



**HAL**  
open science

# Mécanismes de collage direct de films de silicium polycristallin

Romain Feilleux

► **To cite this version:**

Romain Feilleux. Mécanismes de collage direct de films de silicium polycristallin. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI093 . tel-01389104

**HAL Id: tel-01389104**

**<https://theses.hal.science/tel-01389104>**

Submitted on 21 Jun 2017

**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

**Romain FEILLEUX**

Thèse dirigée par **François RIEUTORD**

préparée au sein du **Laboratoire CEA-LETI / LTFC**  
dans **l'École Doctorale IMEP-2**

# Mécanismes de collage direct de films de silicium polycristallin

Thèse soutenue publiquement le **27 Octobre 2011**  
devant le jury composé de :

**M. Hubert RENEVIER**

Président du jury, Professeur des Universités, Institut Polytechnique de Grenoble

**M. Jean CAMASSEL**

Rapporteur du jury, Directeur de recherche, CNRS Montpellier

**M. Jérémie GRISOLIA**

Rapporteur du jury, Maître de conférences, INSA Toulouse

**Mme. Stéphanie ESCOUBAS**

Membre du jury, Maître de conférences, Université Aix-Marseille 3

**M. François RIEUTORD**

Membre du jury, Directeur de recherche, CEA Grenoble

**M. Hubert MORICEAU**

Membre du jury, Ingénieur de recherche et de formation



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Généralités et état de l'art</b>	<b>10</b>
1.1	Présentation générale du SOI . . . . .	10
1.1.1	Historique . . . . .	10
1.1.2	Méthodes d'élaboration . . . . .	11
1.1.2.1	Réalisation de la couche enterrée par implantation (SIMOX)	11
1.1.2.2	Techniques de collage : Wafer Bonding . . . . .	11
1.1.3	Applications nouvelles et motivations . . . . .	13
1.1.4	Utilisation du silicium polycristallin dans les technologies SOI . . . . .	15
1.1.4.1	Couche de passivation pour applications haute résistivité . . . . .	15
1.1.4.2	Technologie Silicium sur isolant partiel (PSOI) . . . . .	15
1.2	Technologies de fabrication de substrats PSOI . . . . .	17
1.2.1	Approche SIMOX . . . . .	17
1.2.2	Approche épitaxiale . . . . .	17
1.2.3	Approche polysilicium . . . . .	18
1.3	Elaboration de films de polysilicium . . . . .	18
1.3.1	Techniques de dépôt . . . . .	19
1.3.1.1	LPCVD . . . . .	19
1.3.1.1.1	Influence du support de dépôt sur la morphologie du film déposé . . . . .	21
1.3.2	Stabilité et évolution des films de polysilicium au cours de traite- ments thermiques . . . . .	22
1.3.2.1	Modèles de croissance normale . . . . .	22
1.3.2.2	Modèle de croissance secondaire . . . . .	23
1.4	Présentation du collage direct . . . . .	24
1.4.1	Introduction et définition . . . . .	24
1.4.1.1	Collage hydrophile et collage hydrophobe . . . . .	25
1.4.1.2	Prérequis pour la réalisation de collages . . . . .	27
1.4.1.2.1	Morphologie du matériau . . . . .	27
1.4.1.2.2	Propreté de la surface . . . . .	28
1.4.2	Mécanismes du collage direct . . . . .	28
1.4.2.1	Modèles développés . . . . .	29
1.4.2.2	Limites et problèmes liés au collage direct . . . . .	31

1.5	Conclusion . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Techniques de caractérisation utilisées dans cette étude</b>	<b>33</b>
2.1	Caractérisation des surfaces de polysilicium . . . . .	33
2.1.1	Propriétés cristallines des films . . . . .	33
2.1.1.1	Microscopie électronique en transmission . . . . .	33
2.1.1.1.1	TEM Haute Résolution . . . . .	33
2.1.1.2	Diffraction des rayons X . . . . .	34
2.1.1.2.1	Rappels sur la diffraction par un cristal . . . . .	34
2.1.1.2.2	Facteur de structure et facteur de forme . . . . .	35
2.1.1.2.3	Analyse des effets de taille et des effets de distorsion dans le réseau cristallin . . . . .	35
2.1.2	Etat de surface des films . . . . .	37
2.1.2.1	Microscopie à force atomique . . . . .	37
2.2	Caractérisations des empilements collés . . . . .	38
2.2.1	Mesure d'énergie de collage : méthode de la lame de Maszara . . . . .	39
2.2.2	Microscopie acoustique à balayage (SAM) . . . . .	40
2.2.3	Reflection des rayons X (XRR) . . . . .	41
2.2.3.1	Principe de la mesure . . . . .	41
2.2.3.2	Obtention du profil de densité électronique à partir de la courbe de réflectivité . . . . .	44
2.2.3.3	Réalisation expérimentale . . . . .	44
2.2.3.4	Champ d'informations obtenues par réflectivité . . . . .	45
2.2.4	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	47
2.2.4.1	Principe du mode en réflexion interne multiple (MIR) . . . . .	48
2.2.4.2	Exploitation pour l'analyse des collages . . . . .	49
2.2.5	Mesure des quantités de gaz piégés à l'interface par spectrométrie de masse (collaboration CEA INAC/JD.PENOT) . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Réalisation des structures collées polysilicium-Silicium</b>	<b>53</b>
3.1	Préparation des substrats de polysilicium . . . . .	53
3.1.1	Types de dépôts étudiés . . . . .	54
3.1.1.1	Caractérisation des films LPCVD standards . . . . .	55
3.1.1.2	Films LPCVD recristallisés . . . . .	60
3.1.2	Planarisation des surfaces . . . . .	68
3.1.2.1	Description du polissage mécano chimique . . . . .	68
3.1.2.2	Efficacité du polissage sur les différentes variétés étudiées . . . . .	69
3.2	Nettoyage des surfaces . . . . .	74
3.2.1	Description des chimies utilisées en microélectronique . . . . .	74
3.2.2	Etude de la compatibilité des traitements connus avec les films de silicium polycristallins . . . . .	75
3.3	Consolidation des structures obtenues . . . . .	80
3.3.1	Choix des traitements thermiques . . . . .	80

3.3.2	Analyse de la défectivité : résultats de microscopie acoustique . . . .	82
3.3.2.1	Evolution de la défectivité en fonction de la température . . . . .	82
3.3.3	Mesure des énergies de collage . . . . .	84
3.4	Synthèse et conclusions . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Mécanismes de collage des films de silicium polycristallin sur silicium monocristallin</b>	<b>88</b>
4.1	Evolution physico-chimique de l'interface de la température ambiante à 1100°C	88
4.1.1	Fermeture de l'interface . . . . .	88
4.1.1.1	Tendance générale du comportement de l'interface . . . . .	89
4.1.1.2	Différences observées suivant les variétés de silicium polycristallin . . . . .	93
4.1.2	Gestion de l'eau piégée à l'interface . . . . .	96
4.2	Formation de défauts de collage à l'interface . . . . .	100
4.2.1	Origine des défauts de collage . . . . .	101
4.2.1.1	Hydrogène issu de l'oxydation . . . . .	101
4.2.1.2	Hydrogène piégé dans la couche de polysilicium . . . . .	102
4.2.2	Mesure de la quantité d'hydrogène à l'interface de collage . . . . .	102
4.2.2.1	Influence du type des propriétés cristallines du polysilicium	102
4.2.2.2	Effet des traitements thermiques avant collage . . . . .	104
4.3	Mise en perspective avec les résultats sur collage Si-Si . . . . .	106
4.4	Diffusion de l'hydrogène de l'interface en fonction de la température . . . .	106
4.4.1	Diffusion latérale . . . . .	106
4.4.2	Diffusion verticale . . . . .	107
4.5	Lien entre diffusion de l'hydrogène et guérison des défauts à l'interface . .	111
4.6	Synthèse et conclusions . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Réalisation de structures SOI partielles (PSOI)</b>	<b>113</b>
5.1	Technique de réalisation des empilements . . . . .	113
5.1.1	Lithographie du SOI . . . . .	114
5.1.2	Dépôt de pSi ou de aSi sur la couche patternée . . . . .	115
5.1.3	Planarisation des surfaces . . . . .	116
5.2	Fonctionnalités de la couche de polysilicium . . . . .	118
5.2.1	Influence de la microstructure sur les propriétés diffusives du silicium polycristallin . . . . .	119
5.2.2	Choix de la variété de polysilicium adapté . . . . .	120
5.2.3	Evolution de la cristallinité du dépôt au cours de traitements thermiques de renforcement du collage . . . . .	121
5.2.3.1	Différences entre cristallisation en surface libre et dans un volume . . . . .	123
5.2.3.2	Effet du piédestal sur la cristallisation . . . . .	124
5.2.3.3	Conclusions . . . . .	126
5.3	Application : Libération de membrane pour MEMS, projet ANR SONGES	127

5.4 Conclusion . . . . .	129
<b>Bibliography</b>	<b>131</b>
<b>List of Figures</b>	<b>136</b>

# INTRODUCTION

Depuis les premiers transistors jusqu'à nos jours, l'industrie du semi-conducteur s'est évertuée à suivre la loi empirique énoncée en 1965 par Gordon Moore : "*Le nombre de transistors par circuit de même taille doublera tous les dix-huit mois*". La miniaturisation s'est poursuivie sans relâche en suivant d'assez près cette loi exponentielle, contournant toujours les obstacles technologiques rencontrés.

Aujourd'hui, la poursuite de la miniaturisation, sa pérennité pour la conception de circuits CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) est remise en question pour plusieurs raisons :

- Il existe des obstacles technologiques forts qui laissent augurer une augmentation des coûts de production déraisonnables. La lithographie optique en particulier, pierre angulaire de la miniaturisation, est confrontée à une rupture technologique. Les technologies basées sur la lithographie à 193 nm, dans l'air ou par immersion, atteignent leurs limites malgré les progrès consentis en termes d'optique et de résines. Les solutions envisagées pour l'avenir, lithographie e-beam ou extrême UV, sont en l'état coûteuses et inadaptées à l'environnement industriel.
- L'épaisseur des motifs et des films constitutifs des dispositifs atteignant des dimensions de l'ordre de quelques couches atomiques, des effets dus à la physique quantique vont se manifester et perturber le fonctionnement des circuits (tunneling quantique).
- Le besoin croissant de convergence numérique impose l'intégration d'une multiplication conséquente de fonctions au sein d'un même dispositif. Il en découle un besoin qui dépasse le cadre simple du problème de miniaturisation et qui adresse la question de la diversification des matériaux utilisés dans la microélectronique. Les empilements conçus sont ainsi de plus en plus complexes et la composante matériau de la problématique tend à prendre de plus en plus d'importance.

Face à ces questions, plusieurs hypothèses de travail existent. Certaines d'entre elles envisagent une rupture technologique majeure bouleversant radicalement la conception des ordinateurs et menant vers une explosion des sciences cognitives apportée par les nanotechnologies. L'hypothèse de continuité est basée sur la pérennité du CMOS tel qu'on le connaît jusqu'en 2015-2020 puis l'émergence forte des technologies et architectures 3D offrant un excellent compromis entre puissance de calcul et consommation énergétique et favorisant la convergence des technologies.

Dans cette dernière optique, l'emploi de technologies basées sur le SOI (silicon on insulator) et donc sur le collage direct par adhésion moléculaire. En effet cette technologie consiste en la mise en contact de surfaces suffisamment lisses et propres pour créer une adhésion sans apport de matière. Le collage direct ouvre donc des perspectives intéressantes dans le domaine de l'intégration 3D.

Parmi les premiers produits du collage direct, on retrouve les substrats de type SOI largement utilisés depuis une dizaine d'années et dont l'évolution tend à suivre au plus près les besoins toujours plus variés en terme d'intégration des acteurs de la microélectronique.

La thèse présentée ici s'intéresse plus particulièrement à un procédé permettant d'obtenir des substrats de type SOI partiel à faible coût en utilisant le collage direct de films de silicium polycristallin et par conséquent aux mécanismes régissant le collage de ces films reportés sur silicium monocristallins. Le silicium polycristallin est un matériau beaucoup plus complexe que le monocristallin. Il existe une multitude de facteurs susceptibles d'affecter le collage et l'objet de cette étude est de déterminer quelles propriétés influent en premier ordre sur les mécanismes d'adhésion.

Afin de cerner l'enjeu lié à la conception de substrat de type SOI partiel et de cerner avec précision les caractéristiques liées à l'utilisation d'un tel matériau, la première partie de ce manuscrit présente un état de l'art sur l'utilisation du SOI et les avantages liés au SOI partiel, une présentation par l'art du silicium polycristallin et un rappel des connaissances acquises sur le collage direct. Dans un second temps, nous présentons les techniques de caractérisation utilisées pour mener à bien cette étude.

Les chapitres suivants sont le coeur du travail de recherche proprement dit. Le chapitre 3 présente tout d'abord d'un point de vue pratique la réalisation d'empilements de polysilicium sur silicium polycristallin et les difficultés afférentes. Le chapitre 4 s'attache à présenter les résultats de l'investigation des mécanismes de collage occurring dans le collage dit hydrophile en se basant sur les caractérisations fines de l'interface proposées par la réflectivité des rayons X et la spectroscopie infrarouge et de la gestion des espèces gazeuses piégées à l'interface de collage au moyen de caractérisations post collage et de quelques modélisations mathématiques. Enfin le chapitre 5 présente l'application du collage direct du silicium polycristallin dans le cadre de la réalisation de substrat SOI partiel en décrivant les problèmes technologiques liés à leur réalisation mais aussi les problèmes physiques liés à l'évolution des couches de silicium polycristallin au cours des traitements thermiques post collage.

# Chapitre 1

## Généralités et état de l'art

### 1.1 Présentation générale du SOI

#### 1.1.1 Historique

test Le terme SOI pour Silicon On Insulator désigne un empilement "substrat-film isolant-couche mince de silicium monocristallin". Le matériau isolant est très généralement une couche d'oxyde de silicium (fig 1.1). La réalisation de ce type de structure a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1960. Le besoin initial était un durcissement des circuits intégrés aux radiations ionisantes pour des applications spatiales ou militaires.

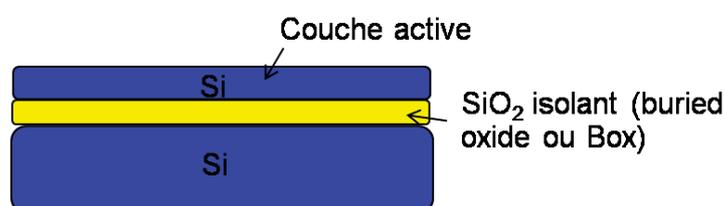


FIGURE 1.1 – Schéma d'empilement de type SOI. La couche active est une fine couche de silicium sur laquelle sont réalisés les dispositifs

Aujourd'hui l'intérêt du SOI dépasse ces secteurs de niche pour prendre un rôle très important dans la microélectronique. En effet les transistors devenant de plus en plus petits, ils s'apparentent de plus en plus à un variateur d'intensité plutôt qu'à un interrupteur. Mais en position "off", le courant arrive encore à passer, en légère quantité : le transistor présente des fuites d'énergie (leakage current), d'où une perte d'énergie et de performances. L'utilisation de substrats SOI permet d'obtenir une consommation électrique réduite et une rapidité de fonctionnement augmentée (tension de seuil plus basse et élimination des capacités de jonction), une isolation accrue, de faibles pertes et une diminution des phénomènes parasites du substrat par diminution de l'effet de volume.

L'intérêt est donc fort pour les applications CMOS mais également pour des circuits haute tension (meilleure isolation), les circuits RF (réduction des pertes par couplage), les

microsystèmes et applications photoniques (définition précises des parties mobiles ou des guides optiques) ou encore le transfert plus largement de couches minces de silicium sur matériaux innovants.

La principale difficulté de ce type de structure est l'obtention d'une couche monocristalline sur une couche isolante. Aucune méthode de dépôt ne permet d'obtenir une couche monocristalline sans germe présentant le même réseau cristallin que celui souhaité in fine.

## 1.1.2 Méthodes d'élaboration

Depuis les années 60, de nombreuses voies d'élaborations ont été envisagées afin d'obtenir des substrats de type SOI jusqu'à l'avènement du procédé *Smart Cut<sup>tm</sup>* qui a permis d'envisager une production à l'échelle industrielle. Si aujourd'hui la fabrication de ces substrats fait appel au collage direct, ce ne fut pas toujours le cas.

### 1.1.2.1 Réalisation de la couche enterrée par implantation (SIMOX)

Les premiers substrats SOI furent en effet réalisés par le procédé SIMOX (séparation par implantation d'oxygène). La réalisation de la couche isolante enterrée était réalisée par implantation d'ions oxygène, suivi d'un recuit haute température (1300°C) afin de former l'oxyde de silicium par réaction des ions oxygène avec le silicium (fig 1.2) [Wa66]. Les substrats obtenus, de qualité médiocre et très onéreux n'ont pas su trouver alors une

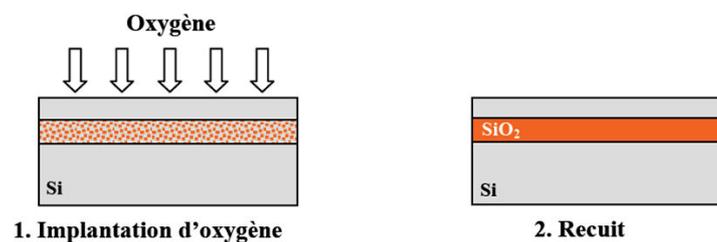


FIGURE 1.2 – Schéma de principe de la fabrication de substrat SOI par implantation ionique d'oxygène

utilisation dans des secteurs grand public, restant confinés aux applications spatiales et militaires.

### 1.1.2.2 Techniques de collage : Wafer Bonding

L'arrivée de techniques d'élaboration basées sur le collage moléculaire a permis l'essor des substrats SOI. Développé au cours des années 80, le procédé BSOI pour "bonded SOI" ouvrait une nouvelle voie pour la conception de SOI jusqu'ici laissée aux techniques d'implantation ou d'épitaxie sur saphir (SOS) [Las85]. Ce procédé est basé sur le collage d'un substrat de silicium sur un second recouvert d'oxyde suivi d'un amincissement permettant d'obtenir un film fin de silicium.

Cette méthode est aujourd'hui couramment utilisée pour réaliser des transferts de films, de circuits, du report de couches, lorsque l'épaisseur du film demandé reste relativement épaisse (de l'ordre du micromètre). En effet, l'inconvénient de ce procédé est l'épaisseur du film actif limité à la gamme micronique ainsi que la non homogénéité en épaisseur de la couche obtenue par amincissements mécaniques et chimiques. De ce fait, la technologie BSOI ne peut être appliquée aux impératifs des technologies planaires CMOS.

Ce champ d'application est couvert depuis les années 90 par la technologie *Smart Cut*<sup>tm</sup> qui a permis la fabrication de substrats de grande qualité à moindre coût. La technologie *Smart Cut*<sup>tm</sup> utilisée par SOITEC, a été conçue par M. Bruel au CEA-LETI en 1991 [Ba95]. Elle consiste en l'assemblage de deux substrats de silicium A et B dont l'un est recouvert d'une couche d'oxyde. Celui-ci subit une implantation d'ions gazeux comme l'hydrogène ou l'hélium qui traversent la couche d'oxyde jusqu'à une profondeur dans le silicium fonction de l'énergie d'implantation. Les substrats sont ensuite collés et subissent par la suite un traitement thermique visant à générer une fracture dans la zone implantée. En effet, l'hydrogène crée dans le silicium des défauts sous forme de platelets et microfissures qui croissent et se propagent avec le recuit jusqu'à rupture du substrat. (fig 1.3)

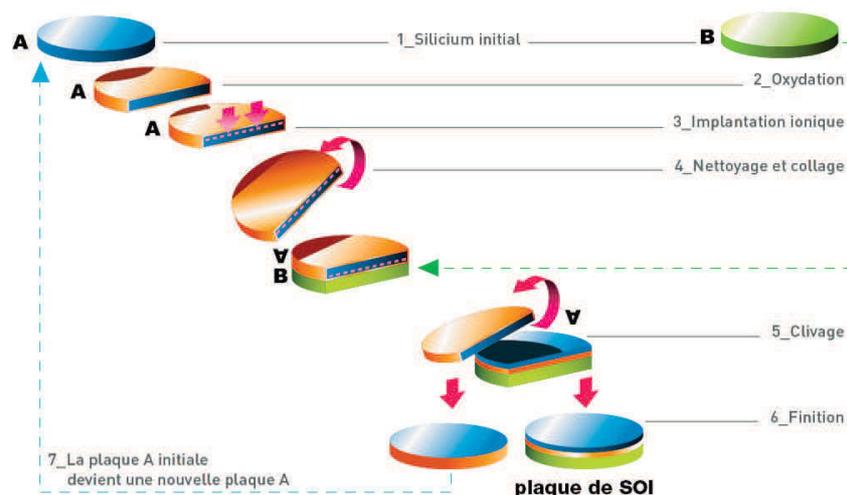


FIGURE 1.3 – Procédé type Smart Cut pour la fabrication d'un SOI (source, [www.soitec.fr](http://www.soitec.fr))

Ce procédé a réellement ouvert la voie à l'intégration du substrat SOI pour la micro-électronique grand public. Souple, cette technologie permet de concevoir des empilements comprenant une large gamme d'épaisseur de films selon les paramètres d'implantation. Aujourd'hui, la société SOITEC est en mesure de proposer des substrats munis d'une couche active de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les applications CMOS de pointe (Fully Depleted SOI ou FDSOI). Le SOI via le procédé *Smart Cut*<sup>tm</sup> a ouvert la voie à de nouvelles architectures à même de suivre encore pour un temps la loi de Moore (architectures multigate, gate all around...)[Col04].

En outre, le procédé ne se limite pas aux empilements purement silicium mais peut être étendue à une large gamme de matériaux selon l'application souhaitée.

### 1.1.3 Applications nouvelles et motivations

Si les substrats SOI s'adaptent au besoin des prochaines étapes de miniaturisation (FDSOI) en réduisant le taille de la couche de silicium active, des applications hors CMOS se tournent aujourd'hui vers cette technologie.

- Application aux PIC (Power Integrated Circuits). Les PIC consistent en l'intégration juxtaposée de composants de puissance avec leur circuit de commande, en assurant la séparation entre traitement de l'énergie et du signal. L'utilisation d'un substrat massif comportant des isolations par jonction présente un inconvénient de taille : ces structures d'isolations occupent beaucoup de place, ont des courants de fuite élevés, et sont assez peu adaptés finalement à de tels designs.

Un substrat SOI permet, grâce à sa couche d'oxyde de silicium, une isolation verticale entre composants de puissance et composants de commande. L'absence d'isolation par jonction permet d'augmenter la capacité d'intégration de ce type de dispositifs [Ua00].

Cependant l'utilisation d'un substrat SOI pose le problème de la dissipation thermique pour les composants de puissance. En effet, la couche isolante électrique de  $SiO_2$  est également isolante thermique et empêche la dissipation de chaleur par la face arrière.

Une évolution des substrats SOI propose une solution à ce problème : les substrats PSOI pour Partial SOI ou SOI partiel. Il s'agit de SOI au sein desquels certaines zones de la couche isolante enterrée ont été ouvertes localement. Le substrat présente donc, selon un motif défini, des zones de silicium massif et des zones SOI. Dans le

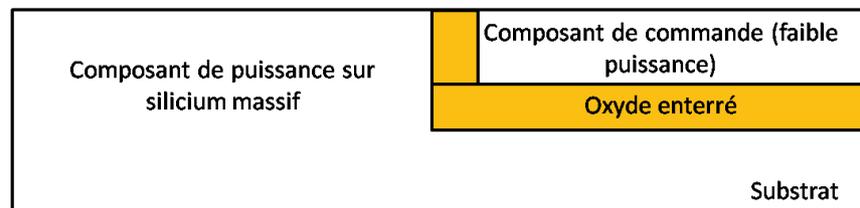


FIGURE 1.4 – Exemple d'application d'un substrat PSOI aux circuits de puissance. La commande est située sur une zone SOI et le composant de puissance est sur la partie silicium massif pour permettre la dissipation thermique

cas de l'intégration de composants de puissance, il est envisageable de réaliser les composants de puissance sur les zones de Si massif et de réaliser à côté (séparation par isolation verticale, tranchée RIE, LOCOS...) le composant de commande sur SOI (fig 1.4).

- Application aux microsystemes. Parallèlement aux applications purement électroniques, les substrats SOI sont adaptés à la réalisation de microsystemes électromécaniques ou MEMS.

Un des grands écueils dans la réalisation de composants MEMS est la conception précise des motifs mécaniques. Sur substrat massif, l'utilisation d'un silicium mo-

nocristallin garantit de bonnes propriétés mécaniques aux parties mobiles. Mais les techniques de "Bulk Micromachining" basées sur des attaques chimiques de type KOH, TMAH, qui effectuent une gravure du silicium (anisotrope le plus souvent) ne permettent pas de définir avec précision les motifs désirés [SSTU99], [Dut]. En effet, la finesse du procédé est fonction de la durée de gravure chimique dont la reproductibilité n'est pas idéale. La réalisation de couches d'arrêt est difficile.

Il a néanmoins été développé une méthode de "Surface Micromachining" utilisant une couche sacrificielle et une couche de silicium polycristallin. La partie active du dispositif est obtenue par gravure sèche du silicium polycristallin jusqu'à la couche sacrificielle, éliminée par la suite par gravure sélective pour libérer la partie mobile. L'avantage de cette méthode est la définition plus précise des éléments mécaniques. En revanche, dans cette configuration, la partie mobile est en silicium polycristallin. Or les propriétés mécaniques de cette variété cristalline du silicium sont bien moins bonnes que celles du silicium monocristallin ce qui a limité des possibilités de design des parties mobiles [Za03].

L'utilisation du SOI apparaît donc comme une solution de choix pour répondre à ces problèmes. La couche d'oxyde enterrée peut faire office de couche sacrificielle gravée sélectivement et la couche active de silicium, d'épaisseur ajustable (*UNIBOND<sup>tm</sup>* ou BSOI), permet le design des parties mobiles sur une couche de silicium monocristallin. On a donc avec le SOI une convergence des avantages du "Bulk Micromachining" et du "Surface Micromachining". L'utilisation de substrat SOI Partiel est également envisagée dans la conception de MEMS. En effet, cette technique permet la définition précise de zones dépourvues de couche sacrificielle par des méthodes de microélectronique extrêmement précises (lithographie) et est donc adaptée de ce point de vue pour la conception de structures complexes, les zones de silicium "massif" jouant le rôle de pilier mécanique soutenant les dispositifs (fig 1.5).

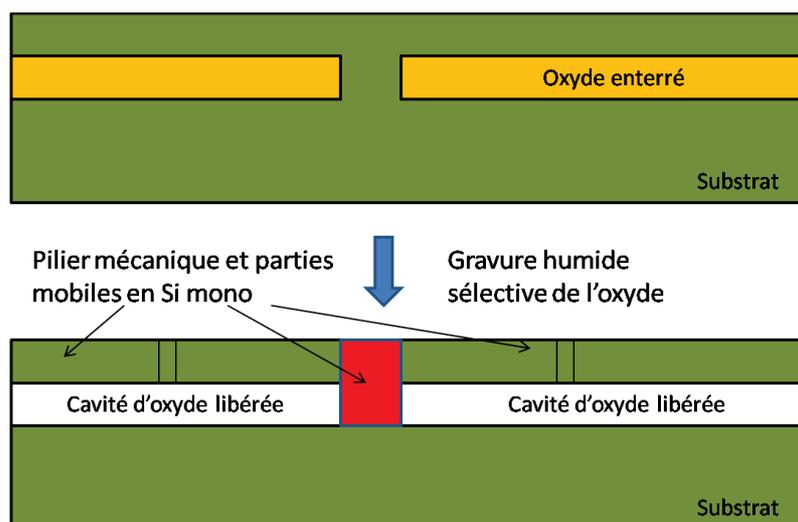


FIGURE 1.5 – Utilisation de substrats PSOI pour la réalisation de dispositifs MEMS

### 1.1.4 Utilisation du silicium polycristallin dans les technologies SOI

Les nouvelles pistes d'utilisation du SOI présentées précédemment nécessitent une évolution dans la conception des substrats. Si certaines d'entre elles peuvent être uniquement technologiquement basées sur des variations de procédés existants, d'autres vont faire appel à l'intégration de matériaux jusqu'alors absent des substrats SOI. Le silicium polycristallin dont il sera amplement question dans ce manuscrit fait partie des matériaux à fort potentiel pour répondre à certaines problématiques soulevées par ces nouvelles applications.

#### 1.1.4.1 Couche de passivation pour applications haute résistivité

Les substrats SOI présentent des avantages certains pour l'intégration d'applications RF, grâce à la grande résistivité de la couche isolante enterrée et permet donc d'éviter des pertes par le substrat.

Malheureusement les substrats SOI souffrent d'une chute de résistivité à l'interface entre le Si et le  $SiO_2$  due à la présence de porteurs libres, attirés en surface par des charges fixes dans le  $SiO_2$ . Si l'on considère l'élaboration de guides d'ondes coplanaires, cette chute locale de la résistivité entraîne une diminution notable de la résistivité effective  $\rho_{eff}$  et augmente donc les pertes.

Pour diminuer voir annuler cet effet, une solution largement diffusée est de passiver le substrat en incorporant un film de matériau contenant un nombre élevé de pièges, à l'interface  $Si/SiO_2$ . En particulier, l'emploi de films de silicium polycristallins à petits grains, les joints de grains représentant généralement des sites de piégeage, permet de garder une compatibilité avec le procédé *smart cut<sup>tm</sup>* et assure de bons résultats vis à vis de cette problématique (fig 1.6).

La réalisation de substrats ainsi passivés fait donc appel à l'intégration d'un film de silicium polycristallin dans un empilement subissant un collage direct. Ce film peut être collé directement sur un substrat oxydé ou comme le suggère la figure (1.7), être placé sous une couche de  $SiO_2$  avant collage.

#### 1.1.4.2 Technologie Silicium sur isolant partiel (PSOI)

Comme nous l'avons énoncé plus haut (1.1.3), les substrats SOI partiels (ou PSOI) ont un potentiel certain pour l'intégration de circuits de puissance ou dans des applications MEMS.

Il existe plusieurs groupes technologiques proposant la conception de substrats PSOI. La société SOITEC possède un brevet concernant l'obtention de substrats PSOI par collage direct de silicium polycristallin sur silicium monocristallin selon une méthode qui sera plus amplement décrite par la suite.

Le collage direct du silicium polycristallin doit donc, de ce point de vue, faire l'objet d'une étude concernant les mécanismes de collage qui sera plus largement décrite dans les chapitres 3 et 4.

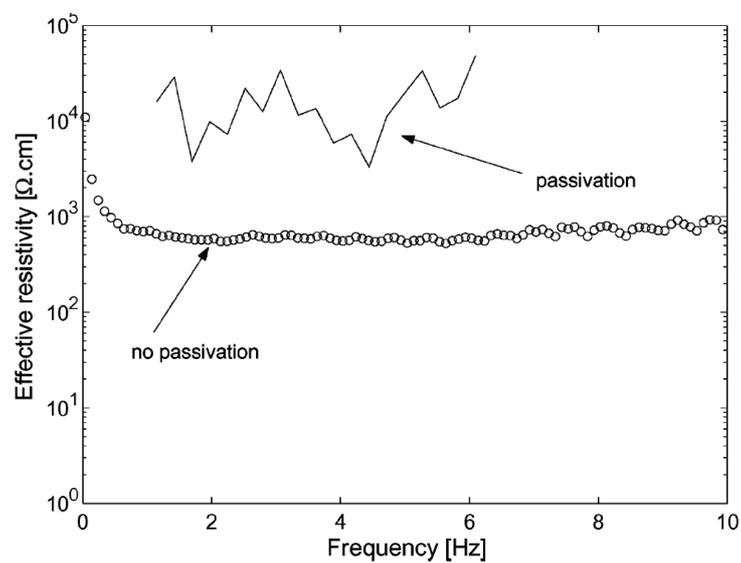


FIGURE 1.6 – Résistivité effective mesurée en fonction de la fréquence pour des substrats passivés par une couche de silicium polycristallin ou non ([La08])

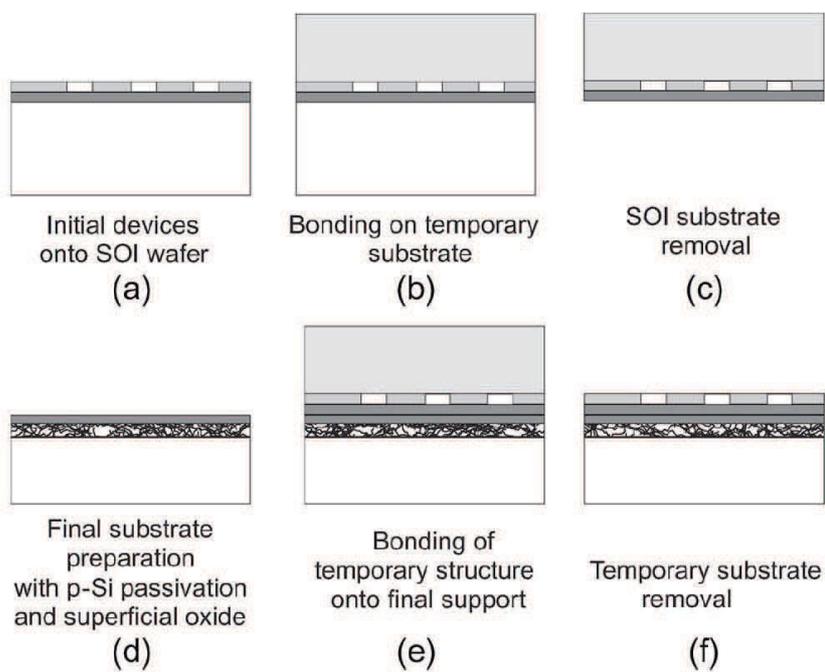


FIGURE 1.7 – Exemple de réalisation de substrat SOI passivé pour application RF ([La08])

CONFIDENTIEL

## 1.2 Technologies de fabrication de substrats PSOI

### 1.2.1 Approche SIMOX

Une première approche envisagée pour la réalisation de substrats SOI partiels, consiste à utiliser l'implantation ionique d'oxygène dans le silicium afin de créer en certaines zones uniquement, des couches d'oxyde [SCCW]. Néanmoins, cette approche se heurte aux mêmes difficultés que celles rencontrées lors des essais d'élaboration de SOI par cette technologie : profondeur d'implantation limitée, définition des cavités d'oxyde imprécise... Dès lors cette technique semble limitée en l'état actuel des choses.

### 1.2.2 Approche épitaxiale

Une autre approche consisterait à partir d'un wafer de silicium présentant des motifs d'oxyde à réaliser une épitaxie sélective du silicium. On aura donc une croissance du silicium uniquement sur les zones où le substrat de Si est à nu. La croissance de silicium se fera verticalement au dessus du substrat mais aussi latéralement au dessus du motif d'oxyde (figure 1.8). Cette croissance sélective par épitaxie est un procédé assez délicat à réaliser. L'épithaxie se poursuit jusqu'à atteindre une dimension latérale suffisante au dessus de l'oxyde.

#### Épithaxie latérale, ELO et MELO

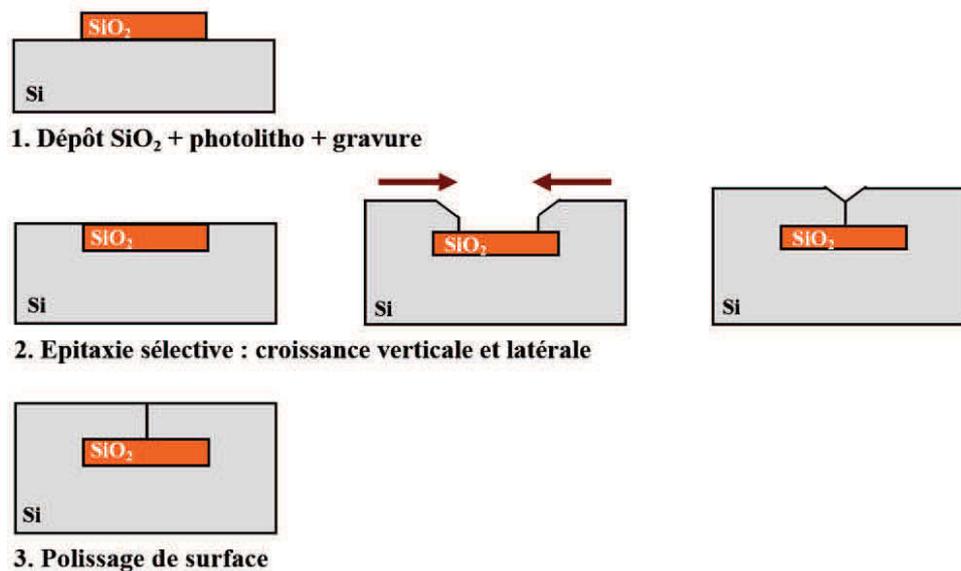


FIGURE 1.8 – PSOI par épithaxie

Le rapport de cette croissance latérale pour verticale est d'environ 1 :10. Lorsque les fronts d'épithaxie se rejoignent et recouvrent in fine le motif, une étape de polissage est nécessaire pour obtenir une bonne planéité. Au final on obtient une couche de silicium

de bonne qualité possédant bien moins de défaut qu'en SIMOX. Toutefois, la technique est délicate et couteuse et contraint à travailler en couches minces de silicium TOP ce qui exclut certaines applications microsysteme. De plus, compte tenu des phénomènes d'épitaxie latérale, il existe une contrainte dimensionnelle sur les motifs d'oxyde enterrés.

### 1.2.3 Approche polysilicium

Une dernière approche consiste à encapsuler des motifs formés par lithographie optique dans une couche d'oxyde par dépôt d'un film de silicium polycristallin. Par la suite, la couche de silicium polycristallin est planarisée jusqu'à obtention de niveaux de rugosité et de planéité compatibles avec le collage direct. Le substrat ainsi obtenu est collé par collage hydrophile sur un silicium monocristallin. Puis cet empilement est aminci jusqu'à obtention d'un substrat PSOI final (figure 1.9).

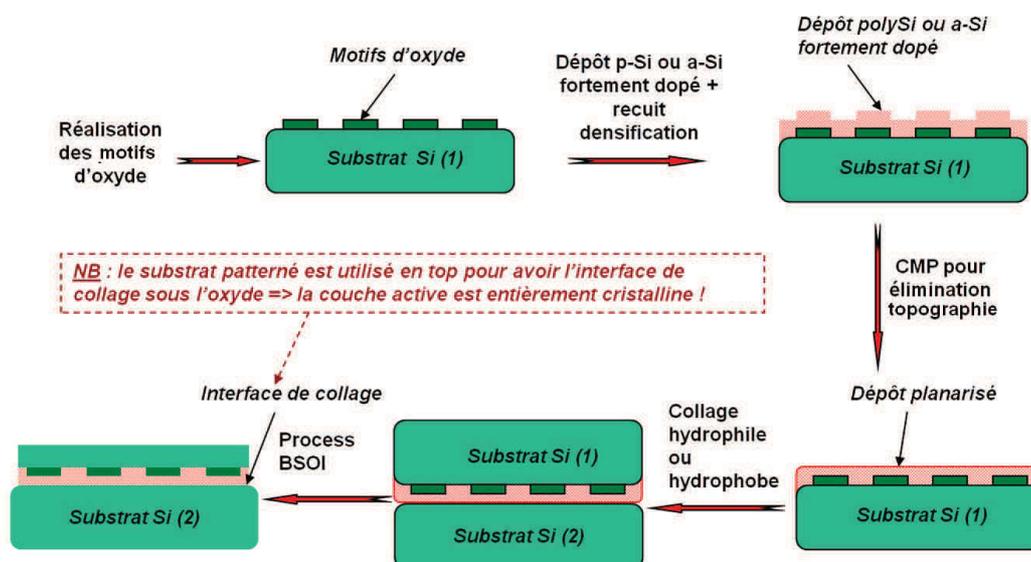


FIGURE 1.9 – Enchaînement caractéristique d'étapes menant à l'obtention d'un PSOI selon l'approche polySi

Notre étude est centrée autour de ce procédé technologique.

## 1.3 Elaboration de films de polysilicium

Il existe de multiples moyens de fabriquer une couche de silicium polycristallin. Dans ce chapitre, nous détaillons uniquement les méthodes les plus couramment utilisées et les plus facilement transposable au niveau industriel. Ainsi les méthodes d'élaboration par Laser Beam Epitaxy, Molecular Beam Epitaxy ou Laser Ablation ne sont pas clairement détaillées ici, car peu adaptées pour des raisons d'épaisseur, de coût ou de temps de process.

### 1.3.1 Techniques de dépôt

Plusieurs techniques de dépôt de films de silicium polycristallin existent. On peut toutefois les distinguer en deux grandes familles :

- Les dépôts assistés par plasma (PECVD)
- Les dépôts effectués sans cette assistance

Dans ce dernier cas, différentes techniques existent. Elles reposent sur le même principe de base et ne changent uniquement que les conditions de températures et de pression lors du dépôt. Ces paramètres influent grandement sur l'épaisseur maximale du dépôt atteignable ainsi que sur le type de microstructure obtenue.

Epitaxie, LPCVD (pour low pressure chemical vapor deposition) et APCVD (atmospheric pressure vapor deposition) procèdent donc de mécanismes similaires.

Dans cette étude nous ne considérons pas le cas de dépôts PECVD. En effet, les épaisseurs de dépôts visées sont difficilement atteignables avec cette méthode. En outre, les dépôts de silicium polycristallin obtenus par PECVD sont fortement hydrogénés et peuvent dès lors participer à l'apparition d'une défectuosité post collage par dégazage de l'hydrogène emprisonné. L'emploi de dépôts assistés par plasma présenterait toutefois un intérêt : les dépôts PECVD peuvent être relativement conformant et faciliter ainsi une étape de planarisation dans le cas d'un dépôt sur un motif. Toutefois, les inconvénients évoqués plus haut nous ont conduits à ne pas utiliser les dépôts PECVD dans cette étude.

#### 1.3.1.1 LPCVD

Un dépôt CVD dans un réacteur à parois chaudes est une suite de plusieurs étapes (fig 1.10 : au contact du substrat et des parois chaudes du réacteur, les réactifs viennent se physisorber en surface, c'est-à-dire créer des liaisons de faible énergie avec le substrat. Ils peuvent alors soit diffuser en surface, soit se chimisorber, ce qui entraîne le plus souvent la désorption de produits secondaires. L'ensemble des espèces chimiques est évacué vers la sortie du réacteur par convection. La cinétique de croissance en phase gazeuse d'un

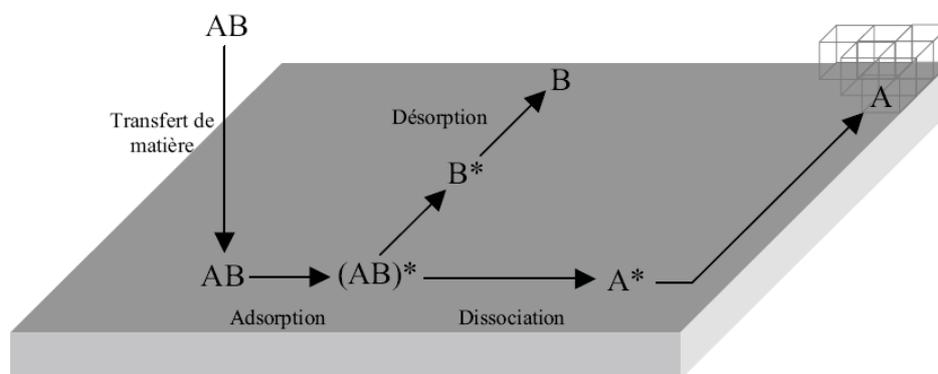


FIGURE 1.10 – Mécanisme du dépôt LPCVD

dépôt LPCVD est donc liée aux mécanismes régissant les transferts de masse dans la

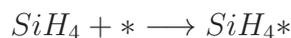
phase gazeuse ainsi que les vitesses d'adsorption et de réaction à la surface du substrat. Le processus limitant le dépôt peut donc être la vitesse d'arrivée des gaz au cours du dépôt ou la vitesse de réaction de surface. D'un point de vue pratique, le contrôle par la réaction de surface est plus favorable pour l'uniformité de la couche déposée. Les phénomènes chimiques de surface sont activés thermiquement et leur vitesse de réaction est donnée par :

$$v = A.exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

où A est le facteur de fréquence,  $E_a$  l'énergie d'activation, k la constante de Boltzman et T la température.

Ainsi, à basse température, la vitesse de réaction est faible et peut être inférieure à la vitesse d'arrivée des réactifs : les réactions de surface limitent donc la vitesse de dépôt. A haute température, c'est le transport de matière qui limite la vitesse de dépôt. La pression des gaz influe aussi énormément sur le dépôt : la diffusivité des gaz augmente fortement lorsque la pression diminue : le dépôt résultant est alors de meilleure qualité [Da93].

Dans le cas d'un dépôt de silicium polycristallin, le précurseur gazeux est le silane  $SiH_4$ . La molécule arrive à la surface du substrat avec une probabilité d'adsorption suivant la réaction



où \* représente un site libre en surface et  $SiH_4*$  est l'espèce adsorbée. Après adsorption, les espèces réactantes peuvent rester liées à leur site de première adsorption jusqu'à ce qu'elles se décomposent ou diffuser à la surface. La diffusion de surface est une nouvelle fois activée thermiquement et le coefficient de diffusion associé est donné par :

$$D_s = D_{s0}\theta.exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right)$$

où  $E_D$  est l'énergie nécessaire à la diffusion de surface,  $D_{s0}$  une constante et  $\theta$ , la fraction de sites inoccupés en surface. La réaction de décomposition s'écrit :



L'hydrogène formé diffuse en surface jusqu'à ce qu'il rencontre un autre atome d'hydrogène, se recombinant alors en molécule d'hydrogène à même de désorber. Toutefois une partie de cet hydrogène peut rester adsorber au cours du dépôt, lié aux liaisons pendantes présentes dans le film.

Le silicium adsorbé en surface diffuse jusqu'à rencontrer un germe ou une marche formée par les couches de silicium préalablement déposées. Cet arrangement entre les espèces adsorbées et les germes existants est fonction des conditions de diffusion et de désorption et donc de la température et de la pression lors du dépôt. Ces deux facteurs influencent clairement l'aspect cristallin obtenu finalement [Ja87].

CONFIDENTIEL

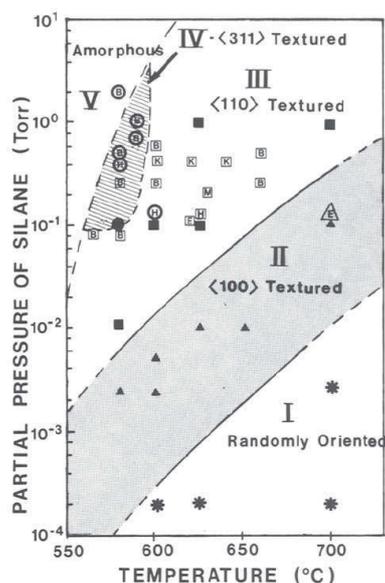


FIGURE 1.11 – Texturation des films de silicium polycristallins formés par LPCVD en fonction des paramètres pression et température [Ja87]

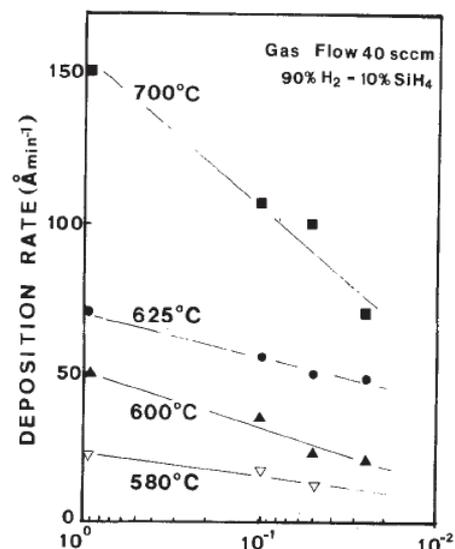


FIGURE 1.12 – Vitesse de dépôt en fonction des températures et pression dans le réacteur [Ja87]

**1.3.1.1.1 Influence du support de dépôt sur la morphologie du film déposé** Si l'on envisage l'utilisation d'une couche de polysilicium dans une technologie SOI partiel, la question de l'influence du support de dépôt sur la morphologie du film formé par LPCVD doit être posée. Les phénomènes de nucléation applicables au dépôt sur surface amorphe sont affectés par la nature monocristalline d'un substrat de dépôt. Si un monocristal est idéalement propre, la diffusion des atomes de silicium est influencée par un ensemble de sites à basse énergie associés au paramètre de maille du substrat. Dès lors si ces atomes ont un budget thermique suffisant pour migrer à la surface, ils se placeront préférentiellement sur ces sites de basse énergie. On peut ainsi obtenir un monocristal par épitaxie.

