



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence des propriétés mécaniques des surfaces sur l'énergie de collage direct

Jérôme Desomberg

► **To cite this version:**

Jérôme Desomberg. Etude de l'influence des propriétés mécaniques des surfaces sur l'énergie de collage direct. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAY049 . tel-02047929

**HAL Id: tel-02047929**

**<https://theses.hal.science/tel-02047929>**

Submitted on 25 Feb 2019

**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 LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Jérôme DESOMBERG**

Thèse dirigée par **Frank FOURNEL**

et codirigée par **Etienne BARTHEL**

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire d'Electronique et  
de Technologie de l'Information (LETI - CEA)**

dans l'**École Doctorale Physique**

**Etude de l'influence des propriétés  
mécaniques des surfaces sur l'énergie de  
collage direct**

**Study of the influence of mechanicals  
properties of surfaces on the direct bonding  
energy**

Thèse soutenue publiquement le **30 octobre 2018**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur JULIEN JUMEL**

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE DE BORDEAUX,  
Rapporteur

**Monsieur JEAN-PIERRE GUIN**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION BRETAGNE PAYS  
DE LOIRE, Rapporteur

**Monsieur FRANÇOIS RIEUTORD**

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA GRENOBLE, Examineur

**Madame ELISABETH CHARLAIX**

PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président





« Ce n'est pas un défaut que d'avoir le cerveau propre pour imaginer fortement les choses et recevoir des images très distinctes et très vives des objets les moins considérables ; pourvu que l'âme demeure toujours la maîtresse de l'imagination, que ces images s'impriment par ses ordres et qu'elles s'effacent quand elle lui plaît, c'est au contraire l'origine de la finesse et la force de l'esprit. »

Nicolas Malebranche 1638-1715





# Remerciements

Après un long moment de rédaction, le moment tant attendu de la rédaction des remerciements est enfin arrivé. C'est l'aboutissement de trois années d'expériences scientifiques et humaines, difficiles et exaltantes, par moments. Ce projet de trois ans n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide précieuse d'un grand nombre de personnes auxquelles j'aimerais adresser de sincères remerciements.

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire « jour » du service des procédés de surfaces et interfaces (SSURF), entité appartenant au Laboratoire d'électronique et des technologies de l'information (Leti) du CEA de Grenoble. A ce titre-là, je souhaite remercier particulièrement Véronique CARRON, Chrystel DEGUET, et Sylvain MAITREJEAN pour leurs accueils respectifs au sein du laboratoire et du service. Leurs présences ont contribué au bon commencement et déroulement de cette thèse jusqu'à la fin. Les bilans annuels effectués avec ces différentes personnes m'ont beaucoup aidé à prendre du recul et à organiser la suite de mon travail de recherche.

Je souhaiterais tout particulièrement remercier Etienne BARTHEL qui fut mon directeur de thèse pendant cette première année et co-directeur de thèse les deux années suivantes, et dont l'encadrement me fut très bénéfique, en partie pour en apprendre davantage sur les différents types de silices et leurs comportements mécaniques. Les études de nanoindentations réalisées conjointement sur des oxydes thermiques et déposés nous ont permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de collage. Je tiens également à remercier Frank FOURNEL qui fut co-encadrant de la thèse en première année et qui a pris le relais d'Etienne BARTHEL pour la direction de la thèse les deux années suivantes, et le relais d'Hubert MORICEAU en ce qui concerne l'encadrement au quotidien en dernière année de thèse. Ta clairvoyance et ton pragmatisme m'ont beaucoup aidé à avancer plus vite et plus efficacement durant cette dernière année de thèse.

J'aimerais adresser de chaleureux remerciements à mes deux autres encadrants de thèse que sont Hubert MORICEAU et Anne ROULE. Les longues entrevues et discussions scientifiques du mercredi matin avec Hubert m'ont beaucoup apporté et m'ont permis de persévérer et de pousser mes expérimentations dans beaucoup de voies intéressantes qui ont contribué au bon fonctionnement de cette thèse. L'expertise d'Anne, côté dépôt, m'a été très utile tout au long de cette thèse. Ton avis sur les questions de collage et de dépôt, un peu en décalage de la team « collage », ainsi que ton pragmatisme, m'ont donné une vision plus concrète de certains des aspects de la thèse. Tu as su notamment être présente à un moment de crise, en deuxième année de thèse, après l'incendie de la salle blanche afin de m'orienter vers des dépôts de backup que j'ai pu utiliser et dont l'analyse a été utile et intéressante.

Je remercie également Julien JUMEL et Jean-Pierre GUIN pour avoir lu et étudié avec attention mes travaux en qualité de rapporteurs. Un grand merci adressé également à Elisabeth CHARLAIX ainsi qu'à François RIEUTORD d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait également jamais pu aboutir sans la contribution de personnes exerçant dans d'autres thématiques que le collage, et souvent experts de leur domaine et que je souhaite remercier ici. Tout d'abord, un grand merci à Denis MARIOLLE ainsi qu'à Nicolas CHEVALIER, pour leurs précieuses aides et soutiens pour mes longues journées de manip passées à l'AFM hors salle pour réaliser des études en PeakForce, Force-Volume et mesures d'adhésion pour tenter de mieux interpréter les phénomènes mécaniques des couches

minces. Leurs expertises m'ont aidé à avancer dans la compréhension des phénomènes de collage pour les matériaux que j'ai étudié dans cette thèse et je les en remercie. Je remercie à nouveau François RIEUTORD, qui a mis à contribution du temps et des moyens pour étudier l'interface de collage en réflectivité de rayons X. Cela a notamment permis de mettre en évidence l'influence du vieillissement des oxydes déposés sur la fermeture de l'interface de collage. Je remercie également Jaime SEGURA RUIZ et son équipe composée de Robert CUBITT, Philipp GUTFREUND et Jérôme BEAUCOUR qui m'ont aidé à déterminer la localisation de l'eau et sa concentration dans l'oxyde via l'utilisation de technologies de réflectivité des neutrons. Ses expérimentations ont pu aboutir à des résultats inédits. Enfin, j'aimerai également adresser des remerciements à Joël CHEVRIER de l'institut Louis Néel et dont l'intervention et les conseils m'ont été utiles pour réorienter mon étude de la mécanique de surface des oxydes déposés via l'AFM. Je remercie également Sébastien Kerdiles d'avoir été disponible pour m'orienter vers des recettes de TTH correspondant à mes besoins et à mes contas. Enfin je souhaite aussi remercier notre secrétaire Véronique BOURDON, qui a su se montrer présente et disponible, pour l'organisation de cette thèse, et en particulier les aspects administratifs et logistiques relatifs aux conférences notamment.

Le travail en salle blanche revêt une grande importance et notamment en collage. Je tiens à remercier les personnes de la plateforme silicium pour la réalisation des plaques et des échantillons et notamment côté SSURF les personnes qui vont suivre. Un grand merci à Momo, Floche, Claudine, Christophe, Laurent, Vincent, Pascal, Anne-Marie, Marianne et Sébastien (TTH). Merci pour les formations, ainsi que pour tous les coups de main que ce soit en TTH, pour les retraits HF, ou pour dépanner de temps à autre ou même obtenir une P3 (ce dernier bienfaiteur se reconnaîtra sûrement). Parmi les personnes du SSURF je souhaiterai également remercier Seb et Romain qui m'ont permis de pouvoir faire passer souvent et rapidement mes plaques en CMP avant collage et ce, parfois dans l'urgence. Enfin côté SDEP, je souhaiterai remercier les personnes de la zone dépôt oxyde 200 mm du 41.01, en particulier Dominique DESPOIS et André ARNOUX, qui m'ont formé en début de thèse sur les équipements de dépôt PECVD 200 mm et avec lesquels j'ai gardé une relation privilégiée par la suite.

Le laboratoire SSURF, c'est aussi un certain nombre de thésards, post-docs, stagiaires ou autres personnes temporaires qui participent à la bonne ambiance au sein du laboratoire et à la cohésion globale du groupe. Je voudrai les remercier pour tous les bons moments passés dans le cadre du travail et en dehors. Certaines de ces personnes sont devenues des amis avec lesquelles j'ai partagé de nombreuses activités et parfois même parti en vacances. Je vais tenter de toutes les citer sans fautes : Joris (alias le Jaubin, riz-dinde!!), Micka, Rapou (toujours prompt à parler économie et politique), Ludo, Marwan (le bon compagnon), Damien, Gaëtan (il corsica), Laurent, Anne-Lise, Elo (le Raccoon), Xavier (coach en soirée et entrepreneuriat), Nathaly, Ben, Toshi (Merci pour les Maki), Raf (du Brazil : toujours partant pour partager une bière ainsi que du Pata Negra), Louis (le chien de talus), le Lumineau (alias, truck n'guineer ou ours de Savoie, fidèle compagnon de soirée), Joël, Alexandre (le stagiaire, la victime), Papayou, FX, Aurélien, Flavia, Fernando, Pablo, Gaëlle, Marie, Claire, PE (l'animal, le sanglier aveyronnais, qui distribue la bonne humeur et bien d'autres choses), Sylvain (On est champion !!) et Karine.

Je souhaiterai aussi adresser de sincères remerciements à d'autres personnages qui m'ont accompagné dans des aventures extra-thèse. Je souhaiterai adresser de chaleureux remerciements à Yann dit « Bogu » qui m'a accompagné pendant une semaine à vélo de Grenoble jusqu'au fin fond de la suisse alémanique, à manger du rösti à toutes les sauces. Merci aussi à Flavia et Marianne qui m'ont accompagné avec Bogu et Paulo au marathon de Lyon. Je garde un très bon souvenir de ce moment passé ensemble et je suis très heureux

d'avoir pu me surpasser à leurs côtés. Enfin merci également à Bruneau « Bubu ». J'ai passé un bon moment avec toi à WaferBond chez les allemands et les conversations que j'ai pu avoir avec toi à propos de la thèse m'ont beaucoup aidées en début de troisième année notamment. Je regrette seulement d'avoir appris à te connaître un peu trop tard, au bout de deux ans de fréquentation, alors que tu allais bientôt nous quitter.

Je souhaite également remercier les « vieux gars », mes collègues de promo d'école d'ingénieur. Je citerai tout d'abord mon voisin de bureau et complice de tous les jours Il Bouveyroni di Bufala (Romain) qui m'a accueilli discrètement assis derrière la porte. Quelle ne fut pas ma surprise de découvrir l'un de mes meilleurs camarades, qui m'a également accompagné en stage au Canada, à m'attendre, fidèle au poste, dans mon futur bureau. Je n'aurai jamais imaginé le retrouver ici et poursuivre ainsi pendant trois années supplémentaires à développer cette complicité que nous avons commencé à établir quelques années avant la thèse en stage à l'étranger et aussi dans le groupe « moteur-roue ». Cette complicité retrouvée dès le début de thèse a grandement facilité mon intégration dans le laboratoire. Tes blagues, parfois douteuses, et très souvent plus qu'atypiques et inattendues vont beaucoup me manquer. Un grand et chaleureux remerciement également à Paulo, le « bon compagnon Paulo », qui fut mon coach pendant les premiers mois de thèses pour comprendre un peu plus les rouages du CEA et donna de sa personne pour m'accompagner les weekends dans des aventures sportives en montagne. C'est grâce à toi que j'ai pu découvrir tous les massifs environnants et que j'ai pris goût à la montagne et je t'en remercie ! Merci aussi à Renaud, le thésard MINOS déjanté avec qui on refait la psychologie humaine tous les soirs, François le thésard autiste expatrié chez les caribous et von Aurelius mon fidèle compagnon de voyage.

Merci aussi à ma famille pour leur écoute et leur soutien au jour le jour. Un remerciement particulier également à mon grand-père paternel « Papy Jo », décédé à la fin de la rédaction de ma thèse, qui m'a toujours encouragé à poursuivre mes études et à éveiller très jeune ma curiosité au travers de différentes lectures et discussions.



# Table des matières

Remerciements .....	2
Table des matières .....	6
Table des figures .....	10
Glossaire.....	24
Introduction générale.....	26
1            Chapitre 1 : Présentation du collage direct, des oxydes de silicium déposés et de la notion de diffusion d'eau dans la silice .....	28
1.1            Introduction au collage direct et à d'autres techniques de collage .....	28
1.1.1            Les différentes techniques de collage utilisées en microélectronique ..	29
1.1.2            Présentation du collage direct .....	30
1.2            Historique des différents modèles mis au point .....	43
1.2.1            La découverte du collage direct .....	43
1.2.2            Le collage direct dans l'industrie microélectronique.....	44
1.3            Quelques notions sur la diffusion de l'eau dans les silices .....	56
1.3.1            Mécanismes et modèles de diffusion d'eau au sein de la silice.....	56
1.3.2            Coefficients de diffusion, longueurs de diffusion et solubilités classiques de l'eau dans la silice .....	65
1.3.3            Influence de la nature du matériau sur la diffusion de l'eau en son sein	69
1.3.4            Impacts de différents paramètres techniques (température, pression hydrostatique, contrainte appliquée, contrainte du matériau, pH) sur la diffusion de l'eau	70
1.3.5            Les conséquences de la diffusion de l'eau sur la silice.....	72
1.3.6            Aperçu rapide des différents moyens expérimentaux utilisés pour établir les différentes études relatives à la propagation de l'eau dans la silice .....	75
1.4            Positionnement de la thèse.....	76
2            Chapitre 2 : Réalisation des structures collées et techniques de caractérisation ....	78
2.1            Réalisation de structures collées .....	78

2.1.1	Dépôt de SiO <sub>x</sub> par voie PECVD .....	78
2.1.2	Préparations facultatives des couches minces déposées : recuit de séchage, hydrolyse et divers autres traitements réalisés sur plaque libre.....	85
2.1.3	Préparation du collage via le polissage mécano-chimique (CMP) et procédé de collage direct.....	88
2.1.4	Etape de découpe éventuelle des structures collées ou surfaces libres.	91
2.1.5	Recuits isothermes des structures collées .....	93
2.1.6	Recuits longs des structures collées.....	93
2.2	Techniques de caractérisation .....	95
2.2.1	Caractérisation des couches minces avant collage .....	95
2.2.2	Caractérisation des structures collées .....	115
2.2.3	Conclusion .....	120
3	Chapitre 3 : Propriétés des couches minces d'oxydes de silicium et premières conséquences sur le collage direct .....	122
3.1	Préambule à l'étude.....	122
3.2	Considérations expérimentales .....	124
3.3	Etude générale de couches déposées d'oxyde de silicium et de leur adhérence	126
3.3.1	Influence de l'eau sur le collage direct de couches minces déposées.	126
3.3.2	Mécanismes de cinétique d'absorption d'eau.....	145
3.3.3	Etude de l'influence de traitements thermiques consécutifs à un dépôt d'oxyde de silicium .....	149
3.3.4	Influence de l'épaisseur de l'oxyde déposé sur le collage direct.....	152
3.3.5	Etude de la corrosion sous contrainte interne à l'interface de collage	158
3.3.6	Fracture et plasticité de l'oxyde de silicium déposé.....	163
3.4	Conclusions.....	164
4	Chapitre 4 : Mécanismes de diffusion de l'eau dans les oxydes de silicium déposés	166
4.1	Homogénéité de la contrainte résiduelles dans les oxydes de silicium déposés	167

