères différentes : une atmosphère humide (i.e. atmosphère de la salle blanche avec un taux d'humidité de 40%) et une atmosphère sèche (moins de 1 ppm d'eau). Une ouverture dans une atmosphère sèche permet d'éliminer le phénomène de corrosion sous contrainte auquel les oxydes déposés sont sensibles en présence d'eau [5.13].

Les résultats des mesures d'énergie de collage après un recuit à 200°C et 400°C sont résumés dans le Tableau 5.1.

	Film de 100 nm		Film de 1 $\mu\text{m}$	
	atm. humide	atm. sèche	atm. humide	atm. sèche
200°C	2.1 J/m <sup>2</sup>	5.5 J/m <sup>2</sup>	1.5 J/m <sup>2</sup>	Casse de la barrette
400°C	4.1 J/m <sup>2</sup>	Casse de la barrette	Onde non visible	Casse de la barrette

Tableau 5.1 : Résultats des mesures d'énergie de collage en atmosphère humide et sèche après un recuit de deux heures à 200°C et 400°C.

Pour rappel, l'énergie de collage mesurée après un recuit à 200°C pour un collage d'oxydes déposés (1  $\mu\text{m}$  sur chaque plaque) est de 500 mJ/m<sup>2</sup>. Ainsi suite à la préparation de surface par CMP et ce quelque soit l'épaisseur du film, l'énergie de collage est considérablement renforcée. Pour des films épais, l'énergie de collage n'a pas pu être mesurée en atmosphère humide après un recuit à 400°C. Ce renforcement de l'énergie de collage peut être imputé à l'effet de la CMP qui, en plus de lisser, saturerait la surface, voir la subsurface, par des liaisons silanols. En effet, la pression appliquée sur les particules abrasives contenues dans le slurry provoque une contrainte de la subsurface ce qui permet la diffusion d'eau dans l'oxyde [5.22].

### 5.4.3 Cas d'un oxyde fin

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés au collage de films fins d'oxydes de silicium déposés. Deux axes de travail ont été abordés : la gestion de l'eau présente à l'interface de collage et la fermeture de cette interface.

#### 5.4.3.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage

Comme dans le cas des collages d'oxydes déposés activés par plasma, nous avons suivi l'évolution de la bande d'absorption O-H en température pour des collages d'oxydes déposés préparés par CMP.

L'évolution de la bande d'absorption O-H pour une gamme de température allant de température ambiante (RT) à 600°C est présentée en Figure 5.29.

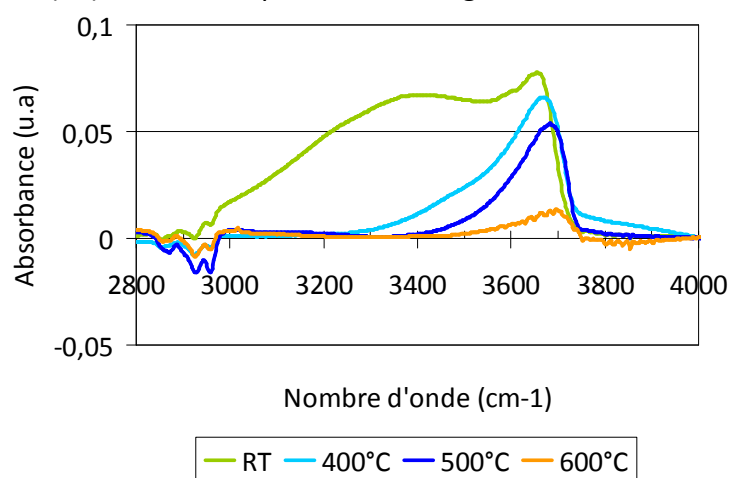


Figure 5.29 : Evolution de la bande O-H pour une gamme de température [RT - 600°C] d'un collage d'oxydes de silicium fins préparés par CMP, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

A température ambiante, les oxydes fins préparés par CMP se distinguent par leur forte teneur en eau. En effet, la présence d'une bosse dans la zone spectrale allant de 3000  $\text{cm}^{-1}$  à 3400  $\text{cm}^{-1}$  atteste de la teneur en eau plus élevée que dans le cas d'un oxyde déposé traité, par exemple, par plasma. Cette bosse pourrait également être le signe de la présence d'eau à l'interface de collage. Le procédé de CMP mis en oeuvre avant le collage aurait saturé le film fin en eau. Ainsi l'eau piégée lors du collage ne pourrait pas diffuser dans le film à température ambiante. Cette eau serait ensuite capable de diffuser grâce aux recuits en température ( $T < 400^\circ\text{C}$ ).

Pour la gamme de température allant de 400°C à 600°C, l'intensité du pic relatif aux liaisons silanols dans le volume diminue progressivement, ce qui peut être interprété comme la condensation de ces liaisons silanols menant à la production de liaisons siloxanes. Pour ces températures, l'intensité de la bande d'absorption relative à l'eau (libre et liée) diminue fortement à partir de 400°C et devient quasi-nulle après un recuit à 600°C, signe d'une déshydratation du film d'oxyde déposé. Cela signifie également que l'eau produite lors de la condensation des silanols diffuse dans le film jusqu'au silicium et l'oxyde. L'hydrogène résultant de cette réaction est stocké préférentiellement à l'interface de collage comme l'atteste la présence de bulles observées au microscope acoustique (cf. Figure 5.30). En effet



le volume d'oxyde est faible et peut stocké seulement une petite partie de cet hydrogène produit.

Après un recuit à 700°C, nous observons de nombreux défauts de collage ce qui empêche l'acquisition d'un spectre FTIR-MIR exploitable pour cette étude. Cela renforce également l'hypothèse du stockage d'hydrogène préférentiellement à l'interface de collage.

Les barrettes utilisées pour les expériences FTIR-MIR ont été caractérisées au microscope acoustique (cf. Figure 5.30). Une défektivité croissante peut alors être observée à partir de 400°C, température à partir de laquelle démarre la condensation des silanols.

Après un recuit à 700°C, la défektivité observée sur les barrettes est grande et certaines barrettes se décolent spontanément lors du recuit.

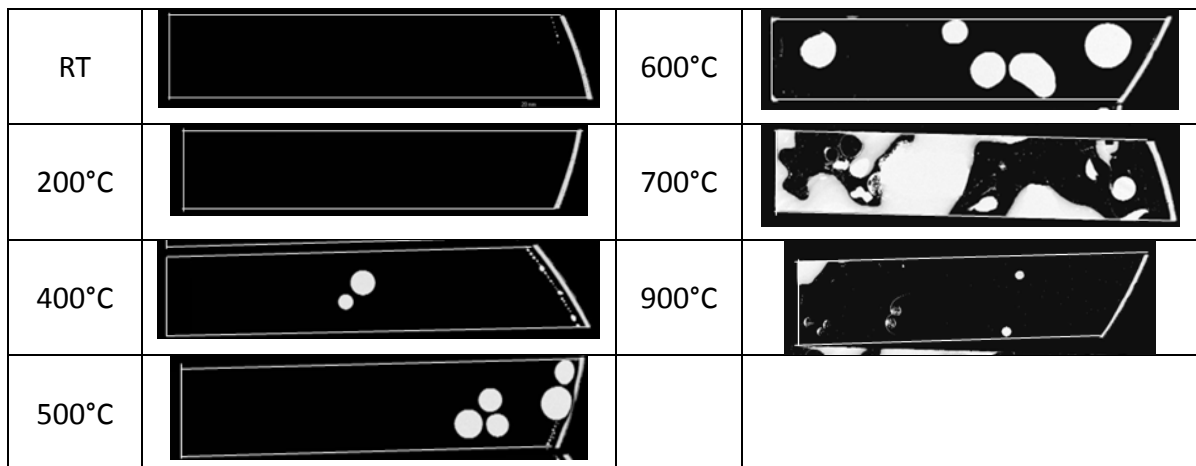


Figure 5.30 : Images SAM de collages d'oxydes de silicium déposés de 100 nm préparés par CMP puis recuits à différentes températures pendant deux heures. Les barrettes mesurent 2 cm de large et entre 8 et 10 cm de long.