La plupart du temps, la surface n'est pas rigoureusement propre à l'échelle atomique et les germes de nucléation formés ne restent pas dans le plan et forment une structure à 3 dimensions. Aux hautes températures, chaque germe peut s'orienter selon le paramètre de maille du monocristal hôte pour former une couche épitaxiale sans joint de grains. On est alors dans le cas de l'épitaxie qui n'est finalement qu'un raffinement du dépôt LPCVD avec des conditions de "propreté", pression, températures et temps de dépôt qui permettent le réaligement des germes [Kam98].

Aux températures courantes de dépôt en LPCVD (entre 400 et 700 °C), les germes de nucléation n'ont pas assez d'énergie pour se réaligner sur la maille du substrat. Ils ont donc une orientation aléatoire et l'on forme in fine un polycristal avec des joints de grains, chaque germe isolé poursuivant sa croissance en tant que couche continue. Il se dégage toutefois

pour certaines conditions de température et de pression, une texturation préférentielle du dépôt selon une certaine orientation cristalline (figure 1.11).

L'orientation cristalline initiale du substrat n'a donc aucune influence sur l'orientation du film déposé dans ces conditions. Il n'y donc aucune différence d'orientation cristalline entre un polycristal déposé sur un matériau amorphe et celui déposé sur un monocristal. [Kam98]

Toutefois, il peut exister une différence morphologique liée à la nature du substrat. En effet, un monocristal est une couche relativement homogène et moins "accidentée" qu'une couche amorphe, ce qui se traduit du point de vue du dépôt par une différence de densité de sites de nucléation. Il peut en résulter une différence de la taille des grains obtenus suivant la nature du substrat de dépôt. En effet, la rugosité de surface du substrat est un paramètre affectant au premier ordre les mécanismes de nucléation en nuisant à la diffusivité des atomes de silicium à la surface dans les premiers moments du dépôt augmentant donc le désordre cristallographique au niveau de l'interface [Sa97].

### 1.3.2 Stabilité et évolution des films de polysilicium au cours de traitements thermiques

Le silicium polycristallin déposé possède une morphologie cristalline dont dépendent de nombreux paramètres physiques comme la conductivité électrique et thermique de la couche ou son niveau de contrainte. Cependant, cette morphologie n'est pas acquise et les traitements thermiques prévus dans le parcours d'un collage direct sont susceptibles de modifier en profondeur la structure du polysilicium. Il est donc important d'avoir quelques notions sur la recristallisation des films de silicium polycristallin afin de pouvoir anticiper ces phénomènes. Ce paragraphe n'a pas pour but de donner le formalisme exact sur les modèles de recristallisation mais de donner des éléments de compréhension et d'analyse des phénomènes susceptibles d'apparaître.

Les forces motrices impliquées dans les processus de recristallisation primaire et de croissance cristalline sont de nature différente : dans le premier c'est l'énergie associée à la densité de dislocations alors que dans le second c'est l'énergie de joint de grains [Tho85]. La croissance de grains qu'elle soit normale ou secondaire (ou encore anormale) dépend de l'orientation cristallographique des grains, de leur taille moyenne, de leur distribution en taille et de l'énergie de joint qui tend à réduire l'aire totale des joints de grains.

#### 1.3.2.1 Modèles de croissance normale

Les modèles ([Tho85] [Sa98] [Sa99] [Aa05]) considèrent que la croissance cristalline d'un film déjà cristallin se produit par deux mécanismes successifs, le premier étant indépendant de la structuration initiale du dépôt, le second au contraire, fortement lié. La recristallisation d'un film de silicium polycristallin dépend de l'état initial du film. Si celui-ci possède une fraction non cristallisée, le processus de recristallisation primaire, impliquant la création de nouveaux grains va apparaître sous la pression des champs de dislocations.

Un film complètement cristallisé peut poursuivre un processus de croissance cristalline pour augmenter la taille moyenne du grain. En effet, lorsque la taille moyenne du grain augmente, l'énergie associée aux joints de grains décroît. La maturation cristalline est donc massivement liée à l'énergie des joints de grains. Ces processus sont associés à des températures de traitement thermique élevées, entre 900 et 1300 °C.

Dans le modèle de croissance dit normal, la distribution des tailles de grains reste unimodale : l'évolution de la taille des grains est uniforme et limitée par l'épaisseur du film :  $r_{max} \leq e_{film}$ . [Aa05] Ce mode de cristallisation est intermédiaire. En effet, en pratique, il est difficile d'observer une telle uniformité de répartition de taille de grains après un traitement thermique de recristallisation. La croissance normale de grains est en effet poursuivie par une croissance dite secondaire qui détruit l'uniformité de la distribution de taille de grains et supprime la limitation de taille. Ceci sous-entend que tout dépôt de silicium polycristallin a tendance, dans un premier temps, à acquérir une structure colonnaire avec une distribution uniforme de taille de grains.

Cependant, pour une densité  $N_n$  de grains "normaux" par unité de surface, apparaît un phénomène de croissance secondaire qui modifie l'uniformité de la distribution [Sa99].

### 1.3.2.2 Modèle de croissance secondaire

Dans ce processus, on observe une distribution bimodale de la taille des grains (figure 1.13). Le modèle considère donc comme état initial, un ensemble de grains de rayon  $r$ , d'épaisseur  $h$  définissant une énergie de joint de grains par unité de volume égale à :

$$E_{jdg} = N_n A_{jdg} \gamma_{jdg}$$

Avec  $N_n$ , nombre de grains issus de la croissance normale par unité de volume,  $\gamma_{jdg}$  et  $A_{jdg}$  respectivement l'énergie moyenne du joint de grains par unité de surface et la surface moyenne associée au joint de grains [Tho85].

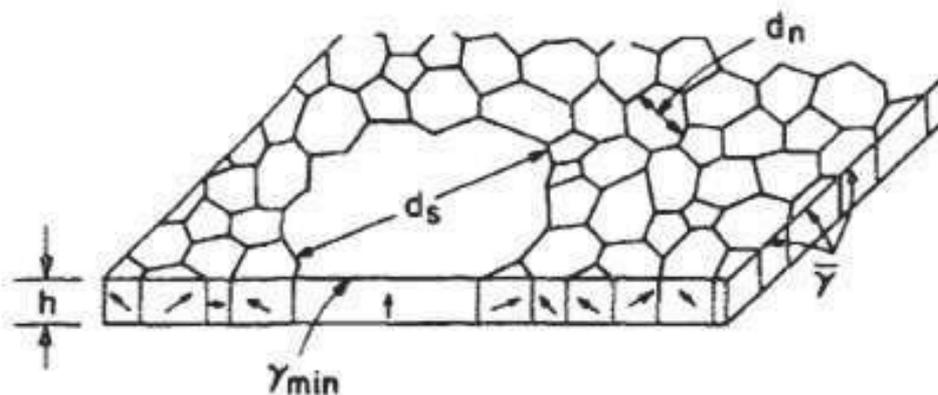


FIGURE 1.13 – Principe de la croissance secondaire à partir d'une structure colonnaire

Le principe de croissance secondaire repose sur la diminution de cette énergie et la force motrice s'exprime, dans la géométrie choisie, de la façon suivante :

$$\Delta F = \frac{-2(\Delta\gamma)}{h} - \frac{\beta\gamma_{jdg}}{r_n} + \frac{2\gamma_{jdg}}{r_s}$$

La force motrice est fonction de l'énergie de surface. Or celle-ci dépend fortement de l'orientation cristallographique du film. Il s'agit là d'une des limites de ce mode de croissance : il arrive que seuls les grains possédant une énergie de surface proche de celle du monocristal subissent la croissance secondaire. Dans ces conditions, la croissance secondaire animée par l'énergie de surface, conduit à la formation de très grands grains avec une texture cristallographique quasi uniforme [Sa98].

Si plusieurs orientations obéissent à ce critère, le film résultant est composé de grains possédant un nombre très limité d'orientations cristallines.

Plusieurs paramètres influencent la vitesse de croissance :

- L'épaisseur du film : plus le film est mince et plus la croissance est rapide
- La température : la croissance est activée thermiquement
- L'anisotropie de l'énergie de surface
- L'énergie moyenne du joint de grain

Tout au long de cette étude, on considère que les phénomènes de croissance cristalline observés et de modification de structure obéissent à ce modèle. En effet, il est plus adapté aux surfaces observées, présentant une distribution non uniforme de la taille des grains. Les interprétations et analyses faites tout au long de ce manuscrit, seront basées sur les éléments décrits succinctement dans cette partie.

## 1.4 Présentation du collage direct

### 1.4.1 Introduction et définition

L'objectif de cette partie est de définir plus en détail le collage direct largement évoqué auparavant en le définissant tout d'abord de façon très générale et en abordant succinctement par la suite quelques aspects plus particuliers qui seront utiles tout au long du manuscrit.

Le collage direct consiste en l'adhésion de deux surfaces mises en contact sans besoin d'apport externe de matière, en mettant en jeu des interactions intermoléculaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène. Ces interactions opérant à courte distance suffisent à obtenir l'adhésion nécessaire pour maintenir les deux surfaces en contact. La mise en oeuvre de cette technique nécessite donc un état de surface très lisse et très propre, les liaisons interatomiques se faisant seulement lorsque la mise en contact des substrats est suffisamment intime. Ces conditions remplies, on obtient une adhésion plus ou moins forte caractérisée par l'énergie nécessaire à la séparation des surfaces appelée énergie de collage ou énergie de surface.

Les liaisons interatomiques sont des liaisons dites faibles (10-20 kJ/mol). Par conséquent, l'énergie de collage immédiatement après la mise en contact des surfaces est relativement faible et leur séparation reste possible par insertion mécanique d'une lame à l'interface par exemple. Il est donc nécessaire de transformer ces liaisons faibles en liaisons à forte énergie, typiquement des liaisons covalentes (300-400 kJ/mol). Ce renforcement est réalisé par apport externe d'énergie au cours d'un traitement thermique. Le collage devient alors irréversible.

#### 1.4.1.1 Collage hydrophile et collage hydrophobe

On distingue deux types de collages directs suivant l'état des surfaces avant mise en contact : le collage hydrophile et le collage hydrophobe. Hydrophile et hydrophobe caractérisent l'affinité des substrats pour l'eau : dans le premier cette affinité est forte et l'eau recouvre donc la surface, dans le second la tension de surface tend à éliminer l'eau du substrat : il y a répulsion entre l'eau et la surface.

Les collages de surface hydrophile et hydrophobe diffèrent en plusieurs points.

La nature des liaisons chimiques présentes en surface, en particulier, est un point d'opposition important. Une surface hydrophile présente une densité importante de liaisons silanols Si-OH qui présentent une forte affinité pour l'eau grâce aux liaisons hydrogène susceptibles de se créer. La préparation de ces surfaces avant collage est effectuée par diverses techniques visant à obtenir en surface une densité de silanols suffisante pour permettre le collage. Dans notre étude, un nettoyage oxydant des substrats de silicium, la chimie SC1, utilisée classiquement en microélectronique, permet d'obtenir un tel état de surface. Les substrats obtenus sont recouverts d'une fine couche d'oxyde natif (< 1 nm) qui entraîne l'adsorption d'un film d'eau au moment du collage.

En revanche dans le cas d'un collage hydrophobe, les substrats subissent un traitement à l'acide fluorhydrique ou HF qui retire toute trace d'oxyde ou de silanols pour laisser en surface une grande densité de liaisons Si-H. La mise en contact de deux surfaces hydrophobes ne peut donc pas mettre en jeu de liaisons hydrogène et, dans ce cas, les liaisons par force de Van der Waals sont seules responsables de l'adhésion initiale.

Ces différences de chimies de surface influencent le renforcement de l'interface de collage mise en oeuvre avec les traitements thermiques (fig 1.14).

Cette courbe montre l'évolution de l'énergie de surface en fonction de la température de recuit du collage. On constate que les comportements des collage hydrophile et hydrophobe diffèrent. Ainsi lorsque le collage hydrophile connaît une augmentation des 200°C de son énergie de surface suivie d'une phase de plateau entre 200° et 600°C avant d'augmenter à nouveau, le collage hydrophile reste faible jusqu'à 400°C, température à laquelle l'énergie d'adhésion augmente sans connaître de phase de plateau. Les raisons expliquant ces comportements, liées en particulier à la gestion de l'eau à l'interface de collage dans le cas du collage hydrophile ont fait l'objet d'études approfondies ([Ray99], [Bat04], [Ven09]).

On constate à la vue de cette courbe que l'évolution de l'énergie de collage est très affectée par la nature des liaisons interfaciales. Au moment du collage, à la température ambiante, le collage hydrophile présente une meilleure énergie d'adhésion que son homo-

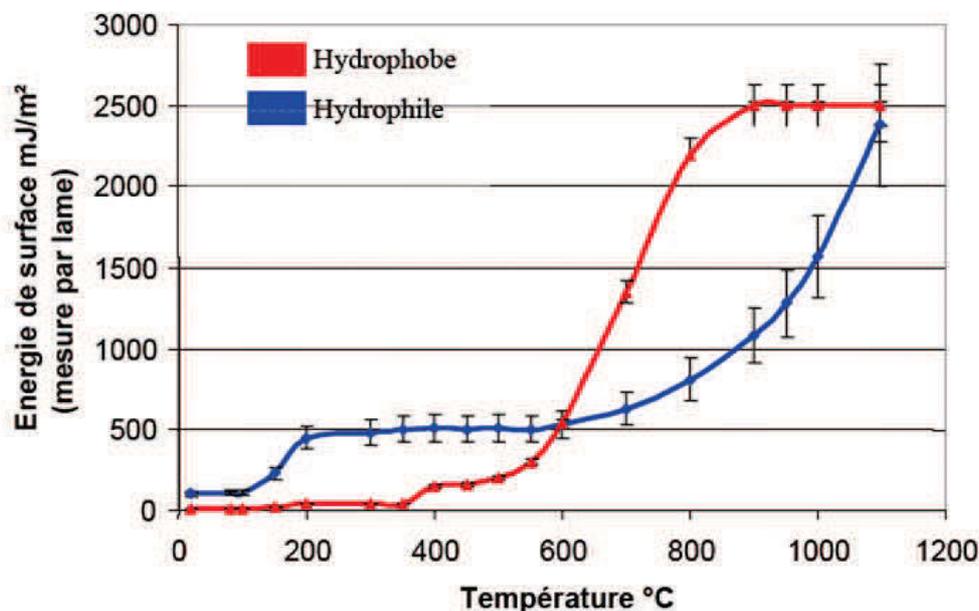


FIGURE 1.14 – Énergie de collage mesurée dans le cas d'un collage silicium monocristallin sur silicium monocristallin dans le cas d'un collage hydrophile et hydrophobe ( $t_{recuit} = 2h$ )

logue hydrophobe. On peut estimer numériquement les forces mises en jeu lors d'un collage hydrophobe en considérant que les seules contributions à l'adhésion sont les forces liées à l'interaction Van der Waals. L'énergie résultante est donnée par l'expression :

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

où  $D$  est la distance séparant les deux surfaces mises en contact, et  $A_{123}$  la constante de Hamaker pour deux surfaces de silicium séparées par une couche d'air. La distance typique  $D$  mesurée en réflexion des rayons X est de l'ordre de 0.9 nm [Ra06]. L'énergie d'adhésion théorique trouvée est alors d'environ  $10 \text{ mJ/m}^2$  ce qui conforte les résultats expérimentaux et montre que lors du collage hydrophobe, les liaisons de Van der Waals jouent un rôle prépondérant.

L'énergie des collages hydrophiles est sensiblement supérieure, de l'ordre de  $200 \text{ mJ/m}^2$  de sorte que l'adhésion ne peut se résumer à l'action des forces de Van der Waals. La présence de liaisons Si-OH de surface offre la possibilité de former des liaisons hydrogène créant ainsi une cohésion entre les fines couches d'oxyde natif et les couches d'eau présentes à l'interface. La tension de surface de l'eau est de  $72 \text{ mJ/m}^2$  ce qui correspond, pour deux monocouches d'eau présentes à l'interface, à une énergie d'adhésion de  $144 \text{ mJ/m}^2$  qui correspond à l'ordre de grandeur de l'énergie de collage mesurée.

Cette différence de nature de liaisons mises en jeu explique également l'évolution de la courbe 1.14, en particulier la première augmentation d'énergie vers  $200^\circ\text{C}$ . En effet, le collage hydrophile offre la possibilité de former localement, au niveau de points de contact

locaux ( voir 1.4.2.1), des liaisons covalentes par condensation des liaisons silanols et ce dès les basses températures. Il s'agit là d'une des raisons expliquant que l'énergie de collage hydrophile est plus élevée que celle des collages hydrophobes jusqu'à 400°C [Ray99], [Bat04].

#### 1.4.1.2 Prérequis pour la réalisation de collages

L'adhésion entre deux surfaces et via la mise en jeu des liaisons et forces décrites précédemment ne va pas de soi. Ces forces sont envisageables à courte distance seulement. Il faut donc que le rapprochement des surfaces soit suffisamment intime pour permettre les interactions décrites précédemment. Il en résulte un certain nombre d'exigence sur la qualité du matériau et de la surface que nous présentons ici.

**1.4.1.2.1 Morphologie du matériau** La morphologie du matériau à différentes échelles, du macroscopique au microscopique, conditionne la réalisation du collage.

La déformation du matériau à l'échelle de la plaque de silicium, caractérisée par la flèche mesurée par profilométrie mécanique est un premier élément conditionnant la capacité au collage (fig 1.15). En effet, lors de la mise en contact des surfaces, la déformation des plaques nécessaire à la mise en contact de toute la surface nécessite une certaine énergie élastique. Si l'énergie à fournir pour ce faire est supérieure à l'énergie apportée par les forces de collage, l'adhésion des plaques ne pourra s'effectuer durablement. De précédentes études ont ainsi permis de déterminer que pour des plaques de Si de 100 mm de diamètre et d'épaisseur 525  $\mu\text{m}$ , des valeurs de flèche de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$  sont tolérables pour le collage.

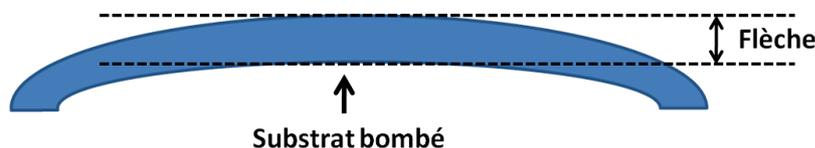


FIGURE 1.15 – Flèche d'un substrat de silicium

La planéité du substrat rend compte des ondulations de la surface c'est à dire de la topologie existant à faible fréquence. Son impact est grossièrement le même que dans le cas de la flèche. Cette planéité est généralement bonne lors de l'utilisation de plaques de silicium neuves. Les traitements de planarisation que sont amenées à subir les plaques avant collage ont cependant une certaine inhomogénéité d'attaque qui conduit à l'apparition de cette "rugosité basse fréquence" variant de quelques micromètres jusqu'à quelques millimètres pour devenir dans certains cas un obstacle important vis à vis du collage.

Enfin aux hautes fréquences, la microrugosité est un critère primordial conditionnant le collage. Mesurée par microscopie par force atomique ou AFM et exprimée en nanomètres, elle traduit les irrégularités de la surface à l'échelle nanométrique. La littérature a montré qu'au delà de 0.5 - 0.6 nm pour une surface d'oxyde de silicium hydrophile, le collage ne peut avoir lieu compte tenu du bombé macroscopique des plaques [Ma03] [Aa90]. Les

travaux S. Vincent ont récemment montré que pour des plaques idéalement planes, il n'y aurait pas de limite théorique sur ce critère. La microrugosité est certainement un des paramètres les plus critiques : elle impacte la collabilité des surfaces et joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de fermeture de l'interface de collage. Si les plaques de silicium ont intrinsèquement les spécificités requises pour le collage, ce n'est absolument pas le cas des substrats avec du silicium polycristallin déposé. Ces surfaces ont en particulier une microrugosité incompatible avec un collage direct. Il faut donc passer par des étapes intermédiaires de planarisation ou polissage qui induisent des inhomogénéités de surface à plus basses fréquences. Un des enjeux de ce travail de thèse est de trouver les paramètres optimaux permettant d'obtenir une rugosité satisfaisante sans altérer à l'excès les propriétés de la surface à l'échelle du millimètre.

**1.4.1.2.2 Propreté de la surface** Si les propriétés du substrat importent pour la réalisation du collage, l'environnement extérieur agit de manière sensible sur les surfaces en dégradant les propriétés. La contamination de surface conduit à des qualités de collage variables. Son origine peut être organique et/ou particulaire. Les contaminations organiques sont principalement des hydrocarbures. Dans ce cas, elles empêchent la formation des liaisons chimiques responsables de l'adhésion. Le nettoyage de la surface nécessaire peut être effectué par traitement chimique (différent selon le matériau), par irradiation UV/O<sub>3</sub> ou plasma.

La contamination particulaire est responsable de la présence de défauts à l'interface de collage. Les substrats sont déformés autour de la particule (figure 1.16), ce qui provoque un décollement circulaire à l'interface de collage. Cette zone de décollement a un rayon  $R$  fonction de la taille de la particule qui s'écrit sous la forme :

$$R = \left[ \frac{1.3E'_1 t_{w1}^3 E'_2 t_{w2}^3}{\gamma(E'_1 t_{w1}^3 E'_2 t_{w2}^3)} \right]^{1/4} h^{1/2}$$

où  $\gamma$  est l'énergie de surface de chaque substrat,  $E' = E/(1-\nu^2)$  avec  $E$  et  $\nu$  respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson des substrats utilisés, et  $t_w$  l'épaisseur des substrats.

Ainsi une particule d'un micromètre de diamètre donne lieu à la formation d'un défaut de 5 mm de diamètre environ pour des plaques de Si identiques de 525 micromètres d'épaisseur. Dans la pratique on tolère donc lors du collage la présence de particules inférieures à 0.1  $\mu m$  [Ta99]. Le retrait des particules de diamètre supérieur est donc nécessaire et est effectué par un nettoyage chimique que nous présenterons plus en détail dans le chapitre 3.2.1.

## 1.4.2 Mécanismes du collage direct

Les phénomènes liés au collage moléculaire sont connus depuis fort longtemps. Les premiers écrits retraçant ces phénomènes apparaissent au XVIIe siècle. Rayleigh conduit la

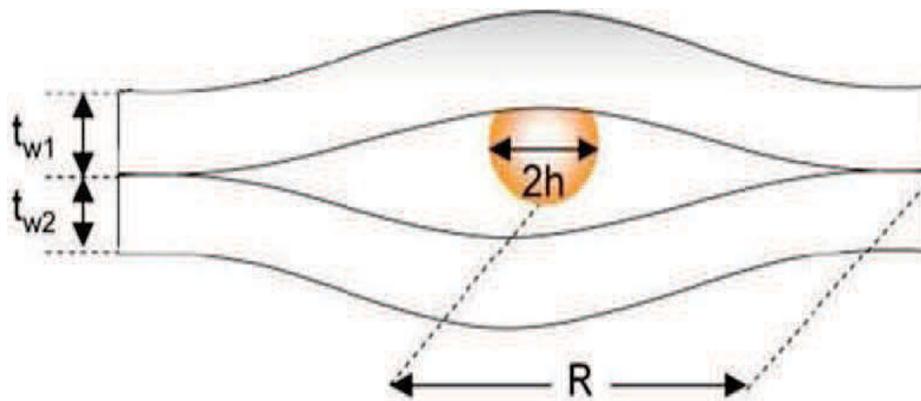


FIGURE 1.16 – Contamination particulaire provoquant un décollement de rayon  $R$  pour une particule de rayon  $h$

première étude complète sur l'adhésion moléculaire, en synthétisant les données empiriques accumulées depuis des années. Il est en outre le premier à estimer l'énergie de cette adhésion.

L'attrait industriel suscité par le collage direct au début des années 60 a accéléré les études et l'élaboration de mécanismes et de modèles précis expliquant le phénomène. En effet, l'opportunité de mise en oeuvre d'un collage sans apport de matière externe intéresse alors fortement les secteurs de l'opto-électronique qui lancent donc l'essor de cette technologie.

#### 1.4.2.1 Modèles développés

Dans les années 80, Lasky ([Las85]) introduit le collage moléculaire de plaques de silicium oxydées pour la réalisation de SOI et propose un premier mécanisme de fermeture de l'interface de collage basé sur une condensation de silanols présents en surface selon la réaction :



Par la suite, les travaux effectués laissent apparaître les problématiques liées au collage direct comme l'apparition de défauts de collages lors du traitement thermique des structures. Ces défauts sont rapidement corrélés à la présence d'eau à l'interface.

Il faut attendre 1989 pour voir l'apparition d'un modèle de mécanisme de fermeture de l'interface tenant compte de l'évolution de la chimie interfaciale en température et de l'évolution de l'énergie de collage. Stengl propose un modèle basé sur des analyses effectuées par spectroscopie infrarouge mesurant les densités de liaisons chimiques présentes à l'interface. Par analogie avec la chimie de surface des verres, il suggère une organisation de l'eau piégée à l'interface de collage sous la forme de liaisons O-H, Si-OH et  $H_2O$ . Les liaisons hydrogènes assurent l'adhésion des surfaces.

A partir de l'encombrement stérique des complexes moléculaires modélisés, Stengl [Sa89] propose une explication des largeurs d'interface en fonction des températures de traitement thermique. Dans un premier temps éloignées de 0.7 nm, la réorganisation des molécules

d'eau à l'interface conduisent à un rapprochement des surfaces à partir de 200°C. Puis en montant en température, on forme des liaisons covalentes Si-O-Si (siloxanes) pour obtenir un rapprochement ultime et une distance de 0.16 nm (fig 1.17).

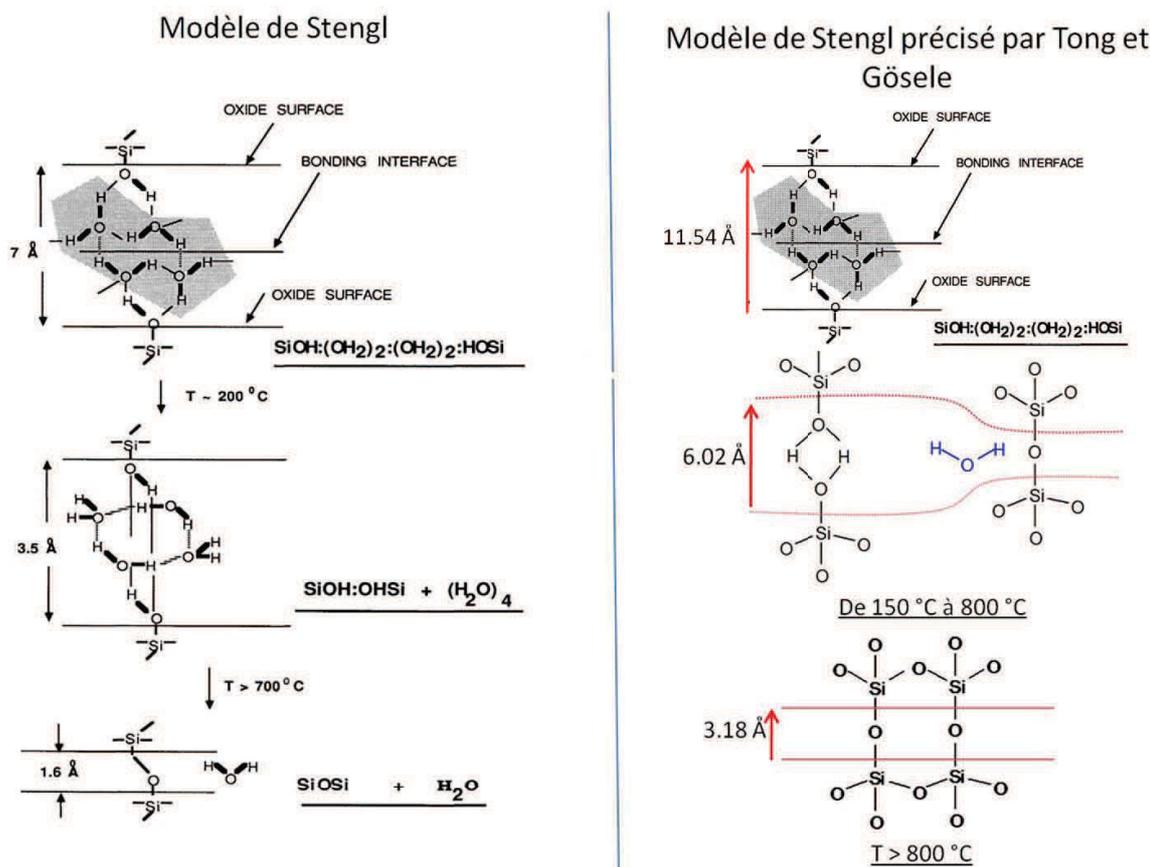


FIGURE 1.17 – Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile en fonction de la température de recuit, précisé par Tong et Gösele en 1999

Ce modèle est cohérent avec l'augmentation de l'énergie d'adhésion. En effet, les énergies de liaisons mise en jeu à l'interface permettent de les justifier et d'élaborer un mécanisme de fermeture par formation de liaisons covalentes rapprochant les surfaces.

Ce modèle sera par la suite précisé par Tong et Gösele [Ta99] qui réévaluent les largeurs d'interface et précisent les gammes de températures.

Parallèlement à ces études, différents groupes discutent de l'origine des défauts de collage. La défektivité des structures collées apparaît en effet quelle que soit la nature du collage, hydrophile ou hydrophobe et seul un traitement thermique haute température permet de résorber les défauts d'interface. L'idée est donc qu'il y a présence d'espèces gazeuses à l'interface qui diffuseraient dans le silicium uniquement à haute température.

En particulier, les travaux de Weldon et al. mettent en évidence l'oxydation du silicium par décomposition de l'eau au cours de laquelle est produit de l'hydrogène dont le devenir

à l'interface n'est pas clairement élucidé [Wa96]. Toutefois, certaines études tentent de déterminer les régimes de diffusion et d'assimilation de ces défauts aussi bien que la nature des gaz à l'interface. Ainsi Mack ([Ma97]) détermine que les gaz présents à l'interface sont constitués en très grande majorité d'hydrogène, laissant peu de champ à l'hypothèse d'une source de polluants organiques.

#### 1.4.2.2 Limites et problèmes liés au collage direct

Ces modèles sont centrés uniquement sur l'évolution chimique de l'interface et laissent de côté toute configuration liée à la gestion des points de contacts du matériau, l'aspect plus physique de l'adhésion.

La mise en place de la réflectivité des rayons X aux fins d'étude des interfaces et couches enterrées par Rieutord et al. en 2000, ont permis de mesurer précisément les largeurs d'interface évoquées dans les modèles pré-cités et de remettre en question les mécanismes de collage jusqu'ici publiés dans la littérature [Ra01]. En effet, la mesure directe des largeurs d'interface montre pour un collage hydrophobe dans une gamme allant jusqu'à 900°C, une largeur d'interfaces de 0.9 nm ce qui contredit le modèle de Stengl prédisant la décroissance de la largeur d'interface avec la température [Ra06].

Il devient donc nécessaire de prendre en compte la microrugosité des surfaces pour expliquer la largeur d'interface et son évolution.

## 1.5 Conclusion

Si le collage direct est connu depuis près de quatre siècles et utilisé dans diverses applications depuis les années 1960, la compréhension des mécanismes de collage direct n'est pas encore acquise et nécessite des études complémentaires. Les modèles sur le collage direct du silicium monocristallin commencent toutefois à livrer d'intéressantes informations. Le collage direct de surfaces de silicium polycristallin risque d'être légèrement plus complexe à mettre en oeuvre dans la mesure où :

- Les surfaces sont, en sortie de dépôt trop rugueuses pour être collées directement, une étape supplémentaire de préparation s'avère nécessaire
- Ce matériau est intrinsèquement inhomogène ce qui peut impacter l'état de surface, poser des problèmes lors des traitements de surface eux même et nuire donc aux capacités de collage
- Les modèles de cristallisations sont très complexes et dépendent d'un nombre non négligeables de facteurs. Ainsi l'ingénierie des microstructures qui peut être une exigence lors de la fabrication de substrat au moyen de collage direct de film de polysilicium s'annonce être un challenge d'envergure.
- Il existe un nombre important de paramètres à suivre de manière très précise pour être tout à fait exhaustif sur les problématiques liées à ce matériau. Les caractérisations à mettre en regard sont loin d'être triviales. Si il existe une littérature non négligeable sur le polysilicium, celle-ci est très centrée sur l'application aux grilles des transistors

et aux applications photovoltaïques. Dans le cadre du collage direct, les méthodologies de caractérisation pertinentes restent à développer.

L'étude des préparations de surfaces, des méthodes de caractérisations des films et des mécanismes de collage spécifique du silicium polycristallin sur silicium monocristallin sont donc des axes d'études nécessaires avant d'aboutir à la conception de substrats de type SOI partiel. Les prochains chapitres aborderont donc ces points.

# Chapitre 2

## Techniques de caractérisation utilisées dans cette étude

### 2.1 Caractérisation des surfaces de polysilicium

#### 2.1.1 Propriétés cristallines des films

##### 2.1.1.1 Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin". L'image ou le cliché de diffraction obtenu peut être détecté et enregistré.

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction (figure 2.1) :

- Mode image : le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.
- Mode diffraction : on utilise le comportement ondulatoire des électrons. Leur interaction avec la structure de la matière va provoquer leur diffraction. La multiplicité de faisceaux diffractés est recombinaison au moyen de lentilles magnétiques afin de former l'image. On observe finalement une figure de diffraction (tache de Laue).

Les principaux avantages de la microscopie électronique en transmission sont sa grande résolution dans l'espace réel, résolution pouvant atteindre l'échelle atomique avec des grossissements variant de  $10^3$  à  $10^6$ , mais aussi la possibilité d'associer l'information obtenue dans l'espace réel avec celle obtenue dans l'espace réciproque ou espace de Fourier en mode diffraction.

**2.1.1.1.1 TEM Haute Résolution** Les électrons sont diffractés ou transmis directement. En faisant interférer un faisceau transmis directement avec un faisceau diffracté, on

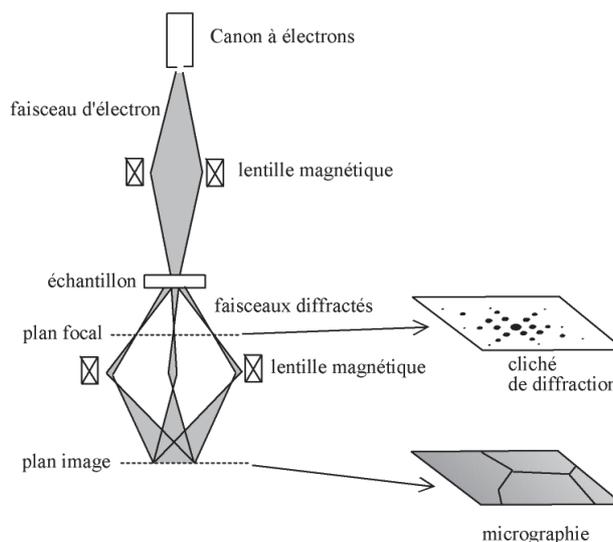


FIGURE 2.1 – Principe de la microscopie électronique en transmission

obtient une figure d'interférence. Les contrastes sur l'image obtenue sont directement liés au potentiel projeté de l'échantillon. Selon la défocalisation et la taille de l'échantillon, la corrélation change. Une simulation de la figure d'interférence permet alors d'interpréter l'image obtenue et de localiser les positions des colonnes atomiques sur les contrastes de l'image. Ces images, après traitements, permettent d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline de l'échantillon ainsi que sur les défauts qui s'y trouvent en visualisant les désalignements des plans atomiques et les ruptures de symétries cristallines (joints de grain, dislocations...).

### 2.1.1.2 Diffraction des rayons X

Un polycristal est un empilement de cristallites plus ou moins bien orientés les uns par rapport aux autres et de tailles variables. Les désorientations des grains, leur taille, leur structuration à travers l'épaisseur du film sont susceptibles de jouer un rôle à plusieurs étapes de la conception d'empilement Si/polySi par collage direct. L'enjeu de ces travaux est d'établir précisément ces liens entre structure polycristalline et collage direct. La première étape consiste donc à connaître le plus précisément possible les propriétés des couches de silicium polycristallin étudiées. La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à la caractérisation des systèmes cristallins.

**2.1.1.2.1 Rappels sur la diffraction par un cristal** Un cristal se définit comme la reproduction d'un motif suivant un réseau. Les périodicités du cristal impliquent que dans certaines directions, l'amplitude des ondes réémises par l'oscillation d'un nuage électronique soumis à un faisceau incident est non nulle. Les amplitudes réémises sont non nulles que lorsque le vecteur de diffraction  $\vec{S}$  correspond aux noeuds du réseau défini par le vecteur

$S_{hkl}^{\vec{}}$  soit :

$$\vec{S} = S_{hkl}^{\vec{}} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

où  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  définissent la base de l'espace réciproque.

Cette condition définit un angle  $\theta$  entre l'onde incidente et la famille de plan réticulaires hkl (fig 2.2). La loi de Bragg donne la relation entre la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (avec  $d_{hkl} = \frac{1}{|S_{hkl}^{\vec{}}|}$ ) et l'angle  $\theta$ .

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda$$

où h,k,l sont les indices des plans diffractants et  $\lambda$  est la longueur d'onde.

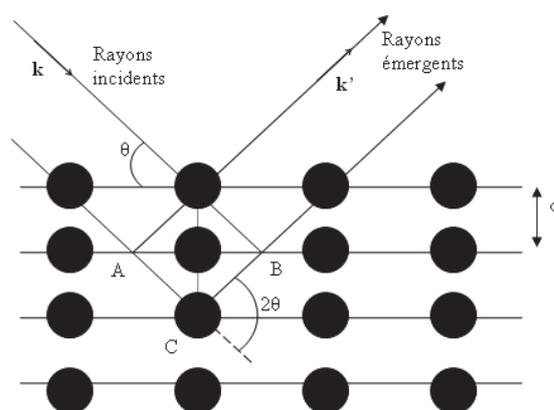


FIGURE 2.2 – Schéma représentant la condition de Bragg

**2.1.1.2.2 Facteur de structure et facteur de forme** L'intensité diffractée mesurée ne peut être exploitée directement. En particulier l'intensité des différents pics de Bragg doit être pondérée du facteur de structure. Lorsque l'on somme les ondes diffusées non plus sur l'ensemble du cristal mais seulement sur les atomes d'une maille, on définit ainsi le terme  $F(hkl)$  appelé facteur de structure et défini par :

$$F(hkl) = \sum_j^{\text{maille}} f_j \cdot \exp[2i\pi(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)]$$

avec f facteur de diffusion atomique.

En pratique, ces facteurs sont connus et rassemblés pour les matériaux courants dans des fiches de l'international center for diffraction data (ICDD) et disponibles directement pour l'exploitation des courbes expérimentales

**2.1.1.2.3 Analyse des effets de taille et des effets de distorsion dans le réseau cristallin** Suivant l'angle d'incidence, on peut donc d'après la loi de Bragg, sonder l'existence de cristallites selon une direction cristallographique donnée. Des scans balayant

Sources of strain	Peak aberrations				
	Peak shift	Peak broadening	Peak asymmetry	Anisotropic peak broadening	Peak shape
Dislocations		+	+	+	+
Stacking faults	+	+	+	+	+
Twinning	+	+	+	+	+
Microstresses		+			
Long-range internal stresses	+		+		
Grain boundaries	+	+			
Sub-boundaries	+	+			
Internal stresses	+				
Coherency strains	+	+	+		
Chemical heterogeneities	+	+	+		
Point defects					+
Precipitates and inclusions			+		+
Crystallite smallness		+		+	+

FIGURE 2.3 – Effet des défauts cristallins et de la taille des domaines cohérents sur les profils de diffraction (Ungar, 2004)

une amplitude angulaire grande en gardant la position de Bragg ( $\theta/2\theta$ ) permettent de "cartographier" et de quantifier les familles de plans cristallins.

Les raies de Bragg obtenues varient en position et en largeur. Lorsque l'intensité diffractée provient d'un cristal qui ne peut pas être considéré comme infini, les raies de Bragg s'élargissent par effet de taille (effet auquel contribuent maclage et fautes d'empilement). L'autre source d'élargissement des raies est la distorsion du réseau cristallin. Un champ de contrainte ou une dislocation provoque un désordre dans l'ordonnement des atomes dans le réseau qui se traduit par un élargissement de la raie (fig 2.3).

En se basant sur l'analogie avec les réseaux optiques, Scherrer a montré en 1918 ([Sch18]) la possibilité de relier la largeur intégrale des raies de Bragg (B) aux dimensions apparentes des cristallites :

$$B = \frac{\lambda}{M \cdot \cos(\theta)}$$

L'élargissement venant d'une petite taille de domaine est indépendant du pic de diffraction mesuré. En pratique on utilise plus directement la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg qui donne une expression de la formule de Scherrer :

$$M = \frac{\lambda}{H \cdot \cos(\theta)}$$

où H est la largeur du pic de diffraction à sa mi-hauteur.

L'analyse des effets de distorsion d'un réseau revient à analyser les distances inter-réticulaires  $\Delta_{hkl}$  autour d'une valeur moyenne  $dhkl$  qui est la distance intrinsèque du matériau. Cette distorsion provoque en théorie un élargissement du pic de diffraction. Toutefois si l'on considère que la déformation est isotrope, on peut négliger la contribution de l'effet de distorsion devant l'effet de taille sur l'élargissement des pics.

## 2.1.2 Etat de surface des films

La mise en oeuvre du collage aussi bien que l'évolution de l'interface du point de vue des mécanismes de fermeture ou de la gestion des espèces piégées dépend intimement de l'état de surface avant collage. Le silicium polycristallin en particulier est un matériau intrinsèquement rugueux et offrant des propriétés de surface multiples et complexes qu'il est important de caractériser afin de déterminer quelles caractéristiques de ces films vont, au premier ordre, influencer les résultats de collage.

### 2.1.2.1 Microscopie à force atomique

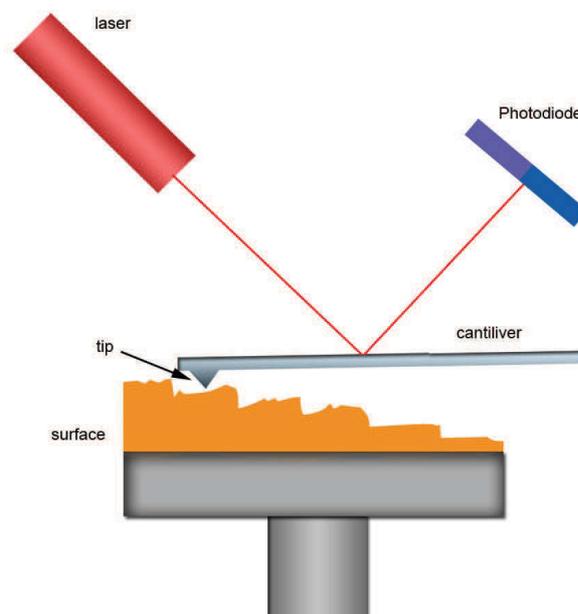


FIGURE 2.4 – Principe de la mesure par microscopie à force atomique

Technique de microscopie en champ proche, l' A.F.M utilise la force entre les atomes d'une pointe très fine et les atomes d'une surface comme sonde locale de celle-ci. Cette force, peut avoir différentes origines. Ce peut être par exemple la force de Van der Waals liée à l'auto-polarisation des nuages électroniques de deux atomes, quels qu'ils soient, en rapprochement. Cette pointe est solidaire d'un levier flexible. La mesure de la flexion du levier par réflexion laser (fig 2.4) donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe (tip).

Dans le cadre du collage direct, l'AFM nous permet d'accéder à la microrugosité des surfaces, paramètre clé pour l'adhésion de celles-ci. On considère généralement une valeur moyenne de la rugosité obtenue en extrayant la racine carrée moyenne des écarts par

rapport au plan moyen ou RMS (Root Mean Square) (2.1).

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_1^N (Z_j)^2}{N}} \quad (2.1)$$

Dans le cadre de l'étude des films de silicium polycristallin, l'AFM nous apporte d'autres informations très utiles. L'AFM permet en effet de visualiser directement les topologies inhérentes à la structure polycristalline du matériau. Les grains, joints de grains et certains défauts cristallins sont ainsi clairement discernables sur les clichés fournis (figure 2.5). L'analyse de ceux-ci grâce à des outils d'analyse d'image permet en outre d'évaluer l'impact des défauts spécifiques du polycristal sur l'état de surface et de déterminer si ceux-ci agissent en premier ordre sur le collage. La densité spectrale de puissance (PSD) de la rugosité de surface, extrapolé, apporte également potentiellement des informations utiles sur la densités d'éléments de topologie associées à une longueur d'onde précise et donc d'isoler la contribution de certains éléments de surfaces au niveau de rugosité observé (figure 2.6).

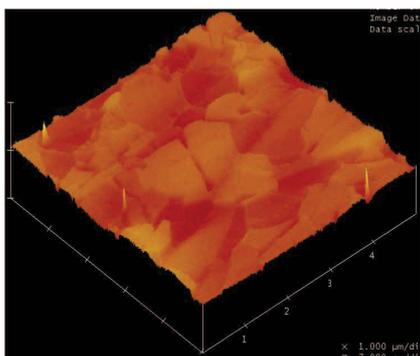


FIGURE 2.5 – Image extrapolée en 3D d'une surface de silicium polycristallin vue par AFM

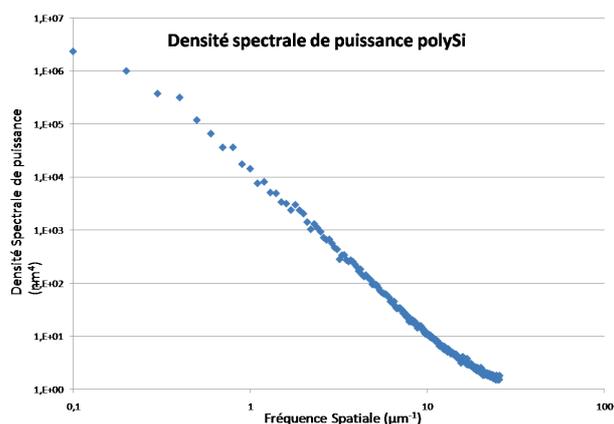


FIGURE 2.6 – Densité spectrale de puissance associée au cliché AFM

## 2.2 Caractérisations des empilements collés

Dans ces paragraphes, nous présenterons les techniques spécifiques utilisées pour la caractérisation d'empilements post collage. On distingue dans cette partie deux types de caractérisations. Les méthodes de mesure d'énergie de collage et de visualisation des défauts de collage par microscopie acoustique caractérisent le collage à l'échelle macroscopique. Les techniques de réflectivité des rayons X et de spectroscopie infrarouge rendent compte des évolutions microscopiques de l'interface de collage. La spectroscopie infrarouge nous permet de caractériser les types de liaisons mises en jeu lors du scellement et est dès lors utilisée depuis une quinzaine d'années pour la caractérisation du collage direct [Wa96] [Ca94]. La réflectivité des rayons X permet de suivre l'évolution structurale de l'interface de collage

de manière très précise à l'échelle nanométrique [Ra01]. Ces deux techniques, chimiques et physiques, sont complémentaires. Leur confrontation permet de mettre en lumière les mécanismes de fermeture de l'interface de collage.

### 2.2.1 Mesure d'énergie de collage : méthode de la lame de Maszara

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'énergie de collage par flexion d'une poutre ou la méthode de traction par exemple. Ces méthodes possèdent quelques inconvénients. La seconde en particulier s'avère difficile à appliquer sans exercer une contrainte de cisaillement rendant le calcul de l'énergie assez complexe. La méthode la plus utilisée est celle de la lame de Maszara, inspirée des travaux de Gillis et Gilman sur la propagation des fissures dans les matériaux monocristallins [Ga64], reliant la longueur de fissure liée à l'insertion d'une lame à l'énergie de surface (fig 2.7) [Ma88].