4.1.1	Expérimentation préliminaire des oxydes minces (150 nm) « injection directe liquide » vieillis .....	168
4.1.2	Filiation de contrainte et de bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O au sein d'oxydes déposés minces vieillis .....	172
4.1.3	Expérimentations complémentaires à propos du profil de contrainte dans le volume d'oxyde déposé .....	174
4.2	Réflectivité des neutrons et localisation de l'eau dans les couches minces d'oxydes de silicium.....	176
4.2.1	Etude de la diffusion d'eau au sein de couches minces d'oxyde de silicium déposé issues de système d'injection de type « bulleur » .....	177
4.2.2	Etude de la diffusion d'eau au sein de couches minces d'oxydes de silicium déposé issues de système d'injection directe liquide .....	180
4.3	Evaluation de la quantité d'eau emmagasinée dans les couches minces d'oxydes de silicium utilisée pour le scellement de l'interface de collage .....	184
4.4	Optimisation de structures pour le collage : matériaux bicouche .....	187
4.4.1	Etude d'un collage d'oxydes de silicium déposés sous forme de structure bicouche comportant un recuit de séchage intermédiaire à 450°C – 2 heures sous O <sub>2</sub> .....	188
4.4.2	Etude de l'influence de différentes barrières à la diffusion et du conditionnement thermique du premier dépôt d'oxyde sur l'émission de défautivité à l'interface de collage .....	193
4.4.3	A la recherche du conditionnement idéal des oxydes déposés avant collage .....	197
4.5	Conclusions.....	202
5	Chapitre 5 : Mécanismes de collage dans la structure SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> d'oxydes de silicium déposé.....	204
5.1	Etude des propriétés mécaniques de volume des oxydes de silicium thermiques et déposés.....	206
5.2	Etude des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium thermiques et déposés.....	212
5.2.1	Etude préliminaire des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium déposés par voie Silane en PECVD à basse température. ....	213
5.2.2	Etude des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium déposés par voie TEOS ainsi que des oxydes thermiques .....	221
5.2.3	Discussion à propos du pic adhésif extrait des courbes de forces .....	225



5.3 Conclusions et hypothèses sur les mécanismes mis en jeu lors du collage  
direct 228

6 Conclusion générale ..... 230

7 Bibliographie ..... 236

## Table des figures

Figure 1 : Energie de collage mesurée en atmosphère anhydre dans le cas d'un collage Si-Si hydrophobe (courbe noire) et d'un collage Si-SiO <sub>2</sub> hydrophile (courbe bleue), après différents recuits (isothermes, 2 heures) [10].....	32
Figure 2 : Energie de van der Waals entre deux surfaces planes séparées par une distance D	32
Figure 3 : Observation d'une coupe d'un collage Si-SiO <sub>2</sub> après un recuit à 1100°C pendant 2 heures, réalisée en microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) [13].....	33
Figure 4 : Critères morphologiques auxquels doit répondre un matériau pour le collage direct : a) la flèche, b) la planéité et c) la microrugosité. ....	34
Figure 5 : Particule piégée à l'interface de collage, provoquant la formation d'une zone non collée appelée défaut de collage.....	36
Figure 6 : Représentation d'un SOI (Silicium sur isolant), constitué d'un film mince superficiel de silicium dans lequel sont réalisés les dispositifs microélectroniques .....	37
Figure 7: Représentation schématique des différents procédés de fabrication de SOI : a) Procédé SIMOX, b) Procédé BSOI, c) Procédé BESOI, d) Procédé Eltran® et e) Procédé Smart-Cut™ .....	40
Figure 8 : Exemple de la micro-pompe piézoélectrique : un appareillage MEMS utilisant le principe du collage direct lors de sa fabrication.....	41
Figure 9 : Exemple d'observation obtenue en microscopie acoustique de collage d'oxyde de silicium déposé après un recuit de consolidation à 600°C-2h.....	42
Figure 10 : Expérience de Desaguliers représentant l'adhésion de deux surfaces en plomb [43] .....	44
Figure 11 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de consolidation inférieure à 150°C.....	45
Figure 12 : Modèle de Tong et Gosèle pour des températures de consolidation allant de 150°C à 300°C.....	46
Figure 13 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de consolidation allant de 300°C à 700°C.....	46
Figure 14 : Présentation des modèles mécaniques de Hertz et de JKR en vue d'expliquer les mécanismes de collage direct. Le modèle de Hertz représente les contacts non adhésifs (température ambiante) tandis que le modèle de JKR représente la transformation des points de contact non adhésifs en points de contacts adhésifs lors de la consolidation par recuit de l'interface de collage. ....	48
Figure 15 : Représentation des points de contact d'un collage hydrophobe Si-Si à température ambiante et après consolidation thermique. ....	48

Figure 16 : Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile selon la température de consolidation [48] .....	49
Figure 17 : Modèle de Tong et Gösele proposé en amélioration du modèle de Stengl dans le cas de la fermeture d'interface d'un collage hydrophile [9].....	50
Figure 18 : Schématique de diffusion de l'eau dans le cas d'un collage Si-Si hydrophile (cas 1 : oxyde natif sur oxyde natif) et dans le cas d'un collage Si-SiO <sub>2</sub> hydrophile (cas 2 : oxyde natif sur oxyde thermique) [41] .....	52
Figure 19 : Schématique de diffusion de l'eau dans le cas d'un collage SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> hydrophile (oxyde thermique sur oxyde thermique) [41].....	52
Figure 20 : Influence de la corrosion sous contrainte sur l'angle des liaisons Si-O-Si (gauche) et processus de corrosion sous contrainte dans la silice (droite).....	54
Figure 21 : Modèle de contact sur une aspérité pour un collage SiO <sub>2</sub> thermique sur SiO <sub>2</sub> thermique introduisant des concepts de zones compressives et en tension facilitant la pénétration de l'eau dans la couche d'oxyde de silicium [66]. .....	55
Figure 22 : Schéma de la réaction eau-silice : (A) la vapeur d'eau en dehors de la silice, (B) l'eau libre sous forme moléculaire à l'intérieur de la silice, (C) l'eau sous forme moléculaire liée à la matrice, (D) silanols liés à la matrice par le biais de ponts hydrogènes, (E) une paire de silanols indépendants. [70].....	57
Figure 23 : Profils de concentration réduits S/S <sub>0</sub> de groupements silanols SiOH ayant réagi, en fonction de la distance à la surface (obtenus par le biais de l'équation de S exposée dans cette sous-partie) et pour différentes valeurs de $\mu t$ (indiquées sur le graphe) [79] .....	61
Figure 24 : Représentation de la diffusivité (coefficient de diffusion) de l'eau à 1200°C dans les silices fondues à base de sodium selon la teneur en sodium (figure de gauche) [67] [84] [85] [86] et de la diffusivité de l'eau dans les verres et silices fondues de type soda-lime selon la température de diffusion (figure de droite) [67] [87] [85] [86] [88] .....	66
Figure 25 : profils de concentration d'eau en surface de verres traités thermiquement à 192°C pendant 300h en atmosphère saturée en eau (pression de vapeur d'eau de 1,21 MPa i.e. 12,3 bars) sous contrainte de traction (1), en absence de contrainte (2), et enfin sous compression (3). Avec une contrainte mesurée à température ambiante de l'ordre de +/- 29,4 MPa (+/-300 kg/cm <sup>2</sup> ). Les profils de concentration pour les échantillons sous compression et en absence de contrainte sont donnés sans barres d'erreurs pour des raisons de clarté. [109] .....	71
Figure 26 : Relation entre la vitesse de propagation de la fissure et la force appliquée et représentation schématique des 3 régimes de propagation de fissures existants. L'humidité relative (%HR) est donnée sur le côté droit du diagramme. [124].....	73
Figure 27 : Représentation schématique d'un procédé de CVD thermique.....	79
Figure 28 : Représentation schématique d'un processus de dépôt assisté par plasma (à gauche) et mécanismes réactionnels associés (à droite) : transport des ions et radicaux libres à la surface (1), adsorption de ces derniers sur le substrat (2), diffusion à la surface du	

substrat et réaction menant à la nucléation et à la création d'îlots de croissance (3), les produits de la réaction sont désorbés de la surface et évacués de la chambre de dépôt. .....	80
Figure 29 : Schéma simplifié d'un bâti PECVD utilisé de type Precision 5000 (P5000B) de Applied Materials.....	82
Figure 30 : Entrée de lots dans un tube de type TEMPRESS .....	86
Figure 31 : Exemple d'une paillasse chimique de type RCA ayant servi à la préparation des couches minces déposées .....	87
Figure 32 : Schéma d'un procédé de CMP (gauche) et vue schématique de l'action du slurry (droite).....	89
Figure 33 : Propagation de l'onde de collage sur des collages SiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> déposés par PECVD visualisée par caméra CMOS de gauche à droite et de haut en bas .....	91
Figure 34 : Plan de découpe d'un collage de 200 mm de diamètre pour réaliser des mesures d'énergies de collage sur des barrettes d'une largeur de 20 mm (gauche) et plan de découpe, en leurs centres, des barrettes précédemment découpées, d'une barrette de 4 mm de largeur pour réaliser des mesures de réflectivité des rayons X (droite). Les traits de découpe relatifs à la mesure d'énergie de collage sont représentés en pointillés noirs et les traits de découpe relatifs à la mesure de réflectivité des rayons X sont représentés en pointillés verts. ....	92
Figure 35 : Plan de découpe d'une plaque libre d'oxyde de silicium en carrés de 50 mm de côté utilisé pour réaliser des échantillons destinés aux mesures AFM ainsi que de réflectivité des neutrons (à gauche) et plan de découpe d'une plaque libre photolithographiée avec un pas de photorépétition de 22,2 mm découpé en carrés de 22,2 mm de côté destinée à des mesures de nanoindentation .....	93
Figure 36 : Recuits longs de structures collées utilisés afin d'étudier la quantité d'eau présente dans les oxydes déposés (gauche) et d'étudier d'éventuels phénomènes de plasticité du matériau constatés lors de l'ouverture de l'interface de collage (droite) .....	94
Figure 37 : Vue schématique de la courbure induite par le dépôt d'un oxyde sur le substrat.....	96
Figure 38 : Schéma du principe de la spectroscopie FTIR en transmission .....	98
Figure 39: Représentation des groupements silanols. Silanols isolés à gauche et silanols associés à droite.....	100
Figure 40 : Principe de la mesure ellipsométrique. Une onde de polarisation rectiligne connue est réfléchiée sur la surface de l'échantillon à analyser d'indice de réfraction ou d'épaisseur connue. Après réflexion, la polarisation est modifiée.....	101
Figure 41 : Schémas descriptifs de 2 types d'AFM : pointe fixe à gauche (a) et pointe mobile à droite (b). Les AFM utilisés dans cette thèse sont des AFM Dimension FastScan produits par Bruker à pointe mobile. [194].....	102
Figure 42 : Boucle opérative de l'AFM utilisé en mode Peak Force sur un échantillon. [195] .....	104

Figure 43 : Phase d'approche-retrait de la pointe AFM en mode Peak Force (gauche) et courbe de force correspondante (droite). [195].....	104
Figure 44 : Le graphique de gauche représentant la charge en fonction du déplacement de l'indenteur dans la matière : les régions relatives à la charge et au retrait sont représentées, $h_f$ représente la déformation résiduelle du matériau après indentation, $h_{max}$ le déplacement maximal de l'indenteur dans la matière et S la raideur du matériau indenté. Le graphique de droite représente la contrainte mécanique appliquée à la matière en fonction de la déformation observée : ce graphique permet d'illustrer les domaines élastiques et plastiques. [199] .....	108
Figure 45 : Vue schématique (à gauche) du procédé d'indentation et de la déformation résiduelle résultante, et différence entre une déformation élastique et une déformation plastique lors de mesure de courbes de charge-déplacement (à droite) .....	109
Figure 46 : Vue de côté de l'équipement de réflectivité des neutrons D17, utilisé ici en mode TOF [202].....	112
Figure 47 : Géométrie de diffusion d'une expérimentation de réflectivité [203].....	113
Figure 48 : Courbe de réflectivité selon le transfert de moment $Q_z$ (exprimé en longueur d'onde variable : mode TOF) simulée d'un système composé d'une couche de 25 nm de $SiO_2$ sur un wafer de silicium et mesure de densité de longueur de diffusion correspondante (SLD) selon la profondeur de pénétration du faisceau de neutrons dans la matière. [203] .....	114
Figure 49 : Principe de la méthode de l'insertion de lame de Maszara (gauche) et photo de l'onde décollée sur un collage $SiO_2-SiO_2$ (format barrette) (à droite) .....	116
Figure 50 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du SAM (gauche) et exemple d'observation obtenue en microscopie acoustique de collage d'oxyde déposé après un recuit à $600^\circ C-2h$ (droite).....	118
Figure 51 : Principe de la mesure de réflectivité des rayons X par la tranche (échantillons de 4 mm de largeur) .....	119
Figure 52 : Evolution des bandes d'absorption -OH et $H_2O$ dans le temps, observées par FTIR pour différentes natures de couches minces (TEOS en injection directe liquide ou bulleur) et de temps de vieillissement après dépôt – épaisseur déposée à $400^\circ C$ de $SiO_x$ TEOS de $1\mu m$ .....	127
Figure 53 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation de collages de différentes natures (bulleur et injection directe liquide) de couches minces non vieilles d'oxydes déposés PECVD (épaisseur $1\mu m$ , déposé à $400^\circ C$ , CMP Touch 50 nm).....	129
Figure 54 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation de collages de de couches minces d'oxydes déposés PECVD – injection bulleur, avec et sans vieillissement en environnement salle blanche avant collage (épaisseur 150 nm, déposé à $400^\circ C$ , CMP Touch 50 nm) .....	130
Figure 55 : Représentations, selon la température de consolidation de l'interface de collage ( $^\circ C$ ), des profondeurs d'interface de collage (i.e. profondeur du pic de déficit de	