L'épaisseur d'oxyde restante après CMP est d'environ 40 nm. L'épaisseur d'oxyde a été mesurée par ellipsometrie après des recuits à 700°C, 800°C et 900°C. Après un recuit à 700°C, nous avons mesuré une épaisseur totale d'oxyde d'environ 80 nm (soit 40 nm de chaque coté de l'interface). Suite à un recuit à 800°C, cette épaisseur grimpe à 106 nm et atteint 167 nm après un recuit à 900°C. Ces mesures ont été effectuées sur trois barrettes issues d'un même collage et avaient donc initialement la même épaisseur d'oxyde déposé. Cette croissance d'oxyde ne peut pas être due à l'oxydation du silicium par l'eau piégée à l'interface lors du collage. En effet, les travaux de thèse de Caroline Ventosa [5.19] ou d'Olivier Rayssac [5.17] ont montré que deux à trois monocouches d'eau sont piégées à l'interface lors du collage. Ces quantités d'eau piégée peuvent contribuer à faire croître un oxyde d'une épaisseur inférieure à 1 nm. La croissance d'oxyde ainsi mesurée pourrait alors être due à un décollement local à 700°C, comme le montre l'image SAM, ce qui permettrait une diffusion latérale de l'eau nécessaire à l'oxydation. Néanmoins ce phénomène intervient à très haute température, ce n'est donc pas rédhibitoire pour une utilisation de ces oxydes déposés préparés par CMP en vue d'une application à basse température.

### 5.4.3.2 Fermeture de l'interface de collage

Pour la suite de cette étude, la fermeture de l'interface de collage a été suivie par des mesures XRR. Les profils de densité électronique obtenus sont montrés en Figure 5.31.

A température ambiante, nous observons la présence d'une couche moins dense qui pourrait correspondre à la présence d'eau en subsurface de l'oxyde déposé observée sur le spectre FTIR-MIR mesuré à RT (cf. Figure 5.29). La présence de cette couche complique l'extraction des valeurs de profondeur et de largeur d'interface. Suite à un recuit à 500°C, cette couche moins dense disparaît, température à laquelle les silanols se condensent fermant ainsi l'interface de collage.

Les mesures XRR sur des barrettes recuites à 600°C et 700°C ne sont pas exploitables sûrement à cause de la présence de nombreux défauts. Après un recuit à 1200°C, l'interface est complètement fermée (non montré ici).

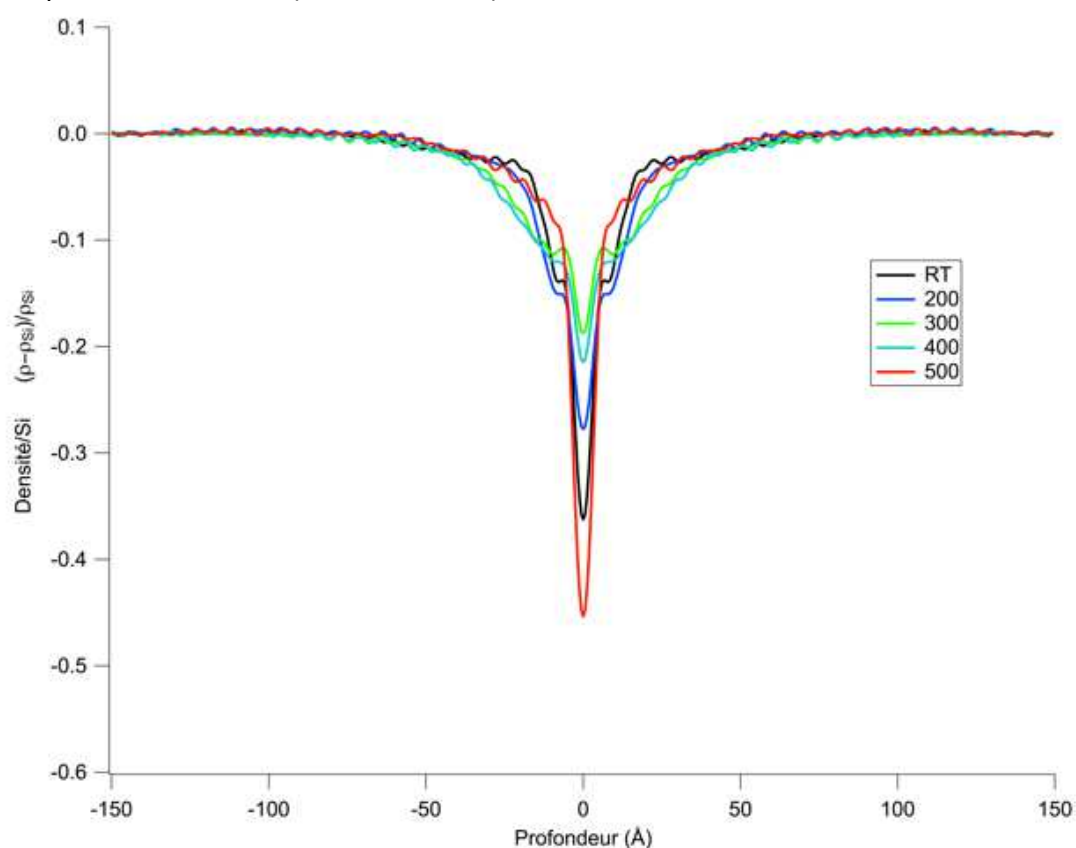


Figure 5.31 : Profils de densité électronique de collages de films d'oxydes fins (100 nm) préparés avant collage par CMP, mesurés par XRR.

### 5.4.3.3 Bilan

Ces collages de films fins d'oxydes déposés préparés par CMP se caractérisent par de fortes énergies à basse température, ce renfort d'énergie peut être attribué à l'action de la CMP qui lisse les surfaces et charge la surface et la subsurface en eau et/ou en silanols. La présence d'eau dans le film est constatée à température ambiante sur le spectre FTIR-MIR et une couche moins dense est observée sur le profil de densité électronique compatible avec la présence d'un film d'oxyde chargé en eau.

Ce renfort d'énergie est associé à l'apparition de bulles à partir de 400°C. A partir de cette température, les silanols se condensent en liaisons intra ou inter-plaques ce qui est cohérent avec une augmentation de l'énergie de collage à cette température. Cette réaction produit de l'eau qui diffuse dans le film d'oxydes déposés. Le silicium sous-jacent va alors être oxydé et de l'hydrogène produit. Il est stocké à l'interface de collage sous forme de bulles, comme observé sur les images SAM. Cette production d'hydrogène est également visible lors des mesures XRR par l'élargissement des profils de densité électronique.