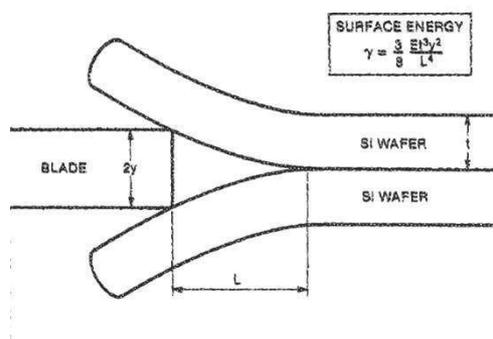


FIGURE 2.7 – Principe de la méthode de la lame de Maszara

En pratique, une lame d'épaisseur calibrée est insérée dans l'interface de collage [Ma88]. En utilisant l'imagerie infrarouge dans le cas du silicium, il est alors possible de mesurer la longueur  $L$  du décollement générée. On en déduit la valeur de  $\gamma$ , énergie de surface via l'expression suivante (sous réserve que la structure soit symétrique) :

$$\gamma = \frac{3}{8} \frac{Et^3 y^2}{L^4}$$

$L$  est la longueur de décollement ( $m$ ),  $E$  le module d'Young du matériau ( $N.m^{-2}$ ),  $t$  est l'épaisseur des plaques ( $m$ ) et  $2y$ , l'épaisseur de la lame ( $m$ ). La précision de la mesure est de l'ordre de 12% mais n'est pas exempte d'inconvénients. En particulier dans notre étude, la connaissance du module d'Young des couches de polySi n'est pas rigoureusement exacte. En effet, il dépend de la morphologie de la couche et des traitements thermiques auxquels elle a été soumise. Il existe donc une incertitude sur le module d'Young (de l'ordre de 7%) qui s'ajoute à l'incertitude inhérente à la mesure [MSa96]. Au final l'énergie de collage est

$$E_{coll} = 2\gamma$$

en  $J/m^2$

## 2.2.2 Microscopie acoustique à balayage (SAM)

La microscopie acoustique à balayage (Scanning Acoustic Microscopy ou SAM) est une caractérisation non destructive qui permet de visualiser les zones non collées de l'interface. Elle offre une plus grande précision verticale que la visualisation par caméra infrarouge. En effet, l'infrarouge ne laisse entrevoir que les défauts d'une hauteur supérieure à 500 nm tandis que la microscopie acoustique à balayage offre une résolution verticale de 30 nm pour une fréquence de 50 MHz [Sa08], avec une résolution latérale de 30 microns. En outre, si le silicium est transparent aux infrarouges, ce n'est pas le cas de tous les empilements susceptibles d'être collés. La microscopie acoustique est exempte de ce problème de transparence aux différentes longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique.

En effet, la microscopie acoustique fournit des " images " de la structure interne des matériaux opaques à la lumière mais transparents aux ultrasons. Un générateur d'ultrasons, constitué par un transducteur piézoélectrique, convertit un signal électrique en signal acoustique. Les ultrasons de très haute fréquence utilisés ne se propagent pas dans l'air (absorption). Le milieu de transmission acoustique entre la lentille de focalisation des ondes sonores et l'échantillon à étudier est donc un liquide (dans notre cas, de l'eau). Le faisceau d'ultrasons est focalisé dans le plan de l'objet, puis est recueilli par réflexion, après interaction entre l'onde incidente et les imperfections du matériau. En effet, dans le cas d'un scellement idéal l'onde sonore est transmise à travers le silicium. En revanche, en présence d'un défaut, typiquement une bulle remplie de gaz, on a un changement de milieu. A ce changement correspond une variation d'impédance acoustique dépendante du matériau traversé qui se comporte comme un indice de réfraction en optique et tel que  $Z = \rho v$  avec  $\rho$  la masse volumique du matériau et  $v$  la vitesse de propagation de l'onde. Il en résulte une onde acoustique réfléchie (figure 2.8). La mesure et l'analyse de cet écho permet de visualiser les défauts.

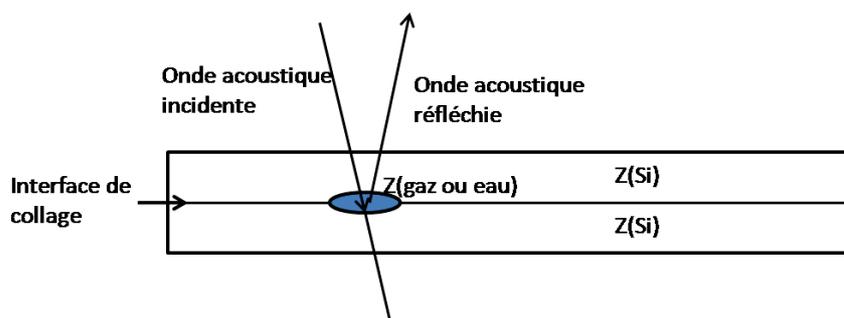


FIGURE 2.8 – Effet d'un défaut d'interface sur la propagation de l'onde sonore dans le matériau : génération d'un écho

Le balayage effectué sur l'ensemble de l'échantillon permet d'effectuer une cartographie de la défektivité (fig2.9) pondérée des différentes amplitudes de signal dont l'origine physique est discutée en particulier au chapitre 4.5.

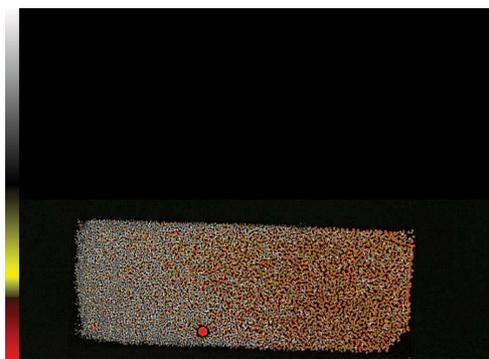


FIGURE 2.9 – Exemple d'image obtenue par microscopie acoustique : collage Si-polySi dopé après recuit à 450°C pendant 2 heures.

### 2.2.3 Reflection des rayons X (XRR)

Afin d'analyser les interfaces de collage sans avoir à les décoller, nous utilisons la réflexion des rayons X [Ven09]. Les interfaces de collage, larges d'environ 1 nm et enterrées sous 700 micromètres de silicium, sont accessibles par des rayons X à haute énergie (typiquement 27 keV). La faible longueur d'onde nous permet en effet d'obtenir la réflectivité des interfaces enterrées tout en gardant un niveau d'intensité satisfaisant car l'absorption du rayonnement est faible. Les expériences sont menées sur la ligne CRG BM-32 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)

#### 2.2.3.1 Principe de la mesure

[Rie] L'indice de réfraction traduit l'interaction d'une onde lumineuse avec la matière qu'elle traverse. Dans le cas des rayons X, la contribution principale à cet indice est l'interaction du champ électrique de l'onde avec les électrons des atomes. Aux fréquences très élevées des rayons X, l'expression de l'indice est la suivante :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad (2.2)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident,  $r_e$  est le rayon "classique" de l'électron ( $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.818 \cdot 10^{-15} m$ ) et  $\rho_e$  est la densité électronique du matériau.

Les variations d'indices se relient donc de façon très simple à la nature et à la composition du matériau étudié : ce sont simplement les variations de densité électronique. La réflexion des rayons X va donc nous permettre de déterminer la densité électronique et l'épaisseur de couches minces empilées dans une gamme comprise entre 0.5 nm et quelques centaines de nanomètres.

Considérons un faisceau incident de vecteur d'onde  $k_i$  arrivant sur la surface d'un échantillon avec un angle  $\theta_i$  faible (typiquement compris entre 0 et 3°). Si l'on se situe au delà de

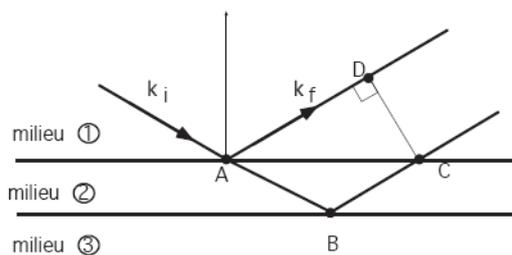


FIGURE 2.10 – Réflectivité sur un dioptré à plusieurs milieux

l'angle critique, une partie du faisceau incident est transmise et l'autre partie est réfléchi avec un vecteur d'onde  $k_f$  (figure 2.10)

Ce phénomène se produit pour chaque interface, i.e., chaque changement de milieu. La différence de chemin optique ABC-AD entre les rayons réfléchis induit une différence de phase qui se traduit par l'apparition de franges d'interférences lorsqu'on change l'angle. Leur intensité et leur périodicité est caractéristique de la densité et de l'épaisseur des couches rencontrées. La courbe de réflectivité (figure 2.11) obtenue représente l'intensité du signal réfléchi en fonction du vecteur d'onde transféré  $q$ , proportionnel à l'angle d'incidence  $\theta_i$  aux petits angles avec :

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta_i)}{\lambda} \quad (2.3)$$

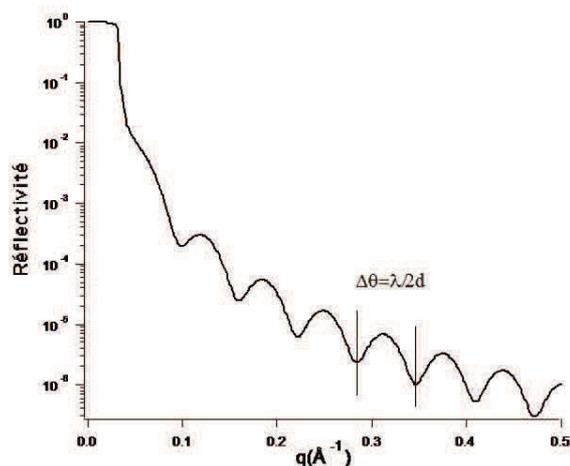


FIGURE 2.11 – Exemple de courbe de réflectivité : interférences dues aux changements de milieux dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat [Rie]

Dans notre étude, on néglige souvent les phénomènes de réflexions multiples sur le dioptré. Cette approximation, dite "cinématique" est valable dès que les réflectivités sont

faibles. En effet dans le cas de réflexions multiples, le coefficient de réflexion exact s'exprime sous la forme :

$$R = |r|^2 = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos 2\beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23}\cos 2\beta} \quad (2.4)$$

avec

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \sin \theta_2 \quad (2.5)$$

Avec  $r_{ij}$ , coefficient de réflexion en amplitude pour chaque changement de milieu ij. Si on considère maintenant l'approximation cinématique ne considérant qu'une réflexion simple ( $r \ll 1$ ), on obtient l'expression de la réflectivité suivante s'il l'on considère le système représenté figure 2.10 :

$$R(q) = |r_{12} + r_{23}e^{iqd}|^2 \quad (2.6)$$

Cette équation peut être généralisée pour le cas d'un système multicouches et donc pour nos empilements de collages constitués d'interfaces multiples : Si/ $SiO_2$ /interface de collage/ $SiO_2$ /polySi. Il faut pour cela évaluer le coefficient de réflexion d'un milieu à N couches, dans le cas de réflexions simples, fonction des  $d_i$ , épaisseurs des différentes couches et des  $r_{j,j+1}$ , coefficients de réflexion des interfaces :

$$r = r_{01} + r_{12}e^{iqd_1} + r_{23}e^{i(qd_1+qd_2)} + \dots + r_{j,j+1}e^{i(\sum_{k=0}^j qd_k)} \quad (2.7)$$

Les coefficients de réflexion  $r_{j,j+1}$  sont définis par la réflectivité de Fresnel comme le ratio des amplitudes des ondes incidentes et réfractées sur une interface. On définit donc  $r_{j,j+1}$  par l'expression suivante :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \quad (2.8)$$

avec  $q_j$ , transfert de vecteur d'onde dans le milieu j

Le vecteur d'onde  $q_j$  est relié à la densité électronique par :

$$q_j = \sqrt{q^2 - 16\pi r_e \rho_j} \quad (2.9)$$

Et en injectant l'équation 2.9 dans l'expression 2.8 puis dans l'expression 2.7 on obtient une expression du coefficient de réflectivité pour un système à N couches :

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^n \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{q^2} e^{iqz_{j+1}} \quad (2.10)$$

Dans cette expression,  $z_{j+1}$  correspond à la cote de l'interface j-j+1. Son expression est de fait

$$z_{j+1} = \sum_{k=0}^{k=j} d_k$$

CONFIDENTIEL

D'où l'expression de la réflectivité définie comme le module carré du coefficient de réflexion en amplitude soit :

$$R(q) = r.r^* = \left| \sum_{j=0}^n r_{j,j+1} e^{iqz_j} \right|^2 = \frac{(4\pi r_e)^2}{q^4} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho(z)}{\partial z} e^{iqz} dz \right|^2 \quad (2.11)$$

L'équation 2.11 montre que la réflectivité est la transformée de Fourier de la dérivée du profil de densité  $\rho z$ . On peut donc bien connaître le profil de densité électronique  $\rho(z)$  d'un système en mesurant la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence.

### 2.2.3.2 Obtention du profil de densité électronique à partir de la courbe de réflectivité

On ne mesure pas directement le profil de densité électronique mais la transformée de Fourier de sa variation suivant  $z$ . Contrairement à la transformée de Fourier, les courbes de réflectivité ne sont pas inversibles. On peut même montrer théoriquement, que le fait de ne pas connaître la phase de la réflectivité (on ne mesure que l'intensité) permet de construire à partir d'une solution donnée toute une famille de profils donnant le même résultat. S'il est possible de déterminer la courbe de réflectivité connaissant le profil de densité électronique, le problème inverse est donc loin d'être trivial. Dans le cas général, on définit le profil  $\rho(z)$ , on calcule sa réflexion puis on ajuste les paramètres pour améliorer l'accord. Mais le problème d'unicité de la solution demeure. Si l'on dispose d'informations a priori, on peut éliminer certaines des solutions. Dans le cas de collage de silicium sur silicium polycristallin, on considère que les profils sont symétriques. Cette hypothèse est raisonnable compte tenu des similarités entre Si monocristallin et Si polycristallin. Dans ce cas particulier, on sait que la fonction de profil de densité électronique  $\rho(z)$  est paire. Par conséquent, la transformée de Fourier de cette fonction est une fonction réelle et le problème de phase se réduit à un problème de signe aisément solvable.

### 2.2.3.3 Réalisation expérimentale

L'accès aux propriétés microscopiques de l'interface de collage n'est pas aisé. En effet, les empilements étudiés présentent typiquement une épaisseur de l'ordre de 700  $\mu m$  de silicium avant d'accéder à l'interface de collage. La réflectivité des rayons X ne permet pas d'accéder à une telle profondeur. L'angle d'incidence étant petit, la distance à traverser pour atteindre l'interface de collage est grande. Il en va de même pour les rayons réfléchis. Sur ces distances dans le silicium le faisceau est complètement absorbé.

Une configuration d'échantillon a été mise en place ([Ra01]) afin de pallier ce problème. Les échantillons analysés sont des barrettes de 4 mm de largeur prélevées au centre d'une structure à étudier pour éviter les effets de bord. L'échantillon est irradié sur la tranche. On évite ainsi le problème de l'impact des faces arrière et on limite le trajet des faisceaux incident et réfléchi à la largeur de l'échantillon. Dans cette configuration et malgré l'épaisseur de l'échantillon, le flux et l'énergie de la ligne BM32 de l'ESRF permettent d'obtenir

un faisceau réfléchi suffisamment intense pour pouvoir effectuer les mesures de réflectivité (fig 2.12).

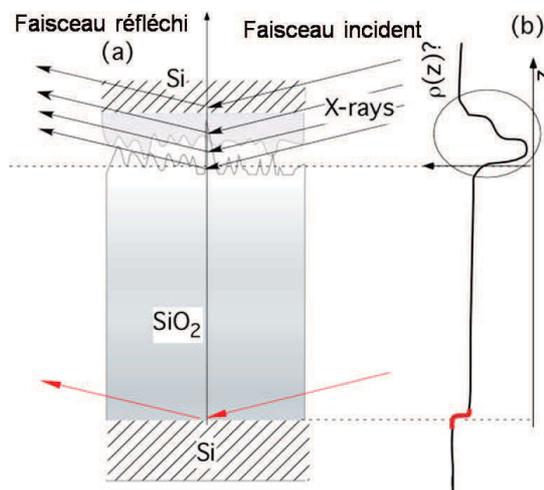


FIGURE 2.12 – Principe de la réflectivité des rayons X, incidence du faisceau sur la tranche de l'échantillon

Dans l'expression 2.11, le préfacteur en  $\frac{(4\pi r_e)^2}{q^4}$  correspond à la réflectivité de Fresnel d'un dioptre séparant deux milieux d'indices différents. Le facteur  $1/q^4$  est un facteur d'atténuation du signal qui limite la gamme d'angle explorable (fig 2.13).

On utilise donc en pratique les profils tracés en  $q^4 \cdot R(q)$  en fonction de  $q$  afin de supprimer le facteur géométrique et d'exacerber le contraste entre les densités électroniques de chaque couche (fig 2.14).

A partir de cette dernière courbe, on détermine le profil de densité électronique en prenant en compte les problèmes liés à l'inversion.

#### 2.2.3.4 Champ d'informations obtenues par réflectivité

Le profil de densité électronique retranscrit les différences de densité électronique entre les couches rencontrées et le silicium en fonction de  $z$ , coordonnée dont l'origine est au centre du profil (axe de symétrie). On visualise donc la composition des couches présentes de part et d'autre de l'interface de collage et la courbe a l'aspect de la figure 2.15.

On distingue sur ce graphe un épaulement correspondant à la présence d'oxyde natif dont l'origine sera expliquée ultérieurement. En effet, l'oxyde de silicium est moins dense que le silicium, on observe donc la rupture de densité. A  $z = 0$  on remarque une forte diminution de la densité électronique. En effet, l'interface de collage n'est pas complètement fermée et on mesure ici un trou de densité. Le profil de densité électronique permet d'accéder à plusieurs informations concernant l'interface (fig 2.16) :

- La densité des couches en lecture directe du profil "fitté" (profondeur des épaulements)

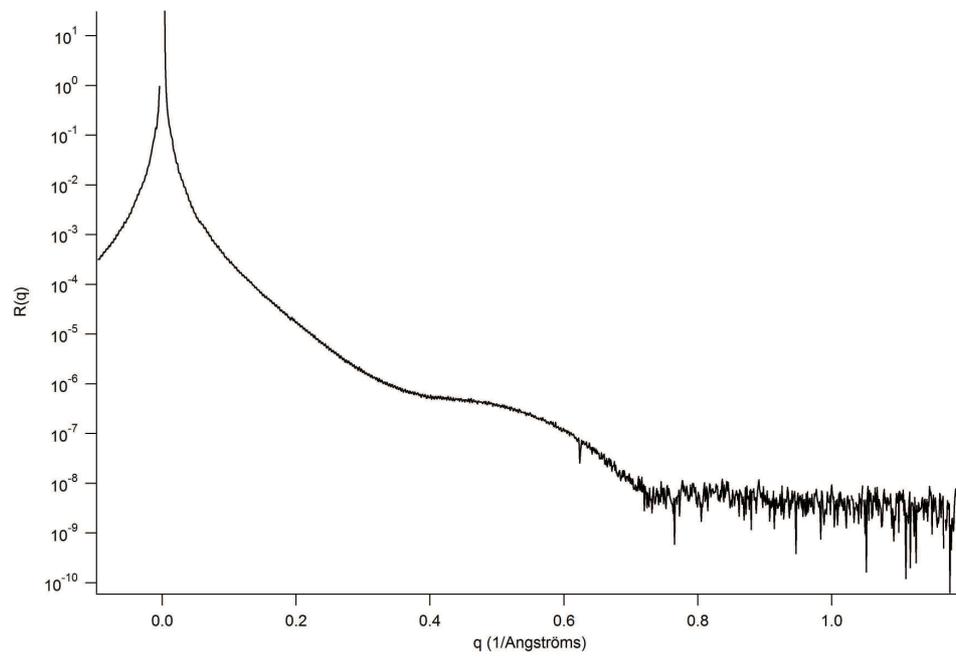


FIGURE 2.13 – Exemple de courbe de réflectivité obtenue pour un échantillon de collage Si-polySi dopé

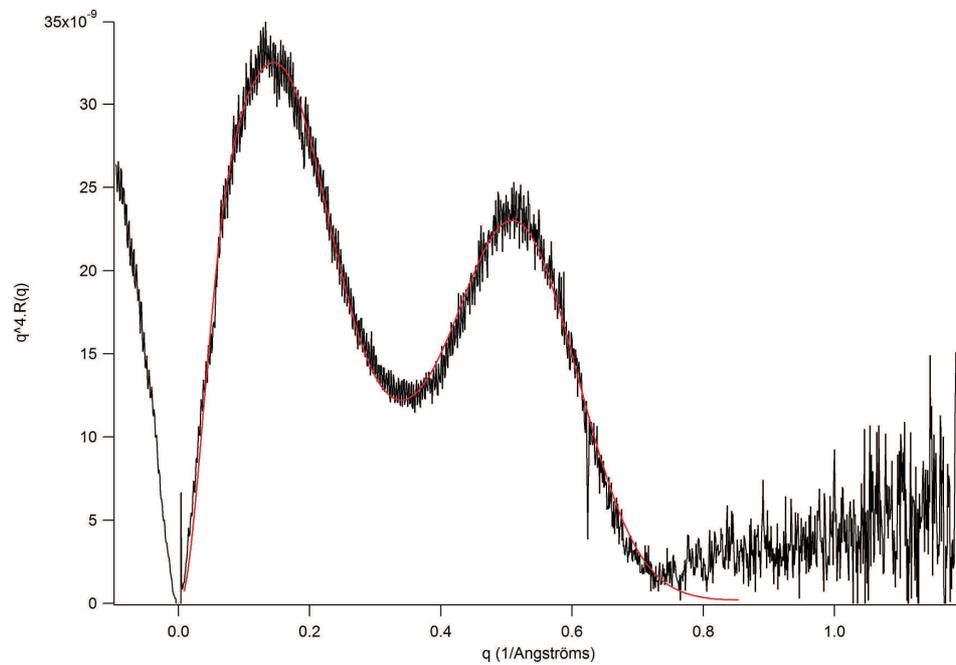


FIGURE 2.14 – Courbe exploitée en  $q^4 \cdot R(q)$  dans le détermination du profil de densité électronique

CONFIDENTIEL

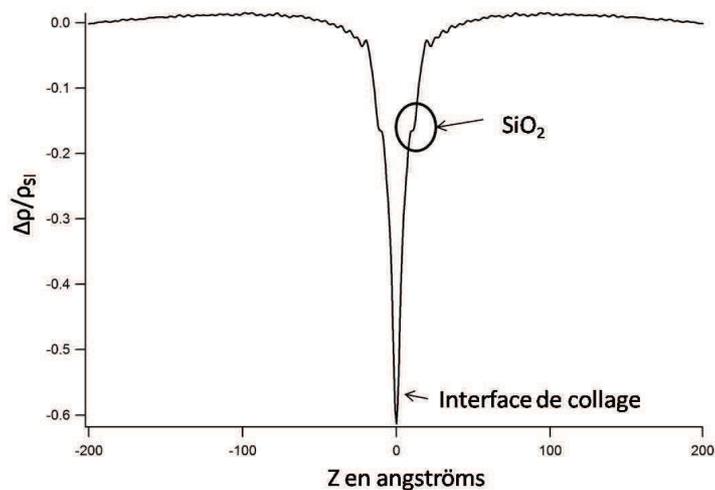


FIGURE 2.15 – Profil de densité électronique d'un collage Si/polySi recuit à 250 °C

- La largeur de l'interface donnée par la largeur à mi-hauteur du trou de densité
- L'épaisseur des couches données par la largeur des marches de rupture de densité électronique

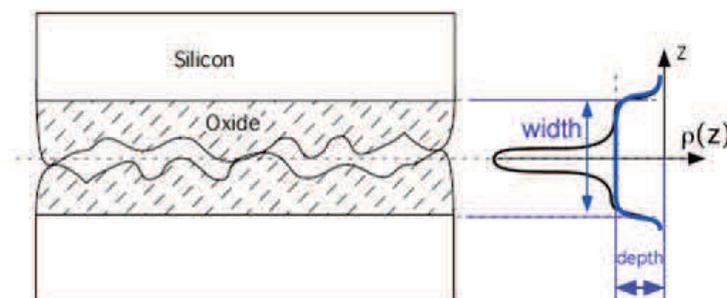


FIGURE 2.16 – Profil de densité électronique : lien entre la nature de l'interface et les propriétés du profil [Rie]

Lors des études de la fermeture des collages Si/polySi, on a ainsi pu suivre l'évolution de ces paramètres en fonction de la température de recuit imposée à l'empilement pour différentes variétés cristallines de silicium polycristallin afin d'établir en liaison avec les autres techniques présentées dans ce chapitre, les mécanismes régissant cette fermeture.

## 2.2.4 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La réflectivité des rayons X nous apporte de précieuses informations sur la fermeture de l'interface en nous renseignant sur la nature des couches en présence, leur épaisseur, le scellement de l'interface ou la densité de celle-ci. La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier utilisée en réflexion multiple apporte des informations complémentaires sur la

nature des liaisons présentes à l'interface. La confrontation des résultats de ces deux techniques permet de déterminer plus précisément les mécanismes de fermeture de l'interface [Ven09].

#### 2.2.4.1 Principe du mode en réflexion interne multiple (MIR)

Le mode de réflexion multiple interne permet d'étudier les collages, les réflexions multiples permettant d'avoir un signal de sortie suffisant pour réaliser les mesures. Une source infrarouge est couplée au moyen de prismes de silicium. Le faisceau de lumière polarisée se déplace dans l'échantillon en subissant une série de réflexions internes (fig 2.17) avant de ressortir via le second prisme. Les plaques utilisées lors de cette caractérisation doivent être polies double face. En effet, les aspérités en face arrière provoquent une diffusion du faisceau par les rugosités diminuant ainsi le signal de sortie. Le nombre de réflexions internes est fonction de la distance entre les deux prismes de silicium.

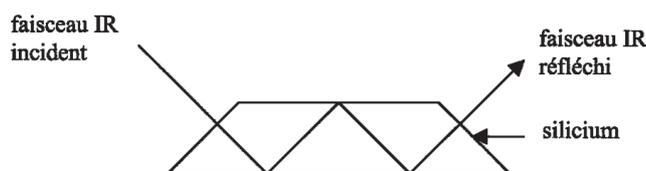


FIGURE 2.17 – Principe de la spectroscopie infrarouge en réflexions multiples

Les grandeurs mesurées en spectroscopie infrarouge sont la transmittance et l'absorbance définies par

$$T = \frac{I}{I_0}$$

et

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Lors de la mesure, on normalise les intensités des échantillons mesurés par rapport à un échantillon de référence dont l'état est connu et supposé peu variant. Dans notre cas, cet échantillon de référence est un collage recuit à 1100°C pendant deux heures. La mesure donne l'intensité de l'échantillon en sortie. Puis on calcule l'absorbance de l'échantillon à partir des spectres obtenus en prenant pour  $I_0$  l'intensité de référence  $I_{ref}$  et donc :

$$A_{ech} = \log \frac{I_{ref}}{I_{ech}}$$

Après correction logicielle de la ligne de base, on obtient un spectre d'absorbance exploitable (fig 2.18)

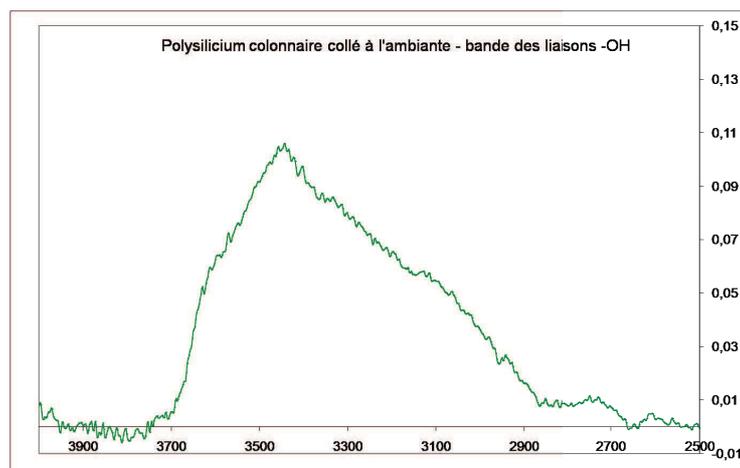


FIGURE 2.18 – Spectre en absorbance d'un collage Si/polySi centré sur la bande d'absorption O-H

#### 2.2.4.2 Exploitation pour l'analyse des collages

Le collage direct de couche de silicium hydrophile met en jeu l'assimilation de monocouches d'eau à l'interface de collage. La spectroscopie infrarouge nous permet de suivre la bande d'absorption O-H qui comporte sur la gamme de nombre d'onde  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  la signature de liaisons de type différents. Afin de ne pas parasiter la mesure par la présence de liaisons Si-OH et d'eau absorbée en surface des échantillons, ceux-ci subissent préalablement un traitement HF afin de retirer l'oxyde natif sur les faces non collées et de rendre les surface hydrophobes. L'information collectée correspond ainsi uniquement au signal des liaisons -OH de l'interface de collage.

#### 2.2.5 Mesure des quantités de gaz piégés à l'interface par spectrométrie de masse (collaboration CEA INAC/JD.PENOT)

La technique utilisée pour mesurer les quantités de gaz piégés à l'interface de collage peut être décrit comme une adaptation de la Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS). Toutefois le montage a été adapté pour répondre aux problèmes liés au collage direct. Un nouveau dispositif original et générique pour l'étude quantitative d'espèces gazeuses aux interfaces a donc été développé par Jean-Daniel PENOT du CEA-INAC dans le cadre de ses travaux de thèse (fig 2.19) [Pen10]. Sa structure est composée de deux parties distinctes, autour d'une enceinte sous vide. La première (sur la gauche de la figure 2.19) a pour but de détecter l'émission gazeuse lors de la fracture. Elle est basée sur l'emploi d'un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer QMS 200) travaillant dans une structure sous vide poussé ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ). La seconde (sur la droite) permet d'étalonner la réponse du spectromètre, à partir de quantités calibrées d'hydrogène gazeux.

Un échantillon issu d'un collage traité thermiquement est introduit dans l'enceinte d'expérimentation afin d'être ouvert mécaniquement libérant ainsi les gaz piégés à l'interface

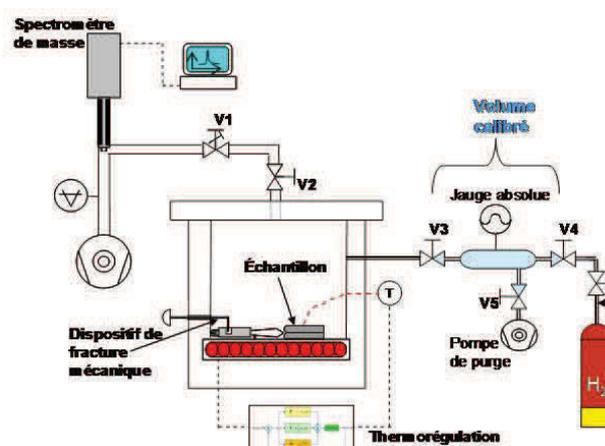


FIGURE 2.19 – Représentation schématique du dispositif expérimental de quantification de gaz aux interfaces

au niveau des défauts de collage en particulier. L'ouverture mécanique brutale est réalisée par insertion en coin d'une lame. L'ouverture de l'interface est souhaitée brutale pour obtenir un dégagement gazeux subit produisant une remontée de pression significative et plus facilement détectable. La lame est montée sur un chariot solidaire d'une translation de guidage maintenu comprimé par des ressorts et bloqué initialement par un dispositif mécanique actionnable de l'extérieur de l'enceinte. Lors de la libération du chariot, la lame propulsée par l'énergie potentielle des ressorts ouvre l'échantillon présenté dans son plan et privé de recul par une butée. Les chanfreins en bord d'échantillon forment un guide utile à l'introduction de la lame. Le gaz libéré lors de la fracture est détecté par le spectromètre de masse, produisant un pic d'intensité de son signal (fig 2.20).

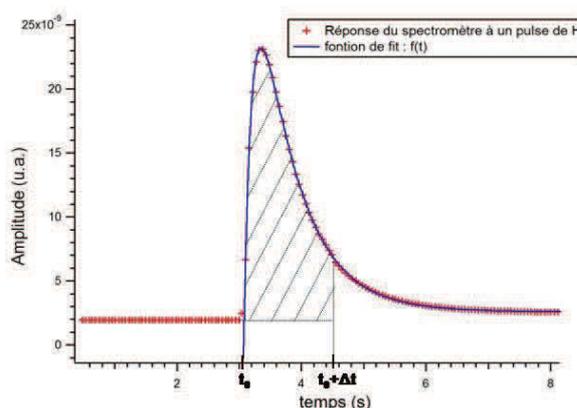


FIGURE 2.20 – Allure caractéristique de détection d'un pulse gazeux par QMS

L'allure du pic de détection résulte de la compétition entre deux phénomènes : la diffusion de l'hydrogène dans l'enceinte (front de montée) et la vitesse de son pompage et

est décrite par la fonction :

$$Pic(t) = A.e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}}.(1 - e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}})$$

où A est une constante décrivant l'amplitude de la réponse, t le paramètre temps,  $t_0$  l'instant de déclenchement du pulse,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  deux constantes de temps correspondant respectivement à la dynamique d'arrivée et de pompage du  $H_{2(g)}$ .

Pour une même configuration du dispositif ( $\tau_1$  et  $\tau_2$  inchangées), il a été montré que l'amplitude et l'aire des pics sont proportionnelles à la quantité de gaz dégagée dans la gamme linéaire du QMS (vide poussé). Les signaux ainsi obtenus permettent une évaluation relative de la quantité de gaz libéré.

Un système de calibration permet d'obtenir des résultats quantitatifs et précis. Le principe du dispositif de calibration est de simuler le dégagement gazeux et d'évaluer la réponse du spectromètre à l'introduction des quantités calibrées de d'hydrogène (de même ordre de grandeur que celles contenues dans les échantillons). Un volume calibré (14,4  $cm^3$ ) est rempli d'hydrogène à des pressions contrôlées par une jauge capacitive absolue. Ces quantités d'hydrogène connues sont ensuite introduites dans l'enceinte, puis libérées en direction du QMS. La droite d'étalonnage issue de ces mesures permet par la suite d'obtenir l'évaluation absolue de l'hydrogène dégagé.



# Chapitre 3

## Réalisation des structures collées polysilicium-Silicium

Ce chapitre a pour but de présenter sous un angle expérimental, l'étude menée sur le collage des films de silicium polycristallin. Il résume donc l'enchaînement d'étapes nécessaires à la réalisation des structures collées d'un point de vue pratique en insistant particulièrement sur l'aspect de préparation des surfaces de silicium polycristallin au travers de différentes étapes technologiques. L'évolution du collage suite aux traitements thermiques de consolidation de l'interface est également évoquée.

### 3.1 Préparation des substrats de polysilicium

Comme nous l'avons introduit au chapitre 1.4.1.2, le collage direct nécessite un état de surface particulièrement contrôlé. Dans le cas du collage hydrophile de deux substrats de silicium monocristallin, cette préparation de surface se résume à un enchaînement de nettoyages visant à éliminer les contaminants organiques et particuliers avant de procéder au collage. La préparation de surfaces de silicium polycristallin présente des difficultés supplémentaires.

L'état de surface d'un silicium polycristallin en sortie de dépôt ne permet pas d'envisager un collage selon le même enchaînement qu'avec un monocristal. La rugosité du film déposé impose une étape supplémentaire de polissage afin d'abaisser la microrugosité du dépôt avant de procéder à la décontamination des surfaces et de pouvoir envisager le collage

Le terme silicium polycristallin recouvre en outre non pas un matériau type mais une variété innombrable de combinaisons différentes de surfaces suivant la morphologie des grains, leur disposition dans le film, leur orientation cristalline ou le niveau de dopage (fig 3.1). Ces caractéristiques peuvent avoir une certaine influence sur l'efficacité du polissage ou des chimies de nettoyage. En effet, alors qu'un monocristal présente une surface uniforme et d'orientation cristalline unique, le polycristal présente en surface une multiplicité de plans cristallins et des zones défectueuses, les joints de grains, dont le comportement

physique et chimique est une donnée fondamentale dans les études concernant les matériaux polycristallins.

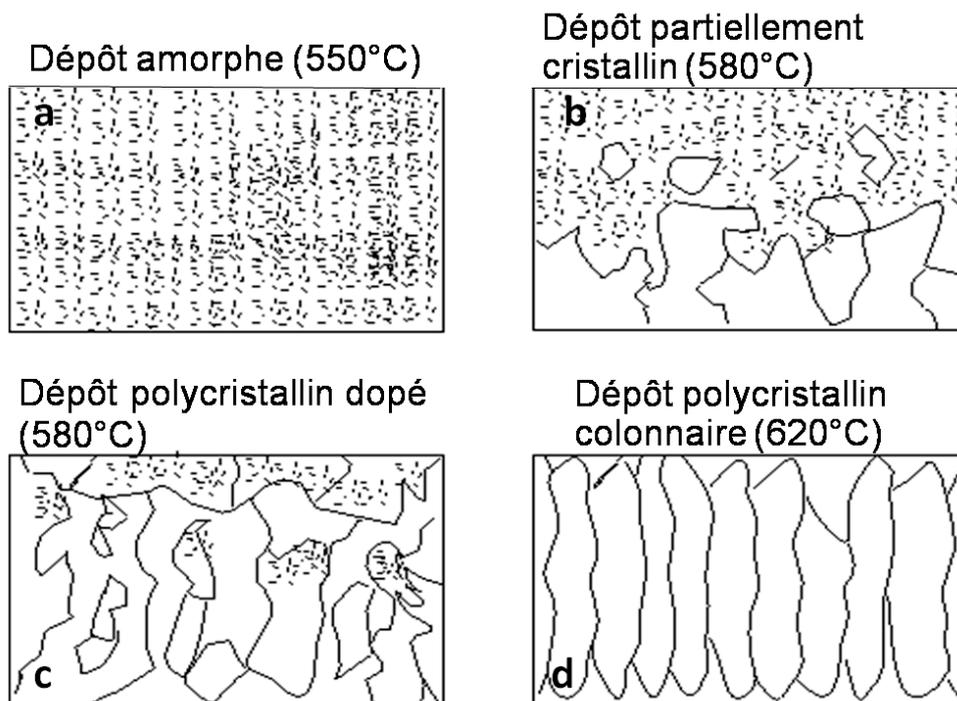


FIGURE 3.1 – Schéma de différentes variétés de dépôts obtenus par LPCVD : variation de cristallinité et de disposition spatiale des grains

Il convient donc dans un premier temps de présenter les types de silicium polycristallins étudiés en gardant un oeil critique sur les liens possibles entre leurs propriétés structurales et l'efficacité des traitements de surface envisagés.

### 3.1.1 Types de dépôts étudiés

Nous avons étudié un échantillonnage de variétés de silicium polycristallin cohérent en vue d'une utilisation dans le contexte de la technologie PSOI. Notre choix s'est porté sur 3 types de dépôts :

- Une base amorphe : Un dépôt initialement amorphe offre la possibilité de travailler une surface non structurée d'un point de vue cristallin et donc de s'affranchir de problèmes liés à la présence de grains et joints de grain, tout en conservant la possibilité d'opérer une recristallisation du film après le collage. Du point de vue de la préparation de la surface, on s'attend donc à rencontrer peu de difficultés avec ce type de dépôt. Il n'existe pas de joints de grains, sites chimiquement actifs et véritables portes d'entrée et zones d'accumulation du film pour des éléments comme les dopants

- ou l'oxygène par précipitation [La03], et la surface amorphe est plus homogène que celle d'un polycristal (figure 3.1.a).
- Un silicium polycristallin fortement dopé : si l'on envisage la possibilité d'établir un passage électrique au travers d'une couche de silicium polycristallin dans une application PSOI, l'étude d'un film dopé s'impose. Le dopage d'un film polycristallin joue un rôle de premier ordre dans la structuration cristalline du silicium [Ca91] et les dopants peuvent avoir une activité chimique certaine via leur ségrégation aux joints de grains, susceptible de modifier localement des cinétiques chimiques d'attaque ou d'oxydation. Du point de vue de la préparation de surface, il est donc important d'analyser l'effet des dopants (figure 3.1.c).
  - Un silicium polycristallin dit colonnaire : la structure colonnaire fait référence à une disposition particulière des grains selon une colonne de hauteur égale à l'épaisseur du film. On a donc une disposition particulière des grains de sorte que les joints de grains sont parallèles les uns aux autres si on considère une section perpendiculaire du film (figure 3.1.d). Par conséquent, ils forment des points d'entrée potentiels sur toute l'épaisseur du film mais isolent les grains les uns des autres, ce qui n'est pas le cas généralement pour des silicium polycristallins non structurés de la sorte.

Afin d'analyser les différentes hypothèses liant la structure de ces films aux phénomènes intervenant lors de la préparation de surface, nous avons dans un premier temps caractérisé ces dépôts sous plusieurs aspects.

- Un aspect morphologique : la taille des grains est un paramètre clé dans la caractérisation d'un silicium polycristallin. Un monocristal peut être vu comme un grain unique et infini. Intuitivement, travailler avec des grains de grandes dimensions latérales nous permettrait de nous rapprocher du cas connu de la préparation de surface de silicium monocristallin et à l'inverse la multiplication des grains et joints de grains est au regard de la littérature sur le comportement de ces joints, une source potentielle de problèmes
- Un aspect d'orientation cristalline : Un silicium polycristallin possède des grains d'orientations diverses même si certaines conditions de dépôts et traitements thermiques permettent de favoriser l'émergence d'une direction cristalline préférentielle (fig 1.11). Cette répartition des orientations cristallines des grains peut jouer un rôle dans les étapes de polissage et de nettoyage chimique. En effet, un ensemble de grains orientés perpendiculairement au plan du substrat sera plus facilement et uniformément abrasé par l'étape de polissage qu'un ensemble désorienté de grains. De la même façon, les chimies de nettoyages, basées sur des phénomènes d'oxydation et de désoxydation des surfaces, possèdent une certaine sélectivité d'attaque suivant certains plans cristallins qui, même si elle est faible, doit être prise en compte lors de l'étude de la préparation des surfaces.

### 3.1.1.1 Caractérisation des films LPCVD standards

#### Morphologie de surface - clichés en microscopie électronique à transmission

CONFIDENTIEL

#### Echantillon amorphe

La structure correspond à de l'amorphe, comme le montrent les images de METHR (microscopie électronique en transmission en haute résolution) (fig 3.2) et les clichés de diffraction, où une diffusion typique d'un matériau amorphe est observée (fig 3.3). Quelques structures cristallines uniquement ont été notées ; elles sont très vraisemblablement dues à une recristallisation ou un re-dépôt pendant la préparation des échantillons (amincissement ionique). Par ailleurs, leur densité en vue plane par rapport à la densité de l'amorphe est négligeable.

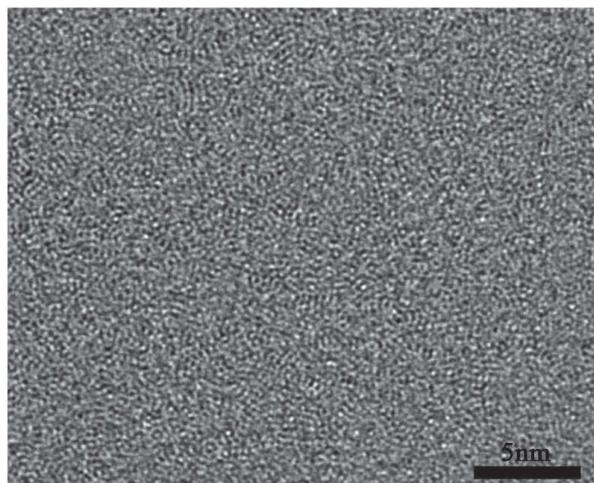


FIGURE 3.2 – Structure de l'échantillon a-Si 550°C en haute résolution

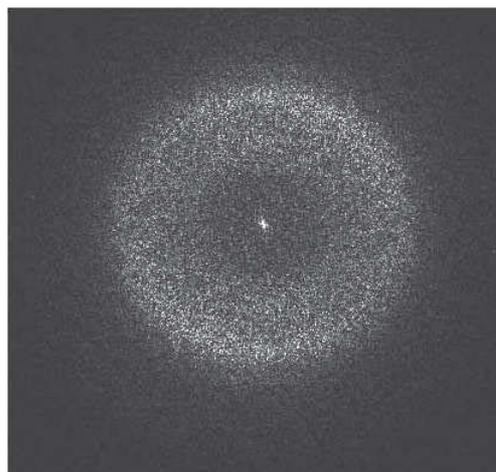


FIGURE 3.3 – Cliché de diffraction électronique réalisé à la défocalisation de Scherzer

#### Echantillon Colonnaire

La structure mise en évidence en MET conventionnelle (fig 3.4.a) ou par les clichés de diffraction (fig 3.4.b) est polycristalline. Elle se compose de cristaux dont la taille moyenne est d'environ 250nm ; la taille moyenne est comprise entre 75 et 465nm d'après l'ensemble des cristaux analysés. Les cristaux sont très désorientés les uns par rapport aux autres, comme le montre le faible nombre de cristaux qui sont en axe de zone (en noir sur la figure 3.4) pour chaque orientation du cristal. La structuration du film en colonne est clairement observable sur la figure 3.6. Ces cristaux présentent des macles en grande densité (fig 3.5). Ces images suggèrent que l'échantillon croît de manière colonnaire, et que les colonnes sont fautées par des macles. En haute résolution, les domaines cristallins définis par les macles sont de tailles variables, en général supérieures à 10nm.

#### Echantillon Dopé

La structure est bien polycristalline. La densité des cristaux semble plus faible que celle des cristaux formés à 620°C. Leur diamètre moyen est compris entre 5 et 130nm avec une moyenne de 75nm. Les plus gros cristaux sont maclés (fig 3.7). A l'inverse de la structure colonnaire, on n'observe pas en section transverse de disposition ordonnée des grains mais un amas de grain épars dans l'épaisseur du film (fig 3.9) En haute résolution, les macles

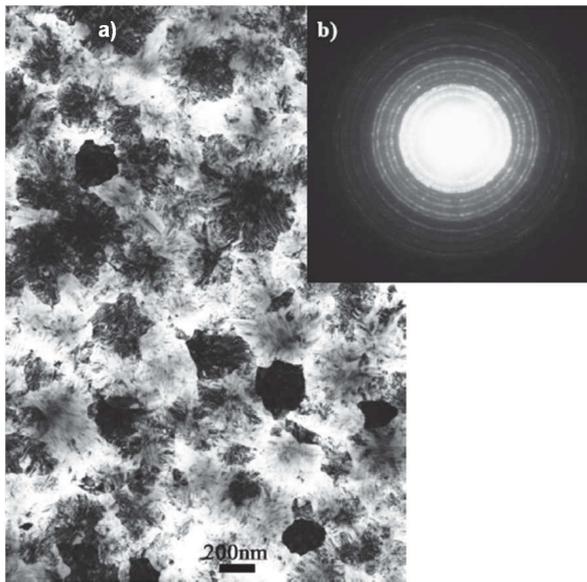


FIGURE 3.4 – Structure polycristalline de l'échantillon p-Si 620°C mise en évidence par MET conventionnelle et diffraction électronique

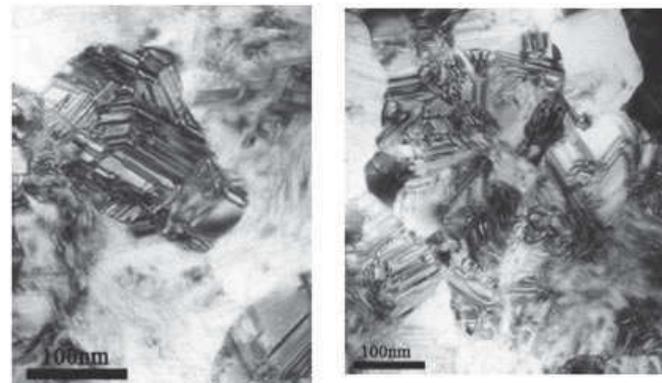


FIGURE 3.5 – Agrandissements de deux cristaux : le maillage est bien visible

définissent des petits domaines cristallins dont la taille peut être supérieure à 10nm (fig 3.8)

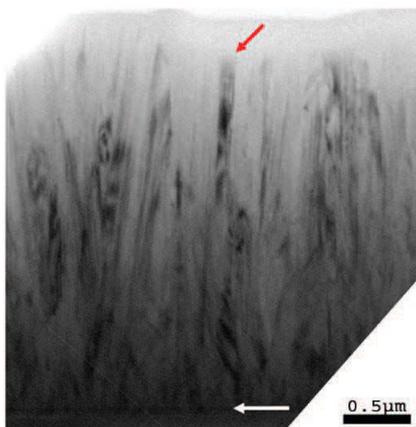


FIGURE 3.6 – Echantillon colonnaire vu en section transverse

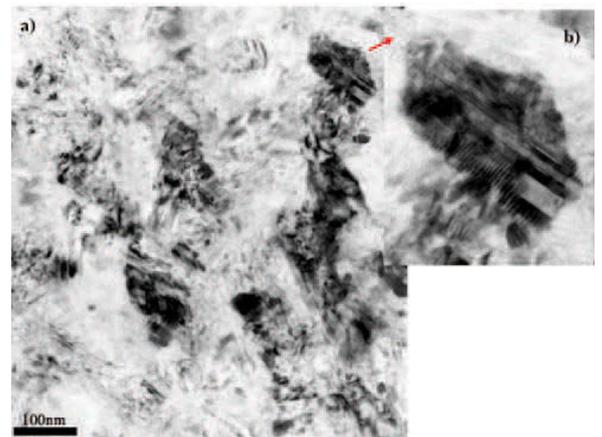


FIGURE 3.7 – Structure polycristalline de l'échantillon p-Si 580°C, b) agrandissement d'un grain

### Structure cristalline - Diffraction des rayons X

CONFIDENTIEL

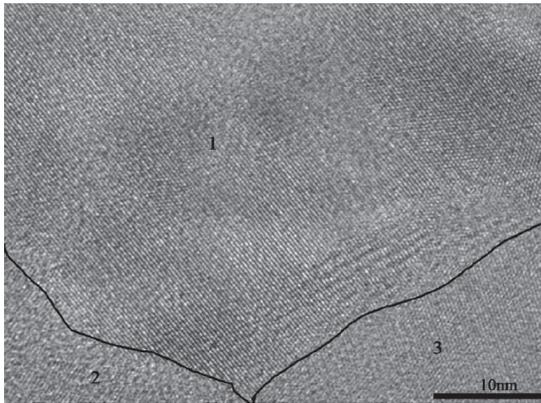


FIGURE 3.8 – Définition des grains séparés par des macles dans l'échantillon p-Si 580°C

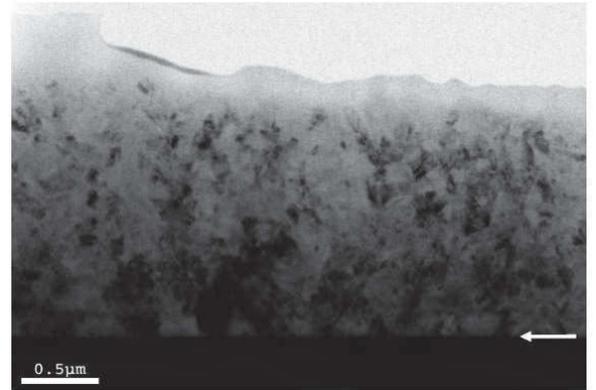


FIGURE 3.9 – Echantillon dopé vu en section transverse

Ces mêmes échantillons ont subi une caractérisation par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées dans le plan (transfert vecteur d'onde  $q$  quasi parallèle à la surface de l'échantillon, on sonde majoritairement des plans perpendiculaires à la surface) et dans la normale au plan ( $q$  a une composante normale à la surface et on sonde des familles de plan inclinés par rapport à la surface.