densité électronique) à gauche et des largeurs à mi-hauteur de l'interface de collage (i.e. du pic de déficit de densité électronique correspondant) à droite des collages symétriques d'oxydes de type injection directe liquide (courbes bleue foncées et noire) et des collages symétriques d'oxydes de type injection bulleur (courbes bleue azur et vert clair) .....	133
Figure 56 : Courbes de réflectivité $q4.Rq$ de l'échantillon P1 pour différentes températures de consolidation du collage (à gauche) et profil de densité électronique correspondant à température ambiante (à droite) .....	136
Figure 57 : Exemple de courbe de réflectivité en $q4.Rq$ pour un collage d'oxydes de silicium déposés de 100 nm d'épaisseur post-CMP .....	136
Figure 58 : Illustrations respectives de l'évolution de la profondeur d'interface de collage (à gauche) et de la largeur d'interface à mi-hauteur correspondante (à droite) selon la température de consolidation du collage pour différents collages d'oxydes de silicium déposés (nature, épaisseur, vieillissement) .....	137
Figure 59 : Profil d'interface de différents collages de films SiO <sub>2</sub> vieillis et non vieillis PECVD en fonction de la température de consolidation du collage .....	139
Figure 60 : Evolution au cours du temps de contraintes résiduelles pour différentes natures de couches minces SiO <sub>2</sub> de type PECVD .....	146
Figure 61 : Deux cycles in-situ consécutifs de mesures d'évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la température (celle-ci évoluant de la température ambiante à 500°C) d'une couche mince SiO <sub>2</sub> vieillie 3 mois issue de système d'injection bulleur ..	147
Figure 62 : Mesure des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O observées par FTIR d'une couche mince de type bulleur après dépôt (courbe noire), 3 mois après dépôt (courbe rouge), après un premier (courbe bleue) et deuxième cycle thermique (courbe mauve) 148	
Figure 63 : Variation de contrainte résiduelle au cours du temps d'une couche mince de SiO <sub>2</sub> PECVD sans aucun cycle thermique et après deux cycles thermiques .....	148
Figure 64 : Impact du recuit de séchage post-dépôt sur l'énergie de collage direct dans le cas du collage d'oxyde type « injection directe liquide » (à gauche) et du collage d'oxyde type « injection bulleur » (à droite) .....	150
Figure 65 : Influence du recuit de séchage à 450°C - 2 heures sous O <sub>2</sub> sur la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle des couches minces d'oxydes de silicium déposées selon la nature (injection liquide ou injection bulleur) du matériau déposé	151
Figure 66 : Influence du recuit de séchage à 450°C - 2 heures sous O <sub>2</sub> sur l'évolution des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O dans le temps, observées par FTIR pour différentes natures de couches minces : couches minces issues de système d'injection liquide à gauche et couches minces issues de système d'injection bulleur à droite	151
Figure 67 : Evolution au cours du temps de contraintes résiduelles d'une couche de 150 nm d'épaisseur et d'une couche de 1 µm d'épaisseur de SiO <sub>2</sub> PECVD issus de systèmes d'injection de type bulleur .....	152

Figure 68 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation du collage de structures collées de couches minces de SiO <sub>2</sub> PECVD de type bulleur non vieilles d'épaisseurs déposées variables .....	153
Figure 69 : Variation de contraintes résiduelles au cours du temps de couches minces SiO <sub>2</sub> PECVD de 150 nm (courbe rouge) et 1µm (courbe noire) d'épaisseurs obtenues par injection directe liquide .....	154
Figure 70 : Evolution au cours du temps des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O d'une couche mince SiO <sub>2</sub> PECVD de 1 µm d'épaisseur obtenue par injection directe liquide	154
Figure 71 : Evolution au cours du temps des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O d'une couche mince SiO <sub>2</sub> PECVD de 150 nm d'épaisseur obtenue par injection directe liquide	155
Figure 72 : Energies de collage direct de couches minces de SiO <sub>2</sub> PECVD non vieilles et vieilles 2 mois de 150 nm d'épaisseur .....	155
Figure 73 : Schématisation de la forme d'eau présente à l'interface de collage selon l'intensité de la corrosion sous contrainte « interne » .....	159
Figure 74 : Diagramme schématique représentant les expérimentations réalisées sur une plaque d'oxyde de silicium déposé : (1) vieillissement accéléré, (2) gravure HF10%, (3) vieillissement en environnement salle blanche et (4) cycle de séchage .....	169
Figure 75 : Diagramme schématique représentant les expérimentations réalisées sur une 2 <sup>ème</sup> plaque d'oxyde de silicium déposé : (1) vieillissement en environnement salle blanche, (2) cycle de séchage, (3) gravure HF10% .....	169
Figure 76 : Evolution progressive des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O d'un oxyde de silicium déposé de 150 nm d'épaisseur cible et issu d'un système d'injection directe liquide, lequel a subi les étapes du processus explicité en Figure 74.....	171
Figure 77 : Evolution progressive des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O d'un oxyde de silicium déposé de 150 nm d'épaisseur cible et issu d'un système d'injection directe liquide, lequel a subi les étapes du processus explicité en Figure 75.....	171
Figure 78 : Filiation de contrainte résiduelle (MPa) dans l'épaisseur d'un oxyde déposé vieilli et d'une épaisseur initiale de 150 nm .....	173
Figure 79 : Evolution des bandes d'absorption -OH et H <sub>2</sub> O dans l'épaisseur d'un oxyde déposé vieilli et d'une épaisseur initiale de 150 nm .....	173
Figure 80 : Courbes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident pour les oxydes de silicium déposés de type injection « bulleur » de 150 nm d'épaisseur déposée, séché (en haut à gauche), immergé 4 mois dans D <sub>2</sub> O (en haut à droite) et immergé 4 mois dans H <sub>2</sub> O (en bas à droite) .....	177
Figure 81 : Représentation du gradient d'indice de densité des longueurs de diffusion SLD au sein de l'épaisseur de l'oxyde déposé selon la nature de l'hydrolyse perçue : D <sub>2</sub> O (courbe bleue) ou H <sub>2</sub> O (courbe rouge). L'eau lourde impactant positivement l'indice SLD tandis que l'eau impacte négativement ce dernier .....	178

Figure 82 : Profils de concentration d'eau (courbe rouge) et d'eau lourde (courbe bleue) au sein de couches minces déposées de 150 nm d'épaisseur d'oxydes de silicium issus de systèmes d'injection de type « bulleur » et ayant été immergés pendant 4 mois dans l'eau et lourde respectivement.....	179
Figure 83 : Approximation des données brutes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du flux de neutrons incident (en haut à gauche) et de l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD dans la profondeur de l'oxyde déposé (en bas à gauche) pour une couche mince d'oxyde de silicium déposée par injection directe liquide immergée trois jour dans de l'eau lourde stabilisée à 70°C, puis stockée plus longtemps dans l'eau lourde jusqu'à la mise en place de la caractérisation de réflectivité des neutrons .....	182
Figure 84 : Schéma de l'expérimentation de mesure de la quantité d'eau emmagasinée dans l'oxyde de silicium déposé.....	185
Figure 85 : Courbes de temps de diffusion en fonction l'épaisseur de l'oxyde dans laquelle l'eau a diffusé selon différents ordres de grandeur de diffusivité obéissants à la 2 <sup>ème</sup> loi de Fick .....	187
Figure 86 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation du collage pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et sans vieillissement avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe noire), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe bleue), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire 450°C 2h sous O <sub>2</sub> (courbe rouge) .....	189
Figure 87 : Evolution de la corrosion sous contrainte interne observée à l'interface de collage lors de l'ouverture de cette dernière par insertion de lame en environnement anhydre en fonction de la température de consolidation, exprimée en terme d'énergie dissipée (à gauche) ou en proportion relative de l'énergie de collage mesurée (à droite) pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et sans vieillissement avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe noire), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe bleue), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire 450°C 2h sous O <sub>2</sub> (courbe rouge) .....	190
Figure 88 : Evolution de l'énergie de collage selon la température de consolidation du collage pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et avec un vieillissement accéléré (70°C eau, 1 semaine) avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe bleue), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe rouge), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire 450°C 2h sous O <sub>2</sub> (courbe noire).....	191
Figure 89 : Représentation de l'efficacité de différentes barrières à la diffusion de l'eau de la couche d'oxyde de silicium vers le silicium sous-jacent. A gauche, est représenté un collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur avec une couche de 50 nm de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sous-jacente déposée par LPCVD à 780°C. A droite, est représenté un collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur avec une couche de 50 nm de SiN sous-jacente déposée par PECVD à 480°C .....	194



- Figure 90 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation pour des collages d'oxydes bicouche sans recuit de séchage intermédiaire, des collages d'oxyde de 800 nm d'épaisseurs et des collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur – toutes ces structures ayant subi un recuit de séchage de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> juste avant un vieillissement d'une semaine en environnement salle blanche. .... 199
- Figure 91 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation des collages d'oxydes déposés de 150 nm ou 800 nm d'épaisseur, ayant subi un recuit post-dépôt de 600°C 2 heures sous O<sub>2</sub> et divers vieillissements d'intensités variées 201
- Figure 92 : Représentation de 9 nanoindentations de 1 µm de profondeur réalisées sur un pilier d'oxyde de silicium fortement vieilli en environnement salle blanche de 100 µm de diamètre et de 1 µm d'épaisseur ..... 208
- Figure 93 : Exemples de courbes de Charge-Déplacement obtenues lors de procédés de nanoindentation sur une profondeur de 1 µm sur un pilier d'oxyde thermique d'une épaisseur de 1 µm et de diamètre 100 µm (à gauche) et sur un pilier d'oxyde de silicium déposé fortement hydrolysé d'une épaisseur de 1 µm et de diamètre 100 µm (à droite). ..... 208
- Figure 94 : Schématisation du profil de concentration de l'eau au sein de différentes natures d'oxyde de silicium et de l'implication de l'eau dans l'énergie de collage direct d'oxydes de silicium déposés. .... 211
- Figure 95 : Représentation de cartographies d'adhésion (à gauche) entre une pointe AFM en silicium avec un levier de faible raideur ( $k \sim 0,22$  N/m) et la surface d'un oxyde de silicium de type « low stress » déposé par PECVD (voie SiH<sub>4</sub>) à faible température (150°C) et distribution d'adhésions correspondantes (à droite). Les résultats correspondants à l'oxyde de silicium « fraîchement » déposé sont représentés en haut tandis que les résultats correspondants à l'oxyde de silicium exposé à l'environnement salle blanche pendant 5 semaines sont exposés en bas. Les consignes de l'AFM étant un PeakForce Setpoint (effort à la surface) de 250 pN, une fréquence d'oscillation du levier de 2 kHz et une amplitude (PeakForce amplitude) de 25 nm. .... 214
- Figure 96 : Empreinte d'une profondeur de 70 nm obtenue à la suite de multiples nanoindentations consécutives réalisées à la surface d'un oxyde de silicium déposé par PECVD (1 µm) en un même point et de profondeurs d'indentation variables et allant de 10 nm à 300 nm. .... 218
- Figure 97 : Evolution de l'enfoncement médian observé à la surface d'oxydes déposés issus de systèmes d'injection de type bulleur en fonction de l'effort appliqué via une pointe AFM de type diamond coated en mode PeakForce et selon le niveau d'hydrolyse de l'oxyde – L'oxyde séché est représenté par la courbe noire et l'oxyde fortement hydrolysé est représenté par la courbe rouge. .... 222
- Figure 98 : Evolution de la déformation observée à la surface d'oxydes de silicium thermiques suivant le traitement subi : traitement plasma N<sub>2</sub> (courbe noire), absence de traitement (courbe rouge) et hydrolyse (courbe bleue) et en fonction de l'effort appliqué par une pointe AFM de type diamond coated utilisée en mode PeakForce. .... 223
- Figure 99 : Evolution de la déflexion du levier d'une pointe AFM diamant en engagement simple à la surface d'un oxyde déposé (1 µm) et vieilli en environnement salle blanche

et issu d'un système d'injection de type bulleur, en fonction de l'avancement de la  
pointe AFM. .... 224



## Table des tableaux

Tableau 1 : Coefficients de diffusion D de l'eau sous forme moléculaire, calculés à partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus [79] et des données issues des expérimentations de Roberts avec différentes méthodologies : (1) : Diffusion d'eau marquée au tritium au sein de silices séchées (résultats obtenus en supposant l'équilibre réactionnel atteint cf. partie 1.3.1.2.1) (2) : Même méthodologie, mais sur des échantillons recuits 48h à 1100°C avant diffusion (cf. partie 1.3.1.2.3) (3) : Diffusion d'eau marquée au tritium au sein de silices déjà hydratées (cf. partie 1.3.1.2.3).....	67
Tableau 2 : Exemple de valeurs de coefficients de diffusion d'eau sous forme moléculaire au sein de la silice obtenue à différentes températures de diffusion et pression de vapeur d'eau (par le biais des données de Rigo et Rochet, calculées à partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus) [96] [97] .....	67
Tableau 3 : Bilan des propriétés de la silice thermique.....	78
Tableau 4 : Récapitulatif des différents paramètres et caractéristiques des bâtis de dépôts PECVD utilisés .....	81
Tableau 5 : Détail des principaux modes de vibration rencontrés au sein des oxydes de silicium (les liaisons impliquant l'azote sont représentées dans les oxydes déposés par voie Silane).....	100
Tableau 6 : Courbes de réflectométrie (sous forme $q4.Rq$ ) (ligne 2) et profils de densité électronique à l'interface de collage correspondants (ligne 3) pour des collages symétriques d'oxydes de silicium déposés de 1 $\mu\text{m}$ d'épaisseur, non préalablement vieilli, et issus de système d'injection directe liquide (colonne de gauche) et de système d'injection de type bulleur (colonne de droite). .....	132
Tableau 7 : Tableau récapitulatif de la nomenclature des échantillons traités lors de la seconde expérimentation d'XRR à haute énergie sur les collages d'oxydes de silicium déposés. En vert, les éléments favorisant a priori la quantité relative d'eau et en orange les conditions opposées.....	135
Tableau 8 : Comparatif de la densité de défauts obtenue à l'interface de collage selon la nature du matériau déposé – sans vieillissement préalable en environnement salle blanche	142
Tableau 9 : Comparatif de la densité de défauts obtenue à l'interface de collage selon la nature du matériau déposé - avec un recuit de séchage post-dépôt (450°C - 2 heures sous O <sub>2</sub> ) et avec un vieillissement préalable de 60 jours en environnement salle blanche .....	143
Tableau 10 : Tests de différents budgets thermiques consécutifs sur des collages d'oxydes de silicium déposés de type injection directe liquide précédés de différents traitements de nature hydrophobe ou hydrophile. ....	144
Tableau 11 : Impact du recuit de séchage sur la défektivité observée à l'interface de collage : illustration ici sur des collages d'oxydes de silicium de faible épaisseur, sans vieillissement préalable au collage.....	150
Tableau 12 : Evolution de la défektivité observée à l'interface de collage pour des collages d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur non vieilli, et différentes natures d'oxyde .	157