Suite à un recuit de deux heures à 700°C, la défektivité observé par SAM est très importante. Cela rend les mesures FTIR-MIR et XRR inexploitable. Suite à des recuits avec des températures plus élevées, l'épaisseur d'oxyde augmente considérablement. Cela pourrait être dû à un décollement local permettant une diffusion latérale d'eau à l'interface nécessaire à l'oxydation d'un tel volume de silicium. Cette étude pourrait être poursuivie en vérifiant si ce même phénomène de décollement local et de diffusion latéral d'eau se produit pour des collages de plaques entières de 200 mm (et non plus des échantillons de 2 cm de large).

#### 5.4.4 Cas d'un oxyde épais

Nous avons vu dans la partie précédente que la gestion de l'eau et de l'hydrogène par un oxyde fin est critique. L'utilisation d'un oxyde plus épais pourrait permettre une gestion plus aisée. C'est ce que nous allons étudier dans cette partie.

Les collages considérés ont été élaborés avec des films d'oxydes déposés de 1µm préparés par une courte CMP.

##### 5.4.4.1 Gestion de l'eau à l'interface de collage

L'évolution de la bande d'absorption O-H en température a été suivie dans le cas d'un collage de films d'oxydes de silicium de 1 µm préparés avant collage par CMP. Les spectres d'absorption mesurés pour une gamme de température allant de RT à 400°C sont présentés en Figure 5.32.

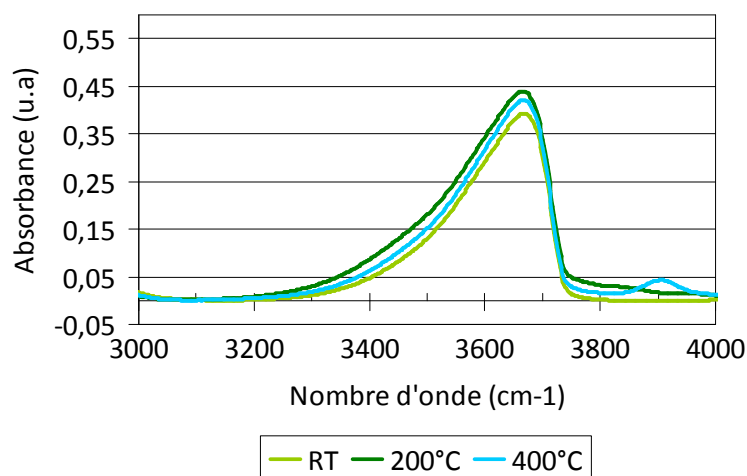


Figure 5.32 : Evolution de la bande O-H pour une gamme de température [RT - 400°C] d'un collage d'oxydes de silicium de 1 µm préparés par CMP, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas d'un oxyde fin, le spectre mesuré à RT pour un oxyde épais ne présente pas de bosse dans la zone  $[3000 \text{ cm}^{-1} - 3400 \text{ cm}^{-1}]$  qui pourrait être attribuée à une forte hydratation du film. L'eau piégée à l'interface lors du collage a pu être absorbée à température ambiante par les films d'oxydes déposés. Jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ , les spectres mesurés montrent peu d'évolution de la quantité d'eau ou de silanols.

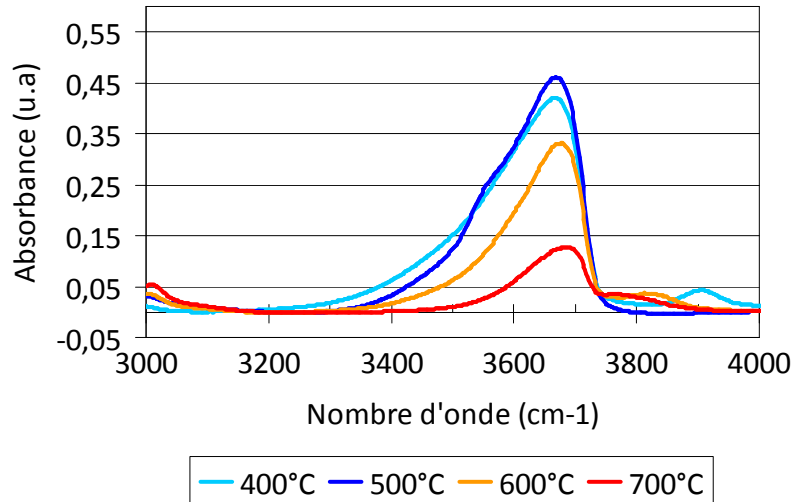


Figure 5.33 : Evolution de la bande O-H pour une gamme de température  $[400^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}]$  d'un collage d'oxydes de silicium de  $1 \mu\text{m}$  préparés par CMP, obtenue à partir d'analyses FTIR-MIR.

Suite à un recuit à  $500^\circ\text{C}$ , on remarque une augmentation de la quantité de silanol et un épaulement apparaît aux alentours de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (cf. Figure 5.33). Cet épaulement pourrait être dû à une déshydratation du film nécessaire à l'augmentation de la quantité de silanols. Au delà de  $500^\circ\text{C}$ , l'intensité de la bande O-H diminue attestant ainsi de la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si intra ou inter-plaques. Cette réaction de condensation de silanols produit de l'eau, ce qui n'est pas visible sur le spectre FTIR-MIR mesuré après un recuit à  $600^\circ\text{C}$ . Cela signifie que cette eau est une fois encore gérée par les films d'oxyde : elle diffuse jusqu'au silicium et l'oxyde. Cette réaction produit de l'hydrogène qui pourra être stocké en partie dans le volume du film ou sous forme de bulle à l'interface de collage. Les observations SAM montrées en Figure 5.34 ne montre pas de défaut après un recuit à  $600^\circ\text{C}$ . L'hydrogène serait alors préférentiellement stocké dans le volume du film.

Suite à un recuit à  $900^\circ\text{C}$ , l'intensité des pics relatifs aux liaisons Si-OH s'effondre (non montré ici), signe que l'interface est fermée.

Les barrettes utilisées pour les mesures FTIR-MIR ont également été caractérisées au microscope acoustique. La défektivité observée est beaucoup moins importante que dans le cas de collage avec des oxydes fins, signe de la plus grande capacité de l'oxyde à stocker l'hydrogène. Ce n'est qu'à partir de  $800^\circ\text{C}$  que des défauts sont visibles sur les barrettes (cf. Figure 5.34). Ces observations SAM mettent en évidence une meilleure gestion de l'eau et de l'hydrogène par les oxydes épais.

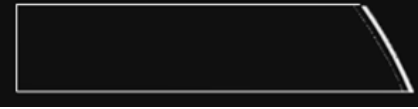






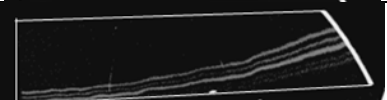
RT		600°C	
200°C		700°C	
400°C		800°C	
500°C		900°C	

Figure 5.34 : Images SAM de collages d'oxydes de silicium déposés de 1  $\mu\text{m}$  préparés par CMP puis recuits à différentes températures pendant deux heures.