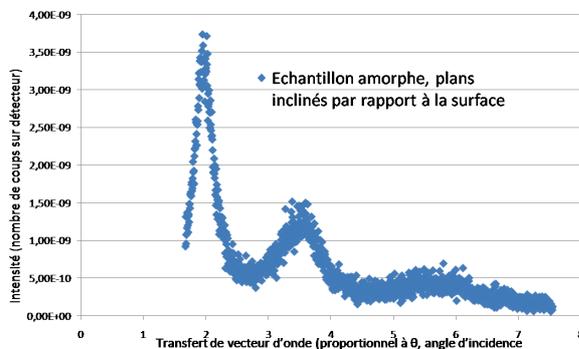


FIGURE 3.10 – Figure de corrélation obtenue en diffraction pour l'échantillon amorphe, pas de trace de germe cristallin

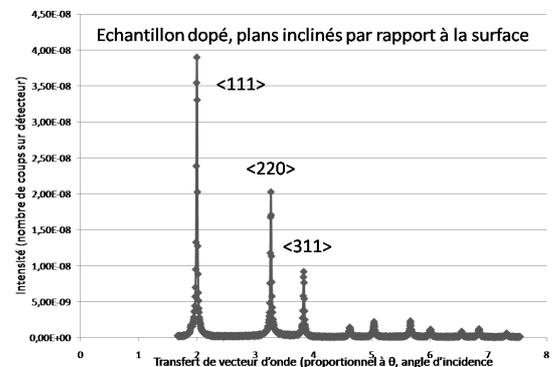


FIGURE 3.11 – distribution de plans cristallins parallèles et inclinés par rapport au plan de l'échantillon p-Si 580°C

On n'observe pas de réelles surprises concernant l'échantillon amorphe. Le spectre de diffraction obtenu montre une fonction de corrélation correspondant à un ordre atomique local et non à une structuration cristalline (fig 3.10). On confirme donc les observations tirées des images TEM : l'échantillon est bel et bien amorphe sans que l'on trouve trace d'une quelconque cristallinité

L'échantillon dopé présente des cristallites d'orientations très diverses. Si l'on compare les intensités diffractées aux données des fiches ICDD (International Center for Diffraction Data) qui précisent les intensités diffractées d'une poudre classique homogène de silicium, on constate que l'échantillon dopé ne possède aucune orientation préférentielle : la structure cristalline est très semblable à celle poudre idéale. On a donc une répartition aléatoire de cristallites sans ordre ni texturation quelconque.

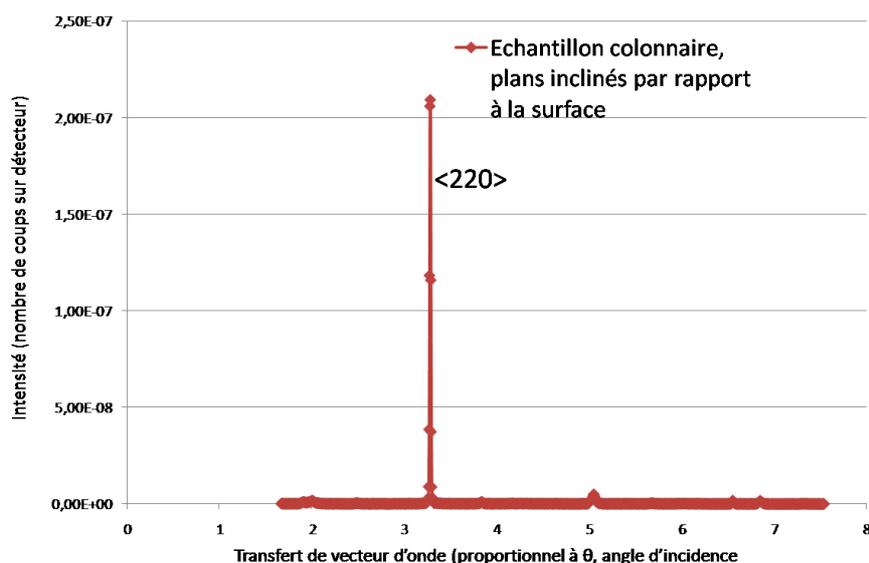


FIGURE 3.12 – distribution de plans cristallins parallèles et inclinés par rapport au plan de l'échantillon p-Si colonnaire 620°C

Concernant l'échantillon colonnaire déposé à 620°C, on note la présence d'un pic de Bragg largement majoritaire selon l'orientation (220) lorsqu'on diffracte selon la normale. Le dépôt semble donc avoir une orientation préférentielle marquée selon cette direction sans que l'on puisse toutefois parler de texturation. En effet, il conviendrait pour cela d'examiner plus en détail au voisinage de la position de Bragg, la finesse de cette raie afin d'examiner la présence de désalignements autour de la direction (220). Toutefois, ce dépôt diffère foncièrement du dépôt dopé par la prépondérance de cristallites selon une direction largement majoritaire. D'un point de vue cristallin donc, ce dépôt est plus homogène. On note cependant que cette conclusion semble en contradiction avec celle issue des observations TEM. Aucune texturation ne semblait se dégager. Il convient donc dès lors de prendre conscience du niveau d'observation considéré dans ces deux techniques afin d'avoir un regard critique sur ces différences.

Ainsi nous avons évalué la taille des domaines diffractant dans la direction (220) à partir de la largeur des raies de Bragg selon la formule de Scherrer énoncée au paragraphe 2.1.1.2 et comparé ces résultats aux valeurs données par la microscopie électronique en

transmission. Les tailles typiques des domaines diffractant sont de l'ordre de 30 nm pour l'échantillon dopé et 15 nm pour l'échantillon colonnaire. Même si cette valeur est moyennée sur l'épaisseur du film, elle semble bien inférieure aux valeurs données par la microscopie électronique en transmission sur la taille des grains.

De plus, les résultats varient en sens inverse si l'on considère le paramètre taille de grains. En effet tandis que la TEM donne une taille moyenne de grain supérieure dans le cas de silicium colonnaire, la diffraction des rayons X sous entend le contraire. On peut néanmoins noter que les grains colonnaires observés en TEM présentent une densité de macles plus importante que pour l'échantillon dopé. Il est raisonnable de penser que les macles agissant comme une rupture de périodicité cristalline, définissent le plus petit domaine diffractant observé par les rayons X.

La diffraction des rayons X dans nos conditions de fort flux (synchrotron) est donc sensible à la distance entre deux macles et ne donne pas au premier ordre une information sur la taille de grain au sens couramment entendu en microscopies électroniques. Ces deux techniques nous apportent donc de ce point de vue deux niveaux d'informations complémentaires sur la taille de grain et sur la taille des "anomalies cristallines" au sein d'un grain.

### 3.1.1.2 Films LPCVD recristallisés

Une des idées motrices de cette étude est d'analyser l'influence des paramètres taille de grain et orientation cristalline sur différents aspects du collage direct de films de silicium polycristallin.

Les variétés de polysilicium élaborées par dépôt LPCVD se limitent à une certaine gamme d'orientation et de taille de grain relativement restreinte. Les possibilités offertes en revanche par la recristallisation de films formés par LPCVD sont nombreuses. En outre, dans l'hypothèse où les dépôts formés directement en CVD seraient inaptes au collage, il était nécessaire d'envisager l'emploi de films recristallisés par traitement thermique post dépôt et de caractériser les modifications structurelles apportées par ces traitements.

Nous avons donc fait subir aux trois types de dépôts des traitements thermiques afin de faire évoluer la morphologie de ces dépôts. Forts des enseignements tirés de la littérature sur les modes de recristallisation présentés au paragraphe 1.3.2, nous avons envisagé le mode de croissance dit secondaire qui permet d'accéder à des grains de grandes dimensions latérales, en faisant subir aux échantillons un traitement thermique de 1200°C pendant 6 heures.

Puis nous avons repris la même méthodologie de caractérisation pour caractériser la morphologie des dépôts obtenus.

#### **Morphologie de surface - clichés en microscopie électronique à transmission** Echantillon amorphe - 1200°C 6h

Après recuit, le dépôt est globalement polycristallin (fig 3.13). Il comporte deux régions A (proche de l'interface de dépôt) et B de contrastes différents fig (3.13). Les images (figure 3.14) montrent que la région A, qui peut déboucher parfois à la surface, est monocristalline,

mais contient une très grande densité de fautes d'empilement sur les plans (111), typiques de la croissance de matériaux de structure cfc.

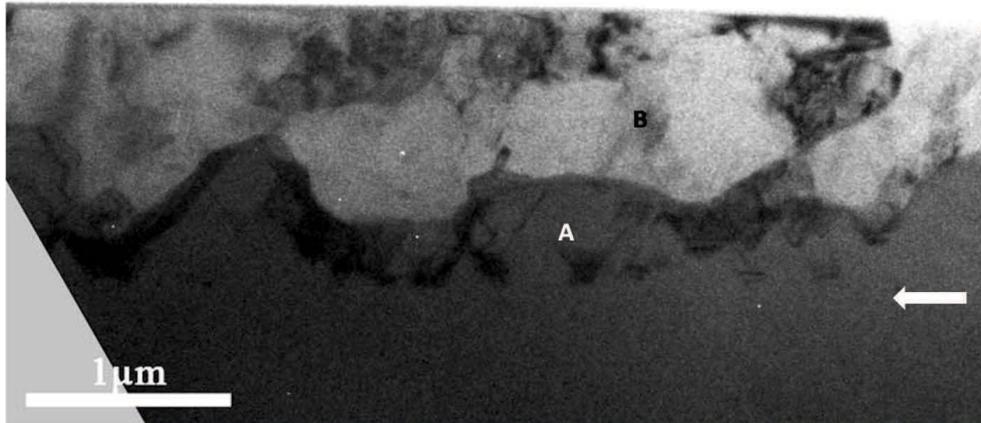


FIGURE 3.13 – Image en section transverse du dépôt de Si amorphe recuit. La flèche blanche indique la position de l'interface avec le substrat.

La région B est polycristalline, comme le confirment les images prises en vue plane (fig 3.15) et les clichés de diffraction. Les grains ont pour dimension moyenne  $0.85 \mu\text{m}$  et sont maclés. Les dimensions maximales et minimales mesurées sont de  $2.5 \mu\text{m}$  et de  $0.25 \mu\text{m}$  respectivement. Le dépôt de Si amorphe à  $480^\circ\text{C}$  s'est donc recristallisé avec une structure polycristalline. La région monocristalline très fautée initialisée à l'interface ne s'étend pas sur toute l'épaisseur après le recuit.

#### Echantillon Dopé - $1200^\circ\text{C}$ 6h

Après recuit, la surface du dépôt est monocristalline selon les clichés TEM et contient une assez grande densité de fautes d'empilement sur les plans 111 (de l'ordre de  $10^9/\text{cm}^2$ ), et quelques dislocations (fig 3.16 et 3.17) (de l'ordre de  $10^7/\text{cm}^2$ ). En effet on ne distingue plus de différences de contraste en champ sombre et l'on ne distingue plus de grains à proprement parler mais uniquement des défauts d'empilement.

Le cliché en section transverse montre que le dépôt après recuit est monocristallin sur toute son épaisseur (fig 3.18). La surface n'est pas plane mais très accidentée : des marches et des creux sont visibles (fig 3.19). La structure du dépôt étant monocristalline à l'aplomb des creux, on peut suggérer que ces creux correspondent aux domaines de contraste clair observés en vue plane. Au final, si l'échantillon est monocristallin, il est très défectueux et sa morphologie de surface est très accidentée.

Le recuit a eu pour effet de se ramener au cas connu monocristallin qu'on aurait pu considérer comme favorable. Cependant, la grande densité de fautes d'empilement et la présence de dislocations va générer une topologie de surface visiblement importante qui va nécessiter une préparation de surface par polissage. Il n'est donc pas évident que la

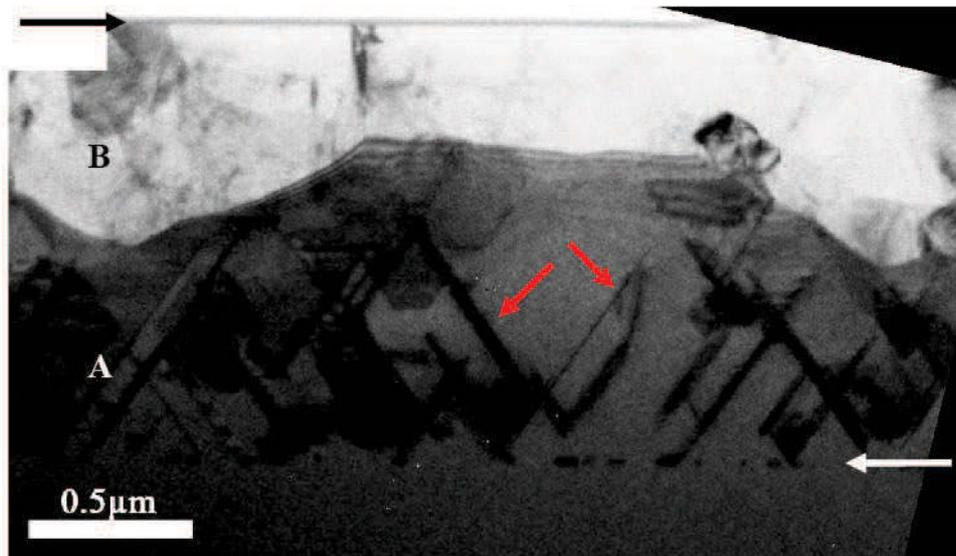


FIGURE 3.14 – Image en section transverse du dépôt de Si amorphe recuit. Les flèches blanche et noire indiquent la position de l'interface avec le substrat et de la surface respectivement. Les flèches rouges désignent des fautes d'empilement.

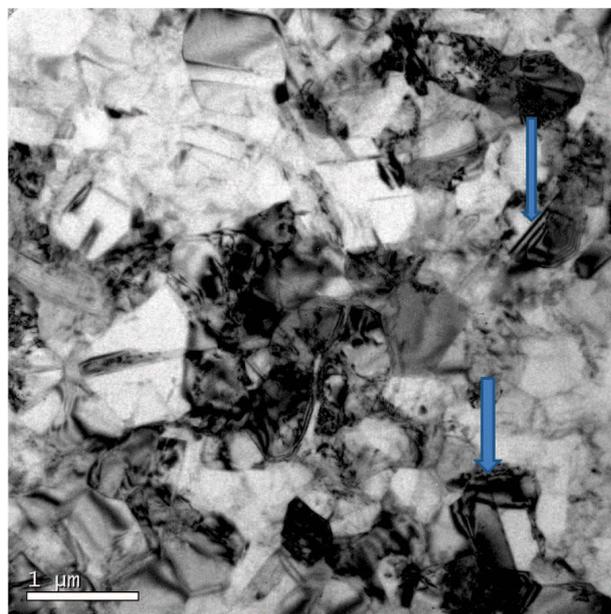


FIGURE 3.15 – Image en vue plane du dépôt de Si amorphe recuit. Deux grains maclés sont indiqués par les flèches bleues.

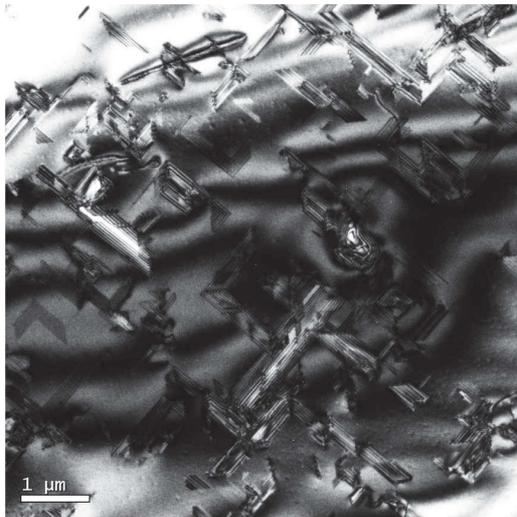


FIGURE 3.16 – Structure du dépôt de p-Si dopé recuit

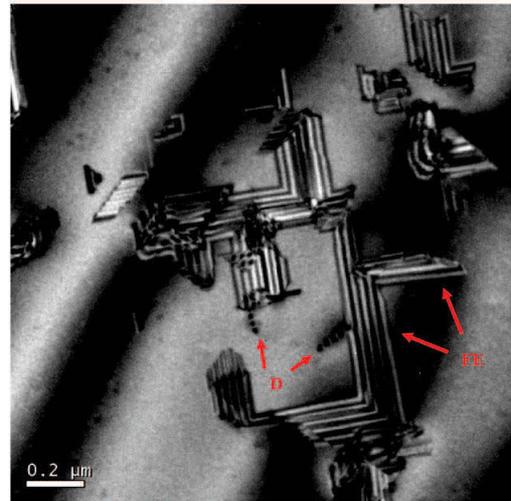


FIGURE 3.17 – Agrandissement d'un ensemble de fautes d'empilement (FE), montrant également des dislocations (D)

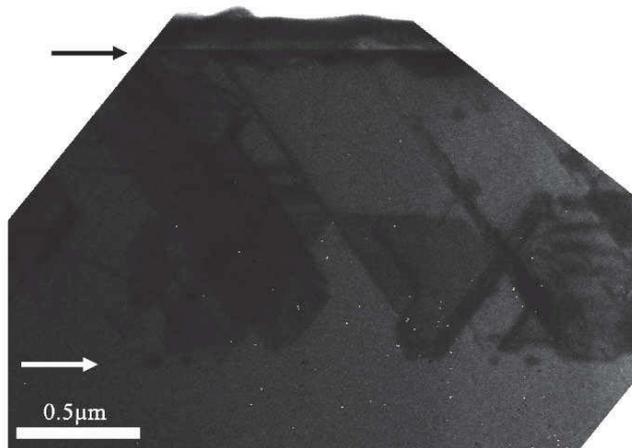


FIGURE 3.18 – Structure en section transverse du dépôt p-Si 580°C après recuit. La surface est indiquée par une flèche noire, l'interface avec le substrat est indiquée par une flèche blanche.

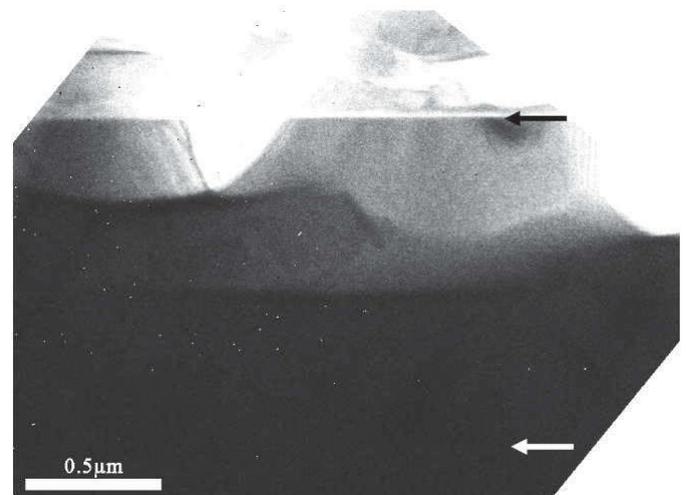


FIGURE 3.19 – Morphologie de surface du dépôt dans les régions accidentées

recristallisation complète du film vers une structure monocristalline soit profitable vis à vis de la préparation de surface et du collage.

Echantillon Colonnaire - 1200°C 6h

CONFIDENTIEL

Après recuit, la structure est polycristalline. Elle se compose de deux régions i et ii de contrastes différents (fig 3.20). La région i ressemble à la région A de la structure du dépôt amorphe : elle apparaît monocristalline dans des zones minces de l'échantillon de MET mais contient une trop grande densité de défauts (fautes d'empilement et macles) dans les zones plus épaisses pour que l'on puisse la qualifier de monocristalline.

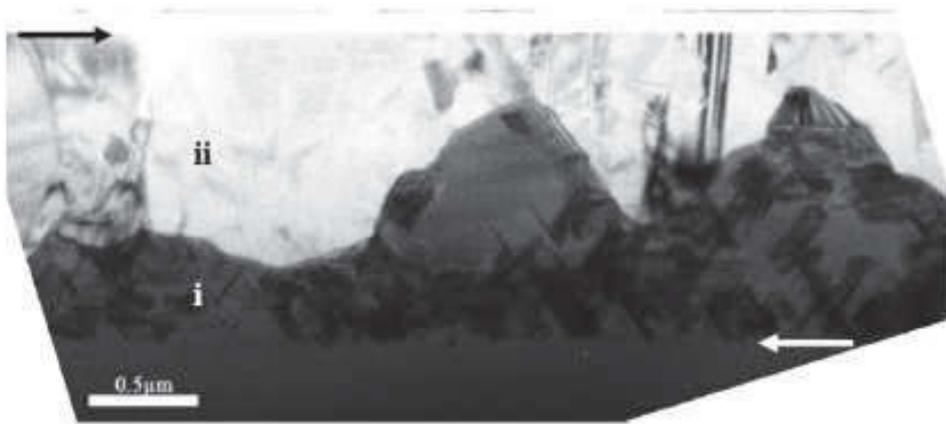


FIGURE 3.20 – Vue en section transverse du dépôt du p-Si à 620°C recuit.

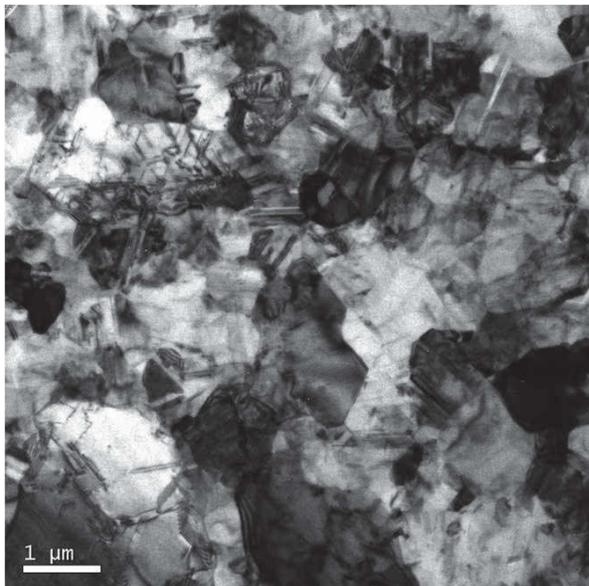


FIGURE 3.21 – Vue plane du dépôt de p-Si à 620°C recuit, surface polycristalline

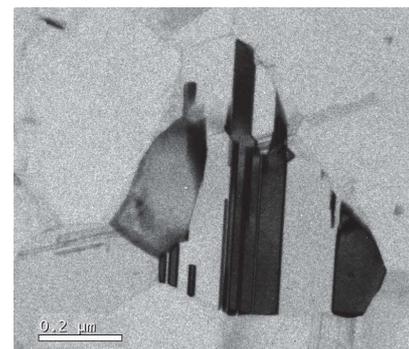


FIGURE 3.22 – Agrandissement d'un grain présentant plusieurs macles

La région ii est majoritairement polycristalline (fig 3.21) : elle contient un grand nombre de grains maclés (fig 3.22) et quelques grandes zones monocristallines qui présentent des

fautes d'empilement (fig 3.23 et 3.24). Les grains ont un diamètre moyen de  $0.60 \mu m$  dans une gamme allant de  $0.10$  à  $1.50 \mu m$ . Pour le même recuit que le dépôt a-Si, les grains sont plus petits.

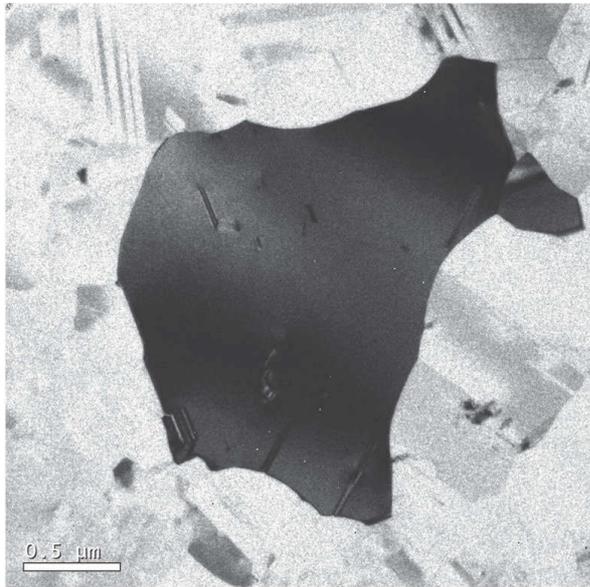


FIGURE 3.23 – Vue plane d'une zone monocristalline dans le dépôt de p-Si colonnaire recuit. La zone ne contient que quelques fautes d'empilement

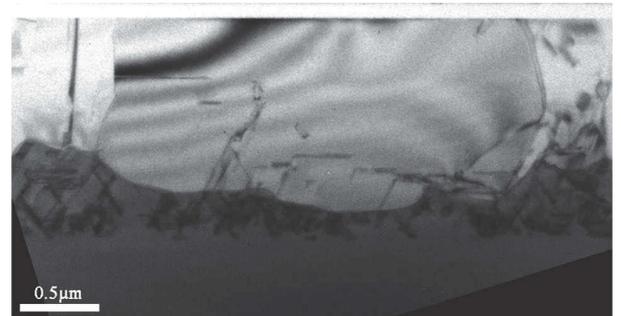


FIGURE 3.24 – Vue en section transversale d'une zone monocristalline

Généralement, les traitements thermiques mis en oeuvre ont permis d'augmenter la taille des grains. L'échantillon dopé a une cinétique de cristallisation plus rapide que les échantillons amorphe et colonnaire intrinsèque, il s'agit là d'un résultat connu de la littérature.

La transformation a priori favorable du polycristal dopé en monocristal donne un résultat mitigé en terme d'état de surface compte tenu de la présence d'une topologie liée aux fautes d'empilement présentes en grande densité.

La transformation du polysilicium colonnaire produit des grains très maclés. Cet aspect est à garder en mémoire, les macles pouvant induire une topologie de surface à très haute fréquence et donc dégrader l'état de surface.

Enfin dans tous les cas, on note l'apparition d'une reprise monocristalline à partir du substrat de Si. Étonnamment, le front de cristallisation est très semblable dans le cas d'un dépôt amorphe et celui d'une base polycristalline colonnaire. On aurait pu attendre une recristallisation plus rapide à partir d'une structure cristalline. Le processus semble donc uniquement lié à des nucléations se produisant à partir de l'interface sans effet notable de la structure initiale dans le volume du film ce qui explique les comportements semblables.

### Structure cristalline - Diffraction des rayons X

#### Echantillon amorphe recuit - 1200°C 6h

L'aspect du diffractogramme n'est clairement plus une fonction de corrélation. Il présente un pic très intense dans l'orientation (111), majoritaire selon ce spectre (direction normale à la surface). La configuration de l'expérience ne nous permet pas de distinguer les raies caractéristiques du substrat et d'observer des signes de réépitaxie. Les clichés TEM ont montré en revanche que la partie monocristalline du dépôt recuit est riche en fautes d'empilement dans la direction (111). On peut donc penser qu'on visualise ici cette densité de défauts et que la partie polycristalline est soit orientée également majoritairement avec (111), ce qui est probable compte tenu de la littérature sur de tels recuits, soit que la distribution d'orientation est celle d'une poudre et que les intensités des signaux des pics de la poudre sont trop faibles compte tenu des facteurs de forme de la densité de défauts d'empilement selon (111) pour être visualisés (fig 3.25).

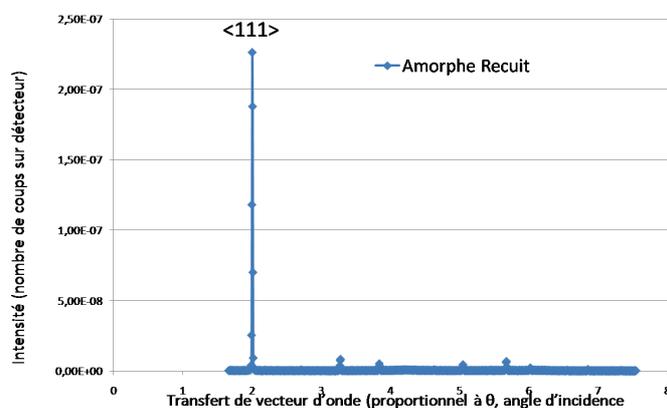


FIGURE 3.25 – Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction sur échantillon amorphe recuit, observation des plans parallèles à l'échantillon

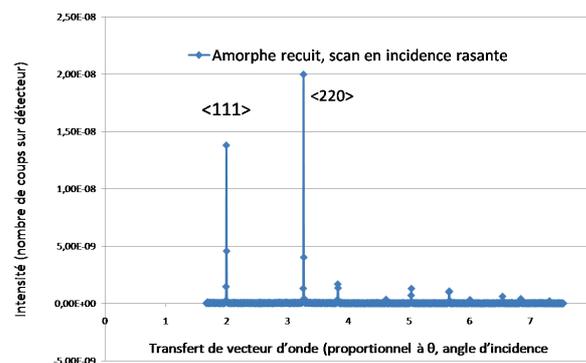


FIGURE 3.26 – Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction sur échantillon amorphe recuit, observation des plans perpendiculaires à l'échantillon

Si l'on observe le même type de scan effectué en incidence rasante pour observer les plans cristallins perpendiculaires à la surface, on constate qu'il existe un pic assez fort selon la direction (220) ce qui est cohérent avec les observations précédentes. Cependant, les autres directions cristallines émergent nettement plus, ce qui montre que dans la partie polycristalline du dépôt, il y a certes une probable prépondérance de cristallites orientés en (111) mais que d'autres directions cristallines coexistent (fig 3.26).

#### Echantillon dopé recuit - 1200°C 6h

Les clichés TEM montrent la présence d'une phase monocristalline très fautée suivant (111). On retrouve cette tendance sur le spectre de diffraction de l'échantillon dopé recuit qui montre un pic de Bragg quasi unique suivant cette direction (fig 3.27)

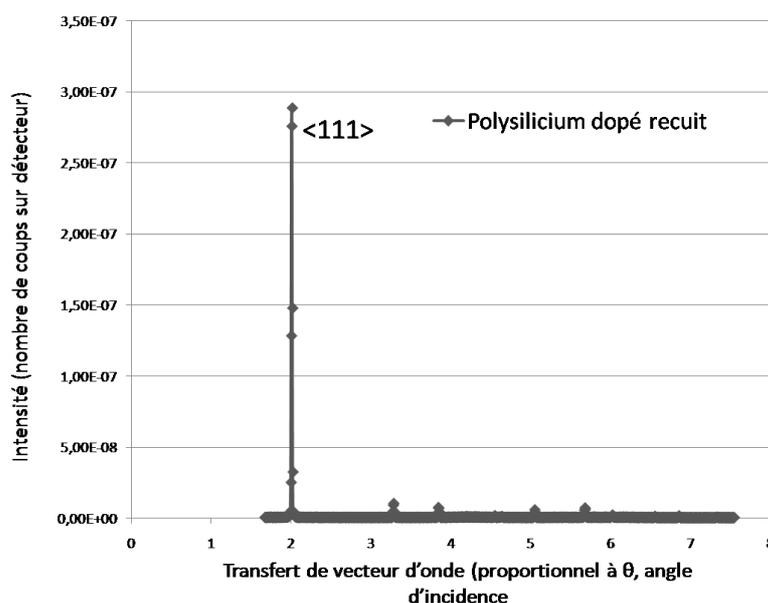


FIGURE 3.27 – Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction des rayons X sur un échantillon de polysilicium dopé recuit (suivant la normale)

#### Echantillon colonnaire recuit - 1200°C 6h

Cet échantillon se distingue clairement des autres du point de vue de la recristallisation. En effet, son état initial est une structure particulière montrant une orientation préférentielle suivant la direction (220) tandis que les autres échantillons ne sont pas ou peu structurés.

Une des questions dès lors était de savoir quel impact peut avoir cette structuration initiale sur l'évolution de la cristallinité avec les traitements thermiques. Si l'on considère qu'à ces températures, la structure diamant du silicium tend à s'orienter vers (111), en quoi une structuration initiale dans une direction différente, en l'occurrence (220) va modifier les transformations cristallines lors de la recristallisation ? Si l'on considère le mécanisme de recristallisation secondaire évoqué au paragraphe 1.3.2.2, la transformation cristalline et la croissance des grains est fonction de l'énergie de surface qui est dépendante de l'orientation cristalline. Par conséquent la structuration cristalline initiale d'un dépôt peut être un paramètre pertinent à observer pour prévoir la recristallisation d'un silicium polycristallin.

Tandis que les spectres de diffraction des autres échantillons mettent en évidence une prépondérance des plans (111), on note dans le cas colonnaire recuit une subsistance nette de cristallites ayant leur orientation en (220) (fig 3.28). En effet, en corrigeant les ratios avec les facteurs de forme, on constate que le nombre de cristallites est équivalent dans les deux directions. La structuration initiale semble laisser des traces post recuit et peut éventuellement retarder la transformation cristalline.

Les tailles de cristallites estimées par la formule de Scherrer sur ces échantillons donnent des tailles de domaines diffractant de l'ordre de 150 nm, ce qui correspond à la taille des

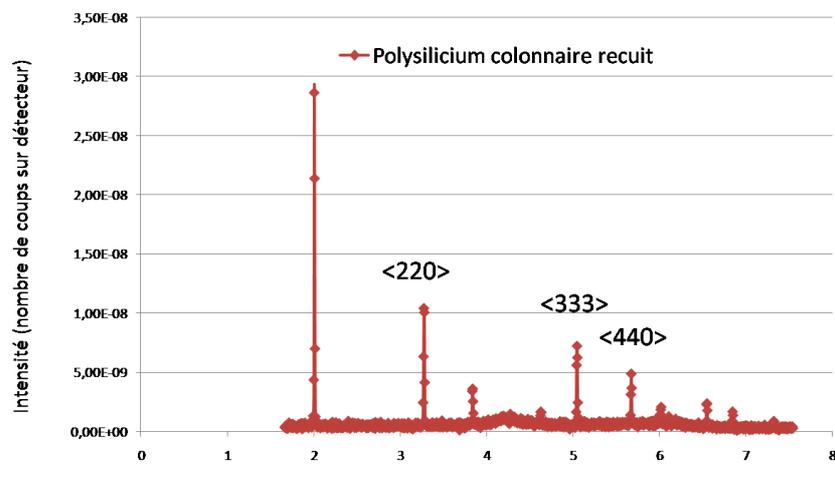


FIGURE 3.28 – Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction des rayons X sur un échantillon de polysilicium colonnaire recuit (suivant la normale)

macles observées en microscopie électronique par transmission et non celle des grains, de taille moyenne de l'ordre de 600nm en TEM. Il est tentant si l'on compare la variation de la taille des grains et celle des macles de penser que ces croissances se suivent mais rien ne permet de l'affirmer dans la mesure où le processus de recristallisation du film induit des fautes d'empilement et peut conduire à la création de nouvelles macles.

### 3.1.2 Planarisation des surfaces

L'objectif de cette partie est dans un premier temps de rappeler les principes de base du polissage mécano-chimique afin de porter un regard critique sur les problèmes potentiels liés au polissage du silicium polycristallin. Dans un deuxième temps, nous analyserons l'état de surface obtenu par polissage sur les variétés de polysilicium caractérisés afin de déterminer les liens entre structure cristalline et microrugosité après CMP.

#### 3.1.2.1 Description du polissage mécano chimique

Le polissage mécano-chimique ou CMP est un processus de lissage et de planarisation des surfaces combinant des actions chimiques et mécaniques, un mélange de gravure chimique et de polissage mécanique à abrasif libre. Le rodage mécanique seul cause trop de dégâts sur les surfaces et la gravure humide seule ne permet pas d'obtenir une bonne planarisation. Le CMP combine les deux effets en même temps.

La machine classique de CMP consiste en un plateau rotatif recouvert d'un tissu (pad) (fig 3.29). Le wafer est chargé à l'envers dans un portoir. Un anneau de retenue maintient le wafer en place dans le portoir. Le plateau et le portoir sont tous deux en rotation. Un bon

contrôle de la vitesse est important pour assurer l'homogénéité du retrait de matière suivant les caractéristiques du matériau. Le portoir est aussi animé d'un mouvement d'oscillation. Un système de robot est installé pour charger et décharger le portoir. Pendant le chargement et le déchargement, le wafer est maintenu dans le portoir par aspiration sous vide.

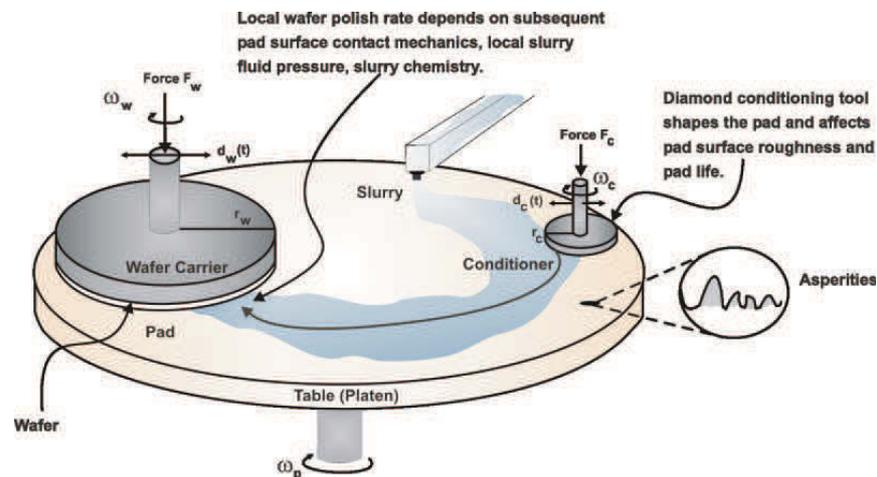


FIGURE 3.29 – Principe du polissage mécano-chimique (source, Applied Materials)

Pendant le polissage CMP, on applique une force sur le portoir, par son axe, qui se transforme en pression de travail sur le wafer. De plus, une pression d'azote est appliquée en face arrière du wafer. Sur le tissu de polissage, les points les plus hauts du wafer sont soumis à des pressions plus élevées que leurs voisins, plus bas, faisant que la vitesse d'enlèvement y est plus forte. Cette différence de vitesse entre les points hauts et bas crée l'effet planarisation. Le paramètre de pression de travail est l'autre paramètre clé assurant l'efficacité de la planarisation.

Le slurry est versé sur le plateau par des canules. En fonction du procédé recherché, les abrasifs sont différents. Les caractéristiques des abrasifs sont la taille du grain, son matériau, et la chimie qui l'accompagne (en particulier son pH). En règle générale, les abrasifs pour le silicium, l'oxyde, le nitrure, sont basiques, et pour les métaux : acides. La température du procédé joue aussi sur les conditions d'enlèvement mais de façon différente en fonction des matériaux.

### 3.1.2.2 Efficacité du polissage sur les différentes variétés étudiées

Les surfaces en sortie de dépôt ou de recuit étant trop rugueuses pour envisager le collage direct (rugosité RMS supérieure au nanomètre), nous avons travaillé sur l'étape de polissage afin d'abaisser le niveau de microrugosité dans des limites acceptables. Nous sommes donc partis d'un procédé existant pour la préparation de surfaces de silicium monocristallin en adaptant quelque peu les conditions de pression.

L'objectif est de comparer l'efficacité d'un même procédé de polissage sur différentes variétés de polysilicium afin d'analyser l'influence de la morphologie cristalline du film

sur l'efficacité de ce procédé. Nous avons pour ce faire analysé chaque échantillon par microscopie à force atomique après polissage en regardant l'aspect de la surface et la valeur de la microrugosité.

Rugosité RMS en nm	Amorphe	Colonnaire	Dopé
<b>Sortie de dépôt puis CMP</b>	0.47	0.52	0.89
<b>Sortie de dépôt, recuit puis CMP</b>	0.45	0.34	0.37

FIGURE 3.30 – Valeur des rugosités RMS en nm mesurées par AFM des différents dépôts de silicium polycristallin après CMP

Les valeurs des rugosités mesurées sur les échantillons non traités thermiquement sont globalement plus élevées à traitement CMP équivalent. Les valeurs des microrugosités des échantillons colonnaire et dopé en particulier sont élevées, en limite de tolérance pour l'un et au dessus de la valeur limite pour l'autre. Tous les échantillons "après recuit" ont une rugosité compatible avec un collage direct.

#### Observation des clichés AFM

L'observation des clichés obtenus par microscopie à force atomique donne une première indication sur le lien entre la morphologie de surface du silicium polycristallin et la microrugosité observée. Le but de ces observations est d'examiner l'impact de la taille des grains et de la présence d'anomalies cristallines comme les macles ou les fautes d'empilement sur la microrugosité de la surface.

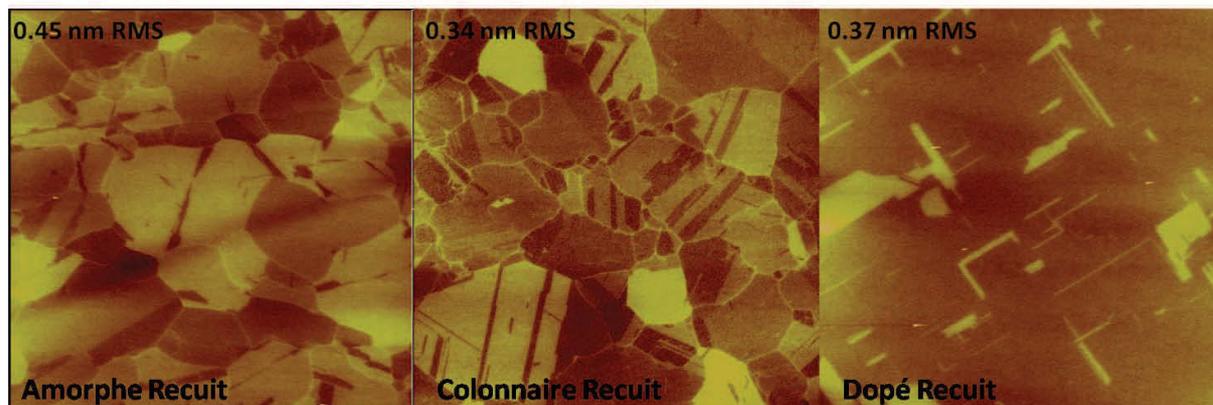


FIGURE 3.31 – Clichés AFM des trois types de polysilicium recuits, scans sur échantillonage de  $5\mu m \times 5\mu m$

La figure 3.31 montre le faciès des surfaces de polySi recuit ayant subi la même étape de CMP. On retrouve en observant ces clichés, un certain nombre d'informations apportées par la TEM : on peut ainsi remarquer que les grains du polysilicium colonnaire présentent une plus grande densité d'anomalies intragrain que l'on peut attribuer au maclage. La

surface du silicium dopé recuit est très uniforme et ne laisse apparaître que des anomalies topologiques de géométrie particulière que l'on attribue aux fautes d'empilement observées en TEM.

Observons maintenant une projection en 3D de ces cartographies. On constate que la topologie est directement liée aux grains. En effet, les différences de niveau observées sont clairement délimitées par des formes géométriques correspondant aux grains vus sur les clichés 2D. La topologie microscopique et microrugosité sont donc liées à la présence de grains. Il est donc logique de penser que l'augmentation de la taille des grains qui limite la densité d'anomalies de surface améliore la microrugosité mesurée en AFM. Les différences observées entre les échantillons recuits et non recuits peuvent donc être expliquées au moins partiellement par l'augmentation de la taille des grains.

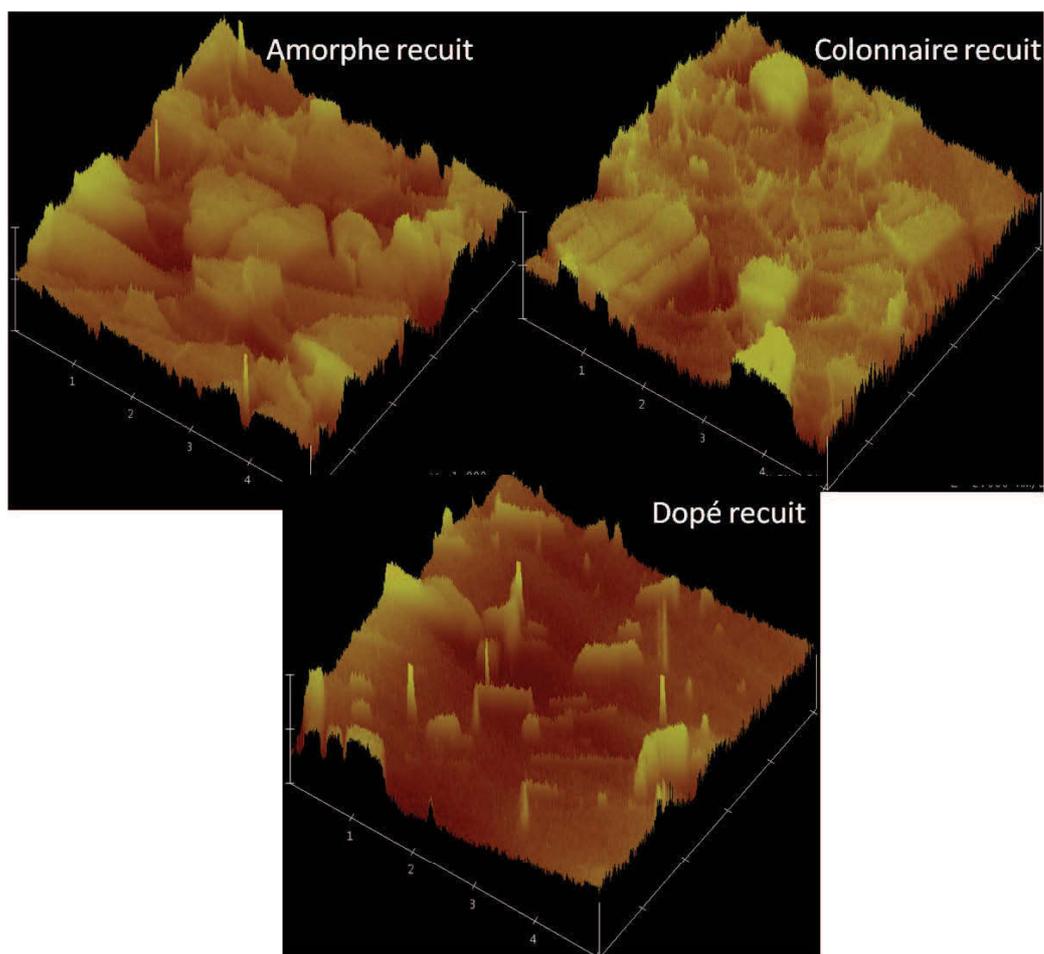


FIGURE 3.32 – Mesures AFM en représentation 3D des trois types de polysilicium recuit : amorphe recuit, colonnaire recuit, dopé recuit. Les traitements thermiques sont de 6 heures à 1200°C

Si l'on observe plus en détail le cliché correspondant à l'échantillon colonnaire recuit, on note la présence d'une topologie à l'intérieur même d'un grain. Ces zones correspondent à

ce que nous avons attribué sur les clichés 2D à des zones de macles. Les macles engendrent donc une topologie dans une gamme spectrale inférieure à celle du grain. Cette affirmation est confirmée par une observation en section du profil AFM qui montre qu'au voisinage d'une macle, on enregistre une topologie pic-vallée de l'ordre du nanomètre (fig 3.33)

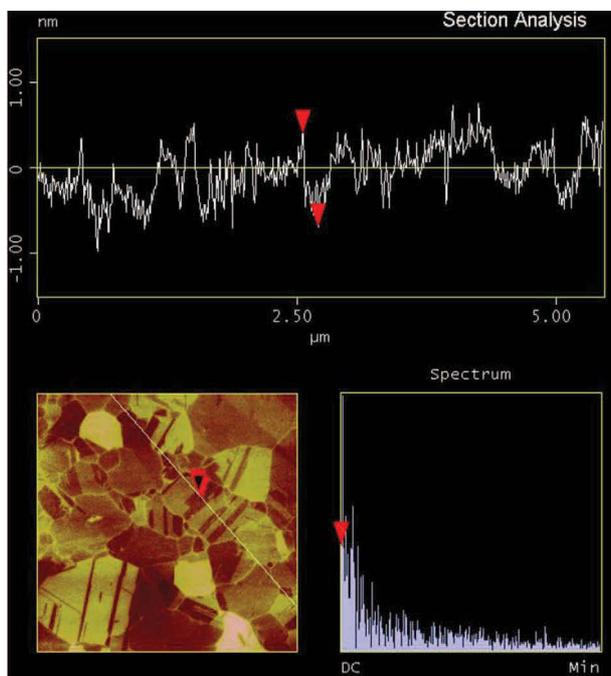


FIGURE 3.33 – Section d'une micrographie AFM : les flèches rouges focalisent sur une zones de macles

Enfin dans le cas de l'échantillon dopé recuit, on constate une bonne uniformité de la surface du film en dehors de la présence des fautes d'empilement qui induisent une topologie

D'une manière générale, on remarque que l'apparition de topologie au sein du film de polysilicium est liée à une rupture de domaine cristallin. En effet les grains sont d'un point de vue cristallin désorientés les uns par rapport aux autres et séparés par des joints. Au sein même de ces grains, l'orientation des zones de macles diffère également de l'orientation du grain. Enfin, les fautes d'empilement dont l'orientation diffère de celle du monocristal dans le cas du polysilicium dopé recristallisé, représentent, avec les dislocations, les seules marques de topologie de surface.