Tableau 13 : Représentation de la corrosion sous contrainte "interne" (i.e. due uniquement à l'eau présente dans le collage) en valeur absolue (i.e. mJ/m <sup>2</sup> , colonne de gauche) et en valeur relative (en % de l'énergie de collage mesurée) pour des collages de différentes natures de matériau, épaisseur et vieillissement.....	161
Tableau 14 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type « injection directe liquide » de 150 nm d'épaisseur déposée initiale et vieilli une semaine en environnement salle blanche .....	174
Tableau 15 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type "injection directe liquide" de 150 nm d'épaisseur déposée initiale - sans aucun vieillissement en environnement salle blanche.....	175
Tableau 16 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type "injection directe liquide" de 150 nm d'épaisseur déposée initiale – Exemple avec un vieillissement de 3 jours en environnements salle blanche, d'autres mesures sur des oxydes de même nature, épaisseur et vieillissement ont révélées des filiations de contraintes toutes autres dévoilant un remplissage encore en cours de l'oxyde en eau, commençant par la surface et avec un oxyde en profondeur plutôt sec .....	175
Tableau 17 : Récapitulatif des différents échantillons d'oxyde de silicium déposé par injection directe liquide analysés par réflectivité des neutrons au sein de cette étude de la diffusion de l'eau dans les oxydes issus de système d'injection liquide.....	181
Tableau 18 : Récapitulatif des résultats obtenus en réflectivité des neutrons concernant les couches minces déposées d'oxyde de silicium issus de systèmes d'injection directe liquide.....	183
Tableau 19: Tableau de l'avancement réactionnel de la génération d'oxyde de silicium à partir de l'eau contenue dans l'oxyde de silicium déposé.....	186
Tableau 20: Comparaison des défautivités obtenues après une consolidation de l'interface de collage à 600°C - 2 heures en ce qui concerne les structures suivantes avec ou sans vieillissement préalable au collage : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 450°C – 2 heures sous O <sub>2</sub> , le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm.....	192
Tableau 21 : Comparaison des défautivités obtenues après une consolidation de l'interface de collage à 400°C - 2 heures, consécutive à une première consolidation à 200°C – 2 heures (ligne du haut) et une consolidation de l'interface de collage à 600°C – 2 heures, consécutive aux consolidations thermiques de 400°C – 2 heures et de 200°C – 2 heures (ligne du bas) en ce qui concerne les structures suivantes avec un vieillissement préalable au collage d'une semaine en environnement salle blanche : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 600°C – 2 heures sous O <sub>2</sub> , le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm.....	195
Tableau 22 : Représentation des défautivités de collage obtenues après une consolidation de l'interface de collage effectuée à 600°C – 2 heures, consécutive à des consolidation thermiques préalables respectives de 200°C – 2 heures, et 400°C – 2 heures en ce qui concerne les structures suivantes avec un vieillissement préalable au collage de	

plusieurs semaines en environnement salle blanche suivi d'un recuit de séchage 600°C – 2 heures sous O <sub>2</sub> juste avant collage : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 600°C – 2 heures sous O <sub>2</sub> , le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm.....	198
Tableau 23 : Représentation de la densité de défauts à l'interface de collage pour des collages d'oxydes déposés d'épaisseur déposée de 150 nm ou 800 nm avec un recuit de séchage à 600°C 2 heures sous O <sub>2</sub> , avec ou non un vieillissement accéléré à la suite de ce recuit. Les consolidations thermiques considérées ici sont successives (de 200°C 2h à 800°C 2h par incrémentation de 200°C) .....	200
Tableau 24 : Représentation des valeurs moyennes de module d'élasticité E et de dureté H obtenues suite à une série de nanoindentations selon une typologie de matériau donné, l'épaisseur de ce même matériau et la profondeur indentée. Les valeurs surlignées en orange et en jaune ne sont pas à prendre en considération. Les premières étant trop impactées par le substrat sous-jacent (profondeur indentée supérieure à l'épaisseur d'oxyde) et les secondes étant anormalement faibles en termes de dureté ou de module d'élasticité. ....	209
Tableau 25 : Représentation des empreintes consécutives aux nanoindentations réalisées à l'aide du mode PeakForce (AFM) avec une durée d'indentation fixée à 10 secondes et un effort appliqué de 9,6 µN sur des surfaces d'oxydes de silicium déposés par PECVD (voie silane) à 150°C et de durées d'exposition à l'environnement salle blanche variables. ....	216
Tableau 26 : Représentation des empreintes consécutives aux nanoindentations réalisées à l'aide du mode PeakForce (AFM) avec une durée d'indentation d'une minute et un effort appliqué de 9,6 µN sur des surfaces d'oxydes de silicium déposés par PECVD (voie silane) à 150°C et de durées d'exposition à l'environnement salle blanche variables. ....	217
Tableau 27 : Cartographies et distributions de raideurs correspondantes obtenues à la surface d'oxydes de silicium déposés de niveaux d'hydrolyse variables à l'aide du mode Force-Volume de l'AFM.....	220
Tableau 28 : Analyse de courbes de force (déflexion selon avancement) réalisées sur des oxydes thermiques en vue d'observer l'impact du traitement plasma N <sub>2</sub> sur la raideur de la subsurface du matériau .....	224
Tableau 29 : Analyse de courbes de force (déflexion selon avancement) réalisées sur des oxydes de silicium déposés et issus de systèmes d'injection de type bulleur en vue d'observer l'impact du niveau d'hydrolyse de la couche déposée.....	225
Tableau 30 : : Synthèse des courbes d'approche-retrait obtenues sur diverses surfaces d'oxyde de silicium à l'aide d'une pointe de faible raideur (5 N/m) – L'approche est représentée sur la courbe bleue et le retrait est représenté sur la courbe rouge.....	226
Tableau 31 : Hauteur des pics adhésifs mesurés lors du retrait d'une pointe AFM de raideur 5 N/m à la surface de divers oxydes de silicium thermiques .....	227

Tableau 32 : Hauteur des pics adhésifs mesurés lors du retrait d'une pointe AFM de raideur 5 N/m à la surface de divers oxydes de silicium déposés issus de systèmes d'injection de type bulleur..... 227

## Glossaire

**AFM** : Atomic Force Microscopy. Microscopie à force atomique.

**BCB** : divinylsiloxane bis-BenzoCycloButène.

**BESOI** : Bonded and Etched Silicon On Insulator. Substrat de silicium sur isolant collé et grave.

**BOX** : Burried OXide. Oxyde enterré.

**BSOI** : Bonded Silicon On Insulator. Substrat de silicium sur isolant collé.

**CARO** : Acide de Caro ou Acide peroxymonosulfurique.

**CMOS** : Complementary Metal Oxide Semiconductor. Semiconducteur à oxyde de métal complémentaire.

**CMP** : Chemical and Mechanical Polishing. Polissage mécano-chimique.

**CTE** : Coefficient of Thermal Expansion. Coefficient de dilatation thermique.

**CVD** : Chemical Vapor Deposition. Dépôt chimique en phase vapeur.

**DCB** : Double Cantilever Beam. Double éprouvette en porte-à-faux ou double levier à déplacement imposé.

**ELTRAN** : Epitaxial Layer TRANSfer. Procédé de transfert de couche obtenue par épitaxie.

**ESRF** : European Synchrotron Radiation Facility.

**FAR** : Face Arrière.

**FAV** : Face Avant.

**FRT** : Equipement de mesure automatisé du bow semi.

**FTIR** : Fourier Transform InfraRed. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**FTIR-MIR** : Fourier Transform InfraRed with Multiple Intern Reflexion. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à réflexion interne multiple.

**GOI** : Germanium On Insulator. Substrat de germanium sur isolant.

**HF** : HydroFluoric Acid. Acide fluorhydrique.

**HRTEM** : High Resolution Transmission Electron Microscopy. Microscopie électronique en transmission et à haute résolution.



**ILL** : Institut Laue Langevin.

**JKR** : Modèle de contact de Johnson, Kendall et Roberts.

**MEMS** : MicroElectroMechanical Systems. Microystèmes életromécaniques.

**MOSFET** : Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor. Transistor à effet de champ à grille metal-oxyde.

**NRA** : Nuclear Reaction Analysis

**PECVD** : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Déposition chimique en phase vapeur assistée par Plasma.

**PVD** : Physical Vapor Deposition. Dépôt physique en phase vapeur.

**RCA** : Radio Corporation of America. Procédé SC1 suivi de procédé SC2.

**RF** : Radio Fréquence.

**RMS** : Root Mean Squared. Moyenne quadratique.

**RT** : Room Temperature. Température ambiante.

**SAM** : Scanning Acoustic Microscopy. Microscopie acoustique à balayage.

**SC1** : Standard Clean 1. Nettoyage SC1.

**SC2** : Standard Clean 2. Nettoyage SC2.

**SIMOX** : Separated by Implantation of Oxygen. Séparation par implantation d'oxygène.

**SiO<sub>x</sub>**: Oxyde de silicium non stœchiométrique (avec  $1,8 < x < 1,9$ ). La non stœchiométrie est rencontrée dans le cas des oxydes de silicium déposés.

**SLD** : Scattering Length Density. Indice de densité des longueurs de diffusion

**SOI** : Silicon On Insulator. Substrat de silicium sur isolant.

**SOS** : Silicon On Sapphire. Substrat de silicium sur saphir.

**TEM** : Transmission Electron Microscopy. Microscopie électronique en transmission.

**TEOS** : TetraEthyl OrthoSilicate. L'orthosilicate de tétraéthyle de formule Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

**XRR** : X-Ray Reflectivity. Réflectivité ou réflectométrie des rayons X.

**ZNC** : Zones Non Collées.

# Introduction générale

Dans un contexte de développement des nouvelles technologies et en particulier des technologies mobiles, la miniaturisation, l'allègement et la réduction de la consommation des composants sont les principales problématiques d'aujourd'hui. Afin de réduire la taille de ces technologies dites « mobiles », il convient de développer plus encore les possibilités d'intégration 3D puisque l'approche planaire a atteint ses limites. Dans ce cadre-là, il est intéressant de développer des technologies d'assemblages permettant d'empiler de fines couches de matériaux isolants et conducteurs de manière optimisée tout en maîtrisant les coûts.

Parmi les matériaux isolants utilisés dans le domaine de la microélectronique, l'oxyde de silicium est de loin le plus répandu et en particulier l'oxyde de silicium thermique, c'est-à-dire celui issu d'un recuit à haute température (800°C-1200°C) du silicium en atmosphère oxydante. Il y a alors une consommation du silicium pour produire l'oxyde de silicium. Cette technologie de fabrication de l'oxyde ne permet pas de travailler sur des matériaux avancés ou des composants spécifiques qui ne peuvent supporter des températures supérieures à 500°C. Dès lors, la technologie de dépôt à basse température devient intéressante (PVD ou PECVD), en particulier les dépôts de type PECVD, rapides et facilement industrialisables.

Le collage direct consiste en la mise en contact de surfaces suffisamment propres et lisses afin d'obtenir, entre elles, un collage spontané à température ambiante sans l'ajout de polymère. Cette technique, très usitée dans le domaine des micro-technologies, ne fut que très peu étudiée concernant la mise en contact d'oxydes de silicium déposés par PECVD. La compréhension des mécanismes mis en jeu pour le collage direct de ces oxydes déposés et l'impact des propriétés de ces couches sur le collage constitue l'objet d'étude principal de ce mémoire.

Dans le chapitre 1, nous illustrerons le contexte général dans lequel s'inscrit cette étude. L'historique de l'état de l'art concernant le sujet sera introduit et les modèles avancés par la communauté scientifique au cours du temps dans le cadre du collage hydrophile seront exposés ici. L'impact de l'eau sur les silices revêtant une grande importance sur le collage direct hydrophile, les notions de diffusion d'eau dans les silices seront introduites dans ce premier chapitre.

Après cette première approche du collage direct et des aspects de diffusion d'eau dans les silices, la partie expérimentale de l'étude sera détaillée au sein du chapitre 2. Il s'agira d'expliquer, en premier lieu, la réalisation d'oxydes de silicium déposés, ainsi que la réalisation de structures collées à base de ces couches minces d'oxydes déposées sur des substrats de silicium. Les préparations de surfaces et les méthodes de diffusion d'eau seront présentées, suivies des recuits appliqués à ces structures permettant la consolidation de l'interface de collage. Dans une deuxième partie de ce chapitre, les techniques de caractérisations relatives aux couches minces avant collage d'abord, et aux structures collées d'oxydes de silicium déposés ensuite, seront abordées. Cela permettra de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du collage de ces matériaux qui ont des propriétés qui les démarquent des oxydes thermiques.

Nous arrivons ensuite au cœur de ce manuscrit illustré par les chapitres 3, 4 et 5. Les mécanismes de diffusion d'eau dans les oxydes déposés et leurs impacts sur le collage direct hydrophile seront présentés. Les couches minces seront d'abord caractérisées via des mesures classiques relatives au dépôt telles que la mesure de flèche ou la mesure de la signature

infrarouge, puis l'accent sera mis sur l'aspect mécanique via la nanoindentation et l'utilisation de l'AFM ainsi que sur l'étude de la diffusion d'eau via la réflectivité des neutrons. Enfin, l'interface de collage sera étudiée, via la réflectivité des rayons X et des caractérisations plus conventionnelles telles que la microscopie acoustique et la mesure d'énergie de collage. Les liens entre les propriétés des couches minces déposées et les mécanismes mis en jeu lors du collage direct de ces couches seront alors explicités.

Plus précisément, plusieurs facteurs propres aux oxydes de silicium déposés permettent de modifier significativement la qualité du collage direct, que cela soit à température ambiante, ou après consolidation thermique. Ces facteurs et leurs impacts sur le collage direct seront présentés dans le chapitre 3. Nous montrerons que ces facteurs et paramètres influents modifient la capacité du film à absorber de l'eau dans son volume. Le lien entre cette notion d'absorption d'eau et l'énergie de collage sera démontré et les mécanismes de cinétiques d'absorption d'eau seront explicités.

Le collage direct s'effectuant au niveau des aspérités en contact à l'interface de collage, ainsi que le fait que l'eau soit mobilisée pour obtenir un collage avec une meilleure tenue mécanique nous amène à nous interroger sur la position réelle de l'eau dans l'oxyde de silicium déposé. Cette problématique constituera l'objet principal du chapitre 4. Pour ce faire, différents moyens seront mis en œuvre. Nous commencerons par étudier l'homogénéité du film d'oxyde de silicium déposé dans son épaisseur en nous intéressant particulièrement à la contrainte du film. Puis, une expérimentation de réflectivité des neutrons sur des films de diverses épaisseurs et contenant des quantités d'eau variables sera mis en œuvre. Enfin, nous essaierons de déterminer la quantité d'eau mise en jeu et nous optimiserons une structure particulière permettant de tirer profit de la présence d'eau tout en limitant les inconvénients subséquents.