Ainsi l'évolution en température d'un collage de films épais diffère de celle observée dans le cas d'un collage de films d'oxyde fins. D'une part, l'étape de CMP ne sature pas autant en eau le film épais d'oxyde déposé. Cela favorise donc l'absorption de l'eau piégée à l'interface de collage à température ambiante. D'autre part, beaucoup moins de défauts sont observés dans le cas d'un collage d'oxyde épais. Cela s'explique par le plus grand volume d'oxyde présent dans ces collages. L'eau générée lors de la condensation des silanols diffuse dans l'oxyde, jusqu'au silicium et l'oxyde. L'hydrogène résultant de cette réaction est alors stocké préférentiellement dans le volume de l'oxyde.

#### 5.4.4.2 Fermeture de l'interface de collage

La Figure 5.36 présente les profils de densité électronique obtenus à température ambiante pour un collage d'oxydes déposés sans étape de CMP et pour un collage d'oxydes déposés dont les surfaces ont été préparées par CMP. Si nous comparons les zones proches de l'interface de collage, nous constatons que les deux profils diffèrent : pour le collage effectué après dépôt, il y a un trou central gaussien assez large et pour le collage effectué après CMP, on distingue un trou gaussien moins profond ainsi que de part et d'autre une zone moins dense d'une épaisseur de 12 Å (cf. Figure 5.35). Cette couche moins dense pourrait être le résultat de l'hydrolyse de la subsurface pendant l'étape de CMP. Par ailleurs, cette couche disparaît lors de recuit.

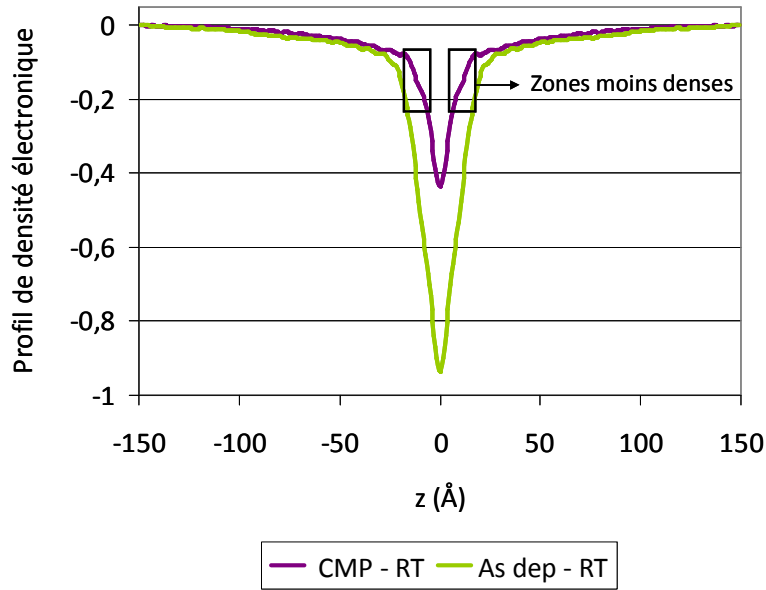


Figure 5.35 : Profils de densité électronique obtenus pour un collage d'oxydes de silicium déposés et pour un collage d'oxydes de silicium traités par CMP

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution en température de la densité et de la largeur de l'interface pour ces collages. Cette évolution est montrée en Figure 5.36 et Figure 5.37. Ces valeurs ont été comparées à celles obtenues pour des plaques collées juste après le dépôt du film d'oxyde de silicium. Nous constatons alors que globalement la profondeur de l'interface mesurée pour un collage ayant reçu un traitement CMP est supérieure à celle mesurée pour un collage après dépôt. Il en est de même pour la largeur de l'interface. Ceci peut être imputé à l'action de la CMP qui lisse la surface et augmente ainsi la quantité de silanols mis en contact. Il faut atteindre une température de recuit de 700°C pour que la profondeur d'interface diminue et on note alors une augmentation de la largeur de l'interface pour les collages de films épais après CMP. Cette température correspond à celle où les silanols diminuent très fortement (cf. Figure 5.33) générant tout à la fois des liaisons siloxanes et une quantité d'hydrogène qui peut encore être piégé dans des nanobulles à l'interface de collage.

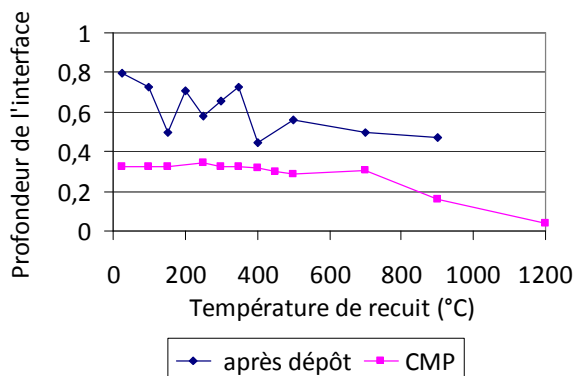


Figure 5.36 : Profondeurs de l'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues à partir de mesures XRR.

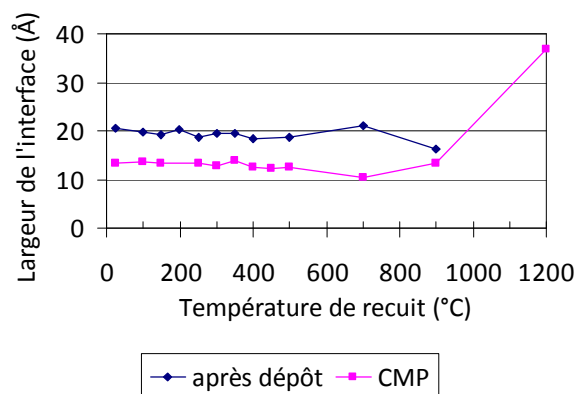


Figure 5.37 : Largeurs d'interface de collage en fonction de la température de recuit, obtenues par mesures XRR.

---

### 5.4.5 Bilan

La mise en oeuvre d'un traitement précollage par CMP sur un film épais s'est révélée efficace pour renforcer le collage à basse température. La defectivité observée pour les collages d'oxydes déposés épais est bien moindre que celle observée pour les collages d'oxydes déposés fins. Cette différence est principalement due à l'épaisseur du film qui permet de mieux gérer l'eau produite lors de la formation de liaisons siloxanes. Cette eau oxyde le silicium et l'hydrogène produit lors de cette réaction est stocké dans l'interface de collage.

L'évolution en température des espèces chimiques présentes à l'interface de collage suivie par FTIR-MIR montre qu'il faut atteindre une température de 500°C pour observer un changement dans ces espèces chimiques. A partir de cette température, les silanols se condensent ce qui produit des liaisons siloxanes intra- ou inter-plaques.

D'un point de vue mécanique, la profondeur de gap interfacial mesuré par XRR est bien plus faible dès les basses températures si on la compare à la profondeur mesurée dans le cas d'un collage d'oxydes déposés sans préparation spécifique des surfaces. Ceci peut être attribué à la CMP qui lisse les surfaces et permet ainsi un contact plus intime entre les deux surfaces. La profondeur de trou reste constante jusqu'à 700°C puis baisse fortement. Dans le même temps la largeur reste constante. Ceci suggère une fermeture par élargissement des points de contact. Suite à un recuit à 1200°C, la largeur d'interface augmente brusquement ce qui pourrait traduire la présence de nanobulles à l'interface de collage. Ainsi le modèle proposé par Caroline Ventosa est conforté et peut être appliqué au cas des collages d'oxydes de silicium déposés. Seules les températures de départ d'eau et de condensation des silanols doivent être précisées en fonction de la nature du film.