Si l'on peut considérer l'existence d'une topologie de surface liée intrinsèquement à ces désorientations cristallines, le rôle de l'étape de CMP est de corriger ces effets. Or la poursuite des expériences de polissage a montré qu'aucune amélioration supplémentaire n'était à attendre en augmentant le temps de polissage et qu'on arrivait à une valeur de microrugosité limite au dessus de celle d'un monocristal et que, dans le pire des cas, l'augmentation de la quantité de matière polie conduisait à une légère exacerbation de

l'apparition de la topologie.

Les slurries employés pour le polissage de ces surfaces font appel à des composés basiques. Un grand nombre de ces composés, couramment utilisés pour la gravure du silicium monocristallin, possèdent une anisotropie d'attaque suivant les plans cristallins. La composition de ces chimies n'est pas dévoilée par le fabricant mais il y a une forte probabilité que celles-ci, basées sur des composés à base d'ammonium ou d'hydroxydes, possèdent des cinétiques d'attaque différentes suivant les plans cristallins.

Il s'agit donc d'une limitation potentielle de l'étape de polissage : l'emploi de slurry, homogène dans le cas d'un silicium monocristallin, pourrait révéler une topologie de surface par vitesse d'attaque différentielle des grains. Cette hypothèse est relayée par la facilité d'observation des surfaces de silicium polycristallin en sortie de polissage.

En effet, une surface de silicium polycristallin n'est pas aisément distinguable en microscopie en l'absence d'une chimie de révélation dont le rôle est généralement d'exacerber la topologie de surface pour la rendre visible. En sortie de polissage, les contours des grains et les topologies sont clairement observables en dépit de l'absence de chimie de révélation ce qui laisse planer un doute certain sur l'effective anisotropie d'attaque des slurries sur les surfaces de silicium polycristallin.

### **Cas particulier du silicium polycristallin dopé**

Cette variété de polysilicium a un comportement singulier vis à vis de l'étape de CMP. En effet, si la cinétique d'enlèvement de matière pour les échantillons amorphe et colonnaire étaient sensiblement identiques, celle de l'échantillon dopé était bien plus rapide (2 fois la vitesse d'enlèvement des échantillons non dopés).

Cette constatation permet d'ailleurs d'expliquer les résultats décevants sur le polissage du polysilicium dopé non recuit. En effet, nous avons vu précédemment que la répartition cristalline de ce dépôt était celle d'une poudre. On a donc une grande variété d'orientations cristallines présentes en surface. Si l'on considère que les slurries sont chimiquement anisotropes pour le polysilicium, la topologie engendrée par l'étape de polissage est importante. La cinétique d'enlèvement de matière étant de plus supérieure à celle des autres dépôts, on comprend mieux le résultat moins bon à traitement équivalent pour le polysilicium dopé.

Les dopants ont une action importante sur les films de silicium polycristallin. La ségrégation des espèces dopantes au niveau des joints peut en particulier conduire à la formation d'agrégats plus instables chimiquement que le joint d'origine. L'effet de la gravure chimique se trouve ainsi "stimulé" par cet effet. La différence de cinétique d'enlèvement, résultante de l'action chimique et mécanique du polissage, peut s'expliquer par cet effet purement chimique dont nous reparlerons dans le chapitre suivant

Les recuits de recristallisation mis en oeuvre sur les échantillons de silicium polycristallin ont permis d'améliorer in fine la microrugosité des films et donc de les rendre plus facilement "collables". La topologie de surface observée sur les scans AFM correspond systématiquement à des zones de rupture cristalline. Il est raisonnable de penser que certains slurries, anisotropes pour le silicium polycristallin, limitent les possibilités de réduction de la microrugosité en mettant en évidence par gravure anisotrope, une topologie liée aux

orientations cristallines.

Le cas du polysilicium dopé se singularise par une vitesse d'enlèvement de matière plus importante qui s'explique par l'effet du dopant sur l'efficacité de la chimie. En effet, les variations des paramètres mécaniques du polissage affectent très peu la cinétique de retrait. Il est donc plausible que l'effet soit purement chimique.

## 3.2 Nettoyage des surfaces

Une fois la microrugosité améliorée par l'étape de polissage mécano-chimique, il convient de nettoyer les surfaces, largement contaminées par des résidus de slurry (généralement des particules de silice colloïdale) pour rendre par la suite le collage possible. Contrairement au cas du silicium monocristallin, nous n'envisageons pas ici de décontamination organique des surfaces. En effet, l'étape de polissage mécano-chimique a donné lieu à un retrait de matière qui élimine toute surface potentiellement contaminée par des composés organiques volatils (COV). L'enchaînement des étapes de polissage/nettoyage/collage étant rapide, la recontamination des surfaces par des COV est négligeable.

Nous détaillerons donc ici uniquement la chimie principale utile dans notre cas, la chimie de retrait particulaire.

### 3.2.1 Description des chimies utilisées en microélectronique

La contamination particulaire est éliminée par un nettoyage appelé SC1 pour Standard Clean 1, première étape du procédé de nettoyage RCA développé dans les années 1970. Le SC1 est un mélange d'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4OH$ ), de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'eau désionisée. Le retrait de particules est basé sur la gravure continue d'un oxyde formé dans le milieu basique où la répulsion électrostatique entre substrat et particules est favorisée (modification du potentiel Zéta). L'objectif consiste alors à éloigner la particule du substrat à une distance où la répulsion électrostatique devient supérieure à la force d'adhésion. Le SC1 agit de deux façons en modifiant le potentiel Zéta pour favoriser les répulsions électrostatiques et en oxydant et gravant en permanence la surface du film pour effectuer du "lift off" de particules (fig 3.34). Cette chimie a donc une agressivité, certes faible mais réelle, pour le film.



puis



Le wafer de silicium post SC1 possède un oxyde natif propre en surface, très hydrophile, qui joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de collage

CONFIDENTIEL

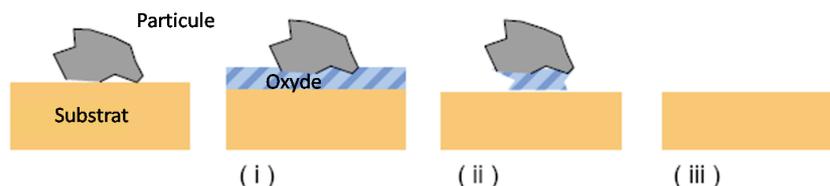


FIGURE 3.34 – Mécanismes d'action du SC1

### 3.2.2 Etude de la compatibilité des traitements connus avec les films de silicium polycristallins

Au premier abord, l'emploi des chimies traditionnellement utilisées avant la mise en oeuvre du collage direct ne nous a pas paru problématique. En effet, ces chimies, employées sur des matériaux généralement monocristallins, n'ont jamais démontré d'agressivité pouvant nuire au collage.

Les premiers essais de collage de films de polysilicium dopés ont été infructueux en dépit de niveaux de microrugosité satisfaisantes (bien en deçà de celle mesurée précédemment, le procédé ayant été adapté pour ce type de dépôt), et de planéité et courbures tout à fait compatibles avec le collage. Un problème subsistait : le traitement chimique supposé retirer la contamination particulaire, composé d'un bain d'acide fluorhydrique (dont le rôle est de favoriser l'aggrégation et la floculation des particules de slurry) suivi d'un SC1 semblait ne pas donner les résultats escomptés allant même jusqu'à dégrader cette contamination mesurée par analyse optique sur wafer 200mm. Le collage était donc de facto impossible.

Nous avons donc scruté attentivement les clichés AFM obtenus après nettoyage (fig 3.35) On constate la présence d'une topologie singulière marquée par une succession de creux de profondeur atteignant une quinzaine de nanomètres qui semblent suivre les joints de grain. Parallèlement on note une topologie haute d'une dizaine de nanomètre d'une forme évoquant celle d'un grain.

Les formes caractéristiques de ces défauts de surfaces font craindre un endommagement de la surface suite au nettoyage par attaque chimique au niveau des joints de grains. L'observation de clichés MEB nous a permis de confirmer cette hypothèse. En effet les clichés de la figure 3.36 montrent une attaque en creux de la surface au voisinage d'une zone très accidentée qui correspond à un arrachement de matière consécutif au départ d'un grain. Les chimies employées possède une agressivité particulière pour le joint de grain et pénètre dans la couche de silicium polycristallin par gravure du joint. Par la suite, il opère son mécanisme d'oxydation/gravure au niveau des zones de joints à l'intérieur même du film ce qui conduit au détachement de grains par le même mécanisme de lift off que celui responsable de l'enlèvement des particules.

Ce phénomène ne se retrouve pas sur les échantillons non dopés. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela. Le polysilicium colonnaire possède une structure telle qu'il n'y a pas de joints de grains parallèles à la surface de l'échantillon. Lorsque les chimies employées peuvent pénétrer le long des colonnes mais si l'on considère que l'attaque se produit au niveau de joints de grains, la seule interface attaquable serait celle existant

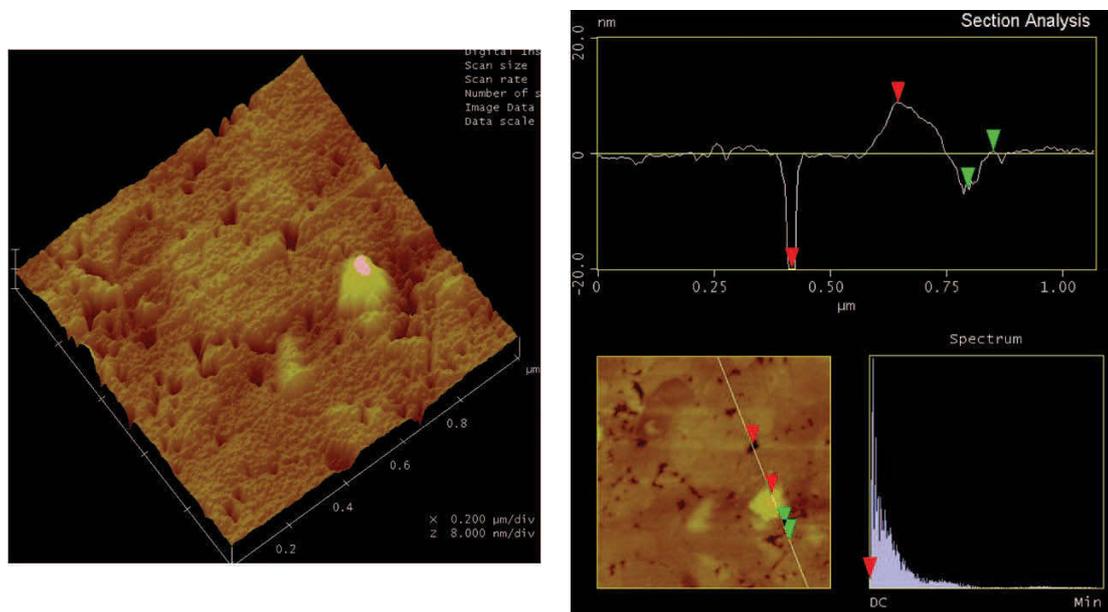


FIGURE 3.35 – Image AFM d’une surface de silicium polycristallin dopé après nettoyage chimique SC1 à 70°C pendant 10 minutes

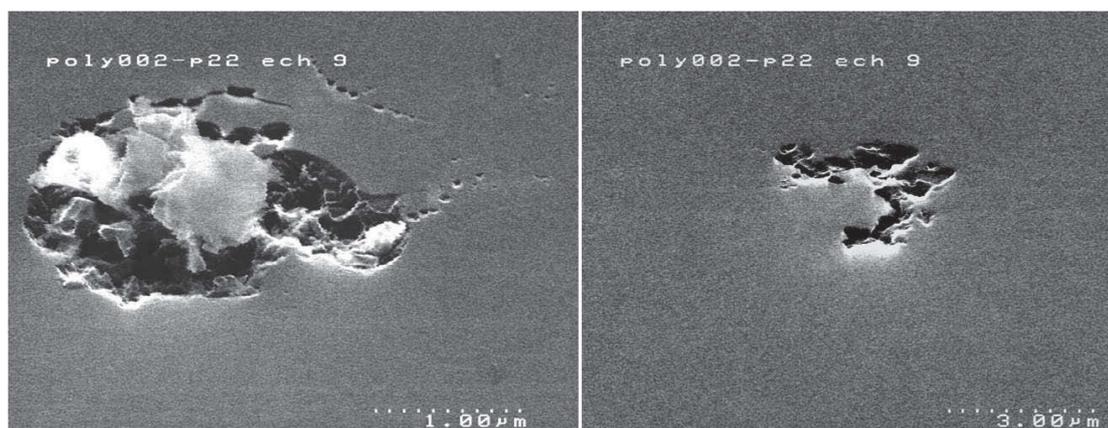


FIGURE 3.36 – Image en microscopie électronique à balayage d’une surface de silicium polycristallin dopé endommagé après traitement chimique de retrait particulière

CONFIDENTIEL

entre le support monocristallin de dépôt et la base de la colonne ce qui limite les risques de lift off pour des raisons morphologiques.

Une des différences fondamentales entre le polysilicium dopé et les autres est précisément la présence de dopant, du phosphore en forte concentration ici ( $3.10^{20} \text{at/cm}^3$ ). Ce paramètre peut donc également expliquer la sensibilité du silicium polycristallin dopé vis à vis de certaines chimies

**Identification des chimies responsables de l'endommagement** Ce résultat inattendu nous a conduit à examiner l'effet de différentes combinaisons courantes de nettoyages sur l'altération des surfaces de silicium polycristallin dopé. Nous avons donc soumis des échantillons de ce matériau à différentes chimies couramment employées et examinés par la suite par AFM et microscopie électronique l'état de surface afin de voir quels bains étaient à l'origine de l'endommagement des surfaces (tableau 3.37). L'endommagement était caractérisé par la présence en AFM sur trois clichés différents de 10 micromètres sur 10 micromètres de zones de lift off et/ou par la présence observée au MEB de zones de surface endommagées.

	Surface intègre	Endommagement		Surface intègre	Endommagement
CARO	x		SC1 70°C 10 min		x
HF	x		SC1 60°C 10 min		x
SC1		x	SC1 50°C 10 min	x	
SC2	x		SC1 70°C 5 min		x
CARO+HF	x		SC1 60°C 5 min	x	
CARO+SC1		x	SC1 50°C 5 min	x	
HF+SC1		x			
HF+SC2	x				
CARO+SC2	x				
SC1+SC2		x			

FIGURE 3.37 – Effet de combinaisons de chimies sur l'endommagement d'une surface de silicium polycristallin dopé, suivi par AFM et microscopie électronique

On constate que le SC1 est seul responsable des endommagements observés. Il existe donc très probablement une réaction chimique indésirable située au joints de grains qui conduit à la dégradation de la surface. Cette réaction chimique est rendue possible par le dopage au phosphore puisque les autres échantillons non dopés ne sont pas altérés par les chimies de nettoyage.

L'agressivité du SC1 sur les films de silicium polycristallin fortement dopé en phosphore a déjà pu être observée [Ka02]. Confrontés au même problème de dégradations de surface consécutives à des étapes successives de nettoyages, l'équipe de Kageyama a effectué le même type de schéma de préparation d'échantillons afin d'isoler l'étape responsable des

endommagements.

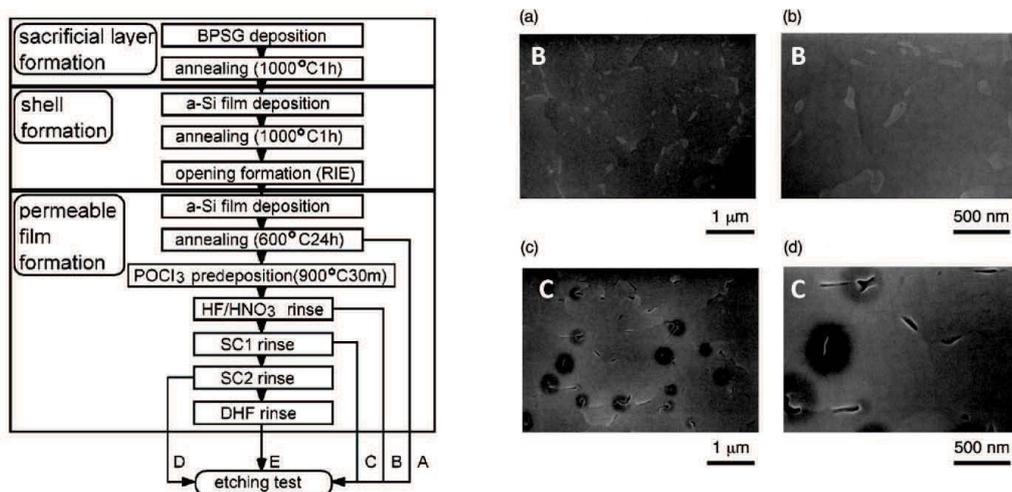


FIGURE 3.38 – Gauche : schéma de préparation des échantillons, à droite, vue en microscopie acoustique des échantillons après les chimies B et C ([Ka00a])

On constate sur les observations de la figure 3.38, que l'étape agressive de gravure isotrope  $HF/HNO_3$  révèle la surface du film sans toutefois l'endommager (grains en surbrillance mais pas de creux). En revanche l'étape de SC1 conduit clairement à la formation de crevasses situées au niveau de joints de grains ce qui laisse penser à une attaque de précipités solubles dans le SC1 situés au joint de grain.

Afin de vérifier la présence de précipités au niveau de zones défectueuses, des analyses en spectroscopie des électrons Auger (AES) ont été effectuées pour détecter la présence des éléments Si, O et P en surface des échantillons sur deux profondeurs : en extrême surface (5 nm) et quelques nanomètres sous la surface (30 nm, post gravure par ion Ar). Les images obtenues montrent en extrême surface avant SC1, la présence de zones localement riches en oxygène (jusqu'à 20% dans la matrice de silicium) qui disparaissent après passage dans le bain de SC1 (et donc apparition des crevasses). On observe donc clairement la présence de précipités d'oxygène dans la matrice de silicium polycristallin, solubles dans le SC1 [La03].

Si l'on observe le film plus en profondeur, après gravure Ar ion, la composition de la surface mesurée en AES change. Outre la présence de zones riches en oxygène, dans des proportions bien moins importantes que sur les premiers nanomètres de la surface, on enregistre cette fois la présence de régions riches en élément phosphore non superposées aux régions riches en oxygène. Il y a donc génération de ces domaines indépendamment de celles générées pour l'oxygène (fig 3.39).

Le phosphore est aisément précipité aux joints de grains lorsque la concentration en dopant excède la limite de saturation, ce qui est le cas pour des concentrations de l'ordre de  $10^{20} \text{ at/cm}^3$  [RG82]. Si ces phases riches en phosphore sont également solubles dans le SC1, leur densité ne permet toutefois pas d'expliquer la densité de défauts présent en surface. Les précipités d'oxygène jouent donc un rôle prépondérant dans la formation des défauts.

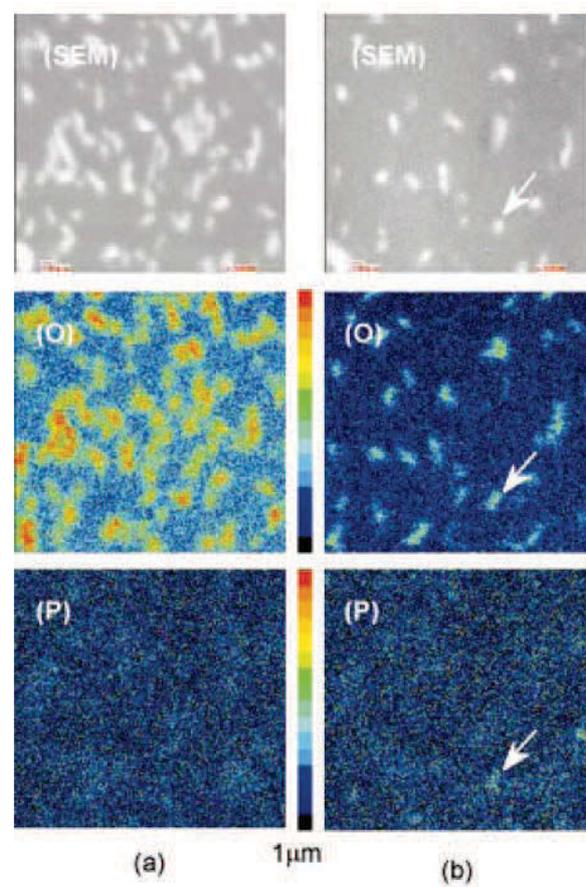


FIGURE 3.39 – Résultats des analyses AES, vues SEM et AES sur les éléments Oxygène et Phosphore avant SC1 : a) avant gravure, b) après gravure [Ka02]

Reste donc à expliquer l'origine de ces phases et l'action du SC1 sur celles-ci. L'équipe de Kageyama a remarqué que le dopage avait une action bénéfique sur la couche de silicium polycristallin. On voit en particulier en TEM que les dislocations et fautes d'empilement tendent à disparaître et que l'ordre cristallographique augmente. La présence en concentration élevée de phosphore induit probablement une modification dynamique de l'ordre cristallin dans le film et encourage la ségrégation aux joints de grains en favorisant la mobilité des atomes dans le réseau cristallin.

Dans des conditions d'utilisation normales, le SC1 a une vitesse d'attaque de l'ordre de 1 nm/min. Si l'on observe les creux en AFM, on constate que la vitesse d'attaque au niveau des précipités d'oxygène est bien plus rapide (de l'ordre de 5-10 nm/min). Il est surprenant qu'une chimie dont l'action est basée sur l'oxydation et la gravure d'oxyde montre une telle agressivité sur des précipités d'oxygène. Cette différence peut s'expliquer par la distorsion du réseau dans les zones riches en oxygène. Une distorsion importante de la matrice conduirait à la présence d'une grande densité de liaisons pendantes qui seraient responsables de l'augmentation de la vitesse d'attaque par le SC1.

### 3.3 Consolidation des structures obtenues

Juste après le collage, l'énergie d'adhésion est faible. Afin de renforcer le collage, les empilements sont soumis à des traitements thermiques de renforcement. Nous présentons ici succinctement les types de traitement thermiques réalisés et insistons sur les conséquences de la mise en oeuvre de ces recuits sur la défektivité de l'interface de collage dont l'origine sera détaillée au chapitre 4.2.

#### 3.3.1 Choix des traitements thermiques

L'objectif des traitements thermiques post collage est d'obtenir une énergie d'adhésion forte garantissant la pérennité de l'empilement lors de sa "vie" future mais aussi de résorber les défauts générés à l'interface au cours de ces traitements thermiques. Les recuits mis en oeuvre ont donc eu deux objectifs :

- Observer le régime d'apparition des défauts d'interface en fonction du type d'échantillon et de la température. Pour cela, on découpe au sein d'une plaque 200 mm collée un certain nombre d'échantillons suffisamment longs et larges pour pouvoir observer une information non perturbée par des effets de bord. Nos échantillons ont donc une dimension caractéristique de 20mm x 80 mm.

On exclut de ces échantillons les bords de plaques qui risqueraient d'induire des comportements marginaux. Chaque échantillon est ensuite soumis à un recuit isotherme de manière à couvrir la gamme de 100°C à 700°C par paliers de 25 à 100°C suivant les domaines de température. La durée de ces recuits est de deux heures. En effet, il a été observé qu'au delà de cette durée, l'énergie de collage n'évoluait quasiment plus.

Les échantillons sont introduits dans le four en température, subissent le traitement

thermique et sont retirés du four encore en température. Il existe toutefois une exception pour les échantillons à plus de 600°C, la température limite d'ouverture du four étant limitée pour des raisons de sécurité à 600°C. Dans ces conditions, l'introduction et le retrait des échantillons est effectué à 600°C ce qui prolonge le recuit du temps de montée et de descente inertielle du four en température.

- Caractériser l'état final de l'interface de collage en fonction du type de silicium polycristallin étudié et des traitements apportés à l'empilement avant le collage. Dans ce cas, on met en oeuvre un recuit sur une pleine plaque de 200mm à 1100°C pendant 2h. En effet, à cette température, on observe un résorption des défauts d'interface rendue possible par la diffusion de l'hydrogène et la modification des propriétés mécaniques du silicium à ces températures.

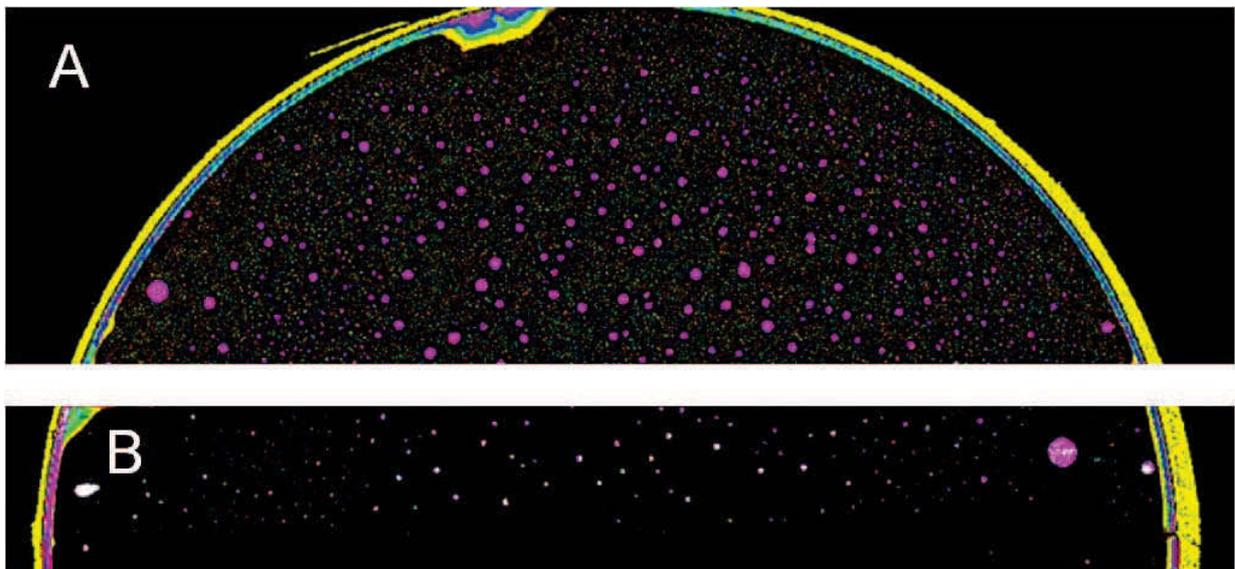


FIGURE 3.40 – Recuit de 12h à 400°C réalisé : A) sur un tiers de plaque B) sur une barette découpée : on constate en analyse d'image que la densité de défaut mesurée sur le même empilement varie d'un facteur 2 entre les deux géométries d'échantillon.

Pour ces même raisons il est exclu de travailler sur des petits échantillons à ces températures. En effet, lorsque la température augmente ou que la durée des recuits s'allonge, les phénomènes de diffusion prennent plus d'importance et l'élimination des défauts d'interface par diffusion latérale et par les bords d'échantillons devient envisageable et perturbe donc les résultats par rapport au cas d'une pleine plaque (fig 3.40).

Suite à ces recuits, on effectue les caractérisations présentées aux paragraphes suivants.

CONFIDENTIEL

### 3.3.2 Analyse de la défektivité : résultats de microscopie acoustique

Un collage hydrophile met en jeu des monocouches d'eau adsorbées à la surface des deux plaques collées. Au cours des traitements thermiques de renforcement de l'interface, ces monocouches évoluent avec la température et doivent être gérées par l'interface de collage. Le mécanisme de cette gestion sera abordé au chapitre 4.1. Les effets macroscopiques de cette gestion se traduisent par l'apparition de défauts d'interface sous forme de cloques témoignant de zones de rupture d'adhésion. La microscopie acoustique nous permet de visualiser ces défauts et donc de suivre leur apparition en fonction de la température de recuit mise en oeuvre.

Un de nos objectifs est de visualiser d'éventuelles différences de comportement dans l'apparition de ces défauts suivant le type de dépôt effectué. En effet, les propriétés de diffusion des gaz en particulier dépendent de la structure de silicium polycristallin. On peut donc s'attendre à des différences dans l'apparition et la disparition des défauts en lien avec la structure du film déposé.

#### 3.3.2.1 Evolution de la défektivité en fonction de la température

On considère ici la caractérisation de 3 collages hydrophiles. Un collage de référence de silicium monocristallin sur silicium monocristallin, un collage de polysilicium colonnaire sur silicium monocristallin et un collage de silicium polycristallin fortement dopé sur silicium monocristallin. Les plaques en sortie de dépôt ont été traitées par polissage mécano chimique afin d'obtenir une rugosité satisfaisantes puis nettoyées par deux bains successifs de HF et de SC1 modifié. Les deux plaques monocristallines ont subi le même type de nettoyage avant collage de sorte que l'on puisse considérer que l'oxyde natif en surface soit de même nature et d'épaisseur sensiblement identique (ce qui sera vérifié ultérieurement au chapitre 4). Les résultats obtenus sur barrettes se focalisent sur la gamme de température 200°C - 700°C. En effet, nous le verrons ultérieurement, c'est dans ce domaine que se produisent les modifications les plus sensibles à l'interface.

Les clichés de référence effectués post collage, non représentés ici, montraient la présence d'une très faible densité de défauts liés au temps d'attente entre le collage et la mesure. En effet, une fois les plaques mises en contact, la transformation et l'évolution de l'interface commence à se produire une cinétique lente d'où l'apparition de défauts, raison pour laquelle on peut observer des défauts même en l'absence de recuit.

Après un recuit à 200°C, la densité de défauts augmente (fig 3.41). A cette température, on constate une différence de distribution de la taille de ces défauts entre le cas Si/Si monocristallin et le collage hydrophile d'un silicium polycristallin. Il y a dans le premier cas une accumulation de défauts de taille plus grande en bordure de l'échantillon, tendance que l'on ne retrouve pas avec les collages de polySi.

L'augmentation de la densité de défauts se poursuit et semble atteindre un maximum au dessus de 300°C. Au delà, la densité de défaut reste constante jusqu'à 600°C.

Toutefois, si cette densité est constante, on note une variation significative de l'intensité

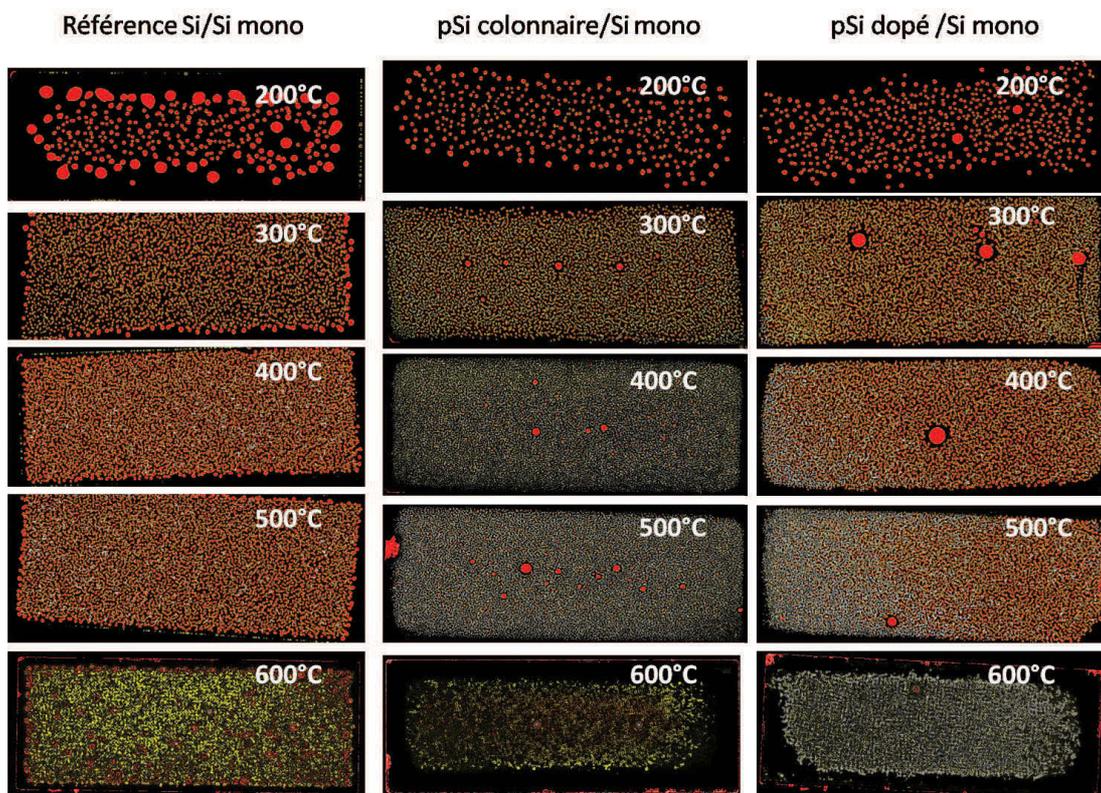


FIGURE 3.41 – Images SAM de collages Si-Si et polySi-Si recuits à différentes température pendant deux heures (isothermes)

du signal mesuré en microscopie acoustique, sur les échantillons de silicium polycristallin vers 400°C et 500°C. Cette modification, perceptible dans le cas du collage de silicium monocristallin, est nette entre 500 et 600°C. On note également un décalage de l'apparition de ce phénomène entre les deux échantillons polycristallins : l'échantillon de polysilicium dopé semble exhiber cette variation d'intensité de signal pour des températures légèrement supérieures à celles observées pour le polysilicium colonnaire.

Malgré toutes les précautions à prendre quand à l'exploitation de l'intensité du signal en SAM, cette tendance manifeste sur trois échantillons distincts ne peut être le fruit d'un artefact de mesure. Il y a donc autour de 400°C l'apparition vraisemblable d'un phénomène d'interface qui modifie la réponse apportée au signal sans modifier la densité de défauts pour autant. Il semble en outre que ce phénomène soit dépendant de la structure du film collé. Nous reviendrons plus en détail sur cette observation, confortée par d'autres mesures au chapitre 4.2.2.

A partir de 600°C et au dessus, on constate une diminution de la densité de défauts qui se poursuit jusqu'à leur quasi disparition pour des traitements thermiques à 1100°C.

### 3.3.3 Mesure des énergies de collage

La densité de joints de grains représente non seulement une source de topologie, nous l'avons évoqué, mais se comporte également chimiquement d'une manière singulière comme le suggèrent les résultats entrevus sur l'effet du SC1 sur un silicium polycristallin dopé. Ainsi, les joints peuvent être des sites défaillants en terme de collage si l'on considère par exemple que les modifications chimiques du joint engendrent une variation locale de la mouillabilité du film.

Nous avons donc cherché à caractériser cet effet en comparant l'énergie de surface de polysilicium de taille de grains différents. En outre nous avons cherché à comparer l'évolution de la courbe d'énergie de surface en fonction de la température à celle connue pour un collage de silicium monocristallin.

L'aspect de la courbe d'énergie de surface (fig 3.42) ressemble fort à celle connue de la littérature pour les collages monocristallins. Il n'existe pas de différence fondamentale de comportement entre les dépôts. On peut donc raisonnablement penser que la structure du film polycristallin n'affecte pas l'énergie de collage. Les allures des courbes étant semblables entre le cas de collages monocristallins et mixtes polycristallin/monocristallin, on peut penser que les mécanismes qui régissent le renforcement du collage sont identiques dans les grandes lignes.

Si l'on met en regard les valeurs d'énergie de surface relevées sur le tableau 3.43 et les tailles de grains mesurées auparavant dans ce chapitre, on constate qu'il n'y a pas de différence notable entre les valeurs d'énergie relevées avec ou sans traitement thermique post dépôt. Les dépôts prétraités, caractérisés au paragraphe 3.1.1.2 présentaient pourtant une distribution de taille de grains sensiblement supérieure à celle des échantillons non prétraités.

Le paramètre "taille de grains" n'agit donc pas en premier ordre sur l'énergie de collage final.

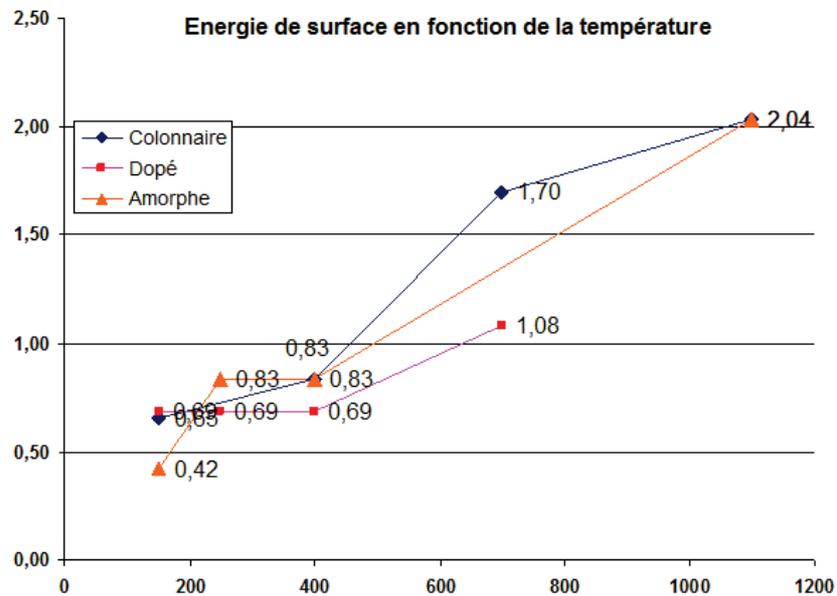


FIGURE 3.42 – Courbe représentant l'énergie de surface de différents collage hydrophile de films aSi-pSi sur Si monocristallin en fonction de la température pour une durée de traitement thermique de 2 heures.

	Colonnaire	Dopé	Amorphe
Avec pré TTH	0.88 +/-0.15	0.76 +/-0.12	Casse intro
Sans pré TTH	0.83 +/-0.135	0.69 +/- 0.1	0.83 +/- 0.1

FIGURE 3.43 – Energie d'adhésion mesurée par la méthode de la lame de Mazara pour différents types de dépôts polycristallins après traitement thermique à 400°C pendant 2 heures

La différence la plus notable provient de la valeur même de l'énergie de surface. Alors que la nature imparfaite des surfaces de silicium polycristallin laissait imaginer une valeur d'énergie d'adhésion moins haute que dans le cas d'un silicium monocristallin, on constate au contraire que les valeurs de l'énergie de surface aux températures du "plateau" de la courbe, sont sensiblement supérieures dans le cas polycristallin (fig 3.42).

Il est à noter que suite à ces observations, des études ont été reprises sur l'effet de la CMP sur l'énergie d'adhésion, dans le cas du silicium monocristallin. Des valeurs extrêmement élevées (jusqu'à  $1.2J/m^2$ ) ont été obtenues pour des temps de CMP très courts (12s). L'ordre de grandeur des temps de CMP considéré exclut de fait un effet morphologique, les rugosités des surfaces étant inchangées dans les gammes de temps de CMP étudiées. L'interprétation s'oriente plutôt vers un effet chimique lié au temps de résidence dans la solution de slurry, basique, qui serait bénéfique au temps courts (formation de Si-OH en nombre optimal en surface).

### 3.4 Synthèse et conclusions

Ce chapitre a mis en lumière la complexité du silicium polycristallin. On ne peut envisager de parler sérieusement de ce matériau sans définir de nombreux paramètres physiques microscopique de premier ordre comme la taille des grains ou leur orientation. Une caractérisation avancée du matériau formé dans des conditions clairement établies et répétables doit donc être le préalable indispensable à tout processus aboutissant au collage direct de films de silicium polycristallin. Il n'existe actuellement pas de méthodologie applicable à l'échelle industrielle qui permette d'avoir un panorama fiable de ces données. On peut en particulier citer le cas de résultats de diffraction des rayons X qui varient sensiblement d'un outil à l'autre (diffractomètre de laboratoire et diffraction sur ligne synchrotron). Concernant la caractérisation de la morphologie des grains, le TEM reste l'outil le plus exhaustif et le plus précieux mais son utilisation systématique ne peut être envisagée même dans le cas d'études de prototypage industriel. La microscopie par force atomique offre une gamme d'information intéressante comme la taille des grains, leurs désorientations relatives mais ne peut suffire en elle-même.

Cette problématique de caractérisations est justifiée par la dépendance des résultats des traitements de surface à la morphologie du film de silicium polycristallin. On a ainsi pu voir que les orientations cristallines différentes des grains pouvaient conduire, compte tenu de l'anisotropie d'attaque des slurry de CMP, à une diminution de l'efficacité de la planarisation.

La problématique du dopage des dépôts est apparue concernant les nettoyages avant collage. Du fait de la nature du matériau, fauté par définition et possédant des points de ségrégation et de fixations d'éléments chimiques comme les dopants (en l'espèce, le phosphore), les chimies traditionnellement utilisées peuvent s'avérer agressives et dégrader l'état de surface.

Une solution à ces problèmes consisterait donc vraisemblablement à travailler thermiquement les dépôts afin d'obtenir des surfaces homogènes sur le plan cristallin (gros grains

d'orientations similaires et évitant les plans (111) dont la cinétique d'attaque est bien plus rapide), voire de tendre vers la réépitaxie du dépôt sur le substrat hôte. Mais même dans ce cas, on observe l'apparition de fautes d'empilement en grande densité selon (111) qui agissent finalement du point de vue des étapes de préparation de surface comme les grains éliminés.

Un autre axe d'étude non abordé consisterait à effectuer une passivation des défauts cristallins de surface par recuit hydrogène avant collage. Un tel recuit contribue à lisser la surface et à faire disparaître les défauts générateurs de microtopologie [Ka00b].

Enfin nous avons pu voir en microscopie acoustique qu'outre l'impact sur l'efficacité de la préparation de surface, la microstructure des films de silicium polycristallins pouvait affecter la défektivité après collage. En revanche l'énergie de collage ne semble pas impactée par les variations de la microstructure. Les fines variations de module d'Young existant entre les différents films de polysilicium (de l'ordre de 20 MPa) n'impactent pas sensiblement l'énergie de surface [MSa96]. Il n'est pas surprenant toutefois de ne pas dégager d'éventuelles variations tant l'imprécision de la mesure est grande au regard de la finesse des variations d'une variété de polysilicium à l'autre.

L'objet du prochain chapitre sera précisément d'expliquer les comportements de défektivité observés et d'examiner la pertinence d'un lien entre microstructure et mécanisme de fermeture de l'interface de collage.

# Chapitre 4

## Mécanismes de collage des films de silicium polycristallin sur silicium monocristallin

Ce chapitre a pour objectif de présenter les mécanismes mis en jeu dans les collages hydrophiles poly-Si/Si au travers de différentes techniques d'analyses : la réflectivité des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse des gaz présents à l'interface. Partant des connaissances acquises dans le cas du collage Si-Si monocristallin sur la fermeture des interfaces et la gestion des espèces piégées, nous analysons le comportement des interfaces poly-Si/Si afin de mettre en lumière d'éventuelles différences liées à la nature polycristalline des films. Les résultats obtenus à l'échelle microscopique sont confrontés aux résultats macroscopiques observés comme les défauts de collage.

### 4.1 Evolution physico-chimique de l'interface de la température ambiante à 1100°C

#### 4.1.1 Fermeture de l'interface

Au fur et à mesure des recuits, l'énergie d'adhésion augmente. En effet, l'interface de collage se ferme jusqu'à sa quasi disparition laissant place à un matériau homogène aux joints de grains près. Les mécanismes mis en jeu interviennent à l'échelle nanométrique. En particulier, comme nous le soulignons dans le chapitre 1.4.2.2, la microrugosité et les paramètres physiques liés à l'adhésion doivent être pris en compte au travers du modèle de contact par aspérités [Ra06]. La surface d'une plaque à l'échelle nanométrique est une distribution de pics et de vallées. Au moment de la mise en contact, l'interface de collage est uniquement constituée par une zone de recouvrement d'aspérités de sorte que quelques points seulement de la surface sont réellement en contact. Le reste de l'interface est, dans le cas d'un collage hydrophile, rempli d'eau (fig 4.1).

Notre étude s'est portée sur les différentes variétés de silicium polycristallin présentés

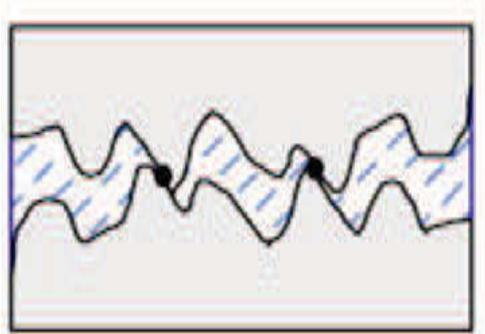


FIGURE 4.1 – Représentation de l'interface de collage Si-Si avant recuit, mise en contact de deux surfaces rugueuses

au chapitre 3.1.1. L'intérêt est d'observer si il existe un lien entre la structure cristalline du silicium polycristallin et les mécanismes de fermeture de l'interface. On peut penser notamment que les topologies induites par les densités de grains et de joints de grains peuvent influencer la densité de points de contact. De même, il existe certaines différences de module d'Young entre les différentes variétés de silicium polycristallin étudiées. Si l'on considère un modèle de contact par aspérités faisant appel à des notions d'écrasement et de déformation au niveau de ces points, les variations de propriétés mécaniques peuvent avoir un impact sur la fermeture de l'interface.

Enfin, la figure 4.1 montre que l'on considère une interface remplie d'eau. Que se passe-t-il dès lorsque le matériau possède des topologies et des rugosités supérieures à celles rencontrées lors du collage de matériaux cristallin ?

#### 4.1.1.1 Tendence générale du comportement de l'interface

Si il existe certaines différences en terme de valeur que nous discuterons ultérieurement, les tendances d'évolution de la largeur de l'interface et de sa densité sont identiques pour les différents types de silicium polycristallin. Aussi allons-nous nous focaliser sur l'aspect des courbes obtenues par réflexion des rayons X dans ce paragraphe.

L'évolution de l'interface de collage en fonction des différents recuits peut être étudiée à l'échelle nanométrique grâce aux analyses en réflectivité des rayons X. A partir du profil de densité électronique (fig 4.2), on extrait la largeur de l'interface et sa densité exprimée par  $d = (\rho - \rho_{Si})/\rho_{Si}$ .

La figure 4.3 représente la largeur de l'interface de collage en fonction de la température de recuit. On constate que la largeur de l'interface est grande au regard de ce que l'on connaît dans le cas du collage hydrophile monocristallin Si/Si. En effet, les rugosités et topologies des surfaces de silicium polycristallin sont sans conteste plus élevées que celles rencontrées avec un monocristal recouvert d'un oxyde natif.