Une fois que le lien entre la présence d'eau et l'énergie de collage aura été démontré et que les interrogations relatives à la position de l'eau dans ces structures seront levées, il restera à comprendre le mécanisme physique mobilisant l'eau et ayant lieu à l'interface de collage permettant d'obtenir un collage de meilleure tenue. L'aspect mécanique, en volume d'abord, et en surface ensuite sera examiné. Cette analyse nous permettra de tirer des conclusions sur les mécanismes mis en jeu lors du collage direct d'oxydes de silicium déposé et constituera l'objet du chapitre 5.

# **Chapitre 1 : Présentation du collage direct, des oxydes de silicium déposés et de la notion de diffusion d'eau dans la silice**

L'objectif de ce premier chapitre de thèse est d'introduire les éléments de l'état de l'art utiles à la compréhension du collage direct, et plus spécifiquement par la suite au collage direct de couches minces d'oxydes de silicium déposés.

La première partie de ce chapitre s'articulera autour de la présentation du collage. Les différentes techniques de collages utilisées en microélectroniques seront tout d'abord introduites. Le collage direct sera alors ensuite présenté plus spécifiquement. Le principe général et les différentes forces mises en jeu seront explicités. Les prérequis de morphologie et de propreté nécessaires au collage direct seront ensuite présentés. Enfin, quelques applications et limitations du collage direct en microélectronique seront évoquées.

La deuxième partie sera principalement dédiée à la présentation de l'historique de la compréhension des différents mécanismes du collage direct, depuis sa découverte jusqu'à aujourd'hui. Nous présenterons les différents mécanismes au cours du temps et les différentes expérimentations et réflexions ayant permis des progrès sur la compréhension de la fermeture de l'interface de collage et sur la gestion des différentes espèces situées à l'interface de collage.

Enfin dans la dernière partie, l'intérêt de l'utilisation des oxydes de silicium déposés dans le cadre du collage direct hydrophile sera brièvement introduit. La physicochimie jouant un rôle important sur les mécanismes de fermeture d'interface de collage, les notions de diffusion d'eau au sein des silices seront explicitées plus en détails. Les mécanismes réactionnels entre l'eau et la silice seront explicités ainsi que le modèle de diffusion-réaction de Doremus. Des ordres de grandeurs, tant au niveau des coefficients de diffusion, que de la solubilité ou de la longueur de diffusion seront évoqués afin d'établir par la suite des points de comparaison. Enfin l'impact de différents paramètres sur la diffusion de l'eau ou de la diffusion de l'eau sur la silice sera étudié. Cette partie se clôturera par un bref aperçu des moyens d'investigations expérimentaux classiquement utilisés dans la littérature.

## **1.1 Introduction au collage direct et à d'autres techniques de collage**

Le collage est une technique très utilisée dans le domaine de la microélectronique consistant en la mise en contact de deux matériaux afin d'élaborer de nouveaux substrats, des hétérostructures, des microsystèmes électromécaniques (MEMS) ou encore de constituer une étape d'un procédé comme le report d'une couche mince. Il s'agit d'une manière générale d'une bonne alternative à l'épitaxie lorsque les paramètres de mailles ou les coefficients d'expansion thermique sont trop éloignés d'une couche à l'autre.

Plusieurs techniques de collage existent. Le collage direct en étant une parmi d'autres. Le collage peut se faire avec ou sans ajout de matière à l'interface de collage, et les procédés de collage varient également suivant la nature des couches de matériaux à coller. En effet, les couches de nature métalliques par exemple, autorisent des procédés alternatifs en plus du collage direct tels que le scellement eutectique ou la thermocompression de par leurs propriétés particulières (ductilité, point de fusion abaissé d'un alliage de composition eutectique).

Nous allons tout d'abord passer en revue ces différentes techniques de collage avant de nous concentrer principalement sur le collage direct.

### **1.1.1 Les différentes techniques de collage utilisées en microélectronique**

#### **1.1.1.1 Techniques de collage nécessitant une couche intermédiaire à l'interface de collage**

Il s'agit d'une technique de collage connue sous le nom de collage adhésif ou collage polymère. Dans ce type de collage, une résine ou un polymère est utilisé entre deux matériaux à assembler. Une grande variété de matériaux peut être assemblée par ce procédé (verre, silicium, polymère, métaux).

De très nombreux polymères peuvent jouer le rôle de couche adhésive à l'interface de collage. Le BCB (divinylsiloxane bis-benzocyclobutène) est très utilisé en microélectronique afin de réaliser l'encapsulation de MEMS notamment [1]. L'avantage d'utiliser des couches adhésives polymères est que cela ne nécessite pas ou peu de préparations préalables. La couche polymère est également souvent utilisée pour la relaxation de contraintes. Les conditions thermiques d'utilisation sont en revanche limitées et il faut prendre garde à la température de transition vitreuse. Le matériau BCB a l'avantage de présenter une température de transition vitreuse relativement élevée ( $T_g \sim 380^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, l'herméticité du collage adhésif n'est pas totale et peut être un inconvénient pour certaines applications. De plus, la distance entre les deux substrats à coller via cette méthode est bien souvent délicate à maîtriser.

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

Nous allons désormais expliciter le cas du collage de couches métalliques. Ces dernières sont employées principalement afin de réaliser des interfaces conductrices. Les deux principales techniques de collage pour ce type de matériaux sont la thermocompression et le scellement eutectique.

En ce qui concerne la technique de thermocompression, il s'agit de la mise en contact de deux couches métalliques avec l'application conjointe d'un traitement thermique et d'une compression mécanique afin d'assembler les deux substrats. Les couches métalliques sont généralement déposées au préalable sur les substrats à assembler selon divers procédés : évaporation, pulvérisation ou dépôt électrochimique. Une couche sous-jacente de différente nature est parfois utilisée comme couche d'accroche ou comme barrière de diffusion.

Lors de la thermocompression, des phénomènes de diffusion des atomes métalliques s'opèrent et ces derniers migrent jusqu'aux joints de grains des couches métalliques ainsi qu'à l'interface de collage. Alors que la montée en température favorise la mobilité des atomes métalliques, la compression permet d'accroître la surface de contact des différentes couches à coller. On utilise dès lors pour ce type de technologie de collage des métaux réputés très ductiles comme l'or, le cuivre, ou l'aluminium [2]. Les gammes de températures et de pressions appliquées étant respectivement de l'ordre de  $[300^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}]$  et de quelques MPa à quelques centaines de MPa.

L'autre technique de scellement de l'interface de collage des composés métalliques repose sur une caractéristique des alliages binaires de métaux. En effet, lorsque l'alliage est à la composition eutectique, l'apport d'énergie thermique à fournir pour liquéfier l'alliage est minimal par rapport à toutes les autres compositions possibles puisque lors d'une montée en

température les deux phases constituant l'alliage seront liquides en même temps. Il s'agit donc, de déposer un alliage binaire à la composition eutectique sur les deux substrats à coller, puis d'appliquer un traitement thermique à la température d'eutectique dès lors que les deux alliages eutectiques sont en contact l'un avec l'autre. Cela entraîne alors la fusion des deux couches d'alliages qui n'en forment progressivement plus qu'une seule. Lors du retour à la température ambiante, l'interphase créée revient à l'état solide. La microstructure de ce dernier est alors caractéristique des alliages de composition eutectique avec une microstructure lamellaire. Cette technique appelée collage ou scellement eutectique, permet d'abaisser le point de fusion de l'alliage et les températures de fusion correspondantes sont alors généralement comprises entre 150°C et 400°C pour les métaux les plus couramment utilisés en microélectronique [3]. Ces derniers sont les alliages Au-Sn, Au-In, Al-Ge, ou encore Au-Si [4].

Les couches métalliques peuvent par ailleurs être également éligibles au collage direct. Dans ce cas, une préparation de surface adéquate est nécessaire et des liaisons de type métalliques sont alors créées entre les deux couches des différents substrats à assembler en l'absence d'oxydation de surface.

### **1.1.1.3 Technique de collage sans ajout de matière**

Il existe principalement deux types de collage ne nécessitant aucun ajout de matière : le collage anodique et le collage direct.

Le collage anodique, également appelé collage électrostatique a été mis en œuvre pour la première fois dans les années 1970 par Wallis [5]. Ce procédé repose sur l'application d'une tension de part et d'autre des deux substrats à assembler. Cette technologie de collage est très utilisée pour le scellement d'un substrat de silicium avec un substrat en verre [6]. Les deux substrats précités sont alors mis en contact et sous l'application d'un champ électrique (anode au silicium et cathode au verre), l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$  rentrant dans la composition du verre se dissocie : les cations  $\text{Na}^+$  migrent vers la cathode laissant les anions  $\text{O}^{2-}$  fixes à l'interface de collage. Le verre se décharge donc négativement et une zone de déplétion se crée alors progressivement dans le silicium au niveau de l'interface de collage. La différence de potentielle ainsi créée permet d'écraser les deux surfaces l'un contre l'autre et les mécanismes de collage direct prennent alors le relais pour souder les deux matériaux.

La durée du procédé est généralement de seulement quelques minutes en fonction des températures et des tensions appliquées. Les tensions appliquées se situent dans la gamme [200 V-1000 V]. La température comprise dans la gamme de température [200°C-500°C] est spécifiquement choisie sous la température de transition vitreuse du verre. L'état de surface et de propreté des surfaces en jeu est très important. Le collage anodique peut permettre de sceller au verre des substrats de diverses natures autres que le silicium tels que le verre [7], des métaux [8] ou encore d'autres matériaux monocristallins [9].

La deuxième technique de collage sans ajout de matière est la technique de collage direct. Cette dernière sera explicitée dans la partie 1.1.2 qui suit.

## **1.1.2 Présentation du collage direct**

### **1.1.2.1 Définition du collage direct et des forces mises en jeu dans ce dernier**

Le collage direct est un phénomène d'adhésion spontanée à température ambiante intervenant lors de la mise en contact de surfaces sous des conditions surfaciques

particulières. Pour que ce phénomène se produise, il est nécessaire que les deux surfaces ainsi rapprochées soient parfaitement propres, lisses et sans particules. Dès lors que ses conditions sont réunies et que les surfaces sont suffisamment proches l'une de l'autre, les forces attractives deviennent suffisamment élevées pour maintenir le contact entre les deux surfaces via la création dès la température ambiante de liaisons intermoléculaires avec des forces de faible énergie telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogènes ou encore les forces de capillarité. Ces dernières apparaissent dès lors que les surfaces sont hydrophiles et que le film d'air est d'épaisseur suffisamment faible et homogène. Les surfaces peuvent glisser facilement l'une sur l'autre mais deviennent difficiles à séparer par le biais d'une simple traction. Les forces de van der Waals apparaissent dès lors que l'air est chassé de l'interface de collage et que les surfaces se rapprochent encore. L'intérêt de cette technique de collage est qu'aucun apport de matière n'est nécessaire pour provoquer l'adhésion des surfaces.

L'énergie nécessaire à la séparation des surfaces est l'énergie de collage : l'adhérence. A température ambiante, le collage est réversible : les surfaces peuvent à nouveau être séparées par le biais d'une action mécanique (de type insertion de lame par exemple). Pour augmenter l'énergie de collage et ainsi renforcer l'adhérence des surfaces, il est possible de remplacer progressivement les liaisons de faible énergie par des liaisons de plus forte énergie de type liaisons covalentes à l'aide d'un traitement thermique (recuit de consolidation de l'interface de collage). C'est alors que le collage devient irréversible.

Il existe principalement deux types de collages directs : le collage hydrophobe et le collage hydrophile. Le terme hydrophile ou hydrophobe caractérise l'affinité de la surface avec l'eau. Une surface dite hydrophile a une grande affinité avec l'eau et est recouverte par un film d'eau lors de la mise à l'air atmosphérique. A l'inverse, une surface hydrophobe n'a pas d'affinité avec l'eau et n'est pas mouillée par l'eau.

Dans le cas du collage hydrophobe de silicium, les surfaces en contact sont majoritairement recouvertes de terminaisons Si-H dont la présence est généralement due à un rinçage à l'acide fluorhydrique (HF) ou encore via un recuit à haute température sous atmosphère  $H_2$ .

En revanche, dans le cas du collage hydrophile de silicium, qui correspond au champ d'étude de cette thèse, les surfaces en jeu sont principalement recouvertes de liaisons Si-OH, responsables de l'affinité avec l'eau. Ce type de surface est systématiquement obtenu dans le cas des oxydes de silicium, mais aussi dans le cas du silicium après un nettoyage oxydant permettant l'apparition d'un oxyde natif (oxyde de silicium très fin  $< 1$  nm). Les terminaisons Si-OH impliquent le piégeage d'un film d'eau au moment du collage.

De nombreuses études furent réalisées à propos de l'hydrophilie ou l'hydrophobie de la surface avant collage direct et son impact sur le scellement de l'interface de collage. On peut citer à titre d'exemple les résultats obtenus à ce sujet au sein du laboratoire explicités en Figure 1 ci-dessous. [10]

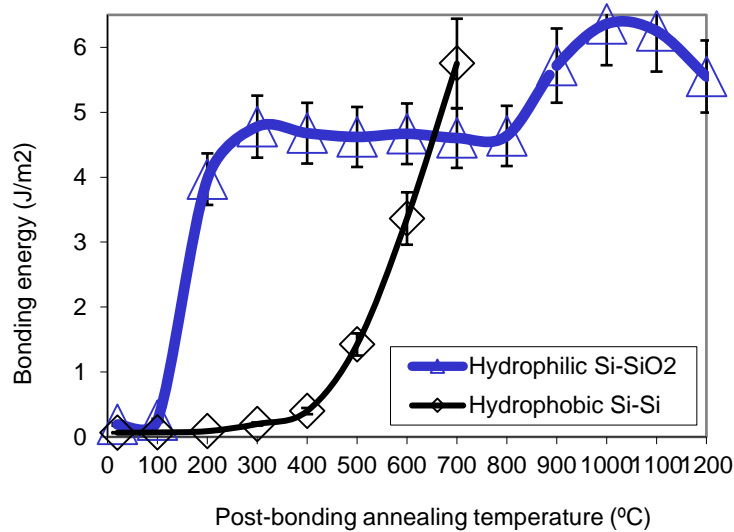


Figure 1 : Energie de collage mesurée en atmosphère anhydre dans le cas d'un collage Si-Si hydrophobe (courbe noire) et d'un collage Si-SiO<sub>2</sub> hydrophile (courbe bleue), après différents recuits (isothermes, 2 heures) [10]

Selon la nature hydrophobe ou hydrophile du collage, l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage est très différente (cf. Figure 1). En ce qui concerne les collages Si-Si à température ambiante, les collages hydrophobes présentent une énergie de collage de l'ordre de quelques dizaines de mJ/m<sup>2</sup>, bien inférieure à celle des collages hydrophiles de l'ordre de 160 à 200 mJ/m<sup>2</sup>. Cette différence s'explique par le fait que les liaisons mises en jeu lors d'un collage hydrophobe à température ambiante sont des forces de type van der Waals. L'énergie de collage  $W$  (Figure 2) entre deux plans attirés par des forces de van der Waals, et séparés par une distance  $D$  s'exprime selon l'expression suivante [11] :

$$W = -\frac{A_{123}}{12 \cdot \pi \cdot D^2} \quad (J \cdot m^{-2})$$

Matériau 1

Matériau  
ou milieu 2

Matériau 3

$\leftarrow$   $D$   $\rightarrow$

Figure 2 : Energie de van der Waals entre deux surfaces planes séparées par une distance  $D$

Avec  $A_{123}$  la constante de Hamacker. Cette dernière dépend uniquement de la nature des matériaux mis en jeu. Ainsi, pour des collages hydrophobes de deux wafers de silicium séparés par une couche d'air (Si/Air/Si), la constante de Hamacker est de :  $21 \cdot 10^{-20}$  J [11]. La distance d'équilibre  $D$  relative à ce type de collage peut être déterminée par le biais de mesure de réflectivité des rayons X (méthode décrite dans la partie 2.2.2.3) et est de l'ordre de 0,9 nm [12]. Ainsi la contribution des forces de van der Waals dans l'énergie de collage obtenue est de 7,4 mJ/m<sup>2</sup>, ce qui est très proche de l'énergie de collage obtenue à température ambiante pour le collage hydrophobe. Cela signifie donc que les forces de van der Waals jouent bien un rôle prépondérant à température ambiante dans le collage hydrophobe.