## 5.5 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre les mécanismes physico-chimiques de collages d'oxydes de silicium déposés activés par plasma ou préparés par CMP.

Nous avons vu dans un premier temps que les films d'oxydes déposés PECVD mis en oeuvre avaient la capacité à se charger en eau à température ambiante dès leur mise à l'air en environnement salle blanche. Cette caractéristique, appelée vieillissement dans ce manuscrit, modifie les paramètres physiques du film comme par exemple son niveau de contrainte. Ce vieillissement permet également un renfort de l'énergie de collage mais reste un paramètre difficile à maîtriser, ce qui justifie l'utilisation d'autres traitements de surfaces pré-collage pour renforcer le collage de films d'oxyde déposés.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux structures de films d'oxydes de silicium déposés, dont certains étaient chargés en eau du fait d'un vieillissement en salle blanche, activés par plasma azote ou oxygène et aux collages de films fins et épais d'oxyde de silicium déposés préparés par CMP. Pour toutes ces structures, nous avons observé un phénomène de diffusion de l'eau présente à l'interface dans l'oxyde de silicium puis la condensation des liaisons silanols qui initie la fermeture de l'interface de collage. Cette réaction produit aussi de l'eau qui, pour ces structures, est gérée par les films d'oxydes qui autorisent sa diffusion et l'oxydation du silicium. L'hydrogène produit lors de cette réaction peut être stocké dans le

volume de l'oxyde ou sous forme de micro et nanobulles à l'interface de collage. La fermeture de l'interface se fait par grossissement des points de contact qui deviennent adhérents en température. Ainsi les mécanismes physico-chimiques proposés par Caroline Ventosa pour un collage d'oxydes thermiques sont confortés mais les températures à partir desquelles l'eau d'interface diffuse et les silanols se condensent doivent être précisées en fonction de la nature de l'oxyde, son épaisseur et sa teneur en eau. Les mécanismes physico-chimiques décrits pour toutes les structures étudiées sont donc liés au dépôt utilisé dans cette étude.

Une étude a démarré dans la laboraroire afin d'établir les mécanismes physico-chimiques de fermeture d'interface pour des collages directs d'oxydes de silicium déposés par d'autres méthodes de dépôt.



---

## Bibliographie

- [5.1] J. B. Lasky, *Applied Physics Letters*, vol. 48 (1985)
- [5.2] R. Stengl, T. Tan, U. Gösele, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 10, pp. 1735-1741 (1989)
- [5.3] Q. Y. Tong, U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding : science and technology*, Wiley (1999)
- [5.4] C. Ventosa, F. Rieutord, J-D. Penot, C. Morales, L. Libralesso, F. Fournel, A.M. Papon, D. Lafond, H. Moriceau, *Electrochemical Solid State Letters*, vol. 12, no. 10, pp. H373-H375 (2009)
- [5.5] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A-M. Charvet, H. Moriceau, *Semiconductor Wafer Bonding 9: Science, Technology and Applications*, ECS Transactions, vol.3, pp. 205-215 (2006)
- [5.6] H. Moriceau Y. Le Tiec, F. Fournel, L. Ecarnot, S. Kerdilès, D. Delprat and C. Maleville, *Handbook of Cleaning in Semiconductor Manufacturing: Fundamental and Applications*. K. Reinhardt and R. Reidy eds, Scrivener Pub., Chapitre. 14, 2011
- [5.7] C. Sabbione, L. Di Cioccio, L. Vandroux, J-P. Nieto and F. Rieutord, *Journal of Applied Physics* 112, 063501 (2012)
- [5.8] Y. Park, J.K Lee, I. Jung, S.B Heo, J.Y Lee, *Applied Physical Letters*, 75 (24), pp.3811-3813 (1999)
- [5.9] C. Vallée, A. Goulet, A. Granier, *Thin Solid Films*, volume 311, pp. 212-217 (1997)
- [5.10] F. Rieutord, B. Bataillou, H. Moriceau, *Physical Review Letters*, volume 94, issue 23 (2005)
- [5.11] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, L. Di Cioccio, C. Moulet, L. Libralesso, P. Gueguen, R. Taibi, C. Deguet, *Microelectronics Reliability*, Volume 52, Issue 2, pp. 331-341 (2012)
- [5.12] H. Moriceau, F. Rieutord, C; Morales, A.M. Charvet, *Microsystem Technologies*, volume 12, issue 5, pp.378-382 (2006)
- [5.13] F. Fournel, L. Contini, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy, I. Radu, *Journal of Applied Physics*, 111, 104907 (2012)
- [5.14] H. Moriceau, B. Bataillou, C. Morales, A.M. Cartier, A. M., F. Rieutord, *Semiconductor Wafer Bonding 7 : Science, Technology and Applications*, *ECS Proceedings PV2003-19*, 49 (2003)

- [5.15] H. Moriceau, F. Rieutord, C. Morales, S. Sartori, A.M. Charvet, Proceedings of the International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding VIII: Science, Technology, and Applications, pp. 34 (2005)
- [5.16] T. Suni, K. Henttinen, I. Suni, J. Mäkinen, Journal of The Electrochemical Society, volume 149, issue 6, pp. G348-G351 (2002)
- [5.17] O. Rayssac, "Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage", Thèse INPG (1999)
- [5.18] M.K. Weldon, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E. E. Chaban, Journal of vacuum Science Technology B, volume 14, no. 4, pp. 3096 (1996)
- [5.19] C. Ventosa, "Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles", Thèse de l'Université Joseph Fourier (2009)
- [5.20] G. Panzarini, L. Colombo, Physical Review Letters, volume 73, issue 12, pp. 1636 (1994)
- [5.21] B. Tuttle, Physical Review B, volume 61, no. 7, pp. 4417-4420 (2000)
- [5.22] J.M Steigerwald, S.P Murarka and R.J Gutmann, Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, Wiley interscience, p.139 (1997)



## Conclusion

Ce travail de thèse avait pour objectifs de comprendre et d'établir les mécanismes mis en jeu dans le collage de surfaces hydrophobes de silicium reconstruit et le collage de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés.

Le premier axe de travail porte sur le collage de surfaces hydrophobes de silicium reconstruit et a été motivé en partie par la participation à un projet européen, dans lequel j'ai été directement impliquée. Ce projet vise la réalisation de portes logiques par l'intermédiaire de circuits moléculaires ou atomiques. Pour cette application, il a fallu élaborer des surfaces extrêmement lisses et passivées uniquement par des monohydrures de silicium puis les protéger par collage direct et fournir aux partenaires des échantillons de 1 cm<sup>2</sup>. Les surfaces de silicium reconstruit remplissent ces attentes en terme de morphologie et chimie de surface. Ces surfaces sont obtenues par un procédé connu dans le domaine de l'épitaxie mais jamais utilisé en vue du collage direct qui combine des recuits à hautes températures sous flux d'hydrogène et une fine épitaxie de silicium. Ce procédé a été détaillé dans le chapitre 3. Pour cette étude, nous nous sommes donc intéressés à trois types de collage de surfaces hydrophobes de silicium intitulé collage HF-last, collage de silicium reconstruit et collage mixte.