Cette largeur d'interface n'évolue pas de façon drastique au cours des recuits. Si l'on considère le modèle de Stengl uniquement, on devrait avoir un rapprochement des plaques lors de la fermeture d'interface et ce dès 150°C. Or si on observe bien cette tendance, la

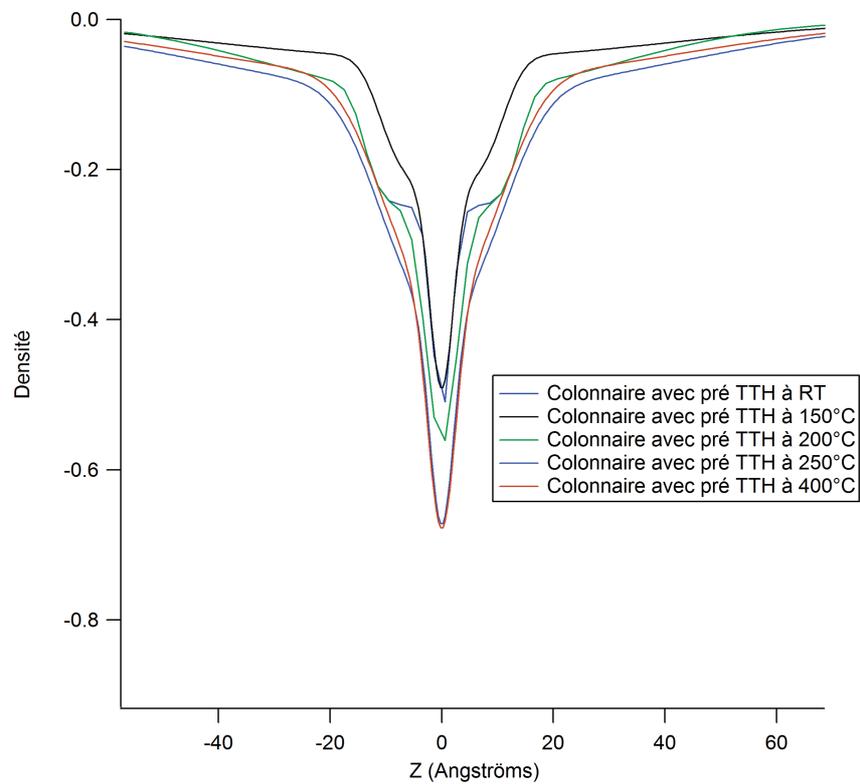


FIGURE 4.2 – Profil de densité électronique d'un collage polySi/Si à différentes températures. On constate une évolution de la forme du pic qui renseigne sur l'évolution de la densité de l'interface et sa largeur

largeur de l'interface tend à réaugmenter par la suite, quand bien même l'énergie d'adhésion se renforce (fig 4.3).

Il semble donc qu'on ne puisse considérer que le mécanisme de fermeture de l'interface soit uniquement dû au rapprochement des plaques.

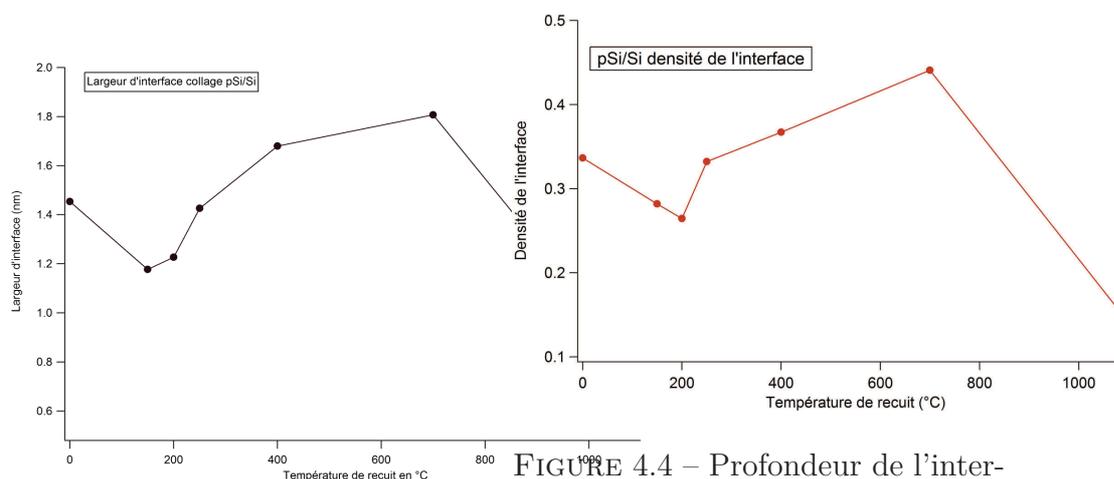


FIGURE 4.3 – Largeur de l'interface de collage pSi/Si obtenue à partir des spectres XRR

FIGURE 4.4 – Profondeur de l'interface de collage pSi/Si obtenue à partir des spectres XRR : il s'agit d'un estimateur du taux de fermeture de l'interface

Si l'on examine parallèlement la profondeur de l'interface qui estime le taux de fermeture de l'interface représentée figure 4.4, on observe de RT à 200°C que l'interface se ferme. En effet, dans cette gamme de température, les points de contact initiaux grossissent (fig 4.5) grâce à la réaction de condensation des silanols qui forment des liaisons siloxanes Si-O-Si selon le bilan (4.1).

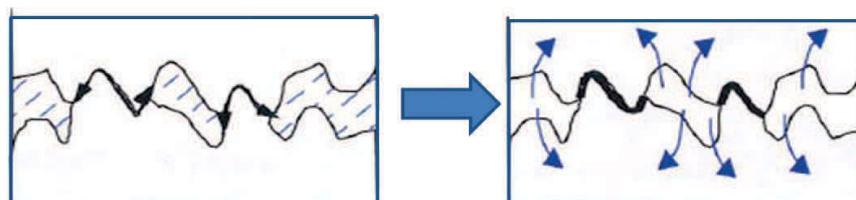


FIGURE 4.5 – Diffusion de l'eau depuis l'interface vers les films d'oxyde, puis éventuellement le Si

le bilan (4.1), laisse apparaître la génération d'eau à l'interface dont le devenir sera évoqué au paragraphe 4.1.2.

Nous passons ainsi d'une cohésion assurée par des liaisons hydrogènes, relativement faibles, à des liaisons covalentes ce qui explique donc l'augmentation de l'énergie de collage

de la température ambiante à 200°C. La fermeture de l'interface de collage s'effectue ainsi de proche en proche au niveau des points de contact.

Le modèle de Stengl n'est pas inexact en l'espèce (à ceci près qu'il n'y a pas de rapprochement des plaques) puisqu'il modélise une fermeture de l'interface de collage via la formation de liaisons siloxanes dont l'évolution a été observée par spectrométrie IR. Nous précisons ce modèle en spécifiant la gamme de température dans laquelle intervient cette réaction, aux basses températures et uniquement au niveau de quelques points de contact pour des températures modérées, inférieures à 800°C.

La consommation des liaisons Si-OH est en outre mise en évidence par les analyses FTIR-MIR présentées au paragraphe 4.1.2. La consommation des Si-OH se produit dès 100°C et se poursuit fortement jusqu'à 400°C où elles disparaissent. On peut donc penser que l'interface devrait se refermer jusqu'à 400°C et le taux de fermeture devrait logiquement augmenter. Or la figure 4.4 montre qu'au delà de 200°C, il y a une diminution de la densité de l'interface.

En parallèle de la fermeture de l'interface se produit un départ de l'eau de l'interface, ce qui contribue à modifier la densité électronique de l'interface et donc à masquer l'augmentation du taux de fermeture pressenti. L'eau diffuse donc au dessus de 200°C à travers les films d'oxyde natifs jusqu'au silicium (figure 4.6). On observe donc logiquement une diminution de la densité de l'interface lié à cette diffusion qui masque les effets de la condensation des silanols. Nous reviendrons au paragraphe suivant sur le devenir de cette eau.

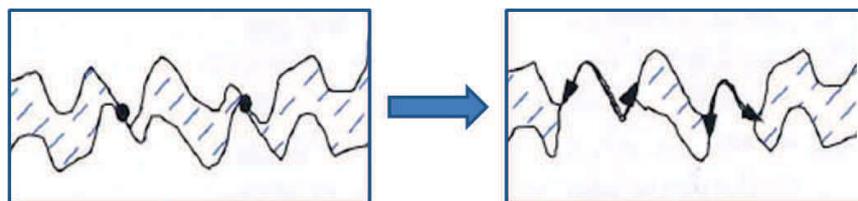


FIGURE 4.6 – Fermeture de l'interface de collage par écrasement des points de contact suite à la condensation des silanols

Au dessus de 350°C et jusqu'à 700-800°C il n'y a pas d'évolution majeure de la largeur de l'interface, de même le taux de fermeture n'évolue pas dans le sens d'un renforcement de celle-ci.

Ces observations sont cohérentes avec les valeurs d'énergie de collage qui montrent une phase de plateau entre 200 et 700 °C. La structure physique de l'interface évolue donc vraisemblablement assez peu dans cette gamme de températures.

Ce n'est qu'aux hautes températures, supérieures à 800°C que l'on observe une fermeture définitive de l'interface qui aboutit à une largeur d'interface proche de 0 qui correspond au cas où l'interface n'existe plus. Ces observations sont une nouvelle fois cohérentes avec les données connues sur l'énergie de collage donc la seconde vague d'augmentation n'apparaît qu'aux températures élevées.

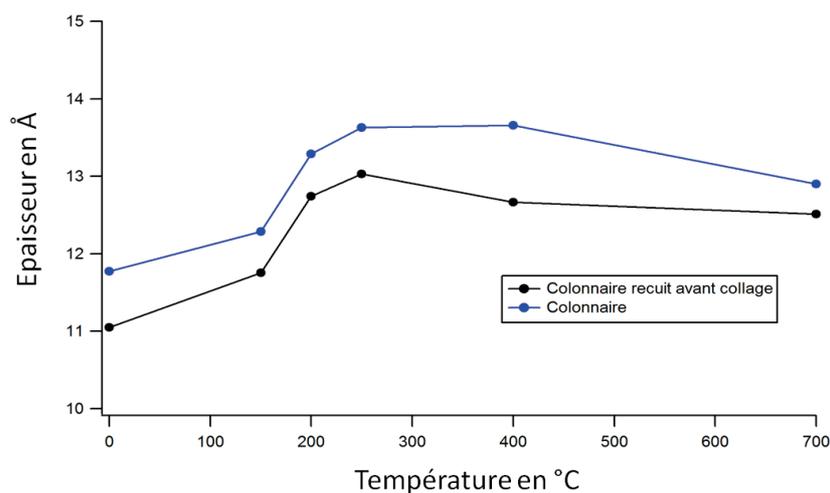


FIGURE 4.7 – Epaisseur de l'oxyde natif dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue par mesures XRR pour un collage hydrophile de silicium polycristallin avec et sans recuit avant collage sur silicium monocristallin

#### 4.1.1.2 Différences observées suivant les variétés de silicium polycristallin

Le mécanisme général restant celui décrit précédemment, nous avons cherché à analyser dans quelle mesure la morphologie d'un silicium polycristallin pouvait faciliter la fermeture de l'interface et obtenir de meilleures densités d'interface ou de meilleures largeurs aux basses températures. La densité de sites pouvant potentiellement piéger l'eau est susceptible de varier suivant la topologie et la rugosité des variétés cristallines. Il existe de ce fait, en dehors de toutes considérations de niveau de rugosité RMS pour le collage, des variétés cristallines mieux à même d'offrir un scellement de qualité, même aux basses températures.

Ce paragraphe présente donc les données de largeur d'interface et de profondeur d'interface pour les différents dépôts mis en oeuvre dans cette étude.

L'évolution de la largeur de l'interface est bien semblable pour toutes les couches étudiées à l'exception de la couche amorphe (fig 4.8). Pour ce matériau, on constate une augmentation de la largeur de l'interface à partir de 400°C ainsi que l'absence de fermeture de celle-ci aux hautes températures.

Si l'on considère le mécanisme abordé précédemment, on peut justifier ce comportement par la mauvaise diffusion de l'hydrogène dans le silicium. Une couche de silicium amorphe constitue en effet une excellente couche d'arrêt pour l'hydrogène. Par conséquent, l'hydrogène, produit de l'oxydation du silicium, qui commence à diffuser significativement dans le silicium pour des températures supérieures à 400°C, ne peut s'évacuer. Il forme donc des bulles au niveau de l'interface et la pression augmentant à l'interface de collage contribue à l'éloignement des plaques et à une augmentation de la largeur de l'interface. Les analyses XRR nous permettent de visualiser sur le spectre obtenu, la composante liée à ces bulles. Elle révèle qu'effectivement, il y a présence sur ce dépôt, d'une densité importante de bulles gazeuses.

On constate qu'en dépit de l'amélioration de la rugosité moyenne mesurée par AFM entre différents dépôts (voir paragraphe 3.1.2.2), la largeur de l'interface reste très grande. Même si la microrugosité mesurée se rapproche du cas d'un silicium monocristallin recouvert d'un oxyde natif, on observe des largeurs d'interface sensiblement plus élevées. La diminution de la rugosité RMS mise en oeuvre par certains recuits faisant grandir les grains ne se traduit pas par une diminution de la largeur de l'interface. Il faut tenir compte de la topologie inhérente au silicium polycristallin qui, outre la valeur moyenne de la rugosité, perturbe la densité de points de contact.

Enfin, pour le silicium polycristallin colonnaire, on constate que la fermeture de l'interface se poursuit jusqu'à 200°C tandis que pour les autres polysiliciums, l'interface s'ouvre au dessus de 150°C. Il semble donc que pour cet échantillon, l'eau diffuse moins rapidement dans l'oxyde.

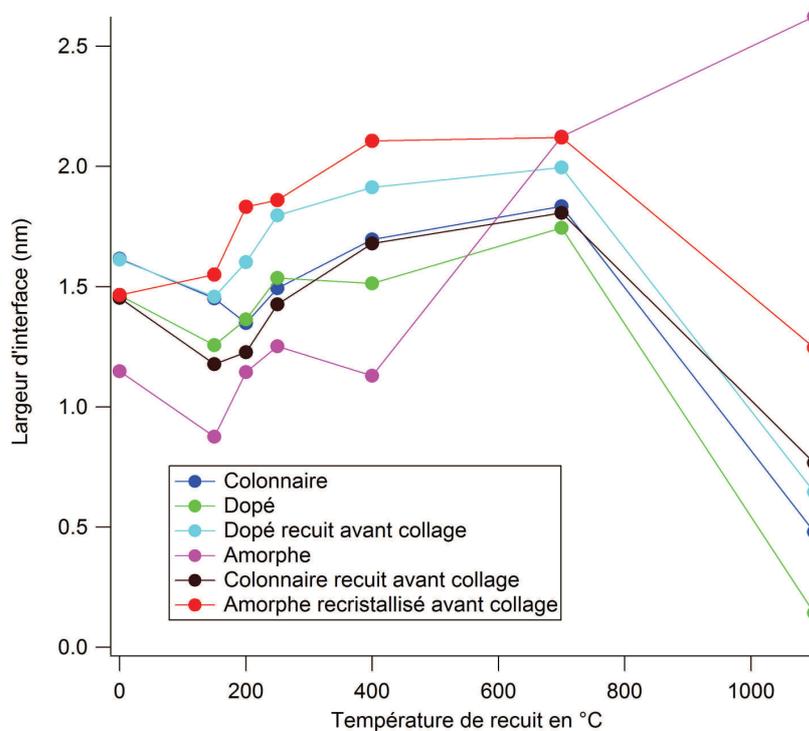


FIGURE 4.8 – Largeur (FWHM) de l'interface en fonction de la température de recuit pour les différents dépôts étudiés

Observons maintenant les variations de la profondeur de l'interface selon le type de silicium polycristallin. Les comportements de courbes sont très semblables et rendent compte des mécanismes évoqués précédemment. On note une nouvelle fois que l'échantillon colonnaire connaît un décalage en température par rapport aux autres échantillons. Son taux de fermeture continue d'augmenter de 150 à 200°C alors que celui des autres se dégrade, ce qui conforte les résultats observés sur la largeur de l'interface.

Ces indications témoignent de deux phénomènes : le recouvrement d'aspérités à l'inter-

face et la présence d'eau. Afin d'avoir un éclairage critique sur les valeurs observées nous avons donc évalué les quantités d'eau présentes à l'interface au cas par cas à RT en utilisant la méthode développée par Ventosa [Ven09].

Le positionnement de la courbe de l'amorphe recristallisé est étonnamment bas et présente un aspect original. En effet, lorsque les autres espèces de polysilicium connaissent une amélioration de leur taux de fermeture allant de pair avec la diminution de la largeur de leur interface, l'amorphe recristallisé montre au contraire une diminution de ce taux. Selon les calculs effectués à partir des données de XRR, ce dépôt contiendrait un peu moins de deux monocouches d'eau, deux fois moins pratiquement que les autres dépôts.

Toutefois, le positionnement de ces points à faible température étonne dans la mesure ou un silicium monocristallin, qui possède en surface environ ces deux monocouches d'eau, a une profondeur d'interface deux fois supérieure environ à celle de ce polysilicium pour une rugosité et une topologie moindres.

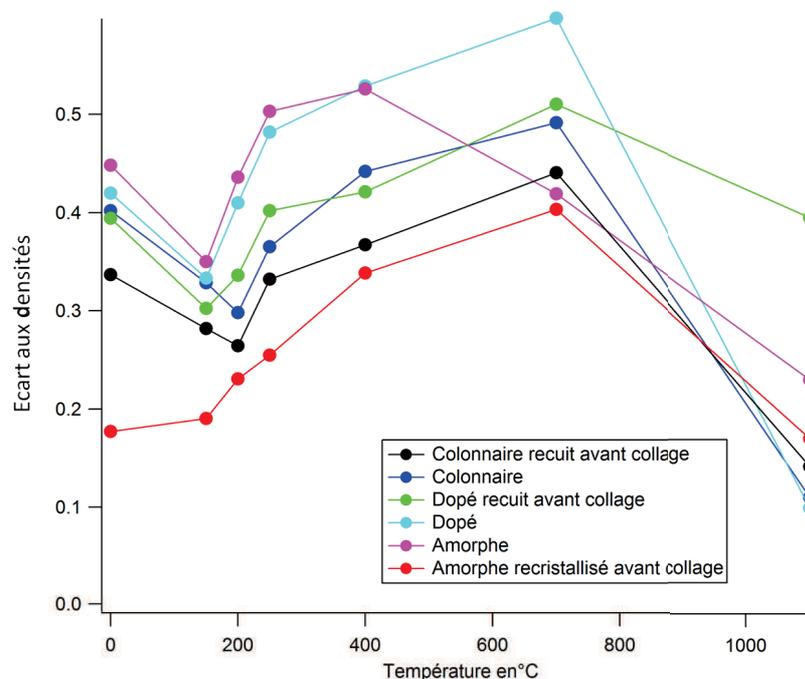


FIGURE 4.9 – Profondeur de l'interface (estimateur du taux de fermeture) en fonction de la température pour les différents dépôts étudiés

En conclusion on constate que les différences observées en terme de fermeture de l'interface entre les différentes variétés de silicium polycristallin sont mineures et peuvent s'expliquer la plupart du temps par des considérations de microrugosité qui modifient les valeurs initiales sans affecter par la suite le comportement ni de la largeur de l'interface ni de sa densité.

Toutefois on peut observer certaines différences, notamment avec le silicium colonnaire, en ce qui concerne les domaines de température et l'allure des courbes. En effet, on peut

constater sur la figure 4.9 que le silicium polycristallin colonnaire connaît une réaugmentation de son taux de fermeture à partir de 200°C contre 150°C pour les autres types de dépôt. Si cette variation observée d'une cinquantaine de degrés peut paraître négligeable, elle pourrait témoigner d'un effet de structure sur des aspects de diffusion dans le silicium qui régissent les mécanismes de fermeture. Il est certain que les fines variations de cristallinités n'affectent pas de manière radicale l'évolution de l'interface mais il semble qu'on puisse trouver quelques variations qui pourraient s'avérer intéressantes en ce qui concerne la gestion de l'eau et de la défektivité.

### 4.1.2 Gestion de l'eau piégée à l'interface

Comme il a été évoqué précédemment, lors du collage hydrophile, environ deux ou trois monocouches d'eau sont piégées à l'interface de collage. Il est possible de suivre l'évolution de cette eau après recuit des échantillons collés grâce à la spectroscopie FTIR-MIR.

Nous avons donc soumis nos divers échantillons à ces analyses. Malheureusement, l'ensemble des variétés cristallines envisagées n'a pu être étudiées pour diverses raisons.

- Les échantillons dopés sont opaques aux IR. Il est donc impossible d'analyser les variétés de silicium polycristallin dopés.
- Au cours des analyses, nous avons eu beaucoup de mal à obtenir un niveau de signal suffisant et de nombreux échantillons ont été détruits lors des manipulations visant améliorer le signal.

Au final les seuls résultats probants avec un rapport signal/bruit satisfaisant ont été obtenus pour l'échantillon de polysilicium colonnaire et l'échantillon colonnaire recuit avant collage. Néanmoins, ces informations, couplées à celles obtenues en réflectivité des rayons X, nous permettent d'avancer certaines théories sur le devenir de l'eau interfaciale.

Les spectres obtenus représentent la bande d'absorption O-H pour plusieurs températures de recuit. Cette large bande se décompose en plusieurs parties (fig 4.10) :

- Une zone spectrale de 3000 à 3450  $cm^{-1}$  correspondant à l'eau moléculaire libre (pic 1) ou liée par liaison hydrogène à un silanol Si-OH (pic 2)
- Une zone spectrale autour de 3500 - 3700  $cm^{-1}$  représentant les Si-OH de surface (pic 3) et de volume (pic 4)

La figure 4.11 présente donc la bande d'absorption O-H après recuit dans la gamme de température RT - 700°C. La large bande évolue peu de RT à 150°C, puis elle diminue très sensiblement à 250°C avant de disparaître dès 400°C. Cette bande à RT et 150°C ne présente un aspect dissymétrique, différent de celui présenté figure 4.10. Il semble donc que les contributions de l'eau moléculaire et de l'eau libre en particulier soit moins importante que les contributions des pics des silanols.

La disparition de de cette bosse et donc de la totalité de l'eau est due au départ de l'eau qui diffuse vers le silicium pour l'oxydé ainsi que nous l'avions évoqué au paragraphe 4.1.1.1. L'eau au contact du silicium donne lieu à une réaction d'oxydation selon l'équation 4.2.



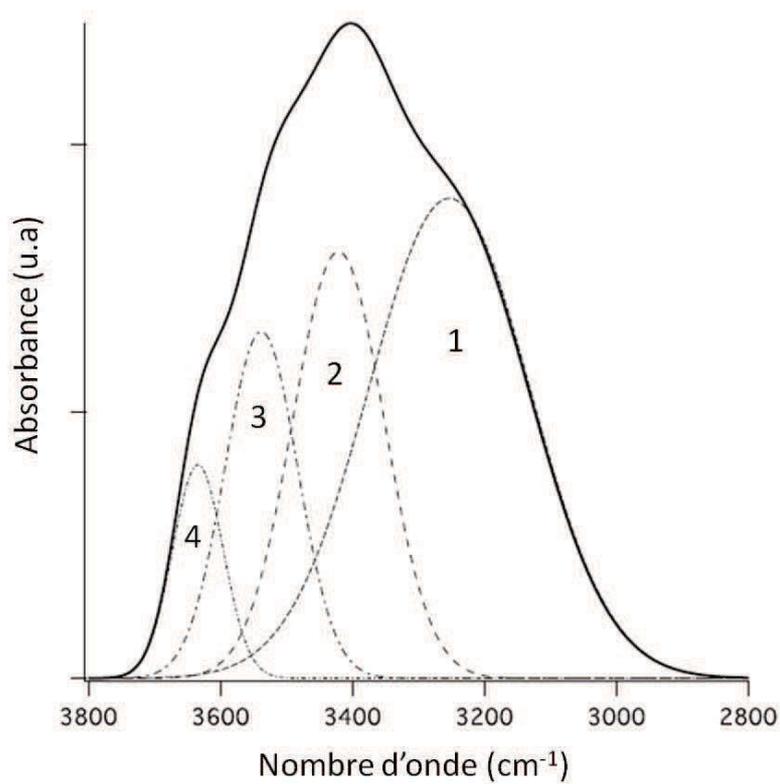


FIGURE 4.10 – Déconvolution de la bande O-H en 4 pics correspondant à l'eau libre à  $3225\text{ cm}^{-1}$ , l'eau liée vers  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , les Si-OH de surface à  $3540\text{ cm}^{-1}$ , puis ceux de volume vers  $3650\text{ cm}^{-1}$ .

A 400°C et au delà la bande O-H n'évolue plus. Il reste toutefois un léger pic résiduel à 400°C vers 3650-3700  $cm^{-1}$  témoignant de la présence de Si-OH volumique présent dans la couche d'oxyde. La gestion de l'eau à l'interface se produit donc dans une gamme de basse température, entre RT et 400°C en diffusant à travers l'oxyde natif jusqu'au silicium.

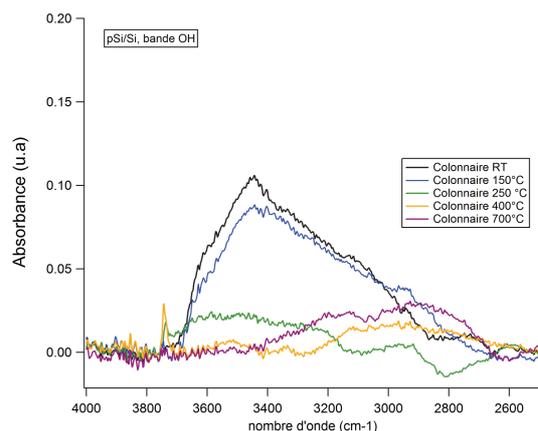


FIGURE 4.11 – Spectres Infrarouge obtenues en FTIR/MIR pour un collage de silicium polycristallin colonnaire recuit à différentes températures

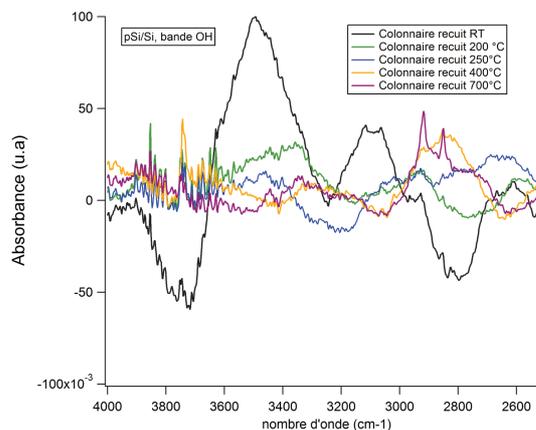


FIGURE 4.12 – Spectres Infrarouge obtenues en FTIR/MIR pour un collage de silicium polycristallin colonnaire recuit à différentes températures. Le silicium polycristallin avait subi un traitement thermique de 1200°C pendant 6h avant le collage

La réaction d'oxydation se produisant alors conduit à la formation d'une couche d'oxyde supplémentaire. Les mesures XRR sont présentées figure 4.13. Sans recuit l'épaisseur de l'oxyde natif en surface de la plaque est d'environ 1.1 nm et on enregistre entre RT et 250°C une augmentation d'épaisseur d'environ 0.2 nm.

Considérons la quantité de matière d'eau présente à l'interface,  $n_{eau}$ . Cette quantité s'exprime classiquement par l'expression

$$n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}}$$

où  $m_{eau}$  est la masse correspondante et  $M_{eau}$  la masse molaire de l'eau. Il est également clair que  $m_{eau} = V_{eau} * \rho_{eau}$ .

Le volume occupé par l'eau sur une surface  $S$  est naturellement égal au produit de l'épaisseur des couches d'eau et de la surface soit  $V_{eau} = S * h_{eau}$

D'où l'expression de la quantité d'eau par unité de surface :

$$\frac{m_{eau}}{S} = \frac{\rho_{eau} \cdot h_{eau}}{M_{eau}}$$

CONFIDENTIEL

Cette expression est également valable pour la quantité d'oxyde par unité de surface et l'on a donc une expression de l'épaisseur d'oxyde formé :

$$h_{oxyde} = \frac{n_{oxyde} \cdot M_{oxyde}}{S \cdot M_{oxyde}}$$

Considérant le bilan de l'équation (4.2) et sa molarité on a que  $\frac{n_{eau}}{2S} = \frac{n_{oxyde}}{S}$  et par conséquent :

$$h_{oxyde} = \frac{n_{eau}}{2S} * \frac{M_{oxyde}}{S}$$

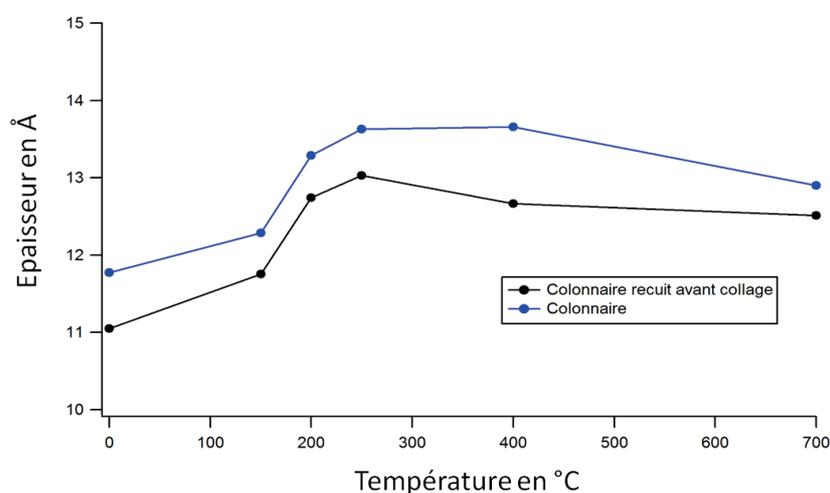


FIGURE 4.13 – Epaisseur de l'oxyde natif dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue par mesures XRR

Considérant la présence de 3 monocouches d'eau au total de 0.3 nm chacune (calcul extrait des données XRR), on peut donc calculer l'épaisseur d'oxyde formée correspondant à l'eau piégée. L'application numérique donne une épaisseur d'oxyde générée de 0.66 nm à répartir sur chaque interface silicium oxyde. Etant donné la symétrie apparente des profils électroniques (hypothèse de travail), on considère donc que l'on forme 0.33 nm d'oxyde à chaque interface. Toutefois, les cinétiques d'oxydation du silicium monocristallin et du silicium polycristallin étant légèrement différentes, il est possible que la génération d'oxyde ne soit pas totalement symétrique sur les deux interfaces. La valeur trouvée est supérieure à la valeur mesurée. La valeur mesurée correspond pratiquement exactement à la consommation de 2 monocouches d'eau. L'estimation de la quantité d'eau présente à l'interface fait intervenir la largeur d'interface et suppose que la totalité de l'interface est remplie d'eau. Toutefois les ordres de grandeurs correspondent.

En mettant en perspective les courbes des figures 4.13 et 4.14, on constate que la densité de l'oxyde natif varie peu aux basses températures ce qui confirme que l'augmentation de l'épaisseur est bien réelle.

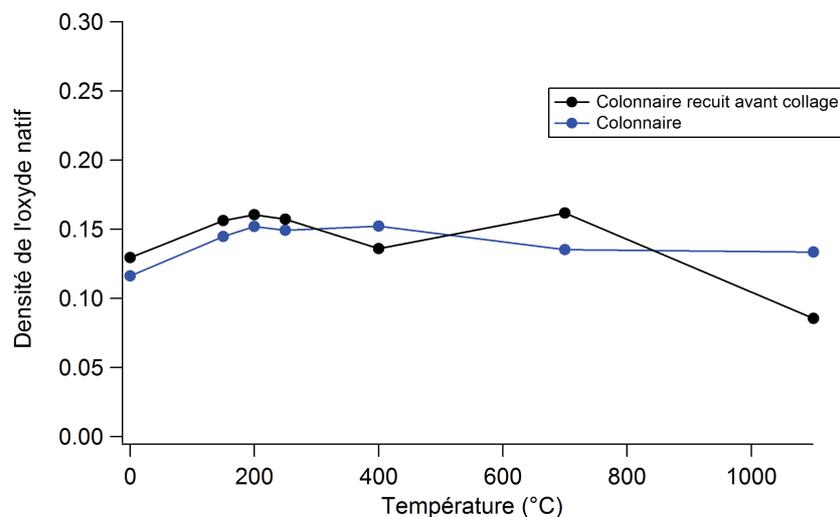


FIGURE 4.14 – Densité de l'oxyde natif ( $\rho_{Si} - \rho_{ox}\rho_{Si}$ ) dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue à partir des mesures XRR

## 4.2 Formation de défauts de collage à l'interface

Afin d'être utilisable pour une future intégration de composant, un substrat conçu par collage moléculaire doit avoir une interface exempte de défauts. Un défaut de collage peut avoir différentes origines :

- Particulaire : un défaut se crée à cause de la présence d'une particule à l'interface de collage. Ces défauts ne sont pas résorbables car la particule reste naturellement à l'interface. Suivant la taille des particules le défaut peut être apparent ou non. Cependant, les défauts particuliers même non apparents sont des sources de nucléation de défaut qui peuvent s'étendre avec les traitements thermiques pour former des zones non collées. Pour ces raisons, nous nettoyons avec soin les plaques avant le collage et contrôlons cette contamination comme évoqué au paragraphe 3.2.
- Contamination Organique : les plaques peuvent être contaminées par différents composés organiques se décomposant en produits gazeux avec la chaleur, formant des bulles à l'interface. Toutefois, dans notre étude, compte tenu de l'enchaînement d'étapes menant au collage, cette contamination est exclue.
- Hydrogène : Les défauts de collage peuvent être créés par les produits piégés au niveau de l'interface, directement ou indirectement. Nous avons vu précédemment que l'interface est riche en eau et que celle-ci oxyde le silicium avec un bilan laissant apparaître une création d'hydrogène moléculaire. Celui-ci peut tout à fait diffuser dans la structure jusqu'à l'interface de collage et former des défauts. Tong et Gösele [Ta99] ont identifié que le principal composé gazeux formé lors des recuits était l'hydrogène. Dans notre étude on peut en outre concevoir une autre origine pour l'hydrogène. En effet, lors de la formation des couches de silicium polycristallin par LPCVD, la couche peut transiter par un état amorphe recristallisé de proche en proche dans le réacteur.

Les gaz réactants sont riches en hydrogène qui peut donc être piégé par les liaisons pendantes d'une matrice amorphe au cours de la réaction de décomposition du silane. Nous devons donc considérer l'hypothèse de la présence d'hydrogène dans la matrice du silicium polycristallin, susceptible de dégazer à des températures raisonnablement élevées ( $>400^{\circ}\text{C}$ ), vers l'interface de collage pour former de nouveaux défauts.

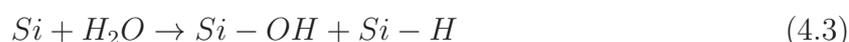
Dans notre étude, nous considérons donc comme principale et essentielle source de défauts, la présence d'hydrogène. Reste à déterminer plus précisément l'origine de ce gaz et son évolution avec les traitements thermiques.

## 4.2.1 Origine des défauts de collage

### 4.2.1.1 Hydrogène issu de l'oxydation

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 4.1.2, la gestion de l'eau à l'interface de collage conduit à une oxydation du silicium selon l'équation (4.2) produisant de l'hydrogène gazeux. Cet hydrogène ne peut, en dessous d'une certaine température, être assimilé par le matériau et conduit donc à la formation de bulles de gaz à l'interface de collage. Si le bilan de l'oxydation est assez simple, les réactions pouvant se produire au contact de l'eau à l'interface sont multiples et chacune peut influencer le régime de génération d'hydrogène, son assimilation dans le matériau et expliquer les comportements de dégazage que nous allons observer.

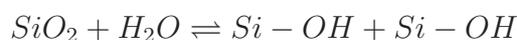
Suivant les gammes de températures, les expériences menées en FTIR/MIR révèlent la présence de silanols Si-OH et de liaisons Si-H résultant de l'oxydation du silicium en :



Les silanols participent très tôt à la fermeture de l'interface et leur signature diminue rapidement au dessus de  $200^{\circ}\text{C}$ . Leur condensation conduit à la formation de liaisons covalentes siloxanes :



Cette réaction peut toutefois être en équilibre avec l'hydratation de l'oxyde selon le bilan :



Etant donné que l'on constate la disparition des silanols vers  $250^{\circ}\text{C}$  et compte tenu des lois de modération et de déplacement d'équilibres chimiques, l'eau devrait être assimilé par un autre processus que le processus réactionnel décrit ci dessus. La rupture d'équilibre est donc certainement liée à la réaction 4.3.

Par la suite, ne subsistent que des liaisons Si-H qui évoluent d'un environnement silicium vers un environnement d'oxygène. La gestion de ces groupes Si-H peut potentiellement être une source de dégazage d'hydrogène. En effet, ces liaisons ont une capacité de condensation particulièrement lorsque l'hydrogénation s'effectue sur des zones amorphes du silicium polycristallin, le silicium amorphe ayant une grande affinité pour l'hydrogène. La présence de

Si-H peut donc avoir deux origines : ils peuvent apparaître lors de l'oxydation du silicium ou être liés au dépôt.

Ainsi si on reprend la description des dépôts LPCVD décrite au chapitre 1.3.1.1, on constate que le processus de création de silicium polycristallin peut être considérée comme une cristallisation d'une base amorphe. Au cours de la montée en température, il y a diffusion de l'hydrogène sous forme de  $H_2$  ou de mobilité des Si-H qui finit par désorber. Il est donc envisageable que sur une couche de silicium polycristallin constituée mais conservant des phases amorphes (un polycristal LPCVD n'étant pas totalement cristallin), un tel phénomène puisse se produire et donner, sur une certaine gamme de température, lieu à un dégagement gazeux qui pourrait être fonction du degré de cristallinité du dépôt.

#### 4.2.1.2 Hydrogène piégé dans la couche de polysilicium

On peut également envisager qu'au cours du dépôt du film de polysilicium, la désorption de l'hydrogène ne soit pas complète. Lorsque le dépôt possède en particulier une proportion de phase amorphe non négligeable et que la cristallisation s'opère par réorganisation au cours du dépôt (typiquement dans une gamme de température inférieure à  $600^\circ C$ ), il se peut que l'hydrogène soit fixé par les liaisons pendantes et ne puisse désorber. On peut donc s'attendre à observer, dans ce cas, un dégagement d'hydrogène lorsque la structure collée subit un traitement thermique autour des température voisines de  $500^\circ C$ .

Dans ce cas, l'hydrogène dégagé serait distinct de celui produit par l'oxydation par sa température d'apparition et par sa quantité. L'examen d'un échantillon pour lequel un recuit de désorption avant collage a été effectué permettra de vérifier cette hypothèse.

### 4.2.2 Mesure de la quantité d'hydrogène à l'interface de collage

Reprenant la méthodologie décrite au chapitre 2.2.5, nous avons étudié pour des silicium polycristallin dopé et colonnaire ainsi que pour un état de référence monocristallin, le dégazage de l'hydrogène contenu à l'interface de collage (collage hydrophile sur silicium monocristallin) en fonction du traitement thermique mis en oeuvre. Ces traitements thermiques ont été effectués dans des fours calibrés avec précision et des conditions assurant une répétabilité optimale des résultats. En effet, la sensibilité des phénomènes d'interface nécessitent une étude des phénomènes avec une précision de l'ordre d'une vingtaine de degrés aux points critiques.

Les traitements thermiques sont donc tous des traitements isothermes d'une durée de deux heures. Les paragraphes suivants présentent les résultats des mesures et focalisent sur l'influence de la cristallinité sur les résultats observés ainsi que l'effet d'un pré traitement thermique de désorption (validation de l'hypothèse du paragraphe 4.2.1.2).

#### 4.2.2.1 Influence du type des propriétés cristallines du polysilicium

La figure 4.15 présente les quantités d'hydrogène  $H_2$  mesurées par spectrométrie de masse par des échantillons de collages traités à différentes températures. Trois types de

collages ont ici été analysés : un collage de référence hydrophile de silicium monocristallin sur silicium monocristallin, et le collage hydrophile de deux variétés de polysilicium, dopé et colonnaire caractérisés au chapitre 3.1.1.1 sur silicium monocristallin.

Dans les trois cas, on note une augmentation rapide de la quantité d'hydrogène dégazé dans entre 100 et 250°C. Cela correspond à la gamme de température dans laquelle se produit l'oxydation du silicium à partir de l'eau présente à l'interface. Cette apparition d'hydrogène est donc cohérente vis à vis des observations et conclusions formulées au chapitre 4.1.2. Il semble donc bien que l'apparition d'hydrogène puisse être reliée aux réactions chimiques d'assimilation de l'eau piégée à l'interface de collage. Les quantités d'hydrogène dégagées sont cohérentes avec les augmentations d'épaisseur d'oxyde mesurées en XRR, et correspondent à la consommation de 2 à 3 monocouches d'eau.

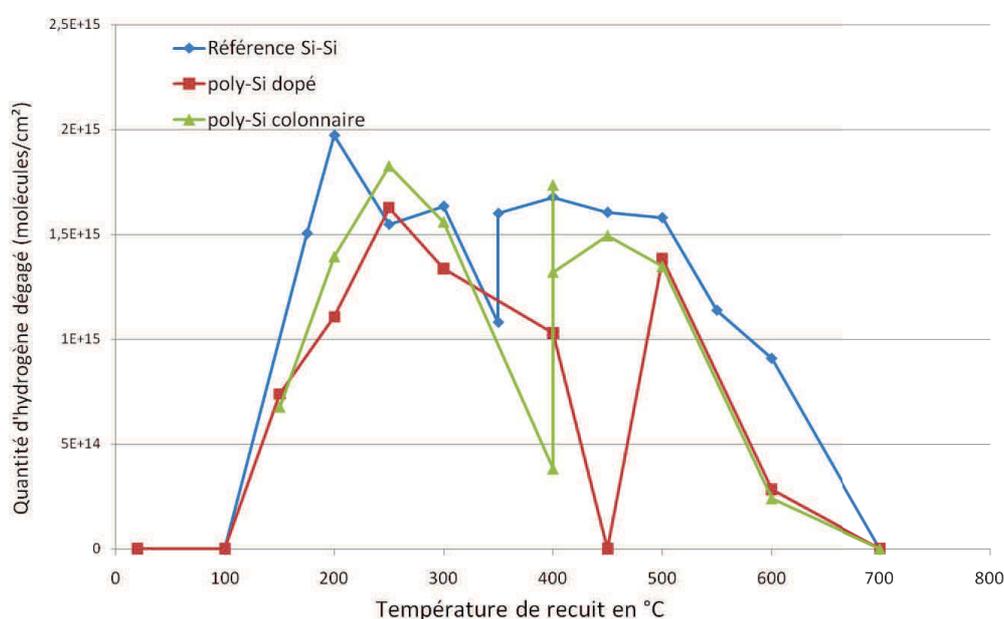


FIGURE 4.15 – Quantité d'hydrogène dégagé d'un échantillon collée ouvert mécaniquement en fonction de la température de recuit subi.

Toutefois, on remarque quelques différences de comportement entre les collages étudiés sur cette gamme de température. En effet, si les quantités d'hydrogène générées sont sensiblement identiques, il existe un décalage en température dans la cinétique d'apparition de l'hydrogène dégazé. Ainsi le paroxysme du dégagement est atteint vers 200°C pour le collage du silicium monocristallin et voisin de 250°C pour le silicium polycristallin.

Il est particulièrement tentant d'expliquer cette tendance par des variations de cinétique d'oxydation entre le silicium monocristallin et le silicium polycristallin. Cependant, les résultats obtenus en XRR et analyses FTIR-MIR n'accréditent pas totalement cette hypothèse. En effet, les épaisseurs d'oxyde mesurées en XRR suivent le même comportement qu'il s'agisse d'un collage monocristallin ou polycristallin. S'agissant d'une mesure moyennée, on peut néanmoins penser que la multiplicité d'orientations cristallines consti-

tuant un polycristal peut affecter la cinétique d'oxydation. En effet, chaque orientation du silicium possède une cinétique d'oxydation propre.

De même, la présence en forte concentration de dopants affecte généralement la cinétique d'oxydation en la stimulant. Or nous observons précisément ici un retard à l'oxydation.

On peut donc penser qu'outre ces phénomènes de cinétique, l'oxydation peut être affectée par la structure même du polycristal. Les différentes topologies, sites, joints de grains peuvent affecter le régime d'oxydation et expliquer le retard observé par rapport au silicium monocristallin.

Passé ce premier pic, on observe dans tous les cas une diminution de la quantité d'hydrogène dégagé à l'ouverture de l'échantillon lorsque l'on monte la température de recuit. Encore une fois, si les comportements sont similaires, leur intensité diffère cette fois et le minimum du pic est propre à chaque échantillon.

Passé ce minimum, on note dans tous les cas une réaugmentation de la quantité d'hydrogène mesuré lors de l'ouverture des échantillons qui précèdent une nouvelle pente décroissante de la courbe qui tend vers 0 lorsque la température dépasse 700°C.

Ces comportements ne peuvent être expliqués par une oxydation ultérieure du silicium. Les analyses XRR et FTIR révèlent clairement que les monocouches d'eau initialement adsorbées sont consommées. De plus, si les comportements sont globalement similaires, on observe des décalages en température suivant l'échantillon considéré ce qui peut laisser penser à un effet de structure.

Il est également troublant de noter que le second pic de dégazage est très voisin en intensité du premier, lié à l'oxydation.

Face à ces observations, il convient d'étudier deux hypothèses susceptibles de nous éclairer sur ces comportements :

- Une libération d'hydrogène contenue dans la couche de silicium avant le collage
- Un mécanisme de diffusion de l'hydrogène généré par l'oxydation en plusieurs étapes

Si la première hypothèse semble mise à mal par le fait que l'allure de la courbe de dégazage est identique dans les cas du silicium monocristallin et polycristallin (seul le polycristal est réellement susceptible de se charger en hydrogène lors du dépôt), nous avons cherché à la valider.

#### 4.2.2.2 Effet des traitements thermiques avant collage

L'idée est ici de mettre en oeuvre un traitement thermique avant collage sur le substrat de silicium polycristallin afin de faire dégazer les éventuels résidus de dépôt hydrogénés.

La courbe établie au chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence que, le cas échéant, ce dégazage se produirait aux alentours de 500°C pour l'échantillon de silicium polycristallin dopé.

Le choix du traitement thermique répond à deux nécessités :

- S'assurer vis à vis de la courbe précédente que l'on se situe dans une gamme de température pour laquelle l'hydrogène est déjà relargué

- Adopter un budget thermique modéré afin que les résultats ne soient pas remis en question par une modification de la morphologie occasionnée par le traitement thermique.

Nous avons donc soumis avant collage des plaques déposées de silicium polycristallin dopé, à un recuit de deux heures à 650°C sous atmosphère ambiante. Par la suite, le collage hydrophile de cette plaque sur silicium monocristallin avec un procédé strictement identique à celui utilisé précédemment.

Nous avons par la suite tracé la courbe de dégazage de l'hydrogène en fonction de la température de recuit de consolidation du collage (figure 4.16).

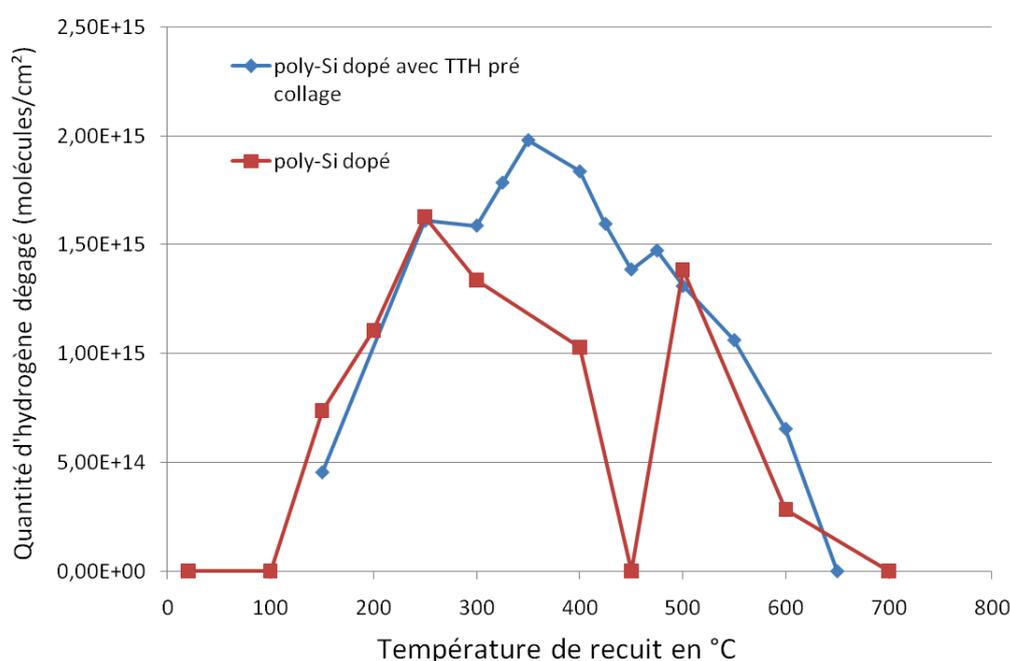


FIGURE 4.16 – Quantité d'hydrogène dégagé d'un échantillon collé ouvert mécaniquement en fonction de la température de recuit subi, effet du prétraitement thermique de dégazage.