En ce qui concerne le collage hydrophile à température ambiante, l'énergie de collage obtenue est deux à trois fois supérieure à la contribution des forces de van der Waals (0,4 mJ/m<sup>2</sup> dans le cas hydrophile SiO<sub>2</sub>/Air/SiO<sub>2</sub>) dans l'énergie de collage, ce qui signifie que d'autres liaisons opèrent à l'interface de collage et rentrent en compte dans la plus forte énergie de collage obtenue. Il s'agit vraisemblablement de liaisons hydrogènes. En effet, les



surfaces d'oxydes natifs étant hydrophiles, les terminaisons Si-OH attirent des molécules d'eau retenues par le biais de liaisons hydrogènes. Ainsi, la tension de surface de l'eau est de  $72 \text{ mJ/m}^2$  ce qui correspond à une énergie de collage de  $144 \text{ mJ/m}^2$ . Cette valeur légèrement inférieure à l'énergie de collage réellement mesurée explique sans doute la présence de liaisons covalentes dès la température ambiante aux points de contact (dans le cas du modèle de contact par aspérités qui sera détaillé dans la partie 1.2.2). En effet la condensation des Si-OH peut produire des liaisons Si-O-Si à température ambiante. Cette affirmation peut être confirmée soit par des mesures de FTIR-MIR ou encore, comme nous le verrons plus tard, par des mesures de corrosions sous contrainte.

Après un recuit de consolidation de l'interface de collage, la densité de liaisons Si-O-Si augmente progressivement à l'interface de collage de manière à renforcer l'énergie de collage et rendre ainsi le collage irréversible. De cette manière les liaisons à faibles énergies sont progressivement remplacées par des liaisons à plus fortes énergies. L'énergie de collage du collage hydrophile reste supérieure à l'énergie de collage du collage hydrophobe jusqu'à une température de consolidation de l'interface de collage de  $600^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette température, l'énergie de collage des collages hydrophobes augmente significativement jusqu'à atteindre un palier d'énergie autour de  $5 \text{ J/m}^2$ , valeur qui sera atteinte par les collages hydrophiles également autour de  $1000^\circ\text{C}$ . Les deux matériaux sont alors en contact sur l'ensemble de leur surface et l'interface de collage est entièrement homogène et consolidée.

Les traitements thermiques réalisés en vue de consolider l'interface de collage entraînent des phénomènes de diffusion des espèces à l'interface de collage et au sein des couches d'oxyde de silicium considérées, certaines liaisons peuvent alors être cassées et des réactions chimiques se produisent alors, concourant à la fermeture de l'interface de collage. Une image de l'interface de collage d'une structure Si-SiO<sub>2</sub> (Figure 3), consolidée à  $1100^\circ\text{C}$ , est présentée ci-dessous. Cette interface fut observée par microscopie électronique à transmission à haute énergie (HRTEM). Sur cette représentation, la maille cristalline du substrat de silicium est ainsi parfaitement visible.

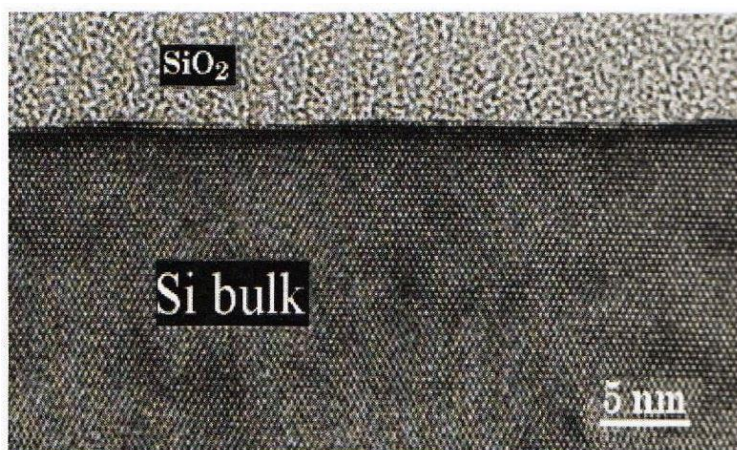


Figure 3 : Observation d'une coupe d'un collage Si-SiO<sub>2</sub> après un recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, réalisée en microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) [13]

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux collages d'oxydes de silicium déposés par voie PECVD. Ce type de collage est donc hydrophile. Nous verrons d'ailleurs dans la partie 1.3 au sein de ce premier chapitre quelques notions de diffusion d'eau au sein de la silice. Bien que ce type de collage soit hydrophile, l'énergie de collage obtenue en dessous de  $600^\circ\text{C}$  est bien supérieure aux énergies de collage vue précédemment ainsi qu'à l'énergie de fracture du silicium. Ces oxydes ont des

particularités qui leurs sont propres et ce sera l'objet de cette thèse de comprendre les phénomènes mis en jeu et les mécanismes intervenant au renforcement de l'interface de collage.

Dans la sous-partie suivante (1.1.2.2), nous présenterons en détails les principaux prérequis nécessaires à la réalisation du collage direct.

### 1.1.2.2 Prérequis nécessaires à la réalisation du collage direct

Pour réussir à créer une adhésion suffisante entre les deux surfaces mises en contact, les surfaces doivent répondre à des critères spécifiques en termes de propreté et de morphologie. L'objet de ce paragraphe est donc de présenter ces différents critères et les procédés nécessaires à l'obtention de ces derniers.

#### 1.1.2.2.1 Morphologie du matériau autorisant la mise en œuvre du collage direct

Au niveau macroscopique, le premier critère à satisfaire en vue de la réalisation du collage direct est la flèche (ou le bombé) de la plaque qui représente la déformation du matériau à l'échelle de la plaque de silicium (Figure 4). Lors de la réalisation du collage, il sera nécessaire de fournir une certaine énergie élastique afin de contrer la flèche et d'établir le contact entre les deux surfaces en tout point de la surface. Ainsi, si cette énergie à fournir demeure supérieure à l'énergie de collage des plaques l'une sur l'autre alors il sera rigoureusement impossible d'établir une adhésion entre les deux plaques. La flèche est généralement mesurée par le biais d'un profilomètre optique avec une acquisition sur le diamètre de la plaque considérée. Cet instrument sera décrit plus spécifiquement en partie 2.2.1.1. Dans le cadre de notre étude, une flèche additionnelle est créée dès lors qu'un dépôt d'oxyde de silicium est réalisé sur le substrat de silicium. L'oxyde de silicium est généralement déposé sur un substrat à haute température (autour de 400°C) ce qui génère des contraintes sur le substrat sous-jacent lors du retour à la température ambiante à la sortie de la chambre de dépôt. Le substrat sous-jacent peut alors être en tension ou compression selon la nature du matériau déposé. Les flèches classiquement observées sont de l'ordre de la dizaine de micromètre [14].

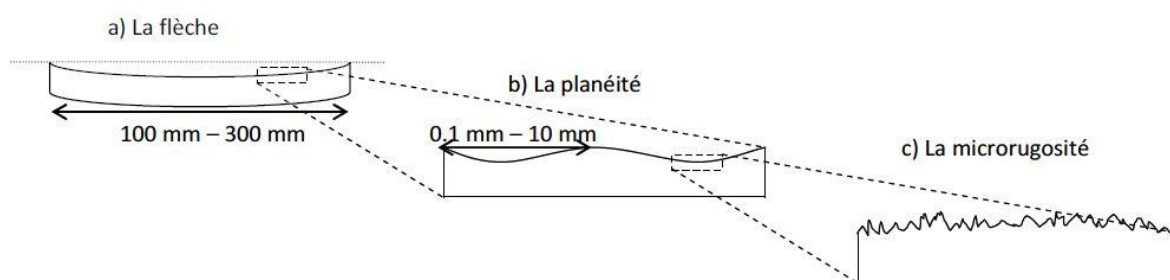


Figure 4 : Critères morphologiques auxquel doit répondre un matériau pour le collage direct : a) la flèche, b) la planéité et c) la microrugosité.

Le deuxième critère à considérer lors de la réalisation du collage direct est la planéité des surfaces. Celle-ci est caractérisée par les ondulations de la surface (Figure 4). Les longueurs d'ondes correspondant à ces ondulations sont de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres. Si les amplitudes correspondant à ces oscillations sont trop importantes, l'énergie nécessaire à la déformation des plaques annulant ces oscillations pour établir le contact pourrait être supérieure à l'énergie de collage. Le collage serait alors imparfait et des défauts de collage pourraient être observés. Une étape de planarisation des plaques permet bien souvent de s'affranchir de cette contrainte.

Enfin, le dernier critère morphologique pouvant empêcher le collage direct est la microrugosité de surface. Cette dernière consiste en une rugosité de haute fréquence et, la valeur quadratique (RMS) de celle-ci est généralement mesurée par le biais de la microscopie à force atomique (AFM). Cet outil de caractérisation a principalement été utilisé dans cette thèse à d'autres fins (mesure de pic adhésif et de déformation) et sera décrit de manière approfondie dans le chapitre 2 (partie 2.2.1.4). Dans la littérature, il a été montré dans le cas de collage d'oxyde de silicium en particulier que des microrugosités supérieures à 0,5 nm RMS rendaient impossible la mise en œuvre du collage direct [15] [16]. En ce qui concerne les collages hydrophobes, cette limite de collabilité se situe plutôt aux alentours de 0,25 nm RMS [17].

En général, les plaques de silicium élaborées pour la microélectronique disposent de spécifications techniques respectant les critères morphologiques de collabilité. Mais ces derniers sont perdus dans notre cas juste après l'étape de dépôt. Afin de rétablir une morphologie adéquate après le dépôt, l'étape de polissage mécano-chimique (CMP) a été la solution technologique retenue avant d'entreprendre les collages des plaques d'oxydes de silicium déposés. Cette étape consistant en un faible retrait d'épaisseur d'oxyde et en une hydrolyse de la subsurface sera décrite de manière plus développée au sein du chapitre 2 (partie 2.1.3).

#### ***1.1.2.2 Propreté de la surface autorisant la mise en œuvre du collage direct.***

Les critères morphologiques précités ne suffisent pas à assurer la collabilité des surfaces ou que celui-ci soit de bonne qualité (sans défektivité) même après une consolidation thermique de l'interface de collage). En effet, la surface des matériaux se doit d'être propre c'est à dire exempte de toute contamination (organique, particulaire ou métallique) générée par l'environnement de stockage des plaques (boîtes, atmosphère salle blanche).

Les contaminants organiques sont des composés organiques volatils amenés à contaminer la surface à coller en créant des terminaisons de type  $-CH_x$  (famille des hydrocarbures). Ces composés organiques proviennent généralement de boîtes de stockage de wafer ou encore des revêtements de murs de salle blanche. Ce type de contamination, en plus d'altérer la collabilité à température ambiante, peut également être la source d'une certaine défektivité à l'interface de collage par le biais de dégagements gazeux causés par l'adsorption de sous-produits gazeux [18]. En général, un nettoyage en milieu acide de type CARO, composé d'un mélange d'acide sulfurique  $H_2S$  et d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) permet de retirer cette contamination par son pouvoir oxydant conduisant à la décomposition rapide des molécules organiques sans endommager le silicium. [19] L'inconvénient de ce type de nettoyage est qu'il induit généralement une contamination particulaire. Ainsi, lorsque le nettoyage de type CARO est utilisé, il constitue généralement la première étape du procédé de décontamination des plaques à coller. Par ailleurs, l'eau dé-ionisée ozonée est de plus en plus sollicitée afin de contourner le recours aux solutions chimiques acides très concentrées. Dans le cas de notre étude, l'essentiel de la contamination organique peut provenir de deux sources différentes que sont le dépôt et le vieillissement des plaques en environnement salle blanche. L'étape de CMP entraînant un retrait d'environ 50 nm de la subsurface annule alors la contamination organique.

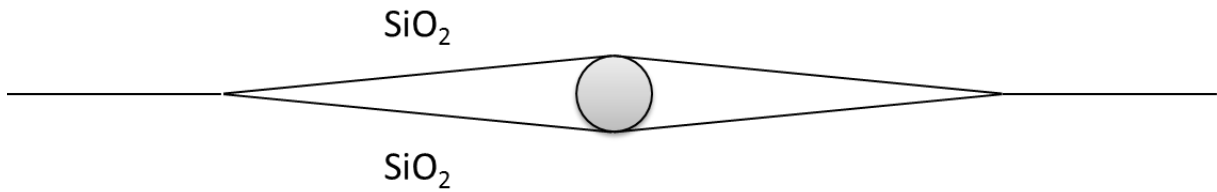


Figure 5 : Particule piégée à l'interface de collage, provoquant la formation d'une zone non collée appelée défaut de collage

La décontamination organique des plaques à coller n'est pas suffisante pour optimiser le procédé de collage. En effet, comme explicité ci-dessus, la décontamination organique ainsi que le stockage en salle blanche peuvent engendrer la présence de particules en surface. Ces particules sont à éliminer car elles peuvent engendrer des défauts de collages (ZNC : Zones Non Collées : Figure 5) à température ambiante ou encore constituer par la suite des points de nucléation pour générer des défauts ultérieurs lors de la consolidation thermique de l'interface de collage [9]. Les zones non collées « importantes » ne sont générées qu'à partir d'une certaine taille critique de la particule responsable. La hauteur critique de cette particule  $h_{crit}$  s'établit comme suit dans le cas d'un collage symétrique :

$$h_{crit} = \sqrt{5 \cdot \frac{t_w \cdot 2\gamma}{2E'}}$$

Avec  $t_w$  l'épaisseur,  $2\gamma$  est l'énergie d'adhésion et  $E'$  le module d'élasticité réduit tel que  $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$  où  $E$  est le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.