Les surfaces HF-last mises en jeu dans les **collages HF-last** sont obtenues par une série de nettoyages chimiques se terminant par un bain d'acide fluorhydrique. Ce type de collage sert de référence dans notre étude. En effet, le collage HF-last a déjà fait l'objet de nombreuses études mais reste peu utilisé ou intégré. Les énergies de collages atteintes à basse température sont en effet trop faibles (30mJ/m<sup>2</sup> mesuré à température ambiante) et il est nécessaire d'atteindre une température supérieure à 500°C pour qu'il y ait un renfort notable de cette énergie de collage. Cette contrainte le rend peu compatible avec par exemple, des applications basse température.

Un premier modèle de mécanismes de fermeture d'interface a été proposé dès les années 1990 par Tong et s'appuie sur l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température. En 2006, Rieutord *et al.* propose un nouveau modèle de fermeture d'interface en s'appuyant cette fois sur des mesures de réflectivité en rayons X qui permettent de sonder l'interface de collage enterrée à l'échelle nanométrique et de mesurer la densité électronique (apparenté à la profondeur de gap d'interface) et la largeur du gap d'interface. Ce modèle met en évidence la nécessité de prendre en compte la microrugosité des surfaces collées lors de la fermeture de l'interface de collage. En effet, à température ambiante, le contact entre les deux surfaces se fait par l'intermédiaire des aspérités les plus hautes. Lors de recuits en température, elles deviennent adhérentes et les contacts se développent latéralement.

En plus de la fermeture de l'interface, l'évolution des espèces chimiques présentes à l'interface a été suivie grâce à des mesures de spectroscopie en infrarouge en mode de réflexion internes multiples (FTIR-MIR). Pour une température de recuit inférieure à 300°C, l'interface de collage évolue très peu d'un point de vue chimique. Dès 300°C, il y a une évolution des espèces chimiques à l'interface de collage qui entraîne la production d'hydrogène. Cet hydrogène est stocké à l'interface et est à l'origine de la défektivité observée pour ces collages. Il faut atteindre une température de 900°C pour que cet hydrogène soit assez mobile pour diffuser dans le silicium.

---

Les **collages de surfaces hydrophobes de silicium reconstruit** ont ensuite été étudiés. L'élaboration de telles surfaces puis le collage direct a été expérimentée avec succès.

L'avantage d'utiliser de telles surfaces, d'un point de vue technologique, réside dans l'augmentation notable de l'énergie de collage et ce dès la température ambiante. En effet une énergie de collage de  $150 \text{ mJ/m}^2$  a été mesurée pour ces structures contre  $30 \text{ mJ/m}^2$  pour un collage HF-last. Ce renforcement de l'énergie à température ambiante nous a permis de réaliser les échantillons à fournir aux partenaires du projet européen AtMol. Une telle énergie de collage nous a permis d'élaborer les échantillons de  $1 \text{ cm}^2$  qui ont été démontés dans une chambre de préparation d'un bâti UHV. La surface de silicium reconstruite a ainsi été préservée par ce collage temporaire et a pu être utilisée par les partenaires du projet.

Cette valeur d'énergie de collage de  $150 \text{ mJ/m}^2$  est constante jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ , température à partir de laquelle elle augmente considérablement si bien qu'il n'est plus possible de la mesurer après un recuit de deux heures à  $400^\circ\text{C}$  sans casser les échantillons.

Les mécanismes de fermeture de collages hydrophobes de silicium reconstruit ont été étudiés en s'appuyant principalement sur des caractérisations XRR et FTIR-MIR. Les résultats de ces mesures à température ambiante ont permis de montrer que les liaisons de monohydrures de silicium piégées à l'interface de collage sont contraintes et ce, à cause de la proximité des deux surfaces. Grâce à ce résultat, nous avons également mis en évidence la présence de monohydrures de silicium contraints à l'interface de collages de silicium reconstruit mais aussi à l'interface de collages HF-last qui pourraient être localisés au niveau des points de contact entre les deux surfaces.

Le modèle mécanique de fermeture d'interface proposé par Rieutord *et al.* en 2006 peut être aussi appliqué au cas des surfaces de silicium reconstruit. En effet, même si ces surfaces se caractérisent par la présence de marches atomiques extrêmement lisses, ce sont les terrasses elles-mêmes qui jouent le rôle d'aspérités. La longueur d'onde des aspérités (distances entre marches) est donc le paramètre essentiel ici, qui réduit la partie répulsive de l'interaction entre les surfaces. On aboutit dans ce cas à un contact intime des deux surfaces (écrasement presque complet des aspérités) et une énergie d'adhésion beaucoup plus grande.

En parallèle de la fermeture de l'interface de collage, l'évolution des monohydrures de siliciums présents à l'interface a été établie. Pour une température de recuit inférieure à  $250^\circ\text{C}$ , ces monohydrures de silicium évoluent très peu. A partir de  $250^\circ\text{C}$ , l'énergie de collage augmente tandis que la densité électronique augmente, la largeur de l'interface restant constante. Une fermeture par grossissement des points adhérents a lieu dans cette gamme de température, cela signifie que des liaisons covalentes entre deux atomes de silicium se forment dès  $250^\circ\text{C}$ . L'évolution des espèces chimiques présentes à l'interface est marquée par la perte de la reconstruction de surfaces à  $400^\circ\text{C}$  avec l'apparition de dihydrures de silicium. De plus la formation de liaisons covalentes inter-plaques induit une production d'hydrogène qui est alors stocké à l'interface de collage sous forme de nanobulles. Au delà de  $900^\circ\text{C}$ , la disparition d'hydrures de silicium à l'interface ainsi que la très faible valeur de profondeur de trou d'interface attestent de la fermeture complète de l'interface de collage.

L'étude de collage de silicium reconstruit a ainsi permis de mettre en évidence que la formation de liaisons covalentes Si-Si avait lieu dès  $250^\circ\text{C}$ . Il était auparavant admis que cela ne pouvait avoir lieu qu'à plus haute température. Nous avons ainsi démontré que la faible rugosité et la passivation unique par des monohydrures de silicium jouent un rôle clé dans la fermeture de l'interface d'un tel collage.

D'un point de vue technologique, l'utilisation de surface de silicium reconstruit en vue du collage direct a permis d'obtenir des structures ayant une énergie de collage forte à basse température et une très faible défektivité. Ce type de collage est donc parfaitement adapté à une intégration dans des applications nécessitant une maîtrise du budget thermique. Par ailleurs l'interface étant dépourvue d'oxyde de silicium, ce type de collage pourrait être utilisé pour des applications nécessitant une bonne conduction électrique ou thermique à l'interface de collage.