L'allure de la courbe est différente de celle observée au paragraphe 4.2.1.1, on ne distingue pas de diminution de la quantité d'hydrogène dégagé. Toutefois, le traitement thermique mis en oeuvre était censé faire dégazer les traces d'hydrogène piégées dans la matrice de silicium polycristallin pendant le dépôt. Si l'on considère que le second pic observé sur le graphe correspondant à l'échantillon de référence (ie, sans pré traitement thermique), nous devrions observer une modification de la courbe au voisinage de 500°C dans la mesure où le prétraitement thermique est censé supprimer toute trace d'hydrogène de la matrice.

On peut donc légitimement penser que le second pic de dégazage observé n'est pas lié à un piégeage d'hydrogène dans la matrice de silicium polycristallin au cours du dépôt.

L'explication de l'allure de ces courbes est donc certainement plus à rechercher du côté de la gestion de l'hydrogène à l'interface de collage.

### 4.3 Mise en perspective avec les résultats sur collage Si-Si

Si les tendances sont globalement les mêmes, on note de sensibles différences quant aux gammes de températures des différents domaines et quant à l'amplitude du phénomène de diminution intermédiaire du dégagement d'hydrogène.

Les raisons de ces différences ne sont manifestement pas d'origine chimique, les régimes d'oxydation étant très similaires entre le silicium monocristallin et le silicium polycristallin. Il semble que le seul paramètre à même d'expliquer ces différences soit la morphologie propre de la couche de silicium mise en jeu dans le collage.

La morphologie du silicium a, en particulier, une influence certaine sur la diffusion de l'hydrogène. De plus, le silicium polycristallin possède de nombreux défauts, phases amorphes, susceptibles d'être des sites de fixation de l'hydrogène et donc d'en affecter la migration ou la diffusion. Ces éléments peuvent permettre d'avancer quelques explications sur l'aspect particulier de la courbe de dégazage.

### 4.4 Diffusion de l'hydrogène de l'interface en fonction de la température

La question de la diffusion de l'hydrogène depuis l'interface d'un collage moléculaire est à ce jour loin d'être résolue. Elle revêt cependant une importance cruciale : ce gaz contenu à l'interface altère la qualité du collage en créant des bulles qui sont autant de zones de non adhérence. Or si l'on identifie assez clairement l'origine de l'hydrogène, son assimilation, effective dès que l'on met en jeu des traitements thermiques à haute température, typiquement au dessus de 700-800°C, fait largement débat.

Le premier d'entre eux concerne le mode de diffusion de l'hydrogène. Si l'on s'accorde pour dire que le gaz est assimilé par diffusion, la question de la diffusion latérale le long de l'interface ou verticale, à travers le silicium massif reste en suspens.

#### 4.4.1 Diffusion latérale

Une des hypothèse largement relayée suite aux travaux de Mack et al [Ma96] [Ma97]. réside dans l'évacuation de l'hydrogène par diffusion le long de l'interface de collage. Toutefois si l'on reprend ces conditions expérimentales en focalisant particulièrement sur les temps de diffusion, la thèse d'une unique diffusion latérale semble quelque peu difficile à accréditer d'autant que des calculs sur une auto diffusion le long d'une interface d'1 nm de large tendent à montrer que la diffusion est si lente que le temps nécessaire à l'évacuation de l'hydrogène peut être considéré comme infini.

Nous considérerons dans ce manuscrit que la diffusion latérale de l'hydrogène est un mode de diffusion marginal et que la gestion des gaz se produit essentiellement par diffusion

verticale à travers le silicium et l'oxyde. En effet, l'oxyde étant ici très mince, on ne met pas en jeu la mobilité latérale dans le film de SiO<sub>2</sub>.

#### 4.4.2 Diffusion verticale

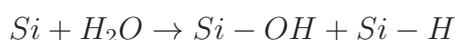
L'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le silicium fait l'objet de nombreuses études et de nombreux modèles. Si il est acquis que la diffusion peut avoir lieu sous certaines conditions de température, de nombreuses questions restent en suspens dès lors qu'il s'agit de déterminer sous quelle forme l'hydrogène diffuse (monoatomique ou moléculaire) et quelles sont les conditions initiales de concentrations au voisinage de l'interface donneur/silicium.

Cette problématique, très discutée dans le cas du silicium monocristallin, trouve avec l'utilisation du silicium polycristallin une dimension supplémentaire. En effet, l'hydrogène possède une grande affinité pour les liaisons pendantes et les défauts du silicium. Ainsi les recuits hydrogènes sont couramment utilisés pour passiver les défauts cristallins dans le silicium.

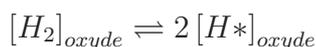
Un silicium polycristallin est par essence un matériau défectueux. Les joints de grain, macles, fautes d'empilement sont autant de sites de piégeage de l'hydrogène, chacun ayant une énergie et un potentiel chimique propre. Dès lors la diffusion ne peut être regardée simplement comme un phénomène linéaire de transport mais comme un phénomène complexe incluant une dimension de migration et des phénomènes de diffusion/réaction [Dor00].

Considérons la diffusion de l'hydrogène moléculaire à travers l'oxyde jusqu'à l'interface SiO<sub>2</sub>/silicium polycristallin. Dans ses travaux, C. Ventosa met en évidence par analyse FTIR MIR la présence de Si-H et leur changement d'environnement lorsque l'on augmente la température de traitement thermique post collage (fig 4.17).

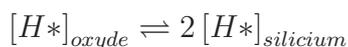
Dans un premier temps l'hydrogène est dans un environnement de silicium. Puis lorsque l'on augmente la température du traitement thermique post collage, on s'aperçoit que la signature de l'hydrogène en environnement oxyde augmente. Toutefois, il subsiste une signature de l'hydrogène dans le silicium même au delà de 300°C. La présence des liaisons Si-H est selon son hypothèse uniquement liée à la réaction d'oxydation du silicium en



. On peut toutefois envisager compte tenu de la tendance observée sur la figure 4.15 la co-existence de deux équilibres chimiques qui régissent l'évolution de l'hydrogène à l'interface.



qui traduit la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique au sein de l'oxyde et



traduisant la diffusion de l'hydrogène atomique depuis l'oxyde jusqu'aux silicium et polysilicium.

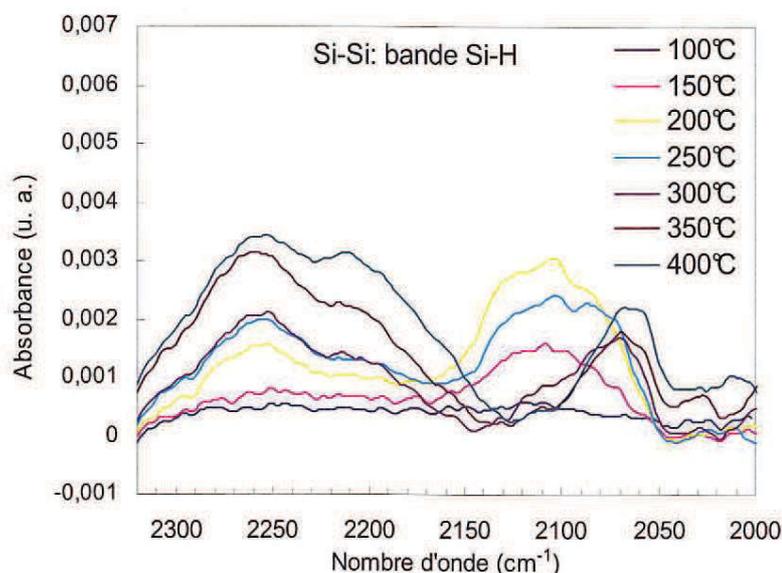


FIGURE 4.17 – Evolution de la bande d'absorption Si-H après différents recuits dans un collage Si-Si obtenue par analyse FTIR-MIR [Ven09]

On se trouverait donc aux basses températures dans une situation de compétition entre ces deux équilibres, qui s'ajustent en fonction des réactions chimiques (oxydation du silicium) et des propriétés diffusives suivant la température. Autour de 300°C, il existe une grande diffusivité de l'hydrogène atomique dans l'oxyde qui peut donc migrer facilement vers les siliciums polycristallins et monocristallins. Face au silicium polycristallin, l'hydrogène trouve de nombreux défauts cristallins et des phases amorphes, donc des liaisons pendantes [Ka87][Pa93]. On a donc ici une capacité de fixation de l'hydrogène sur le silicium qui peut permettre d'initier un début de diffusion dans le matériau. La littérature montre en particulier que la diffusion sur les premiers nanomètres d'un film de polySi est possible dès 300°C comme l'indiquent les profils SIMS tirés de la littérature [Na02] [Na96](fig 4.18). Ce déplacement du second équilibre chimique conduit à une consommation rapide de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique en vertu des lois de modération régissant les déplacements d'équilibre, de sorte que vers 350-400°C, on ne trouve presque plus trace d'hydrogène moléculaire lors de l'ouverture de l'interface de collage.

Le paragraphe 3.1.1.1 a permis d'observer, en particulier en observant les clichés TEM, que le silicium colonnaire possédait une fraction cristalline plus importante que le silicium polycristallin dopé et que ses grains étaient sensiblement plus gros. Précisément, dans le phénomène de migration de l'hydrogène, les joints de grains sont des sites de piégeage de l'hydrogène. Enfin, le dopage influence très positivement le transport de l'hydrogène dans la mesure où la diffusion de l'hydrogène dans le silicium polycristallin est liée à l'énergie de Fermi.

On peut donc penser qu'il y a dès 250-300°C une assimilation de l'hydrogène dans le matériau par passivation des défauts cristallins. Le silicium polycristallin étant par essence

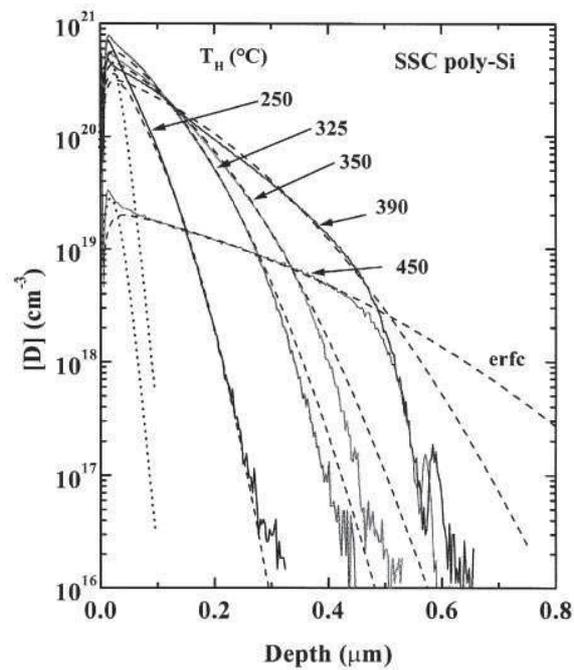


Fig. 1. Deuterium concentration depth profiles in SSC poly-Si (solid lines) after a 60-min passivation at the indicated temperatures. The dashed lines represent fits to the convolution of the SIMS depth resolution and an erfc. The dotted lines indicate the accumulation of D in the near-surface region.

FIGURE 4.18 – Profil SIMS de concentration de deutérium dans un polysilicium en fonction de la température après 60 minutes d'exposition (SSC) [Na96]

plus fauté que le monocristal, cet effet est beaucoup plus sensible dans ce cas. Enfin, l'influence du dopage sur la diffusion dans le silicium expliquerait la différence observée entre le polysilicium colonnaire et le polysilicium dopé [Na98].

Justification du second pic d'hydrogène Si on peut concevoir l'existence de la décroissance de la quantité d'hydrogène formulée précédemment, l'apparition du second pic paraît étonnante. En effet, il serait logique de croire que l'hydrogène assimilé dans le matériau ait vocation à y demeurer. De plus, les résultats habituellement publiés et basés sur l'étude de profils SIMS n'a jamais mis en exergue un tel phénomène, d'autant plus que le SIMS ne suit que l'évolution de  $H_2$ . La difficulté d'exploitation des profils SIMS dans nos cas est la connaissance du profil initial de concentration en hydrogène atomique dans la mesure ou l'articulation entre la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique et la diffusion de l'hydrogène atomique n'est pas clairement établie.

Cependant le phénomène de désorption d'hydrogène existe bel et bien. Lorsque le matériau est chauffé de manière isotherme, des pics de déshydrogénation peuvent apparaître (proportionnellement au taux de désorption de l'hydrogène) et ce dans des gammes de température très précises et très resserrées. A condition que la déshydrogénation ne soit pas contrôlée par la diffusion, on peut concevoir une rupture des Si-H menant in fine à un dégagement d'hydrogène moléculaire.

La température de désorption est fonction de la morphologie du dépôt. Ce résultat a été mis en évidence par des analyses thermiques menées sur le sujet par Roura et al qui analysent les domaines de stabilité de l'hydrogène dans différentes variétés de silicium polycristallin en fonction de la température (fig 4.19) [Sa95] [Ra09].

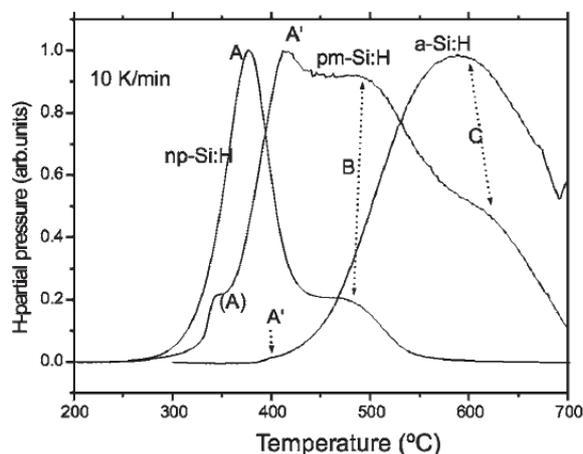
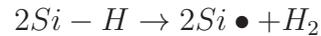


FIGURE 4.19 – Thermogrammes Gas-evolved analysis mesurés pour 3 films différents : silicium polycristallin, amorphe et un film de nanoparticules [Ra09]

La création d'hydrogène résulte de la dissociation de deux groupes Si-H voisins selon le bilan :

CONFIDENTIEL



où  $Si \bullet$  est une liaison pendante.

Il n'y a donc pas au final de création d'hydrogène autre que celui issu de l'oxydation. La couche de silicium polycristallin joue sur une gamme thermique très réduite, un rôle de réservoir d'hydrogène avant de redésorber. Les différences observées sur la courbe 4.19 expliquent en outre le décalage en température observé sur la courbe 4.15 au niveau de la désorption de l'hydrogène.

Par la suite lorsque la température augmente et que les conditions de déshydrogénation ne sont plus optimales, la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique peut s'effectuer et la diffusion de l'hydrogène dans le silicium s'opère, ce qui explique l'allure de la courbe après le dernier pic.

## 4.5 Lien entre diffusion de l'hydrogène et guérison des défauts à l'interface

Si l'on réexpose les résultats entrevus au paragraphe 3.3.2.1 à la lumière des éléments décrits ci dessus, on constate que les observations de variations d'impédance relevées sur les clichés de microscopie acoustiques sont pertinentes. En effet, on visualise assez bien une variation d'impédance aux alentours de la première baisse de la quantité d'hydrogène.

On ne peut donc pas ignorer l'information impédance sur les clichés de microscopie acoustique aussi hasardeuse que soit leur interprétation.

La capacité des silicium polycristallins à drainer l'hydrogène par affinité pour les défauts cristallins et les liaisons pendantes est un double atout

- L'hydrogène issu de l'oxydation va améliorer les performances électroniques du silicium polycristallin en passivant certains défauts
- Cette capacité à mieux gérer l'hydrogène permet une guérison plus rapide des défauts d'interface.

Ici encore, une connaissance approfondie et fine du silicium polycristallin peut s'avérer utile pour des applications à basse température. Puisque le silicium polycristallin peut jouer ce rôle de réservoir de stockage de l'hydrogène dans une gamme de température autour de 400°C, on peut envisager d'utiliser cette propension en jouant sur les paramètres liés à la structure et sur le dopage pour des applications basse température.

## 4.6 Synthèse et conclusions

Globalement, les mécanismes de collage et d'évolution des interfaces silicium monocristallin/monocristallin et polycristallin/monocristallin sont très similaires. Cependant, si les tendances sont les mêmes, il existe de fines et subtiles différences qui peuvent faire du silicium polycristallin un matériau de choix dans certaines applications.

Toutefois, la finesse des variations observées et la difficulté de maîtriser au cours des étapes technologique, la forme du silicium polycristallin initialement déposé modèrent l'attrait que pourrait avoir certains aspects. On constate une fois de plus que le silicium polycristallin, matériaux malléable dans des proportions incroyables, offre un potentiel intéressant à condition de savoir le caractériser précisément et de contrôler tout aussi finement son évolution.

# Chapitre 5

## Réalisation de structures SOI partielles (PSOI)

Ce chapitre est l'occasion de réexposer les résultats précédents dans le cadre d'une application au collage moléculaire du silicium polycristallin : l'élaboration de structures SOI partielles ou PSOI. Ces travaux ont été effectués dans le cadre du projet ANR "SONGES" visant à développer des substrats SOI patternés. Au sein de ce projet étaient réunis 4 partenaires :

- SOITEC, chargé de concevoir les prototypes de PSOI par le procédé BSOI utilisant une couche de silicium polycristallin
- le CEA-LETI, chargé de développer des substrats PSOI par une approche différente, la préparation de surfaces mixtes
- le GES, groupe d'étude des semi conducteurs, UMR CNRS de Montpellier en charge des caractérisations électriques et de contraintes
- le CEMES, laboratoire de recherche du CNRS à Toulouse en charge des caractérisations par microscopie électrique en transmission

Le collage direct des films de silicium polycristallin est l'étape la plus sensible d'un procédé visant à concevoir des substrats fonctionnalisables basés sur la technologie PSOI. Il convenait donc d'en étudier les mécanismes afin de pouvoir travailler plus sereinement à l'échelle industrielle sur des prototypes et permettre par là même de mettre au point les procédés adaptés pour le collage de ce matériau.

### 5.1 Technique de réalisation des empilements

La faisabilité d'un collage direct étant établie aux restrictions près évoquées précédemment, il convient de résoudre les problématiques pratiques et technologiques de réalisation des empilements. Le but décrit au chapitre 1.1.3 est de concevoir des substrats SOI partiels, c'est à dire des substrats SOI au sein desquels la couche d'oxyde est localement remplacée par un autre matériau afin de permettre en ces zones, une meilleure conduction thermique ou électrique ou d'ouvrir des possibilités de gravure sélective de cette couche enterrée pour

la fabrication d'éléments mécaniques nanométriques.

Pour ce faire l'approche envisagée dans cette étude est décrite dans la figure 5.1

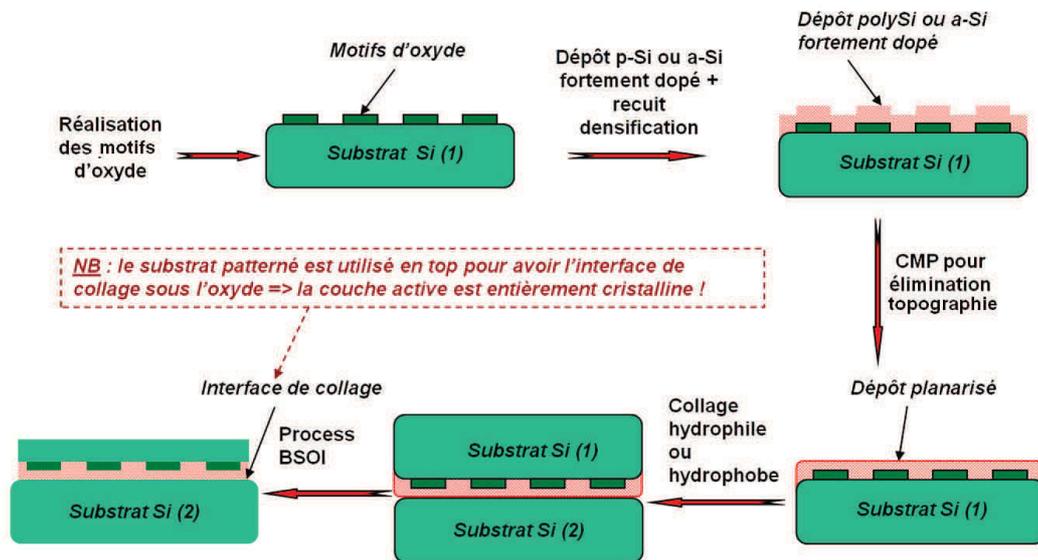


FIGURE 5.1 – Enchaînement caractéristique d'étapes menant à l'obtention d'un PSOI selon l'approche polySi

### 5.1.1 Lithographie du SOI

Partant d'un substrat SOI existant, on réalise une étape de lithographie optique afin de transférer dans la couche d'oxyde le motif désiré aux zones souhaitées. Dans notre cas, cette étape n'est pas limitante en soit. En effet, les résolutions atteintes en lithographie optique en terme de contrôle dimensionnel excèdent de loin les besoins du PSOI actuellement.

Cependant, un aspect de la technologie de lithographie doit être anticipée. Dans l'éventualité d'une reprise d'un niveau de lithographie gravure après le collage moléculaire, pour, par exemple, venir ouvrir une zone permettant la gravure d'une membrane d'oxyde de silicium, il est nécessaire de définir des marques d'alignement et d'overlay qui permettent de superposer précisément deux niveaux de lithographie.

Ce problème est particulièrement sensible dans notre procédé puisque l'empilement initial est retourné. Se pose alors le problème de reconnaissance et de localisation des marques d'alignement au travers de la couche de silicium amincie pour permettre l'alignement des plaques sous le stepper et la reprise d'un niveau de lithographie.

Les marques d'alignements peuvent être utilisées selon deux modes : un mode de reconnaissance optique d'un motif pour les appareils les plus anciens et un mode de reconnaissance interférométrique des marques d'alignements pour les dernières générations. Lors de la réalisation de nos empilements, nous considérons une reconnaissance optique ce qui nécessite une transparence optimale de la couche de silicium active après grinding. Or au

delà d'un micron de Si au dessus des marques, la lecture optique de celles ci échoue. Une uniformité pour un top d'un micron est difficile à obtenir par la technologie BSOI.

Nous avons donc eu recours à une étape de dégagement des marques en utilisant une étape de lithographie grossière visant à ouvrir des zones suffisamment larges pour mettre à jour les marques. L'alignement des plaques au notch présente en effet une trop grande imprécision pour pouvoir envisager un deuxième niveau de lithographie.

Pour des développement ultérieurs de la technologie PSOI et le recours à un plus grand nombre d'étapes de lithographie précises, se posera la question des capacités d'overlay sur ces substrats. L'overlay adresse en effet un niveau de précision supplémentaire quand à la superposition des étapes de lithographie. Or il a été démontré que les étapes de collage et d'amincissement pouvaient engendrer des contraintes dans les couches lithographiées et déformer les boites d'overlay, rendant par la suite leur reconnaissance et donc l'alignement correct impossible.

Les étapes de gravure et stripping qui suivent la lithographie sont tout à fait conventionnelles et ne posent à priori pas de réel problème technologique. Il suffit juste de veiller à éviter les phénomènes de surgravure pour contrôler l'homogénéité des interfaces. Etant donné la sélectivité des gravures du silicium par rapport à l'oxyde, cela ne pose aucun problème.

### 5.1.2 Dépôt de pSi ou de aSi sur la couche patternée

Nous l'avons déjà maintes fois évoqué, le choix des paramètres de dépôt est un paramètre de premier ordre. Le choix de ces conditions va déterminer la morphologie du film déposé. Cette morphologie a au final une grande importance sur les propriétés physiques du film. De plus, il faut songer que ce film déposé selon les besoins ultérieurs visés pour le PSOI subira des traitements thermiques post collage susceptibles d'en modifier la structure. Ce point, particulièrement développé au paragraphe 5.2.3, doit être anticipé lors du choix du dépôt.

L'épaisseur de film visée par le dépôt est également un élément à prendre en compte lors du choix de la technique de réalisation. En effet, pour des épaisseurs importantes (typiquement supérieures à 4 ou 5  $\mu m$  en LPCVD), il est nécessaire de réaliser le dépôt en plusieurs fois. Ce faisant, on rajoute une interface supplémentaire, l'interface  $polySi_{déposé}/polySi_{sedéposant}$ , on introduit une discontinuité du dépôt. Cette discontinuité se retrouve par la suite au niveau des morphologies de grain dans la mesure ou lors de la seconde étape de dépôt, le matériau hôte n'est plus un silicium monocristallin mais un silicium polycristallin. La structure du dépôt s'en trouve donc modifiée et on retrouve en lieu et place d'un front de cristallisation unique, la superposition de deux fronts qui diffèrent dans leur état initial. Dès lors, le contrôle de l'évolution des microstructures, déjà malaisé devient presque impossible. Il convient dès lors vraisemblablement d'opter pour des dépôts de type APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) pour des gammes d'épaisseur supérieures à 6-7  $\mu m$ .

### 5.1.3 Planarisation des surfaces

L'épaisseur de silicium polycristallin ou amorphe à déposer est précisément dictée par les besoins de l'étape de planarisation des surfaces. L'étape de planarisation adresse deux objectifs :

- L'élimination du motif lithographique reporté lors du dépôt sur le film de silicium polycristallin. En effet, le dépôt LPCVD, est relativement conformant (figure 5.2).
- L'obtention d'une planéité et surtout d'un niveau de microrugosité permettant le collage direct

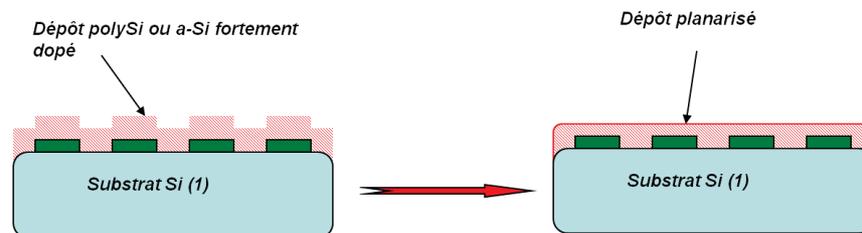


FIGURE 5.2 – Etape de planarisation de la topologie par polissage mécano-chimique

La planarisation est effectuée par polissage mécano-chimique (ou CMP pour chemical mechanical polishing) dont le principe a été présenté au chapitre 3.1.2.1. L'élimination de la topographie est rendue possible par la différence de pression exercée entre les motifs en surépaisseur et les creux. L'effet mécanique d'abrasion est donc exacerbé au niveau des plots ce qui permet au final d'obtenir une surface plane. Toutefois, le pad utilisé comme support d'abrasion n'est pas rigoureusement rigide et les particules de slurry pénètrent entre les motifs sortants et exercent un effet de fragilisation chimique des surfaces en creux. Il y a donc une abrasion nécessaire des plots et celle, plus indésirable, des espaces entre ceux-ci.

Il est dès lors nécessaire de qualifier les procédés afin d'examiner :

- Quelle est l'épaisseur de dépôt nécessaire pour rattraper la topologie initiale
- Quelle doit être l'épaisseur minimale à viser post CMP compte tenu de l'uniformité du polissage.

Le dernier point est particulièrement sensible. En effet, il est important du point de vue du coût en temps et des inconvénients décrits au paragraphe 5.1.2 de limiter l'épaisseur des dépôts. Une réponse à ce problème est naturellement de viser une épaisseur de silicium polycristallin planarisée la plus faible possible. Pratiquement, ce point est limité par l'inhomogénéité des procédés de CMP qui peuvent, comme ce fut le cas au cours de nos expériences, avoir un effet bord de plaque/centre de plaque. En d'autres termes, la vitesse d'enlèvement de matière est bien plus importante au bord de la plaque qu'au centre.

Cette inhomogénéité peut être diminuée en jouant sur les paramètres de pression de la tête au moment du polissage ou la vitesse de rotation du pad qui vont modifier l'attaque mécanique du wafer et diminuer cet effet. Toutefois, il nous a été impossible dans le cas du silicium polycristallin fortement dopé, de diminuer cette inhomogénéité en dessous de 34 pourcent, ce qui est un problème de taille.

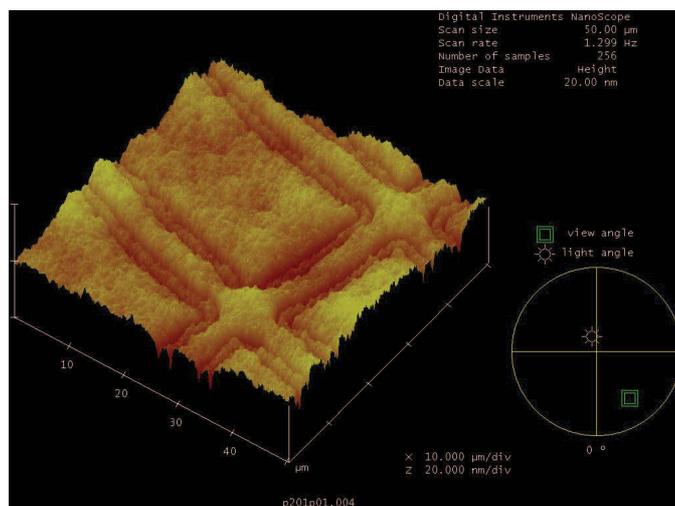


FIGURE 5.3 – Motif après une première étape de planarisation (enlèvement de  $1\mu m$  de matière sur une topologie initiale de  $500\text{ nm}$ )

Imaginons en particulier que l'on souhaite éliminer une topologie d'un micron reportée de le silicium polycristallin. Il a été montré et nous l'avons vérifié au cours de ces études procédés que sur le silicium et pour ce type de travail, un retrait de matière de 3 fois la dimension de la topologie était nécessaire pour faire disparaître la topologie à basse fréquence. En d'autres termes dans le cas idéal sans tenir compte de l'inhomogénéité, l'épaisseur minimale de dépôt à considérer pour permettre la planarisation est de :

$$E_{cible} = 3 * d_{motif} + e_{filmfinal}$$

Pour un motif transféré d'un micron et une cible en épaisseur finale à  $500\text{ nm}$ , il est donc nécessaire de déposer  $3.5$  microns de silicium polycristallin, quantité déjà importante pour un dépôt LPCVD.

Dans le cas non idéal et pratique d'une inhomogénéité, l'épaisseur à viser change naturellement. Il faut compenser l'inhomogénéité machine et procédé afin que le même enlèvement ait lieu en tout point du wafer et par conséquent l'épaisseur à viser, donnée après qualification du procédé est donné par :

$$E_{cible} = (1 + I)(3 * d_{motif}) + e_{filmfinal}$$

où  $I$  est l'inhomogénéité du procédé.

Outre ces problèmes qui adressent les très basses fréquences spatiales, il existe également quelques problèmes liés à l'inhomogénéité du polissage à l'échelle d'une densité de motifs. Suivant la taille des motifs, leur densité, les résultats de planarisation varient fortement.

Sans avoir pu caractériser précisément un critère de criticité sur ce point précis, nous avons observé cet effet lors d'essais de collage sur un masque particulier comportant précisément des densités et tailles de motifs très différents dans la gamme du micron. Lors de la

caractérisation du collage par microscopie acoustique, nous avons pu observer des défauts récurrents et symétriques par rapport au champ transféré en lithographie ce qui nous a conduit à penser qu'il existait un problème lié à la planarisation locale d'une densité de motifs (figure 5.4).

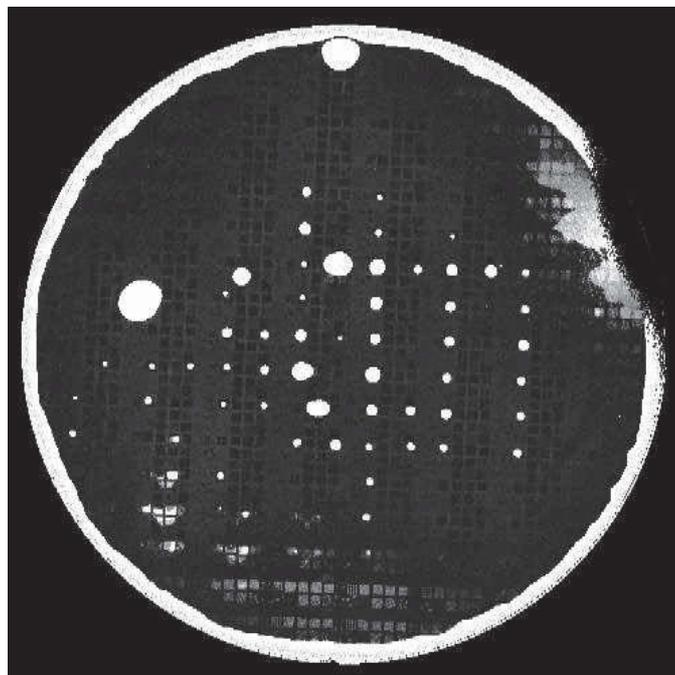


FIGURE 5.4 – Image obtenu par microscopie acoustique à balayage d'un collage d'une plaque patternnée. On distingue une récurrence de défaut sur un type de motif particulier

En observant les wafer à l'oeil nu on visualise une inhomogénéité périodique des interférences que l'on peut également rapprocher d'une variation locale d'épaisseur ou de profil résultat de l'étape de CMP. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse ADE (mesure d'épaisseur de la plaque multipoints) de cette plaque a été effectuée et a révélé des variations d'épaisseur et de lignes de niveau localisées aux endroits incriminés.

Pour conclure sur l'aspect planarisation, il convient de préciser qu'il n'existe pas de procédé générique applicable au polysilicium. En effet la variété de comportements vis à vis de cette étape est directement liée à la morphologie du silicium polycristallin (voir 3.1.2.2). Le travail sur le procédé ne peut donc s'effectuer sans une connaissance relativement précise des caractéristiques du polysilicium et le travail de qualification des recettes est sensiblement plus long et plus délicat qu'avec des substrats de silicium monocristallin.

## 5.2 Fonctionnalités de la couche de polysilicium

Le champ d'application de la technologie PSOI basée sur la présence d'une couche de silicium polycristallin est relativement large. On peut ainsi considérer de manière immédiate

trois intérêts potentiels :

- Assurer une dissipation thermique au voisinage d'un composant de puissance, l'oxyde de silicium étant mauvais conducteur thermique
- Augmenter localement la résistivité du substrat SOI via la couche de silicium polycristallin
- Créer des piliers mécaniques dans le cadre d'une utilisation MEMS, l'oxyde enterré faisant office de couche sacrificielle gravée lors du procédé.

Même si il existe des liens avérés entre microstructure et contrainte dans le film polycristallin, l'impact de la morphologie n'est pas un paramètre de premier ordre dans le cadre d'une application microsystème. En revanche, les liens entre la microstructure, ie la taille de grain et la densité de joints, et les propriétés de conduction tant électriques que thermiques sont connus de longue date. De manière plus globale, il a été démontré que tous les défauts cristallins du silicium ont une activité électrique qui tend généralement à affecter les propriétés diffusives du matériau.

### 5.2.1 Influence de la microstructure sur les propriétés diffusives du silicium polycristallin

Les joints de grains, les dislocations, les macles tendent à altérer la conductivité du silicium dans des proportions liées à leur densité. Les défauts cristallins dans leur ensemble sont de véritables barrières diffusives électriques et thermiques. Ainsi, un silicium polycristallin à gros grains présentant donc une faible densité de joints de grains et donc pressenti pour être bon conducteur électrique et thermique peut révéler au final des propriétés de conduction bien en deçà des prévisions.

Sample	Max grain size ( $\mu\text{m}$ )	Voc (mV)	Jsc ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	eff (%)
420	$\sim 50$	473.6+ $-0.7$	16.6+ $-0.1$	69.0+ $-0.7$	5.4+ $-0.1$
460	$\sim 30$	480.7+ $-2.2$	17.3+ $-0.3$	69.8+ $-0.8$	5.8+ $-0.2$
500	$\sim 17$	474.0+ $-0.7$	17.5+ $-0.2$	70.3+ $-0.7$	5.8+ $-0.1$
550	$\sim 10$	474.8+ $-0.7$	17.2+ $-0.2$	70.3+ $-0.7$	5.8+ $-0.1$

FIGURE 5.5 – Caractéristiques électriques de cellules solaires suivant la taille de grains. On s'attend à une augmentation de  $V_{oc}$  avec l'augmentation de la taille de grain. Or ce n'est pas le cas [VGa09]

Si l'on regarde généralement plus en détail la structure intragranulaire dans ce type de cas (en analysant par exemple en diffraction des rayons X la dimension des domaines diffractant), on révélera la présence de domaines cristallins de périodicité bien supérieure, pour une dimension que l'on peut rapprocher de celles des macles observées en microscopie électronique par transmission.

Ainsi, même si l'activité électrique des défauts intragrain ne transparait pas systématiquement sur les analyses de type EBIC quand bien même l'activité des joints de grains apparaît, leur densité au sein d'un grain peut altérer les propriétés électriques [Va09] [VGa07].

Outre l'activité électrique intrinsèque des défauts cristallins, macles et joints de grains sont des lieux de ségrégation et de précipitation préférentiels des impuretés comme l'oxygène. La présence de ces défauts en grande densité offre donc une capacité de piégeage en proportion et altère donc les propriétés physiques [La03].

Ces éléments permettent de voir que le choix et le contrôle de la microstructure est un paramètre de premier ordre dans l'optique de l'utilisation finale du substrat. Il existe donc une nouvelle fois le besoin d'une caractérisation très fine et précise du matériau avant collage afin d'anticiper le comportement futur du substrat dans une application donnée.

### 5.2.2 Choix de la variété de polysilicium adapté

Le choix de la morphologie du silicium polycristallin est donc déterminant. Celui-ci est fonction du mode de dépôt et des traitements thermiques mis en oeuvre à la suite de celui-ci comme nous l'avons évoqué au chapitre 3.1.1. Même si il est difficile de prévoir précisément la cristallographie du film puisque les mécanismes de cristallisation sont complexes, les traitements thermiques à haute température (typiquement au dessus de la température de dépôt) post dépôt ont généralement tendance à faire augmenter la taille moyenne des grains et, en autorisant une certaine mobilité des joints et défauts en général. On observe donc généralement une diminution globale de la densité de défauts. Cette assertion est corroborée par les analyses effectuées en diffraction des rayons X puisque la taille des domaines diffractant augmente de manière significative à la suite des recuits.

Les dépôts LPVCD ayant subi un traitement thermique (en l'espèce à 1200°C pendant 6 heures) présentent donc une morphologie préférable pour des applications visant une bonne conductivité, électrique ou thermique, de la couche de silicium polycristallin.

Dans le cas où l'on souhaite au contraire renforcer la résistivité globale du substrat, on cherchera au contraire à travailler avec des dépôts LPCVD sortis de bati, formés de préférence à basse température et ce pour deux raisons :

- L'augmentation de la température de dépôt en LPCVD conduit à la formation de grains plus gros en moyenne
- On forme dans ces conditions des grains orientés sous forme de colonnes sur l'épaisseur du film

L'obtention de structures colonnaires est défavorable dans l'optique de la recherche d'isolation. En effet, dans ce cas de figure, les colonnes sont isolées verticalement les unes des autres par les joints mais la densité de défauts cristallins (joints) est moins importante dans le plan du substrat 3.1. On doit donc dans ce cas privilégier des dépôts à plus basse température en veillant à se placer dans le domaine de température et pression décrits dans la littérature ([Ja87]) pour éviter les structures colonnaires.

Le choix de la morphologie est certes important mais il ne faut pas perdre de vue que toute structure subissant un collage direct est amenée à être traitée thermiquement par la suite à haute température afin d'augmenter l'énergie d'adhésion. Par conséquent, la morphologie initiale risque fort d'être modifiée lors des recuits et la pérennité des propriétés physiques initialement visée est menacée. Il convient donc d'étudier dans quelles proportions la structure est affectée par ces étapes et également de veiller à voir si l'effet

de volume créée par le collage a un impact sur les régimes de recristallisation par rapport au cas classique et déjà étudié d'une recristallisation en surface libre.

### 5.2.3 Evolution de la cristallinité du dépôt au cours de traitements thermiques de renforcement du collage

La recristallisation d'un film de silicium polycristallin au sein d'un collage peut être affectée par plusieurs paramètres

- Un des moteurs de la recristallisation est l'alignement des grains dans le même plan que celui du substrat hôte. En effet, pour minimiser l'énergie d'interface entre le polysilicium et le silicium monocristallin, les grains vont avoir tendance à croître (un joint de grain possédant une énergie de surface propre, la diminution du nombre de joints diminue l'énergie du système [Tho85] et à s'aligner sur le monocristal pour éliminer les termes d'énergie de surface liés aux désorientations  $\gamma_{ijk/lmn}$ . Lorsque nous sommes dans le cas d'un collage, nous n'avons plus seulement une interface entre le polySi et le silicium monocristallin mais bien 2 interfaces. La seconde est celle du collage, qui certes possède une fine couche d'oxyde qui en théorie doit nuire aux phénomènes de réalignement épitaxial, mais qui, à haute température, pourrait potentiellement montrer une certaine "perméabilité".
- Un des moteurs connus de la littérature pour la recristallisation est l'état de contrainte du film [Ta06]. Or le collage direct induit une déformation des plaques lors de la propagation de l'onde de collage et engendre donc potentiellement de la contrainte dans le film de silicium polycristallin. Par conséquent, il n'est pas aberrant d'imaginer de retrouver un certain effet de contrainte inhérent au collage sur la recristallisation du film de silicium polycristallin.

Nous avons donc préparé une série d'échantillons de collage en variant le type de dépôt initial (colonnaire/dopé/colonnaire recuit avant collage/Dopé recuit avant collage) ainsi que le type de traitement thermique post collage. De la même façon, afin d'étudier l'impact du piédestal sur la recristallisation, nous avons déposé les films de polySi sur silicium monocristallin et sur oxyde. L'objectif était de "démonter" la structure collée à l'issue du traitement thermique, de révéler la surface de polysilicium pour l'analyser en diffraction des rayons X.

Pour ce faire, nous avons utilisé des substrats SOI. En effet, le démontage des structures collées est assez délicat dans la mesure où il convient d'ôter environ  $740\mu\text{m}$  de silicium pour libérer la surface de silicium polycristallin donc l'épaisseur est typiquement d'un micron.

La première étape consiste en un retrait de matière par grinding, ie un retrait de matière par abrasion mécanique d'une roue diamantée. On cherche là à atteindre une épaisseur de quelques microns au dessus de la couche d'oxyde du SOI. Car l'intérêt du SOI réside précisément dans le rôle de couche sélective à la gravure que joue l'oxyde. Après le grinding, les quelques microns de silicium monocristallins au dessus de l'oxyde sont gravés par une solution de TMAH (tétra-méthyl-hydroxy-ammonium). L'oxyde joue le rôle de couche d'arrêt de la gravure. Par conséquent, connaissant avec précision l'épaisseur de

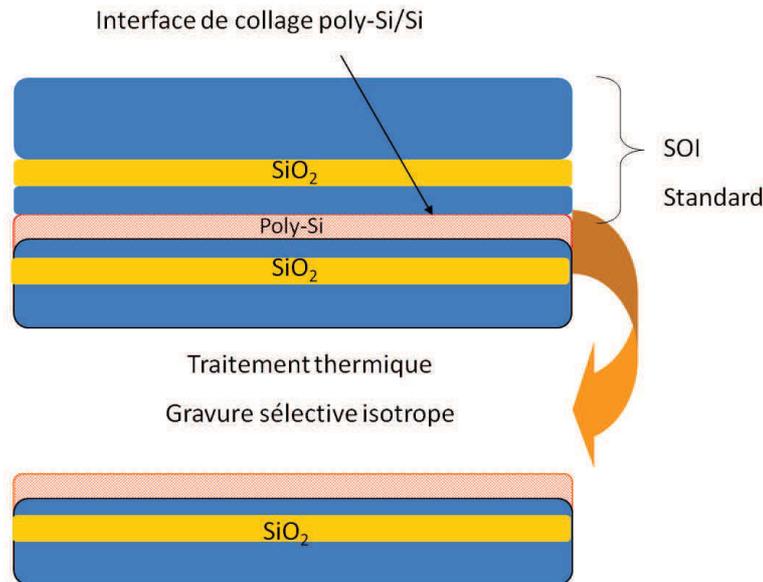


FIGURE 5.6 – Empilement réalisés en vue de l’analyse par diffraction des rayons X du film de silicium polycristallin après traitement thermique post collage

l’oxyde du SOI ainsi que l’épaisseur de la couche de silicium en surface du SOI de base, on accède avec précision aux épaisseurs à retirer pour atteindre la couche de silicium polycristallin (typiquement 400 nm d’oxyde et 165 nm de silicium monocristallin)

Par la suite, nous utilisons une nouvelle fois la sélectivité d’attaque de l’acide fluorhydrique afin d’ôter la couche d’oxyde sans porter atteinte aux 165 nm de silicium monocristallin.

Reste ensuite à conduire l’étape la plus délicate, le retrait le plus précis possible des 165 nm de Si monocristallin restants pour révéler la surface de silicium polycristallin. Pour ce faire, il est impensable d’utiliser du TMAH pour deux raisons :

- La cinétique d’attaque du TMAH est trop rapide pour contrôler avec précision le retrait d’une telle épaisseur de Si
- Surtout, le TMAH n’offre pas une attaque isotrope de la surface de polysilicium. Le risque de surgravure existant, le TMAH risquerait d’attaquer préférentiellement certaines orientations cristallines (typiquement sur les plans  $\langle 111 \rangle$  qui se gravent plus rapidement) et donc de fausser les résultats fournis par l’analyse en diffraction.

Il fallait donc trouver une chimie d’attaque du silicium isotrope et de cinétique lente qui permette d’accomplir le retrait de matière dans de bonnes conditions. Les bases traditionnellement utilisées (TMAH, KOH...) possèdent toutes un caractère anisotrope. Il existe des chimies spécifiques développées pour la caractérisation des défauts de le silicium polycristallin qui adressent ce problème [Sop84]. Basées sur un mélange d’ $HNO_3$ , de  $HF$ , de  $CH_3COOH$  et d’eau DI afin d’obtenir la bonne dilution pour la bonne vitesse d’attaque, ces solutions présentent une isotropie satisfaisante. C’est donc ce type de chimie que nous avons utilisé pour ôter les 165 derniers nanomètres de Si monocristallin.

Nous avons préalablement caractérisé les vitesses d'enlèvement sur les échantillons. Pour ce faire, nous avons déposé sur l'échantillon une petite couche d'apiezon, une résine polymère résistante à la chimie. Puis nous avons effectué la gravure de l'échantillon pendant une et deux minutes. Après séchage et élimination de la résine dans le solvant adéquat (THF/Acétone/éthanol en l'espèce), la mesure de la marche d'épaisseur entre la zone protégée et la zone gravée nous a permis d'estimer la vitesse de gravure, de choisir les bons dosages d'acide et d'envisager une gravure précise des couches restantes.

Les échantillons ainsi obtenus ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X sur la ligne BM32 de l'ESRF. Nous avons ainsi accès à une information moyennée sur l'épaisseur du film et la résolution permet d'adresser la visualisation des défauts intragrains. Les analyses en incidence rasante permettent de mesurer la taille des domaines diffractant et d'évaluer la taille moyenne des cristallites via la formule de Scherrer mais aussi de visualiser les phénomènes de réépitaxie sur le substrat hôte.

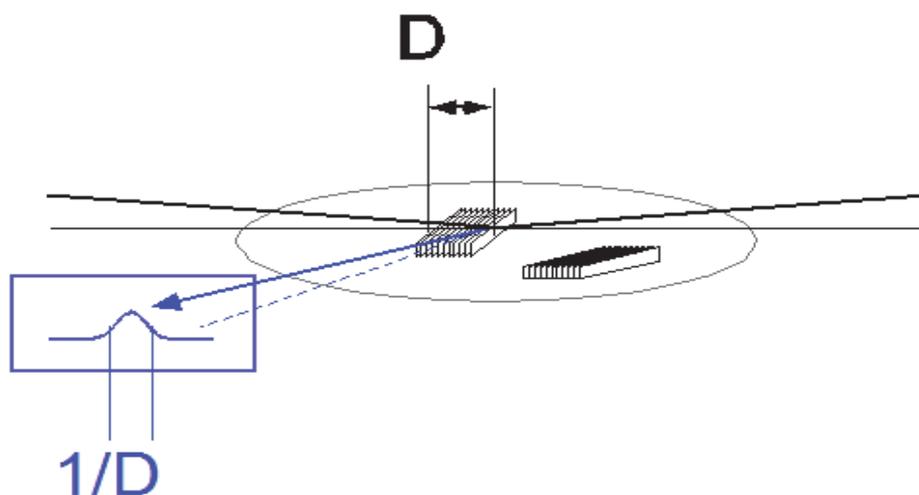


FIGURE 5.7 – Observation de la taille des cristallites par diffraction des rayons X

En effet si l'on scanne dans la direction (220) en incidence rasante, on révèle l'orientation (100) du substrat hôte et les éventuels effets de réalignement du silicium polycristallin dans cette orientation. Les scans angulaires et radiaux selon (220) permettent de mettre en évidence la recristallisation du film et la corrélation à l'orientation du substrat hôte.