Ainsi, dans le cas d'un oxyde de silicium déposé par PECVD collé avec une énergie d'adhésion de  $80 \text{ mJ/m}^2$  sur un substrat de silicium de  $200 \text{ mm}$  de diamètre et de  $725 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, la hauteur critique  $h_{crit}$  est de  $57 \text{ nm}$  environ. Pour une particule légèrement supérieure, par exemple,  $100 \text{ nm}$ , le défaut de collage sera de  $1 \text{ mm}$ . En revanche, pour une particule plus petite le défaut ne s'étendra latéralement que sur 1 à 10 fois le diamètre de la particule, ce qui est bien plus faible.

Le retrait de la contamination particulaire s'effectue par le biais de l'utilisation d'un nettoyage SC1 (Standard Clean 1). Ce dernier constitue la première étape d'un procédé plus global appelé RCA (Radio Corporation of America). Ce procédé consiste en un nettoyage SC1 éliminant la contamination particulaire, suivi d'un nettoyage de type SC2 visant à éliminer la contamination métallique induite par le procédé SC1. Le mélange SC1 est une solution basique constituée d'eau, d'ammoniaque et d'eau oxygénée mise au point par Kern [20] qui est aussi l'inventeur du SC2, une solution d'eau, d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique. Le SC1 est souvent accompagné d'un traitement mégasonique et suivi d'un procédé de brossage de la surface. Le mélange SC1 organise le retrait particulaire de manière électrostatique. Les particules sont entourées de charges de mêmes signes que la surface ce qui engendre des forces répulsives, qui associées au rinçage, évacuent les particules de la surface du matériau. Si d'aventure, certaines particules étaient piégées en subsurface, celle-ci seraient retirées par attaque chimique de l'oxyde sous-jacent et un nouvel oxyde natif (de quelques Angströms d'épaisseur) prendrait place. Avec cette solution chimique, la surface devient également hydrophile en se saturant de liaisons Si-OH. C'est pourquoi, dans le cas du collage hydrophobe, les nettoyages SC1 et SC2 sont suivis d'un nettoyage à l'acide fluorhydrique permettant le retrait de l'oxyde natif et l'apparition en surface de liaisons Si-H<sub>x</sub> ( $1 < x < 3$ ) rendant la surface hydrophobe.

Le nettoyage SC2 permettant le retrait de la contamination métallique n'est pas nécessaire pour des applications de collage direct uniquement. Dans le cas du collage direct d'oxydes de silicium déposés, l'étape de CMP permet de s'affranchir des nettoyages de type CARO ou SC1 tout en assurant une hydrophilie de surface. Ce point sera plus détaillé dans le chapitre 2 (partie 2.1.2).

Nous venons de présenter les principaux prérequis de morphologie et de propreté nécessaires à la réalisation du collage direct. Nous allons désormais effectuer un tour d'horizon des principales applications du collage direct avant d'en expliquer brièvement quelques limites.

### 1.1.2.3 Intérêts du collage direct et principales applications

Le collage direct a l'avantage d'être une technologie industrialisable à grande échelle et compatible avec les procédés de la microélectronique. Comme nous l'avons vu précédemment, le collage direct possède de nombreux avantages : il n'est pas limité en température de traitement thermique, il permet d'avoir une bonne tenue mécanique. Cette dernière est modulable de façon à obtenir un collage réversible. Il constitue par ailleurs une bonne alternative à l'épitaxie en vue de réaliser des empilements de matériaux monocristallins sur des matériaux amorphes.

Dans cette partie, nous allons aborder trois exemples d'applications du collage direct : la réalisation de substrats sur isolant (SOI, GOI), la réalisation d'hétérostructures et la réalisation de microsystèmes électromécaniques (MEMS).

#### 1.1.2.3.1 Réalisation de substrat silicium sur isolant (SOI)

L'une des plus illustres applications du collage direct est probablement la réalisation de substrats de silicium sur isolant (Figure 6). Il s'agit d'un empilement de couche mince de silicium d'une épaisseur de 5 nm à quelques dizaines de micromètre sur une couche de matériau isolant (oxyde de silicium par exemple), généralement appelé oxyde enterré (BOX, buried oxide). L'objectif de cette structure est de constituer une alternative aux solutions de silicium massif en permettant une isolation verticale limitant les effets parasites dus à la présence d'un substrat épais, dans le cas des applications CMOS principalement [21]. Les substrats SOI sont également très utilisés dans le domaine de la microélectronique pour la réalisation de MEMS, ou encore pour des applications photoniques.

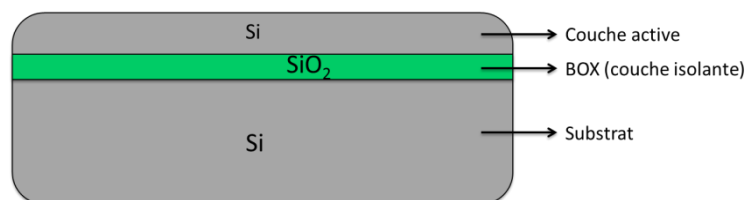


Figure 6 : Représentation d'un SOI (Silicium sur isolant), constitué d'un film mince superficiel de silicium dans lequel sont réalisés les dispositifs microélectroniques

Il existe quatre méthodes principales de fabrication de substrats SOI : les procédés SIMOX, BSOI, Eltran® et Smart Cut™.

Les tous premiers substrats SOI ont été réalisés dans les années 1960-1970 par le biais du procédé de séparation par implantation d'oxygène (Separated by IMplanted OXYgen : SIMOX) mis au point par Watanabe et Izumi [22] [23] (Figure 7). Le principe est réalisé une implantation d'oxygène à forte dose ( $2 \cdot 10^8$  ions.cm<sup>-2</sup>, énergie d'implantation de 200 keV) au

sein d'un substrat de silicium, puis d'effectuer un recuit de la structure à haute température (supérieure à 1300°C) afin de provoquer la réaction entre les ions oxygènes enterrés et le silicium avoisinant [24]. Un recuit complémentaire de 600°C réalisé au cours du procédé d'implantation permet de réduire la formation de défauts cristallins dus à la forte dose d'implantation [9] [25]. Le coût du procédé SIMOX est principalement indexé sur la dose nécessaire à l'implantation et à la constitution d'un oxyde enterré suffisamment qualitatif. Ce procédé d'obtention des SOI est assez coûteux et n'est pas des plus qualitatifs, bien que de nombreuses études ultérieures aient tentées de réduire le coût et d'augmenter la qualité de la structure en réduisant la dose d'ions implantés [26] [27]. Ce procédé coûteux ne fait pas appel au collage direct, contrairement aux procédés qui vont suivre dans cette présentation et qui vont permettre une diminution du coût de production.

Une dizaine d'années plus tard, une deuxième technique de fabrication de SOI, basée sur le collage direct est mise au point par Lasky [28]. Il s'agit du procédé BSOI (Bonded SOI : Figure 7). Celui-ci consiste à utiliser deux substrats de silicium, l'un des deux est oxydés de manière à le recouvrir d'oxyde de silicium et l'autre reste tel quel. Cet oxyde de silicium constituera le BOX une fois le procédé terminé. Les deux substrats subissent alors une préparation de surface en vue de les coller l'un avec l'autre. Un recuit de consolidation de l'interface de collage est alors entrepris, suivi d'un amincissement par gravure ou polissage afin de réduire la partie supérieure de silicium constituant la couche active [27] [29]. Cependant, lors de la mise en œuvre de ce procédé, les couches actives obtenues restent relativement épaisses, ce qui constitue un frein au développement de cette technologie pour la microélectronique mais qui est parfaitement adapté pour les MEMS par exemple. Une innovation au sein de ce procédé BSOI a été alors développée de manière à mieux contrôler l'épaisseur de la couche active de silicium et de la réduire. Il s'agit du procédé BESOI (Bonded and Etched SOI : Figure 7) [30]. Cette dernière consiste à épitaxier sur le substrat de silicium qui sera collé sur l'oxyde de silicium, une couche sacrificielle (retirée lors de l'amincissement par gravure) ainsi qu'une fine couche de silicium qui constituera notre couche active. Lors de l'amincissement, le silicium en surplus (au-dessus de la couche sacrificielle) ainsi que la couche sacrificielle elle-même seront retirées via des gravures spécifiques selon la nature du matériau.

Une troisième technique de fabrication de SOI fut développée quelques temps plus tard par la société Canon : la technologie Eltran® [31] [32] (Figure 7). Ce procédé met à profit les propriétés de fracture du silicium poreux et les bénéfices de l'épitaxie sur le contrôle des épaisseurs de matériaux épitaxiés. Pour réaliser un SOI via ce procédé, deux substrats de silicium sont utilisés. Le premier va être organisé de telle sorte que l'on ait une couche de silicium poreux en surface, sur laquelle une couche de silicium sera épitaxiée. On procédera ensuite à une oxydation thermique partielle de la couche de silicium épitaxiée. Ainsi, la partie oxydée correspondra au BOX alors que la fine couche épitaxiée de silicium résiduelle sous-jacente constituera notre couche active. Les surfaces de chacun des substrats sont alors préparées de manière à procéder au collage direct. Une fois le collage direct effectué, la part de silicium massif issue du premier substrat est retirée par le biais d'une fracture obtenue par une contrainte mécanique appliquée au niveau du silicium poreux. Ensuite, la partie restante de silicium poreux est retirée et un recuit sous flux d'hydrogène permet de lisser la surface. Le SOI est alors obtenu. L'avantage du procédé Eltran® tient dans le minutieux contrôle des épaisseurs de BOX et de SOI à l'échelle du nm et dans la qualité « épitaxiale » du film de silicium. Cette technique autorise des épaisseurs de SOI allant de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ , ce qui satisfait aux exigences d'applications variées telles que des applications MOSFET ou encore des applications de type MEMS (bien que cela soit coûteux pour des MEMS).

La dernière technologie abordée est celle du Smart Cut™ (Figure 7) qui est une technologie commercialisée par SOITEC et qui fut mise au point par M. Bruel en 1991, chercheur au sein du CEA-Leti [33] [34]. Cette technique utilise deux procédés : le collage direct et l'implantation ionique dans le but d'initier une fracture. A l'image du procédé Eltran®, deux substrats de silicium sont utilisés. Le premier subit une oxydation thermique, puis une implantation ionique (classiquement des ions hydrogènes). Lors de cette implantation, les ions traversent la surface de l'oxyde et le silicium jusqu'à une certaine profondeur dépendant de l'énergie d'implantation ionique utilisée. Cette implantation ionique fragilise la structure à une certaine épaisseur en créant une zone de microcavités. Le BOX est ainsi obtenu par le biais de l'oxydation thermique et la future couche active correspond au volume de silicium situé entre le BOX et la zone de microcavités. Les surfaces des deux substrats sont ensuite préparées en vue d'effectuer le collage direct. Un recuit permet ensuite de consolider l'interface de collage tout en générant une fracture du substrat de silicium au niveau de la zone implantée. On obtient alors un SOI ainsi qu'un autre substrat de silicium qui pourra être recyclé.

Les substrats préparés en Smart Cut™ (Figure 7) ont l'avantage de présenter une très grande uniformité en épaisseur et une bonne qualité de film transféré sans faire appel à une couteuse épitaxie qui s'effectue plaque à plaque. Cette technique est transposable à d'autres matériaux tels que le SiGe, AsGa, InP par exemple.



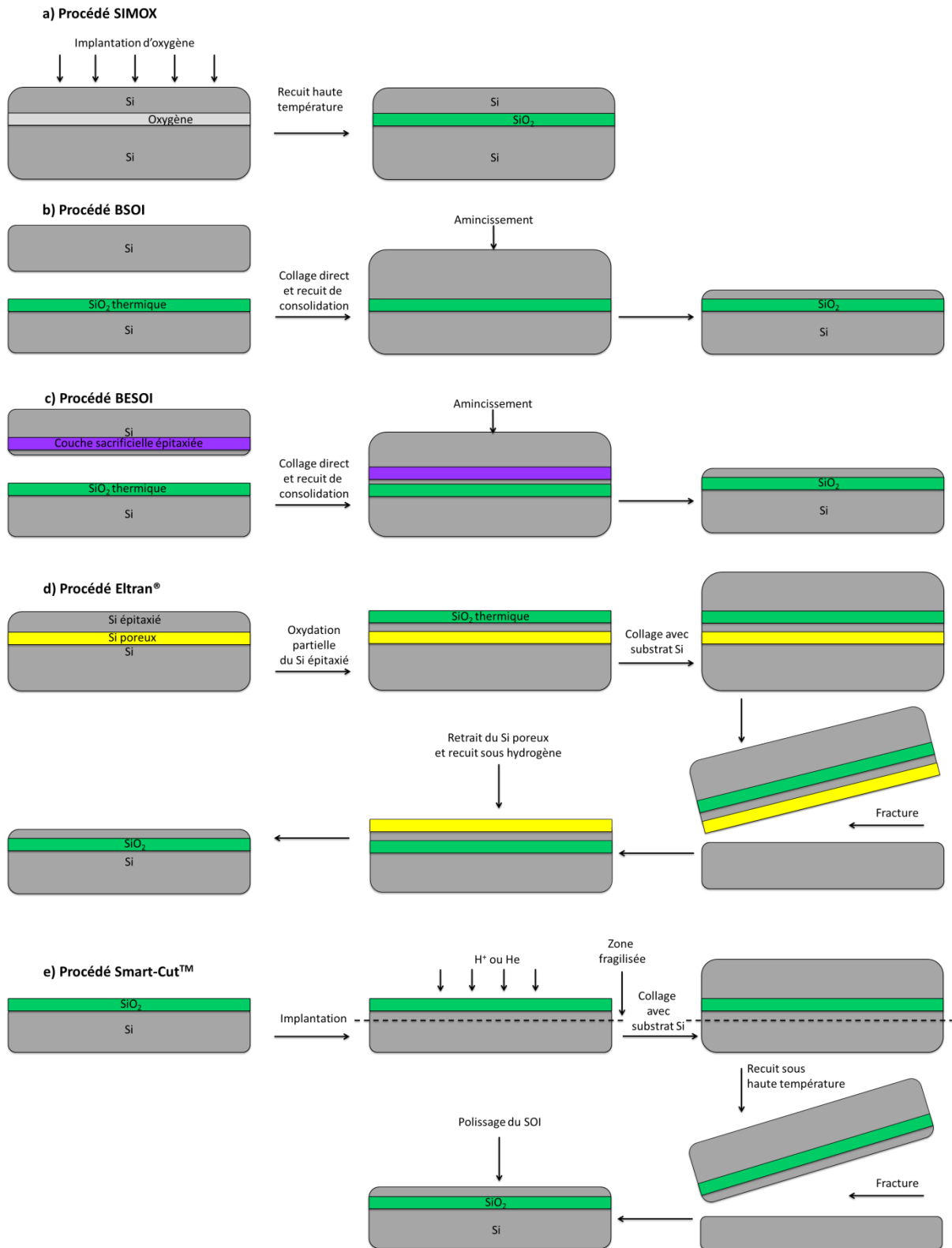


Figure 7 : Représentation schématique des différents procédés de fabrication de SOI : a) Procédé SIMOX, b) Procédé BSOI, c) Procédé BESOI, d) Procédé Eltran® et e) Procédé Smart-Cut™

Les différentes techniques de fabrication de substrats SOI ont été présentées ici (Figure 7). Il est à noter que d'autres matériaux peuvent se substituer à l'oxyde tel que le diamant ou le saphir par exemple. De même, le silicium peut être remplacé par d'autres matériaux comme le Germanium pour obtenir des GeOI.