Enfin les mécanismes physico-chimiques se produisant dans un **collage HF-last/Si reconstruit** ont été étudiés. Nous nous sommes ainsi intéressés à la fermeture d'un collage dont les deux surfaces présence une rugosité et une chimie de surface différentes. La fermeture de l'interface de collage pour ces structures est d'un point de vue mécanique et chimique est très similaire à celle décrite dans le cas du collage hydrophobe HF-last. Par contre l'énergie de collage mesurée à basse température est similaire à celle mesurée dans le cas de collages de silicium reconstruit. L'énergie de collage augmente ensuite de façon notable à partir de 500°C.

Pour ces collages, la présence d'oxygène à l'interface de collage a été mise en évidence par des mesures FTIR-MIR, XRR et EELS. La cause de cette présence d'oxygène reste à déterminer et pourra faire l'objet de futures études.

L'augmentation de l'énergie de collage à basse température associée à une baisse de la température du procédé de préparation de surface peut présenter un intérêt du point de vue technologique. Cependant si une application électrique est visée, la présence d'une faible quantité d'oxygène pourrait altérer le transport des électrons au travers de cette interface, la qualité de conduction électrique ou thermique de l'interface devra être évaluée.

Un second axe de travail portant sur les collages de surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés a été étudié lors de ce travail de thèse. Les applications visées par ce type de collage sont nombreuses. En effet les oxydes de silicium déposés peuvent être utilisés par exemple pour la réalisation d'hétérostructures où l'oxyde sert de capping et de couche de collage ou encore pour le report de circuits intégrés sur un substrat. Nous nous sommes ainsi intéressés à des préparations de surfaces compatibles avec ces applications basse température. Une préparation de surfaces par plasma ou polissage mécano-chimique a donc été utilisée en tant que traitements pré-collage. L'étude de mécanismes physico-chimique a progressé autour de deux axes de compréhension : la fermeture de l'interface de collage et la gestion des espèces chimiques présentes à l'interface de collage. Cette compréhension des mécanismes de collage s'est appuyée, comme dans le cas des collages de surfaces hydrophobes de silicium, sur la technique de réflectivité des rayons X pour la partie physique et structurale et sur des analyses de spectroscopie infrarouge pour la chimie.

Les films d'oxydes de silicium déposés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma utilisés dans cette étude ont la particularité d'absorber l'eau à température ambiante. Cela a été démontré par spectroscopie infrarouge. Cette absorption d'eau dans les films, référencé dans le manuscrit par vieillissement du film, a un impact direct sur les énergies de collages et permet de renforcer les collages dès les basses températures. Néanmoins c'est un paramètre difficile à maîtriser, nous nous sommes donc intéressés à d'autres préparations de surfaces tels que le plasma ou le polissage mécano-chimique.

---

Dans un premier temps, l'étude des mécanismes physico-chimiques dans un collage **SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparé par plasma** a été réalisée. Le mode de plasma utilisé dans cette étude est un plasma RIE (Reactive Ion Etching), deux gaz précurseurs ont été employés N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. Pour chaque structure collée nous nous sommes également intéressés aux mécanismes physico-chimiques dans des collages de films vieillis préparés par plasma juste avant le collage. Des comportements en température variant en fonction de la teneur en eau du film ou en fonction de plasma utilisé ont été mis en avant. Dans le cas de films non vieillis, c'est à dire peu chargés en eau, l'eau piégée à l'interface de collage est absorbée en partie ou en totalité à température ambiante par le film d'oxyde déposé activé par plasma.

Pour un collage SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparé par plasma N<sub>2</sub>, l'eau piégée à l'interface de collage est absorbée en totalité à température ambiante. Les mesures d'énergie ainsi que les spectres infrarouges sont stables jusqu'à 500°C. A partir de cette température, la quantité de silanols diminue alors que la densité électronique augmente ainsi la formation de liaisons covalentes à l'interface de collage. Cette réaction entraîne la formation d'hydrogène stocké à l'interface de collage comme le suggère l'augmentation de la largeur d'interface mesuré par XRR.

Pour un collage SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparé par plasma O<sub>2</sub>, l'eau diffuse en partie à température ambiante dans la subsurface de l'oxyde. L'épaisseur de cette subsurface est plus faible que celle créée par un plasma N<sub>2</sub> en raison de la taille plus importante des atomes d'oxygène qui pénètrent moins profondément dans l'oxyde. Ainsi l'eau absorbée profite des recuits pour diffuser plus profondément dans l'oxyde. Cela se traduit par une augmentation de l'énergie mesurée après un recuit à 400°C. D'un point de vue chimique, il faut atteindre comme dans le cas du plasma N<sub>2</sub> une température de 500°C pour que l'absorbance en bande d'absorption Si-OH diminue traduisant ainsi la formation de liaisons covalentes. Pour une température plus élevée (à partir de 700°C), la largeur de l'interface augmente : cela traduit la présence d'hydrogène sous forme nanobulles résultant de la formation de liaisons covalentes.

Dans le cas de films vieillis, la subsurface de l'oxyde est déjà chargée en eau. L'eau présente à l'interface de collage ne peut donc plus diffuser aussi facilement à température ambiante, comme cela a été mis en avant pour les films d'oxydes traités par plasma après le dépôt. L'eau présente à l'interface diffuse dans l'oxyde grâce aux recuits basse température puis l'interface commence à se fermer dès 400°C. Ainsi les spectres FTIR-MIR indiquent que cette eau diffuse pour des températures de recuit inférieures à 400°C. A partir de 500°C, l'absorbance mesurée en bande OH diminue ce qui atteste de la formation de liaisons covalentes et donc de la fermeture de l'interface de collage. Ce comportement en température est indépendant du plasma utilisé lors de la préparation des surfaces.

Dans un second temps, les structures SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparées par polissage mécano-chimique (CMP) ont été étudiées. Cette étude a été menée sur des films d'oxydes déposés de deux épaisseurs différentes : une structure avec des films fins de 100 nm et une structure avec des films épais de 1 µm.

Les **collages SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> de films fins préparés par polissage mécano-chimique** se caractérisent par de fortes énergies à basse température. Un tel renfort d'énergie peut être attribué à l'action de la CMP qui lisse les surfaces et charge la subsurface en eau. La présence d'eau dans le film est constatée à température ambiante sur le spectre FTIR-MIR et une couche moins dense est observée sur le profil de densité électronique compatible avec un film d'oxyde chargé en eau.

Ce renfort d'énergie est associé à l'apparition de bulles à partir de 400°C. Ceci est dû à la gestion de l'eau piégée à l'interface de collage qui diffuse à basse température et traverse le film d'oxyde. Le silicium sous-jacent va alors s'oxyder induisant alors une production d'hydrogène stocké sous forme de bulles. Cette production d'hydrogène est également visible lors des mesures XRR par l'élargissement des profils de densité électronique. Suite à un recuit de deux heures à 700°C, la défektivité observé par SAM est très importante ce qui rend les mesures FTIR-MIR et XRR inexploitable.

Les **collages SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> de films épais préparés par polissage mécano-chimique** se caractérisent par une plus faible défektivité que celle observée pour les collages SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> de films fins. Cette différence est principalement due à l'épaisseur du film qui permet de mieux gérer l'eau produite lors de la formation de liaisons covalentes, réduisant ainsi la défektivité observée pour ces collages.

L'évolution en température des espèces chimiques présentes à l'interface de collage suivie par FTIR-MIR montre qu'il faut atteindre une température de 500°C pour la condensation des silanols.