### 5.2.3.1 Différences entre cristallisation en surface libre et dans un volume

Un des objectifs principaux de cette étude était de voir si le comportement de recristallisation dans un volume différait de celui connu et étudié d'un film de polysilicium en surface libre. Nous avons donc effectué une série de mesure sur des échantillons de silicium polycristallin de même épaisseur et ayant subi les mêmes traitements thermiques.

Observons donc le résultat de deux scans, l'un effectué sur une surface libre, l'autre sur un échantillon issu d'un collage démonté. Ces scans sont des scans angulaires. On place le

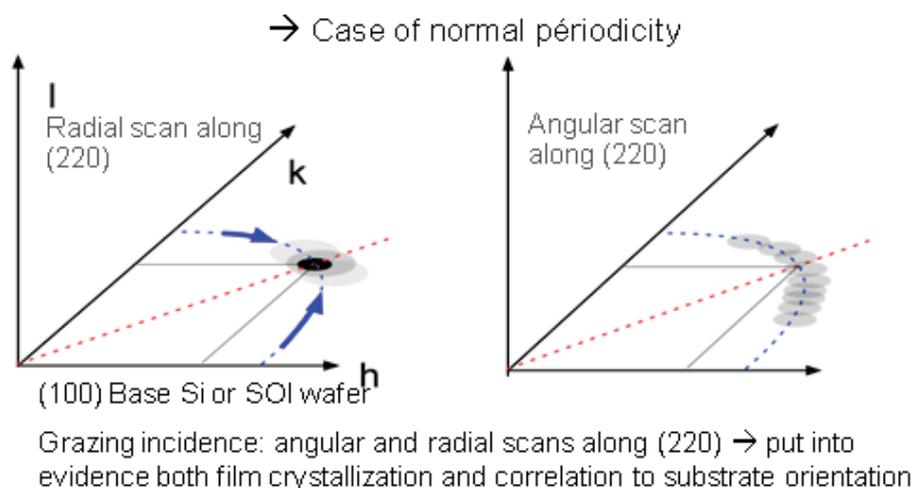


FIGURE 5.8 – Scans en incidence rasante : angulaire (en bleu) et radial(en rouge) (Conférence Waferbond09)

détecteur à l'angle  $2\theta$  de la raie (220) du silicium et on tourne l'échantillon autour de sa normale. Quand un cristallite avec ses plans verticaux au paramètre (220), on observe un pic. La largeur angulaire de la distribution d'orientation est donc directement obtenue.

On constate que dans le cas du polysilicium dans le volume, la densité de pic de Bragg est plus importante. Le volume diffractant est donc supérieur dans le cas du silicium polycristallin enterré. De plus, si l'on considère la taille des domaines diffractant, on constate qu'en moyenne, ils sont plus grands dans le cas du silicium polycristallin enterré (196 nm en moyenne contre 107nm dans le cas de la surface libre). Il semble donc que l'effet de confinement stimule la recristallisation des couches de silicium polycristallin tant dans la densité de cristallites formés que dans leur dimension.

Il semble donc qu'il soit dangereux de considérer les études existantes sur la recristallisation pour prévoir l'évolution d'un film de silicium polycristallin au cours des étapes de recuit de la structure collée. En l'état actuel de l'état de l'art, il est donc très difficile, partant d'une cristallographie connue, de prévoir les propriétés microstructurales et donc in fine physiques d'un film de polysilicium.

### 5.2.3.2 Effet du piédestal sur la cristallisation

Un des autres problèmes liés spécifiquement à la technologie PSOI réside dans la variété des supports de dépôt du silicium polycristallin. La couche d'oxyde de silicium étant patternée, le dépôt de silicium polycristallin se fait soit sur silicium monocristallin soit sur oxyde de silicium. Or la recristallisation est à priori très dépendante du matériau sous jacent. En effet, si le substrat hôte possède une morphologie cristalline spécifique, le film déposé aura tendance, pour minimiser son énergie, à se conformer à cette morphologie. En revanche, un matériau amorphe n'imposera à priori pas de réorganisation de structure par

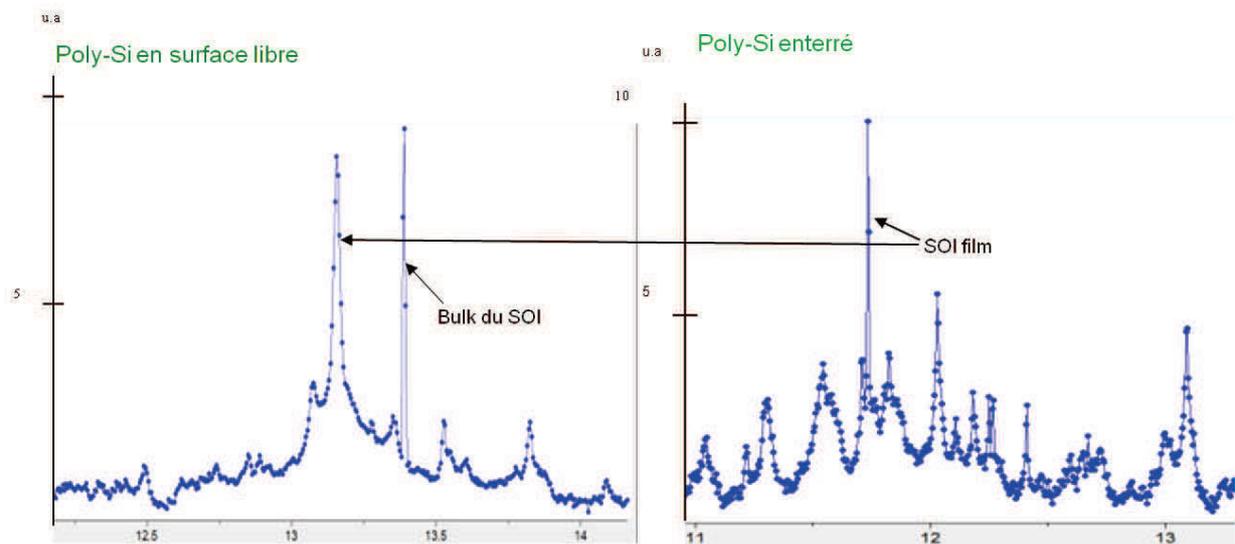


FIGURE 5.9 – Spectres de diffraction (scans angulaires) d’un même polysilicium ayant subi un traitement thermique de 2h à 1100°C en surface libre (à gauche) et au sein d’un collage (à droite)

conformation.

On peut donc prévoir l’existence de deux cristallographies différentes suivant le matériau support. Nous avons tenté de le vérifier par des analyses en diffraction des rayons X sur deux échantillons identiques la différence résidant dans le matériau support de dépôt. Dans un cas, ce sera de l’oxyde, dans l’autre, un silicium monocristallin.

Cette analyse en incidence rasante selon le plan (220) nous permettra également de voir si il existe une reprise épitaxiale à travers la fine couche d’oxyde de l’interface de collage ou si celle ci joue le rôle de barrière à la recristallisation sur le substrat reporté.

On constate sur la figure 5.10 que les deux spectres ont une allure fort différente qui témoigne donc d’un effet significatif de substrat sur la recristallisation. La forme atypique du spectre obtenu avec base monocristalline laisse suggérer l’existence d’un phénomène de réépitaxie du film de silicium polycristallin sur le substrat monocristallin. En effet, on note la présence d’une cloche centrée sur le pic de Bragg du substrat. Cette cloche témoigne du centrage de cristallites autour de l’orientation du silicium monocristallin. En toute logique, si cet alignement était parfait, on observerait un pic assez fin superposé sur le pic du substrat. Or on a ici une dispersion angulaire centrée sur le pic. Cela s’explique par la présence de défauts d’empilement ou d’autres défauts qui brisent la périodicité, distribuent l’orientation et conduisent à un élargissement du pic.

Dans le cas d’un support oxyde, les pics de bragg correspondant à la direction scannée se répartissent de manière homogène en une série de pics dispersés sur une large gamme discrète d’angles. Il n’y a donc pas dans ce cas de trace de reprise d’épitaxie ce qui exclut par là même l’hypothèse d’une influence du substrat collé à travers la couche d’oxyde formé lors du collage. L’oxyde natif et celui généré par l’oxydation jouent bien un rôle de barrière

### Effet de la couche d'oxyde sur la cristallisation

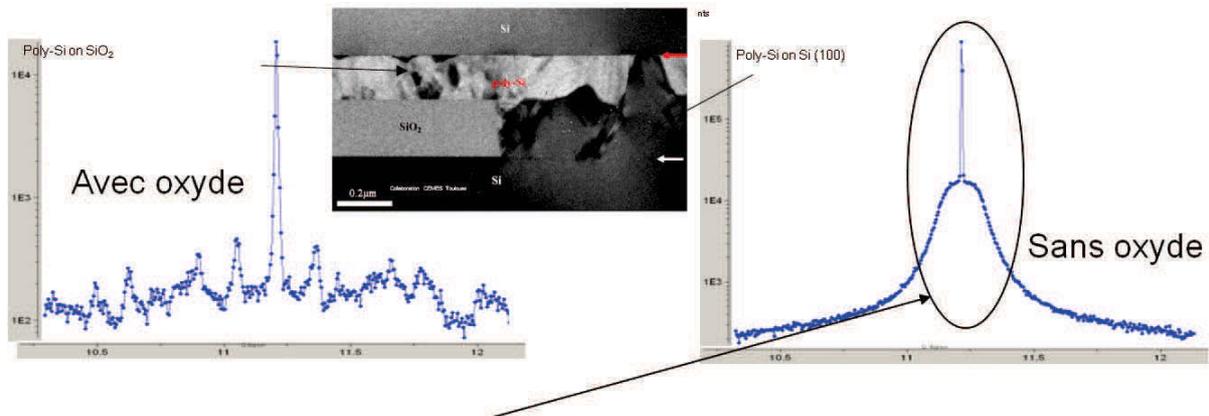


FIGURE 5.10 – Spectres de diffraction de deux films de silicium polycristallins recuits à 1200°C pendant 12 heures sur respectivement : un oxyde (gauche), un silicium monocristallin (droite).

à la reprise épitaxiale à l'interface de collage.

#### 5.2.3.3 Conclusions

L'effet de confinement joue un rôle certain sur la recristallisation. En l'état actuel des connaissances sur ces phénomènes, une étape de caractérisation du film de silicium polycristallin post dépôt s'impose et la diffraction des rayons X est la seule technique de caractérisation adaptée pour ce faire : elle donne une information fortement résolue, moyennée sur l'épaisseur du film.

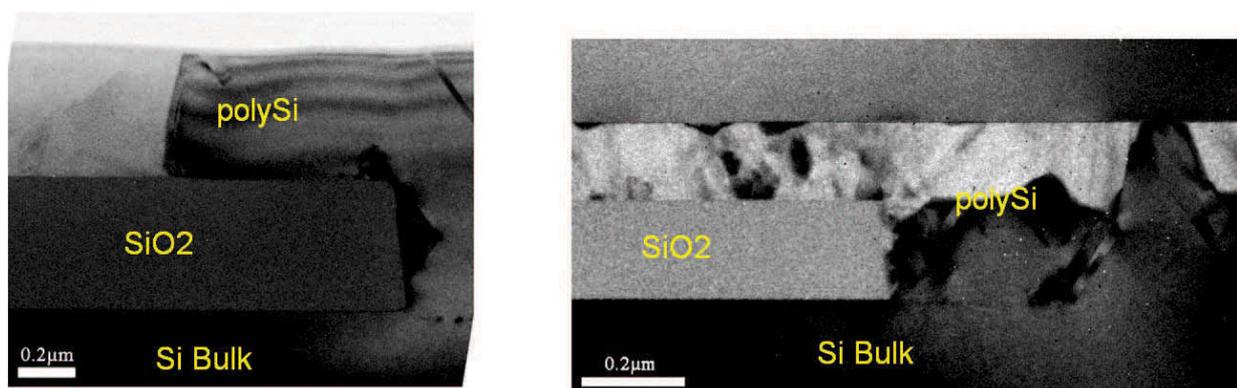


FIGURE 5.11 – Clichés en section transverse de substrat PSOI recuits respectivement pendant 12h à 1200°C et pendant 2h à 1100°C (CEMES)

Les traitements haute température subis par les collages modifient en profondeur la

crystallographie initiale du film. Ainsi, on peut voir figure 5.11 qu'un traitement prolongé à haute température provoque une réépitaxie du film de silicium polycristallin sur le substrat monocristallin hôte. Il semble même que cette réépitaxie se propage latéralement pour venir recouvrir une partie du plot d'oxyde. Cela ouvre la possibilité, pour des traitements longs à haute température, d'opérer à terme une reprise d'épitaxie sur l'intégralité de la couche à condition de choisir un silicium polycristallin initial qui permette une cinétique de cristallisation rapide (forts niveaux de dopage par exemple).

Enfin nous avons pu observer l'effet barrière de la couche d'oxyde présent à l'interface de collage. Si nous regardons la figure 5.12, on s'aperçoit que cet effet barrière n'est pas parfait.

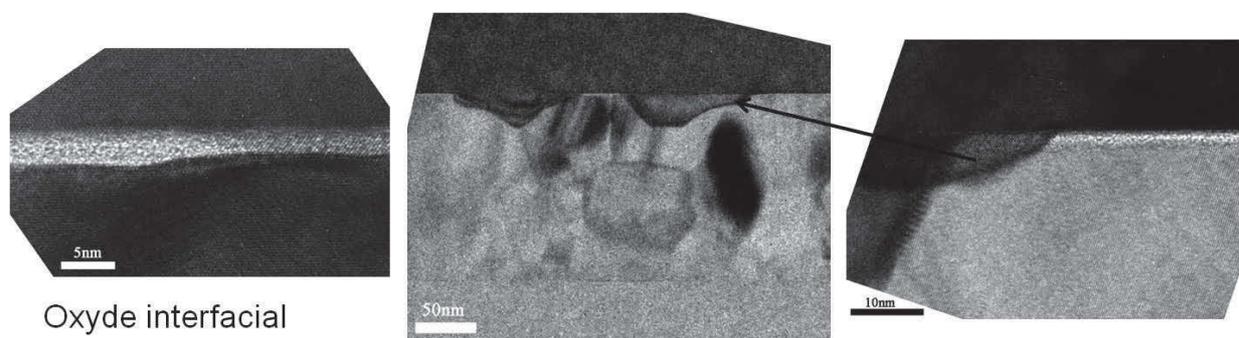


FIGURE 5.12 – Clichés TEM en section d'une interface de collage : présence d'oxyde et de jonction des surfaces à travers celui-ci par raccord cristallin (CEMES)

Le collage à l'interface poly-Si/Si consiste majoritairement en une fine couche amorphe, d'environ 1.8nm d'épaisseur. La rugosité de la surface de la couche de Si collée était inférieure à 1nm dans les zones analysées. On note toutefois qu'à certains endroits, un collage moléculaire entre des grains du dépôt et la couche de Si s'est effectué. L'existence d'un collage entre la couche de Si et les zones monocristallines du dépôt reste donc à étudier. Une analyse par filtrage effectuée sur trois régions interfaciales où le collage avait eu lieu a montré qu'il n'y a pas de dislocations formées à l'interface

### 5.3 Application : Libération de membrane pour MEMS, projet ANR SONGES

Dans le cadre du projet ANR SONGES, un premier démonstrateur a été conçu afin de valider l'application MEMS pour la fabrication de membranes. Nous avons ainsi pu définir un prototype suivant un masque de lithographie dédié MEMS et poursuivre le collage, l'amincissement et la libération des membranes pour aboutir à la formation de cavités aux dimensions très contrôlées et avec une géométrie très précise. En effet la précision de l'étape de lithographie couplée aux capacités de sélectivité de la gravure oxyde/silicium permettent d'atteindre une précision à l'état de l'art du domaine des MEMS.

On peut ainsi voir sur la figure 5.13, le polysilicium joue le rôle de pilier mécanique lors de la libération des membranes d'oxydes par attaque HF.

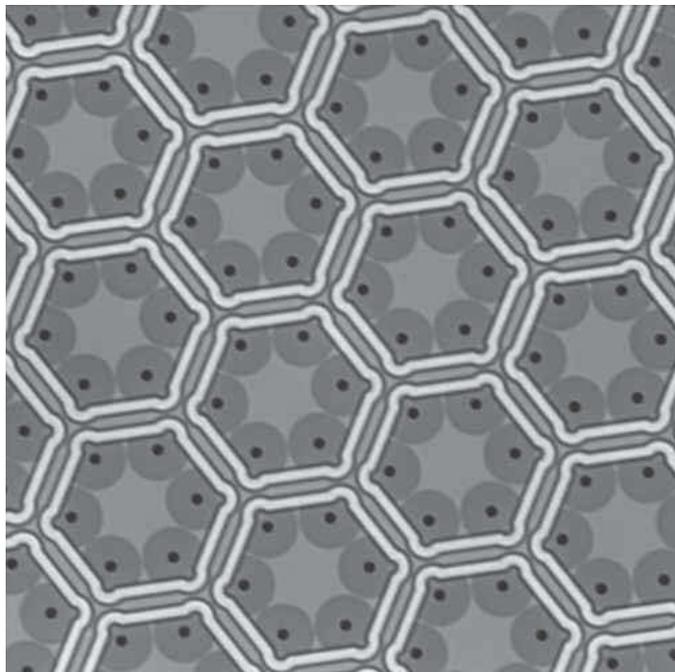


FIGURE 5.13 – Libération des membranes par injection d'HF vapeur. On visualise l'attaque au voisinage des puits d'attaque. Les hexagones sont les piliers mécaniques en polySi tandis que l'intérieur des hexagones constitue les cavités libérées

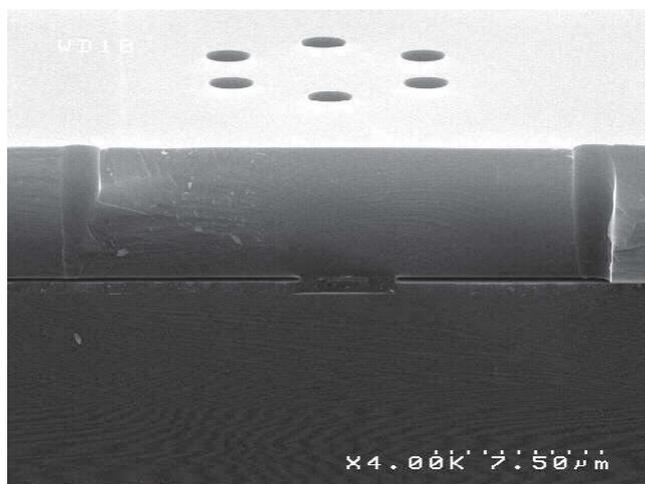


FIGURE 5.14 – Libération des membranes : puits de gravure vus en section transverse



FIGURE 5.15 – Visualisation de la cavité avec arrêt de gravure

## 5.4 Conclusion

Cette section orientée sur les problèmes technologiques liés à la réalisation des empilements PSOI a montré les problèmes inhérents à la préparation de ces structures, principalement du point de vue de leur planarisation. Il est nécessaire de travailler avec des outils de CMP précis en homogénéité de polissage pleine plaque afin de pouvoir envisager la réalisation de motifs d'épaisseurs sub-micronique. Nous n'avons pas ici clairement détaillé l'impact du design du motif et de la densité de pattern sur l'efficacité de la planarisation. Il est toutefois certain qu'il s'agit là d'un paramètre important et qui doit faire l'objet d'une étude dans la mesure où nos expériences préliminaires ont clairement mis en exergue cet influence.

Il existe ici encore un problème lié au matériau lui même : le film de polysilicium utilisé dans la technologie PSOI, déposé sur deux substrats de nature différentes, est amené à avoir deux modes de cristallisation différentes. En outre, il existe un effet de volume sur la cristallisation de sorte que l'utilisation directe de l'état de l'art sur la recristallisation établi en surface libre, ne peut décemment être directement envisagée. Le besoin de caractérisation et d'étude matériau est donc ici encore prépondérant au moins dans une approche préliminaire à la mise en place d'un procédé industriel.

Malgré ces difficultés, nous avons pu démontrer la faisabilité du concept PSOI appliqué aux cavités MEMS. Même si l'intégration ultérieure des dispositifs de commande sur les membranes et cavités recèle quelques challenges technologiques à relever, l'utilisation du PSOI via le collage direct de films de silicium polycristallin, apparaît comme une candidat crédible pour les applications microsystemes.

# CONCLUSION

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier la possibilité de mettre en oeuvre le collage par adhésion moléculaire hydrophile de films de silicium polycristallin, d'en dégager les mécanismes et d'étudier les difficultés liées à l'intégration de cette étape dans un procédé de fabrication de substrats de type SOI partiel ou PSOI.

- Il convenait dans un premier temps d'avoir une idée claire sur ce qu'est une surface de silicium polycristallin. Cette étude a révélé qu'autour de cette appellation courante dans la microélectronique se cachait une réelle complexité liée au matériau lui-même et à sa difficulté d'intégration dans un procédé utilisant des budgets thermiques importants. Les mécanismes de recristallisation des films font encore à l'heure actuelle l'objet de débats et le nombre de facteurs pouvant influencer ces phénomènes rend difficile toute prévision à ce sujet. Si les techniques d'élaboration des films sont étudiées et connues de longue date, il n'existe pas à notre connaissance de travail de fond sur l'ingénierie de ces matériaux par traitement thermique de recristallisation. La thématique est d'ailleurs tellement vaste compte-tenu de la variété de combinaisons existant sur un silicium polycristallin (dopage, méthode de dépôt...) qu'une telle entreprise est peut-être même impensable. Il existe donc pour tout emploi de ce matériau un réel besoin de caractérisation pas à pas si l'on veut contrôler de manière précise les propriétés physiques du matériau qui dépendent de sa microstructure.
- La préparation de surface de ces films recèle de nombreuses difficultés qui n'existent pas lorsqu'il s'agit de silicium monocristallin. Les dépôts étant intrinsèquement rugueux, des étapes de polissage et de nettoyages sont nécessaires pour arriver à mettre en oeuvre le collage direct. Nous avons pu voir à cette occasion que le caractère polycristallin, la multiplicité des orientations cristallines, posait de sérieux problèmes dans la mesure où les procédés développés jusqu'à présent l'étaient pour des monocristaux. Ainsi les chimies utilisées révèlent des caractères anisotropes sur le polysilicium, induisant donc une moindre efficacité du polissage. Les joints de grains, véritables pièges à impuretés (dopants, oxygène) se sont révélés être de ce fait très sensibles aux chimies usuelles de nettoyage qui sont apparues dans certains cas trop agressives pour permettre la mise en oeuvre du collage.
- Les mécanismes de collage diffèrent au final très peu de ceux connus pour le silicium monocristallin. De même, la morphologie du film de silicium polycristallin n'affecte pas de manière significative les mécanismes de fermeture. Les études menées sur la désorption de l'hydrogène à l'interface de collage ont amené d'utiles informations tant pour la compréhension du collage du polySi lui-même que pour celui du silicium monocristallin. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le comportement de dégazage d'hydrogène en fonction de la température qui présente une discontinuité assez surprenante. L'amplitude de ce phénomène montre une dépendance au matériau considéré. Il est très vraisemblable que des phénomènes d'adsorption/diffusion en fonction de

la température soient responsable de ce comportement. Ces phénomènes ne sont pas de simples artefacts de mesure. En effet, de nombreuses expériences de répétabilité ont été effectués pour vérifier ces caractères. De plus, la superposition des résultats d'analyse de défautuosité par microscopie acoustiques mises en regard des courbes de dégazage montrent une certaine cohérence entre les variations d'impédance observées en microscopie acoustique et les irrégularités de la courbe. L'hypothèse avancée de phénomènes d'adsorption/désorption/diffusion reste à vérifier. Toutefois, nous avons eu l'occasion avec différentes variétés de polysilicium présentant des densités plus ou moins grandes de sites et de liaisons pendantes de vérifier la cohérence de cette hypothèse qui semble raisonnable.

- Le polysilicium est un matériau qui mériterait d'être qualifié de "vivant" ce qui fait à la fois son attrait et ses difficultés. Ainsi dans le cadre de la réalisation d'un substrat PSOI, on ne peut raisonnablement imaginer conserver les propriétés physiques du film post dépôt après réalisation des étapes de collage. Mieux encore, nous avons pu mettre en exergue l'influence du collage et du piédestal sur les modifications des régimes de recristallisation. Il y a donc là encore un réel besoin de caractérisation et d'expertise sur ces phénomènes complexes et méconnus.

Le besoin constant en caractérisation va nécessiter le développement de stratégies d'analyses répétables, souples et fiables. Les candidats pour ce faire possèdent tous de sérieux inconvénients. Toutefois, parmi ceux ci, la diffraction des rayons X présente le plus fort potentiel à mon sens, dans la mesure où sa mise en oeuvre est bien moins fastidieuse qu'en microscopie électronique par transmission par exemple pour une résolution qui peut être absolument excellente pour peu qu'on dispose de sources à hautes énergies.

Malgré ses difficultés, nous avons apporté la preuve que la conception de substrats PSOI n'était pas une simple vue de l'esprit, au travers du projet ANR SONGES qui a vu la réalisation de prototypes dédiés à l'application MEMS. Même si l'intégration du silicium polycristallin dans des procédés industriels sera complexe, la diversité des morphologies, la grande gamme de propriétés physiques et le faible coût de mise en place de ce matériau offre des possibilités d'intégration non négligeables qui méritent sans doute de poursuivre les recherches. Le silicium polycristallin est de toute évidence amené à jouer un rôle primordial dans d'autres secteurs de pointe comme l'énergie et l'étude des phénomènes de recristallisation devrait trouver un second souffle par ce biais, amenant peut être par là même, les informations nécessaires pour compléter l'intégration du polySi dans le cadre des empilements PSOI

# Bibliographie

- [Aa90] T. Abe and al. Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology. *Solid State Technology*, 33(11) :39–40, 1990.
- [Aa05] J. Akhtar and al. Thermal-induced normal grain growth mechanism in lpcvd polysilicon film. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 8(4) :476–482, 2005.
- [Ba95] M. Bruel and al. 'smart cut' : a promising new soi material technology. pages 178–179, 1995.
- [Bat04] B. Bataillou. *Les mécanismes de l'adhésion moléculaire. Application dans le cadre de la technologie Smart-Cut*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2004.
- [Ca91] J.R.A. Carlsson and al. Influence of b concentration on recrystallization of polycrystalline si. *Journal of Applied Physics*, 70(9) :4857–4862, 1991.
- [Ca94] Y.J. Chabal and al. Characterization of silicon surfaces and interfaces by optical vibration spectroscopy. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 13(3) :1719, 1994.
- [Ca03] G.K. Celler and al. Frontiers of silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*, 93(9) :4955–4978, 2003.
- [Col04] J-P. Colinge. Soi for hostile environment applications. pages 1–4, 2004.
- [Da93] C.A. Dimitriadis and al. Effect of pressure on the growth of crystallites of low-pressure chemical-vapor-deposited polycrystalline silicon films and the effective electron mobility under high normal field in thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 73(12) :8402–8411, 1993.
- [Dor00] R.H. Doremus. Diffusion of hydrogen in silicon : Diffusion-reaction model. *Materials Research Innovations*, 4(1) :49–59, 2000.
- [Dut]
- [Ga64] P. Gillis and al. Double cantilever cleavage mode of crack propagation. *Journal of Applied Physics*, 35 :647, 1964.
- [Ja87] P. Joubert and al. The effect of low pressure on the structure of lpcvd polycrystalline silicon films. *Journal the Electrochemical Society*, 134(10) :2541, 1987.
- [Ka87] T. Kumar and al. Grain boundary potential barrier and role of distorted bonds in polycrystalline silicon. *Physics Letters A*, 119(7) :361 – 364, 1987.

- [Ka00a] Y. Kageyama and al. Polycrystalline silicon thin films with hydrofluoric acid permeability for underlying oxide etching and vacuum encapsulation. *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces and Films*, 18(4 II) :1853–1858, 2000.
- [Ka00b] O. Kruger and al. Extension of hydrogen passivation of intragrain defects and grain boundaries in cast multicrystalline silicon. *Phy. State Solid B*, 222, 2000.
- [Ka02] Y. Kageyama and al. Formation of porous grain boundaries in polycrystalline silicon thin films. *Journal of Applied Physics*, 91(11) :9408–9413, 2002.
- [Kam98] T. Kamins. *Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays*. Springer, 1998.
- [La03] J. Lu and al. Effects of grain boundary on impurity gettering and oxygen precipitation in polycrystalline sheet silicon. *Journal of Applied Physics*, 94(1) :140–144, 2003.
- [La08] D. Lederer and al. Fabrication and characterization of hr soi wafer for rf applications. *Electrochemical Society Transactions*, 16(8) :165, 2008.
- [Las85] J-B. Lasky. Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. *Applied Physics Letters*, 48, 1985.
- [Ma88] WP. Maszara and al. Bonding of silicon wafer for silicon on insulator. *Journal of Applied Physics*, 64 :4943, 1988.
- [Ma96] S. Mack and al. Gas development at the interface of directly bonded silicon wafers : Investigation on silicon-based pressure sensors. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 56(3) :273–277, 1996.
- [Ma97] S. Mack and al. Analysis of bonding-related gas enclosure in micromachined cavities sealed by silicon wafer bonding. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(3) :1106–1111, 1997.
- [Ma03] H. Moriceau and al. The bonding energy control : An original way to debondable substrates. volume 19, pages 49–56, 2003.
- [MSa96] D. Maier-Schneider and al. Elastic properties and microstructure of lpcvd polysilicon films. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 6(4) :436–446, 1996.
- [Na96] N.H. Nickel and al. Hydrogen migration in polycrystalline silicon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 53(12) :7750–7761, 1996.
- [Na98] N.H. Nickel and al. Hydrogen migration in phosphorous doped polycrystalline silicon. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 513 :165–170, 1998.
- [Na02] N.H. Nickel and al. Hydrogen migration in doped and undoped polycrystalline and microcrystalline silicon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66(7) :752111–7521113, 2002.
- [Pa93] M. Powell and al. Improved defect-pool model for charged defects in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 48(15) :10815–10827, 1993.

- [Pen10] J-D. Penot. *Fragilisation et dynamique de la rupture du silicium implanté*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2010.
- [Ra01] F. Rieutord and al. High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding. *Physical Review B*, 63 :125408, 2001.
- [Ra06] F. Rieutord and al. Rough surface adhesion mechanisms for wafer bonding. volume 3, pages 205–215, 2006.
- [Ra09] P. Roura and al. Characterization of amorphous and nanostructured si films by differential scanning calorimetry. *Thin Solid Films*, 517(23) :6239 – 6242, 2009.
- [Ray99] O. Rayssac. *Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [RG82] J.H. Rose and R. Gronsky. Scanning transmission electron microscope microanalytical study of phosphorus segregation at grain boundaries in thin-film silicon. *Applied Physics Letters*, 41(10) :993–995, 1982.
- [Rie] F. Rieutord. Introduction à la réflectivité, cours donné en école doctorale. *Cours donné en école doctorale*.
- [Sa89] R. Stengl and al. A model for the silicon wafer bonding process. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(10) :1735–1741, 1989.
- [Sa95] N. Sridhar and al. Thermodynamics and kinetics of hydrogen evolution in hydrogenated amorphous silicon films. *Journal of Electronic Materials*, 24 :1451–1459, 1995.
- [Sa97] y. Song and al. The substrate effects on kinetics and mechanism of solid-phase crystallization of amorphous silicon thin films. *Electronics and Telecommunications Research Institute Journal*, 19(1) :26, 1997.
- [Sa98] C. Spinella and al. Crystal grain nucleation in amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 84(10) :5383–5414, 1998.
- [Sa99] C. Spinella and al. Shape of grain size distributions during crystal grain nucleation in a-si. *Thin Solid Films*, 337(1-2) :90–92, 1999.
- [Sa08] S. Sood and al. Acoustic characterization of bonded wafers. *ECS transactions*, 16, 2008.
- [SCCW] Jiayin Sun, Jing Chen, Meng Chen, and Xi Wang.
- [Sch18] P. Scherrer. *Göttinger Nachrichten Gesell*, 2 :98, 1918.
- [Sop84] B.L. Sopori. A new defect etch for polycrystalline silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(3) :667–672, 1984.
- [SSTU99] M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, and D. Uchikawa. Comparison of anisotropic etching properties between koh and tmah solutions. *Micro Electro Mechanical Systems, 1999. MEMS '99. Twelfth IEEE International Conference on*, pages 315–320, 1999.

- [Ta99] Q.-Y. Tong and al. *Semiconductor wafer bonding : science and technology*. Wiley, 1999.
- [Ta06] AU. Telang and al. Incremental recrystallization/grain growth driven by elastic strain energy release in a thermomechanically fatigued lead-free solder joint. *Acta Materialia*, 55, 2006.
- [Tho85] C.V. Thompson. Secondary grain growth in thin films of semiconductors : Theoretical aspects. *Journal of Applied Physics*, 58(2) :763–772, 1985.
- [Ua00] F. Udreă and al. Soi power devices. *Electronics and Communication Engineering Journal*, 12(1) :27–40, 2000.
- [Va09] D. Vangestel and al. Intragrain defects in polycrystalline silicon layers grown by aluminium-induced crystallization and epitaxy for thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105 :114507, 2009.
- [Ven09] C. Ventosa. *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage par adhésion moléculaire de surfaces hydrophile*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.
- [VGa07] D. Van Gestel and al. Electrical activity of intragrain defects in polycrystalline silicon layers obtained by aluminum-induced crystallization and epitaxy. *Applied Physics Letters*, 90(9) :092103, 2007.
- [VGa09] D. Van Gestel and al. Intragrain defects in polycrystalline silicon layers grown by aluminum-induced crystallization and epitaxy for thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105(11) :114507, 2009.
- [Wa66] M. Watanabe and al. Formation of  $\text{SiO}_2$  films by oxygen-ion bombardment. *Journal the Electrochemical Society*, 5 :737, 1966.
- [Wa96] MK. Weldon and al. Infrared spectroscopy as a probe of fundamental processes in microelectronics : silicon wafer cleaning and bonding. *Surface Science*, 368 :163–178, 1996.
- [Xue05] D. Xuefeng. Microfabrication using bulk wet etching with tmah. 2005.
- [Za03] H.-W. Zhou and al. Microstructure of thick polycrystalline silicon films for mems application. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 104(1) :1–5, 2003.

# Table des figures

1.1	Schéma d'empilement de type SOI. La couche active est une fine couche de silicium sur laquelle sont réalisés les dispositifs . . . . .	10
1.2	Schéma de principe de la fabrication de substrat SOI par implantation ionique d'oxygène . . . . .	11
1.3	Procédé type Smart Cut pour la fabrication d'un SOI (source, <a href="http://www.soitec.fr">www.soitec.fr</a> )	12
1.4	Exemple d'application d'un substrat PSOI aux circuits de puissance. La commande est située sur une zone SOI et le composant de puissance est sur la partie silicium massif pour permettre la dissipation thermique . . . . .	13
1.5	Utilisation de substrats PSOI pour la réalisation de dispositifs MEMS . . .	14
1.6	Résistivité effective mesurée en fonction de la fréquence pour des substrats passivés par une couche de silicium polycristallin ou non ([La08]) . . . . .	16
1.7	Exemple de réalisation de substrat SOI passivé pour application RF ([La08])	16
1.8	PSOI par épitaxie . . . . .	17
1.9	Enchaînement caractéristique d'étapes menant à l'obtention d'un PSOI selon l'approche polySi . . . . .	18
1.10	Mécanisme du dépôt LPCVD . . . . .	19
1.11	Texturation des films de silicium polycristallins formés par LPCVD en fonction des paramètres pression et température [Ja87] . . . . .	21
1.12	Vitesse de dépôt en fonction des températures et pression dans le réacteur [Ja87] . . . . .	21
1.13	Principe de la croissance secondaire à partir d'une structure colonnaire . .	23
1.14	Energie de collage mesurée dans le cas d'un collage silicium monocristallin sur silicium monocristallin dans le cas d'un collage hydrophile et hydrophobe ( $t_{recuit} = 2h$ ) . . . . .	26
1.15	Flèche d'un substrat de silicium . . . . .	27
1.16	Contamination particulaire provoquant un décollement de rayon R pour une particule de rayon h . . . . .	29
1.17	Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile en fonction de la température de recuit, précisé par Tong et Gösele en 1999 . . . . .	30
2.1	Principe de la microscopie électronique en transmission . . . . .	34
2.2	Schéma représentant la condition de Bragg . . . . .	35

2.3	Effet des défauts cristallins et de la taille des domaines cohérents sur les profils de diffraction (Ungar, 2004) . . . . .	36
2.4	Principe de la mesure par microscopie à force atomique . . . . .	37
2.5	Image extrapolée en 3D d'une surface de silicium polycristallin vue par AFM	38
2.6	Densité spectrale de puissance associée au cliché AFM . . . . .	38
2.7	Principe de la méthode de la lame de Maszara . . . . .	39
2.8	Effet d'un défaut d'interface sur la propagation de l'onde sonore dans le matériau : génération d'un écho . . . . .	40
2.9	Exemple d'image obtenue par microscopie acoustique : collage Si-polySi dopé après recuit à 450°C pendant 2 heures. . . . .	41
2.10	Réflectivité sur un dioptre à plusieurs milieux . . . . .	42
2.11	Exemple de courbe de réflectivité : interférences dues aux changements de milieux dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat [Rie] . . . . .	42
2.12	Principe de la réflectivité des rayons X, incidence du faisceau sur la tranche de l'échantillon . . . . .	45
2.13	Exemple de courbe de réflectivité obtenue pour un échantillon de collage Si-polySi dopé . . . . .	46
2.14	Courbe exploitée en $q^4.R(q)$ dans le détermination du profil de densité électronique . . . . .	46
2.15	Profil de densité électronique d'un collage Si/polySi recuit à 250 °C . . . . .	47
2.16	Profil de densité électronique : lien entre la nature de l'interface et les propriétés du profil [Rie] . . . . .	47
2.17	Principe de la spectroscopie infrarouge en réflexions multiples . . . . .	48
2.18	Spectre en absorbance d'un collage Si/polySi centré sur la bande d'absorption O-H . . . . .	49
2.19	Représentation schématique du dispositif expérimental de quantification de gaz aux interfaces . . . . .	50
2.20	Allure caractéristique de détection d'un pulse gazeux par QMS . . . . .	50
3.1	Schéma de différentes variétés de dépôts obtenus par LPCVD : variation de cristallinité et de disposition spatiale des grains . . . . .	54
3.2	Structure de l'échantillon a-Si 550°C en haute résolution . . . . .	56
3.3	Cliché de diffraction électronique réalisé à la défocalisation de Scherzer . . . . .	56
3.4	Structure polycristalline de l'échantillon p-Si 620°C mise en évidence par MET conventionnelle et diffraction électronique . . . . .	57
3.5	Agrandissements de deux cristaux : le maclage est bien visible . . . . .	57
3.6	Echantillon colonnaire vu en section transverse . . . . .	57
3.7	Structure polycristalline de l'échantillon p-Si 580°C, b) agrandissement d'un grain . . . . .	57
3.8	Définition des grains séparés par des macles dans l'échantillon p-Si 580°C . . . . .	58
3.9	Echantillon dopé vu en section transverse . . . . .	58
3.10	Figure de corrélation obtenue en diffraction pour l'échantillon amorphe, pas de trace de germe cristallin . . . . .	58

3.11	distribution de plans cristallins parallèles et inclinés par rapport au plan de l'échantillon p-Si 580°C . . . . .	58
3.12	distribution de plans cristallins parallèles et inclinés par rapport au plan de l'échantillon p-Si colonnaire 620°C . . . . .	59
3.13	Image en section transverse du dépôt de Si amorphe recuit. La flèche blanche indique la position de l'interface avec le substrat. . . . .	61
3.14	Image en section transverse du dépôt de Si amorphe recuit. Les flèches blanche et noire indiquent la position de l'interface avec le substrat et de la surface respectivement. Les flèches rouges désignent des fautes d'empilement. . . . .	62
3.15	Image en vue plane du dépôt de Si amorphe recuit. Deux grains maclés sont indiqués par les flèches bleues. . . . .	62
3.16	Structure du dépôt de p-Si dopé recuit . . . . .	63
3.17	Agrandissement d'un ensemble de fautes d'empilement (FE), montrant également des dislocations (D) . . . . .	63
3.18	Structure en section transverse du dépôt p-Si 580°C après recuit. La surface est indiquée par une flèche noire, l'interface avec le substrat est indiquée par une flèche blanche. . . . .	63
3.19	Morphologie de surface du dépôt dans les régions accidentées . . . . .	63
3.20	Vue en section transverse du dépôt du p-Si à 620°C recuit. . . . .	64
3.21	Vue plane du dépôt de p-Si à 620°C recuit, surface polycristalline . . . . .	64
3.22	Agrandissement d'un grain présentant plusieurs macles . . . . .	64
3.23	Vue plane d'une zone monocristalline dans le dépôt de p-Si colonnaire recuit. La zone ne contient que quelques fautes d'empilement . . . . .	65
3.24	Vue en section transverse d'une zone monocristalline . . . . .	65
3.25	Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction sur échantillon amorphe recuit, observation des plans parallèles à l'échantillon . . . . .	66
3.26	Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction sur échantillon amorphe recuit, observation des plans perpendiculaires à l'échantillon . . . . .	66
3.27	Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction des rayons X sur un échantillon de polysilicium dopé recuit (suivant la normale) . . . . .	67
3.28	Distribution des pics de Bragg obtenus par diffraction des rayons X sur un échantillon de polysilicium colonnaire recuit (suivant la normale) . . . . .	68
3.29	Principe du polissage mécano-chimique (source, Applied Materials) . . . . .	69
3.30	<i>Valeur des rugosités RMS en nm mesurées par AFM des différents dépôts de silicium polycristallin après CMP</i> . . . . .	70
3.31	Clichés AFM des trois types de polysilicium recuits, scans sur échantillonnage de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ . . . . .	70
3.32	Mesures AFM en représentation 3D des trois types de polysilicium recuit : amorphe recuit, colonnaire recuit, dopé recuit. Les traitements thermiques sont de 6 heures à 1200°C . . . . .	71
3.33	Section d'une micrographie AFM : les flèches rouges focalisent sur une zones de macles . . . . .	72
3.34	Mécanismes d'action du SC1 . . . . .	75

3.35	Image AFM d'une surface de silicium polycristallin dopé après nettoyage chimique SC1 à 70°C pendant 10 minutes . . . . .	76
3.36	Image en microscopie électronique à balayage d'une surface de silicium polycristallin dopé endommagé après traitement chimique de retrait particulière	76
3.37	Effet de combinaisons de chimies sur l'endommagement d'une surface de silicium polycristallin dopé, suivi par AFM et microscopie électronique . .	77
3.38	Gauche : schéma de préparation des échantillons, à droite, vue en microscopie acoustique des échantillons après les chimies B et C ([Ka00a]) . . . . .	78
3.39	Résultats des analyses AES, vues SEM et AES sur les éléments Oxygène et Phosphore avant SC1 : a) avant gravure, b) après gravure [Ka02] . . . . .	79
3.40	Recuit de 12h à 400°C réalisé : A) sur un tiers de plaque B) sur une barette découpée : on constate en analyse d'image que la densité de défaut mesurée sur la même empilement varie d'un facteur 2 entre les deux géométries d'échantillon. . . . .	81
3.41	Images SAM de collages Si-Si et polySi-Si recuits à différentes température pendant deux heures (isothermes) . . . . .	83
3.42	Courbe représentant l'énergie de surface de différents collage hydrophile de films aSi-pSi sur Si monocristallin en fonction de la température pour une durée de traitement thermique de 2 heures. . . . .	85
3.43	Energie d'adhésion mesurée par la méthode de la lame de Mazara pour différents types de dépôts polycristallins après traitement thermique à 400°C pendant 2 heures . . . . .	85
4.1	Représentation de l'interface de collage Si-Si avant recuit, mise en contact de deux surfaces rugueuses . . . . .	89
4.2	Profil de densité électronique d'un collage polySi/Si à différentes températures. On constate une évolution de la forme du pic qui renseigne sur l'évolution de la densité de l'interface et sa largeur . . . . .	90
4.3	Largeur de l'interface de collage pSi/Si obtenue à partir des spectres XRR	91
4.4	Profondeur de l'interface de collage pSi/Si obtenue à partir des spectres XRR : il s'agit d'un estimateur du taux de fermeture de l'interface . . . . .	91
4.5	Diffusion de l'eau depuis l'interface vers les films d'oxyde, puis éventuellement le Si . . . . .	91
4.6	Fermeture de l'interface de collage par écrasement des points de contact suite à la condensation des silanols . . . . .	92
4.7	Epaisseur de l'oxyde natif dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue par mesures XRR pour un collage hydrophile de silicium polycristallin avec et sans recuit avant collage sur silicium monocristallin . . . . .	93
4.8	Largeur (FWHM) de l'interface en fonction de la température de recuit pour les différents dépôts étudiés . . . . .	94
4.9	Profondeur de l'interface (estimateur du taux de fermeture) en fonction de la température pour les différents dépôts étudiés . . . . .	95

4.10	Déconvolution de la bande O-H en 4 pics correspondant à l'eau libre à $3225\text{ cm}^{-1}$ , l'eau liée vers $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , les Si-OH de surface à $3540\text{ cm}^{-1}$ , puis ceux de volume vers $3650\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	97
4.11	Spectres Infrarouge obtenues en FTIR/MIR pour un collage de silicium polycristallin colonnaire recuit à différentes températures . . . . .	98
4.12	Spectres Infrarouge obtenues en FTIR/MIR pour un collage de silicium polycristallin colonnaire recuit à différentes température. Le silicium polycristallin avait subi un traitement thermique de $1200^{\circ}\text{C}$ pendant 6h avant le collage . . . . .	98
4.13	Epaisseur de l'oxyde natif dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue par mesures XRR . . . . .	99
4.14	Densité de l'oxyde natif ( $\rho_{Si} - \rho_{ox}\rho_{Si}$ ) dans un collage pSi/Si en fonction de la température de recuit, obtenue à partir des mesures XRR . . . . .	100
4.15	Quantité d'hydrogène dégagé d'un échantillon collée ouvert mécaniquement en fonction de la température de recuit subi. . . . .	103
4.16	Quantité d'hydrogène dégagé d'un échantillon collé ouvert mécaniquement en fonction de la température de recuit subi, effet du prétraitement thermique de dégazage. . . . .	105
4.17	Evolution de la bande d'absorption Si-H après différents recuits dans un collage Si-Si obtenue par analyse FTIR-MIR [Ven09] . . . . .	108
4.18	Profil SIMS de concentration de deutérium dans un polysilicium en fonction de la température après 60 minutes d'exposition (SSC) [Na96] . . . . .	109
4.19	Thermogrammes Gas-evolved analysis mesurés pour 3 films différents : silicium polycristallin, amorphe et un film de nanoparticules [Ra09] . . . . .	110
5.1	Enchainement caractéristique d'étapes menant à l'obtention d'un PSOI selon l'approche polySi . . . . .	114
5.2	Etape de planarisation de la topologie par polissage mécano-chimique . . . . .	116
5.3	Motif après une première étape de planarisation (enlèvement de $1\mu\text{m}$ de matière sur une topologie initiale de $500\text{ nm}$ ) . . . . .	117
5.4	Image obtenu par microscopie acoustique à balayage d'un collage d'une plaque patternée. On distingue une récurrence de défaut sur un type de motif particulier . . . . .	118
5.5	Caractéristiques électriques de cellules solaires suivant la taille de grains. On s'attend à une augmentation de $V_{oc}$ avec l'augmentation de la taille de grain. Or ce n'est pas le cas [VGa09] . . . . .	119
5.6	Empilement réalisés en vue de l'analyse par diffraction des rayons X du film de silicium polycristallin après traitement thermique post collage . . . . .	122
5.7	Observation de la taille des cristallites par diffraction des rayons X . . . . .	123
5.8	Scans en incidence rasante : angulaire (en bleu) et radial(en rouge) (Conférence Waferbond09) . . . . .	124

---

5.9	Spectres de diffraction (scans angulaires) d'un même polysilicium ayant subi un traitement thermique de 2h à 1100°C en surface libre (à gauche) et au sein d'un collage (à droite) . . . . .	125
5.10	Spectres de diffraction de deux films de silicium polycristallins recuits à 1200°C pendant 12 heures sur respectivement : un oxyde (gauche), un silicium monocristallin (droite). . . . .	126
5.11	Clichés en section transverse de substrat PSOI recuits respectivement pendant 12h à 1200°C et pendant 2h à 1100°C (CEMES) . . . . .	126
5.12	Clichés TEM en section d'une interface de collage : présence d'oxyde et de jonction des surfaces à travers celui ci par raccord cristallin (CEMES) . . .	127
5.13	Libération des membranes par injection d'HF vapeur. On visualise l'attaque au voisinage des puits d'attaque. Les hexagones sont les piliers mécaniques en polySi tandis que l'intérieur des hexagones constitue les cavités libérées	128
5.14	Libération des membranes : puits de gravure vus en section transverse . . .	128
5.15	Visualisation de la cavité avec arrêt de gravure . . . . .	128