D'un point de vue mécanique, la densité électronique mesurée par XRR est bien plus importante dès les basses températures si nous la comparons à la densité électronique mesurée dans le cas d'un collage d'oxyde déposé sans préparation spécifique des surfaces. Ceci peut être attribué encore une fois à la CMP qui lisse les surfaces et permet ainsi un contact plus intime entre les deux surfaces.

La densité électronique reste constante jusqu'à 700°C puis augmente fortement. Dans le même temps la largeur reste constante. Ceci suggère une fermeture par élargissement des points de contact. Suite à un recuit à 1200°C, la largeur d'interface augmente brusquement ce qui pourrait traduire la présence de nanobulles à l'interface de collage.

L'étude des différents collages de films d'oxydes de silicium déposés permet ainsi de préconiser un traitement par plasma en atmosphère azote ou un traitement par CMP sur des films épais pour l'obtention de collage efficace et de bonne qualité en vue d'application basse température.

Les mécanismes de fermeture d'interface établis pour chaque structure collée sont spécifiques à l'oxyde déposé utilisé dans cette étude. Une thèse a d'ailleurs démarré dans le laboratoire afin d'établir les mécanismes de fermeture d'interface pour des collages direct d'oxydes de silicium déposés par d'autres méthodes de dépôt.





## **Publications**

### **Journaux :**

- C. Rauer, F. Rieutord, J.M. Hartmann, A.M. Charvet, F. Fournel, D. Mariolle, C. Morales, H. Moriceau, "Hydrophobic direct bonding of silicon reconstructed surfaces", *Microsystem technologies*, volume 16(5), pp.675-679 (2013)
- C. Rauer, H. Moriceau, F. Fournel, A. M. Charvet, C. Morales, N. Rochat, L. Vandroux, F. Rieutord, T. McCormick and I. Radu, "Treatments of Deposited SiO<sub>x</sub> Surfaces Enabling Low Temperature Direct Bonding", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, volume 2, issue 9, Q147-Q150 (2013)
- M. Kolmer, S. Godlewski, R. Zuzak, M. Wojtaszek, C. Rauer, A. Thuair, J.M. Hartmann, H. Moriceau, C. Joachim, M. Szymanski, "Atomic scale fabrication of dangling bond structures on hydrogen passivated Si(001) wafers processed and nanopackaged in a clean room environment", *Applied Surface Science*, volume 288, pp. 83-89 (2014)
- C. Rauer, H. Moriceau, F. Rieutord, J.M. Hartmann, F. Fournel, A.M. Charvet, N. Bernier, N. Rochat, H. Dansas, C. Morales, "Mechanism involved in direct hydrophobic Si(100)-2x1:H bonding", *soumis à Microsystem technologies* (2014)
- F. Rieutord, C. Rauer, H. Moriceau, à paraître dans *Europhysics Letters* (2014)

### **Conférences :**

- C. Rauer, F. Rieutord, J.M. Hartmann, A.M. Charvet, F. Fournel, D. Mariolle, C. Morales, H. Moriceau, "Hydrophobic direct bonding of silicon reconstructed surfaces", *Conference on Wafer Bonding for Microsystems 3D- and Wafer Level Integration*, 2011, Chemnitz, Allemagne - Poster et abstract étendu.
- C. Rauer, H. Moriceau, F. Fournel, A. M. Charvet, C. Morales, N. Rochat, L. Vandroux, F. Rieutord, T. McCormick and I. Radu, "Treatments of Deposited SiO<sub>x</sub> Surfaces Enabling Low Temperature Direct Bonding", *ECS Prime 2012, 12<sup>th</sup> International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding*, 2012, Honolulu, USA - Présentation orale et article de revue.
- C. Rauer, H. Moriceau, F. Rieutord, J.M. Hartmann, F. Fournel, A.M. Charvet, N. Bernier, N. Rochat, H. Dansas, C. Morales, "Mechanism involved in direct hydrophobic Si(100)-2x1:H bonding", *Conference on Wafer Bonding for Microsystems 3D- and Wafer Level Integration*, 2013, Stockholm, Suède - Présentation orale et abstract étendu.

### **Brevet :**

- F. Fournel, C. Morales, H. Moriceau, C. Rauer, " Procédé de traitement et de collage direct d'une couche de matériau", demande de brevet en France n° 11 59711 du 26-10-2011.





## Résumé :

---

Le collage direct consiste en la mise en contact de deux surfaces suffisamment lisses et propres pour qu'une adhésion puisse se créer sans ajout de matière à l'interface. Ce procédé réalisable à l'échelle industrielle trouve son intérêt dans l'empilement de structures ou de matériaux pour la microélectronique ou les microtechnologies. Il s'avère alors important de maîtriser ce procédé et cela passe notamment par la compréhension des mécanismes physico-chimique se produisant lors du collage. Le but de ce travail de thèse est donc l'étude des mécanismes mis en jeu dans le collage hydrophobe de silicium et le collage hydrophile d'oxydes de silicium déposés.

Dans cette étude, des procédés de collage direct hydrophobe de plaques de silicium (100) reconstruit ont été développés, ainsi que des collages de surfaces hydrophiles d'oxyde de silicium déposés préparées par des activations plasma azote ou oxygène ou par un procédé de polissage mécano-chimique. Le comportement de toutes ces structures a été étudié à plusieurs stades du procédé, en particulier lors des traitements thermiques de consolidation de l'interface de collage. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation ont été mises en oeuvre comme la mesure d'énergie de collage, l'observation de la défektivité par microscopie acoustique, la spectroscopie infrarouge et la réflectivité des rayons X. Cela a ainsi permis de suivre la fermeture de l'interface de collage en température d'un point de vue chimique et mécanique et des mécanismes de collage ont alors pu être proposés pour toutes les structures étudiées. Des recommandations ont également pu être faites pour l'obtention de collages d'oxydes de silicium déposés efficaces et de qualité.

*Mots clés : Collage direct, collage de silicium, collage d'oxydes, préparation de surfaces, surface hydrophobe, surface hydrophile*

## Abstract :

---

Direct wafer bonding refers to a process by which two mirror-polished wafers are put into contact and held together at room temperature by adhesive force, without any additional material. This technology feasible at an industrial scale generates wide interest for the realization of stacked structures for microelectronics or microtechnologies. In this context, a precise understanding of bonding mechanisms is necessary. Consequently, the aim of this work is to study the bonding mechanisms for hydrophobic silicon reconstructed surfaces and hydrophilic deposited silicon oxides surfaces

In this study, bonding of hydrophobic silicon reconstructed surfaces and bonding of hydrophilic deposited silicon oxides prepared either by plasma activation or chemical-mechanical polishing were analyzed, as a function of post-bonding annealing temperature. For this, several characterization techniques have been used: bonding energy measurement, acoustic microscopy in order to observe defectivity, infrared spectroscopy and X-Ray reflectivity. Thus the bonding interface closure has been analyzed from a chemical and mechanical point of view and bonding mechanisms have been proposed for the studied bonded structures. Finally the study of deposited silicon oxide bonding prepared either by plasma activation or by chemical-mechanical polishing has lead to some recommendations for efficient and high quality deposited silicon oxides bonding.

*Key words: Direct bonding, silicon bonding, silicon oxide bonding, surface preparation, hydrophobic surface, hydrophilic surface*