### 1.1.2.3.2 Réalisations d'hétérostructures

Le collage direct peut être également mis à profit afin de réaliser des hétérostructures ou structures hétérogènes. Une structure de ce type consiste en un empilement de matériaux de différentes natures. Les matériaux utilisés sont très variés : Silicium, Germanium, matériaux III-V ou III-N, Saphir, quartz, ... Cette différence de nature très prononcée induit bien souvent des écarts non négligeables en termes paramètres de mailles et de coefficients de dilatation thermique (CTE : Coefficient of Thermal Expansion). Malheureusement, cela exclue d'office les procédés de croissance épitaxiale. C'est en ce sens que la technologie de collage direct en constitue une bonne alternative et joue un rôle majeur dans la parfaite réalisation de structures hétérogènes.

Ainsi, avec le saphir, très utilisé dans les applications hyper fréquences grâce à ses propriétés d'isolation électrique et de conductivité thermique [35] [36], il est possible d'élaborer la structure silicium sur saphir (SOS). Les SOS sont très difficiles à réaliser par épitaxie de par les écarts de CTE et de paramètres de mailles entre le silicium et le saphir ( $CTE(Si) = 2,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  et  $CTE(Saphir) = 5,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Ces différences de paramètres de mailles seront à l'origine de nombreuses dislocations en cas d'épitaxie. De la même manière, les écarts de CTE peuvent générer des contraintes lors de la remise à l'air. Le collage direct constitue donc une bonne alternative pour la réalisation de cet empilement.

### 1.1.2.3.3 Réalisation de structures de type MEMS

Une autre application très courante du collage direct est la réalisation de dispositifs de type microsystemes électromécaniques, plus couramment abrégés sous l'acronyme MEMS. Il est en effet très courant que les systèmes de type MEMS mettent jeu des cavités comme cela peut être le cas lors de la réalisation d'un capteur de pression ou d'une micro-pompe piézo-électrique (Figure 8).

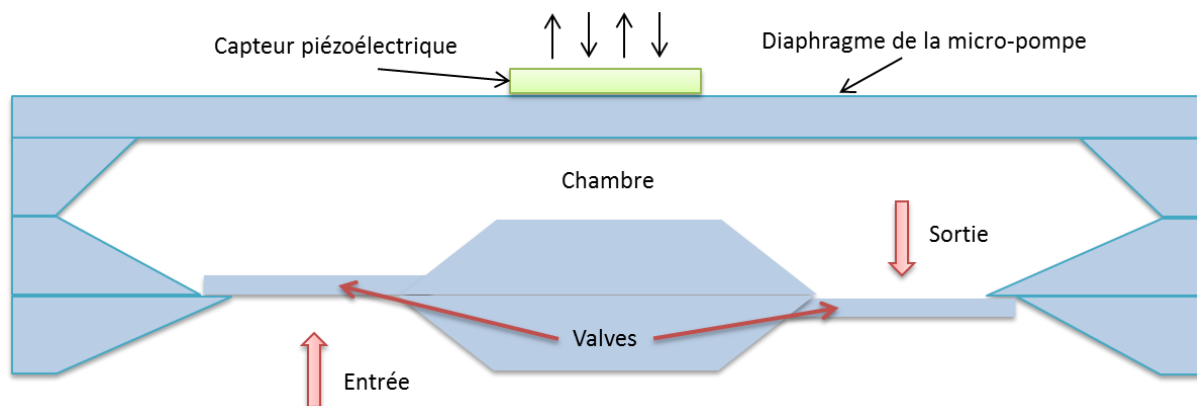


Figure 8 : Exemple de la micro-pompe piézoélectrique : un appareillage MEMS utilisant le principe du collage direct lors de sa fabrication

Pour assembler de tels dispositifs il est nécessaire, pour chacun des substrats comportant une cavité d'utiliser une couche sacrificielle qui pourra être retirée par gravure avant collage. Suivant les dispositifs envisagés, le collage direct peut également s'effectuer sous un vide primaire afin de créer une zone de dépression dans la cavité (cas du capteur de pression).

#### 1.1.2.4 Les principales limitations techniques de la technologie de collage direct

Le collage direct est une technologie intéressante dans le domaine de la microélectronique dans le sens où elle offre une grande diversité d'applications et constitue une alternative sérieuse à d'autres technologies d'empilement comme l'épitaxie. Cependant, il existe quelques limites d'utilisation.

La première limite consiste en la possibilité d'obtenir une délamination de couches collées suite à la mise en œuvre de procédés futurs. Le premier cas de figure peut concerner des applications CMOS nécessitant de faibles températures (inférieures à 500°C). Suivant la nature des matériaux collés, il est possible que l'énergie de collage soit très faible pour une consolidation thermique de cet ordre de grandeur. Par exemple, un polissage mécano-chimique effectué après le collage (pas suffisamment consolidé compte tenu de la nature des matériaux) peut être la raison de la délamination. Un traitement thermique à plus haute température est alors nécessaire pour mieux consolider le collage, mais cela ne satisfera alors plus les exigences de fabrication des dispositifs CMOS. En ce qui concerne ce point, les oxydes de silicium déposés ne sont pas spécialement concernés. Ces derniers constituent une bonne alternative et répondent parfaitement aux spécifications CMOS concernant l'obtention d'une bonne tenue de collage à faible température. Comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, ces matériaux ont la possibilité de développer une énergie de collage parfois proche de l'énergie de fracture du silicium (de l'ordre de 5 J/m<sup>2</sup>) avec une consolidation thermique de seulement 200°C (pendant 2 heures).

La deuxième limite du collage direct concerne la formation de produits gazeux à l'interface de collage après un recuit à suffisamment haute température. En effet, les produits contenus dans le matériau collé peuvent contenir des espèces pouvant réagir avec le matériau sous-jacent et conduire à un dégagement gazeux à l'interface de collage (c'est le cas de l'eau adsorbée par exemple dont nous parlerons tout au long de ce manuscrit : Figure 9). Par ailleurs, les éléments contenus dans le matériau collé peuvent également être directement la source du dégagement gazeux à l'interface de collage sans réaction chimique préalable (mobilité de gaz au sein du matériau). Les procédés chimiques appliqués à la surface avant collage peuvent également être la source de formation de produits gazeux se logeant à l'interface de collage sous forme de défauts de collage (bulles). Le moteur de cette apparition de cette défektivité à l'interface de collage est la forte montée en température du collage en vue de le consolider. Cette défektivité accompagne généralement la hausse de l'énergie de collage. [37] Des exemples de collages SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ayant révélés des défauts de collage de la sorte sont représentés dans la Figure 9 ci-dessous.

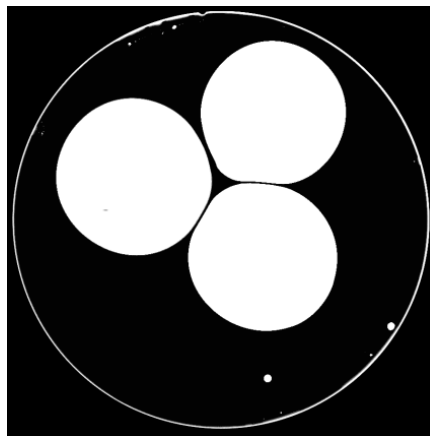


Figure 9 : Exemple d'observation obtenue en microscopie acoustique de collage d'oxyde de silicium déposé après un recuit de consolidation à 600°C-2h

Généralement, la baisse de la défektivité s'accompagne d'une diminution de l'énergie de collage. La difficulté du collage direct consiste donc à limiter la défektivité tout en augmentant l'énergie de collage. L'un des premiers leviers à utiliser dans la résolution de cette problématique pourrait consister à trouver des matériaux ayant une énergie de collage élevée dès les faibles températures de recuit de consolidation de collage. Dans cette optique, une bonne solution peut être l'utilisation d'un traitement plasma des surfaces avant collage. L'intérêt du plasma réside dans l'augmentation très forte de l'énergie de collage dès les faibles températures de recuit [38] [39] [40]. Ainsi, dans le cas d'un collage Si-SiO<sub>2</sub>, un traitement plasma RIE permet d'obtenir une énergie de collage d'environ 6 J/m<sup>2</sup> après un recuit de consolidation de 200°C. L'utilisation du plasma permettrait de créer une zone endommagée en subsurface. Cette zone endommagée est d'autant plus épaisse que les atomes utilisés dans le plasma sont de taille petite (cas du plasma N<sub>2</sub> par rapport au plasma O<sub>2</sub>). Utilisé dans le cas du collage hydrophile, le traitement plasma facilite l'absorption d'eau au sein du matériau dès la température ambiante et facilite la condensation des liaisons silanols en liaisons siloxanes, ce qui entraîne dès les basses températures une fermeture de l'interface de collage [41]. Comme expliqué précédemment, les oxydes de silicium constituent une bonne alternative également puisqu'ils permettent d'obtenir une plus forte énergie de collage à plus faible température de consolidation, surtout sous certaines conditions physicochimiques que nous aborderons plus tard dans cette thèse. Le point faible des oxydes déposés à forte énergie est la défektivité à l'interface de collage dont l'intensité de cette dernière est fonction de la gestion des espèces absorbées dans le volume d'oxyde déposé. Nous aborderons ce point important par la suite : l'optimisation du volume et des couches d'oxydes de silicium déposés pour le collage direct.

## **1.2 Historique des différents modèles mis au point**

Après avoir défini dans la partie précédente (1.1) le collage direct et les principales limites et applications, nous allons désormais nous attacher à retracer l'historique de la compréhension des différents mécanismes de collages directs. Nous commencerons par illustrer la découverte du collage direct et les premiers points de compréhension établis.

Nous nous attacherons par la suite à exposer les différents modèles de fermeture de l'interface de collage ayant été mis au jour au fil du temps lorsque le collage direct fut utilisé pour des applications dans l'industrie microélectronique. Nous décrirons tout d'abord brièvement l'évolution de la compréhension du collage hydrophobe avant de nous intéresser plus en détail aux différents modèles de collage direct hydrophile. Le cas du collage hydrophile étant l'objet d'étude principal de la thèse.

### **1.2.1 La découverte du collage direct**

Le phénomène de base à l'origine du collage direct est connu depuis plusieurs siècles. En effet, au début du XIII<sup>ème</sup> siècle, un frère franciscain Bartholomeus Anglicus explique l'intérêt du nettoyage de surfaces métalliques (or et argent) avant leurs mises en contact. [42] Ce n'est que bien plus tard en 1734 que Desaguliers explique plus précisément le phénomène d'adhésion (Figure 10). Il y est expliqué, dans ses écrits, que la friction entre deux surfaces en contact diminue conjointement avec la diminution de la rugosité des surfaces en contact jusqu'à un certain seuil en deçà duquel l'adhésion s'opère [43].

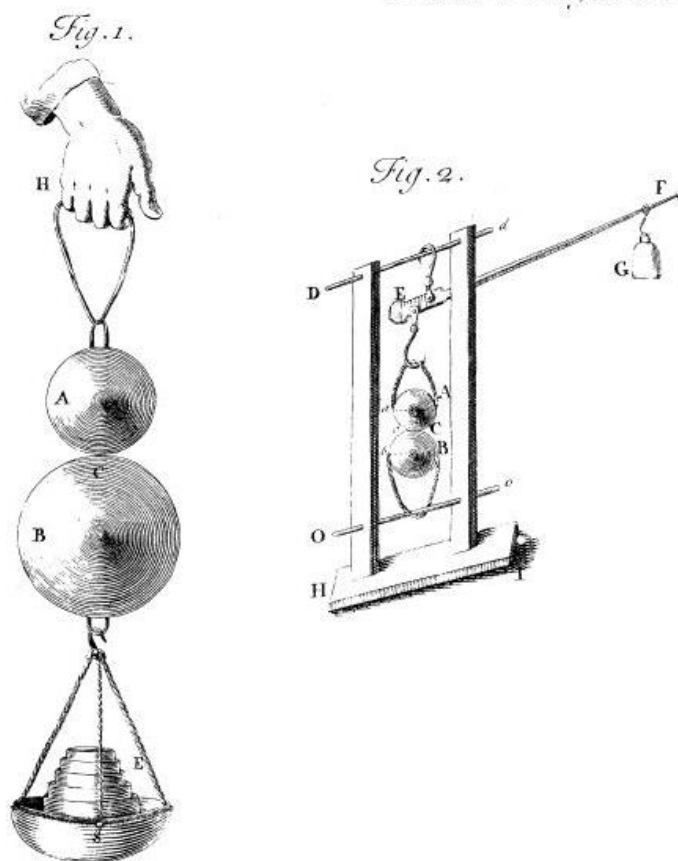


Figure 10 : Expérience de Desaguliers représentant l'adhésion de deux surfaces en plomb [43]

En 1936, Lord Rayleigh approfondi les travaux relatifs à l'adhésion de surfaces. Il met notamment en évidence l'influence des particules et de l'épaisseur des structures sur le collage dans son article « Etude du contact optique des surfaces de verre ». Des premiers essais de traction sont réalisés afin de déterminer l'énergie de collage à température ambiante. Cela permet de mettre en exergue des adhésions de l'ordre de  $150 \text{ mJ/m}^2$  [44]. Cette valeur est remarquablement proche de la valeur couramment admise de nos jours.

L'utilisation de techniques de polissage afin de provoquer une adhésion spontanée est apparue récemment (en 1962) dans un contexte industriel. Le principe est utilisé par la société Philips afin de réaliser des collages de miroirs de cavité laser [45] [46]. L'intérêt alors avancé à l'époque pour privilégier le collage direct par rapport au collage polymère réside dans la meilleure tenue en température de l'adhésion des surfaces l'une avec l'autre, ce qui permis d'accroître la durée de vie des cavités laser. Les lasers sont par la suite miniaturisés pour permettre la fabrication à grande échelle de diodes laser. [47]

## 1.2.2 Le collage direct dans l'industrie microélectronique

Le premier type de collage direct à avoir été étudié dans le contexte industriel de la microélectronique est le collage direct de surfaces hydrophiles, mais nous allons nous intéresser dans un premier temps brièvement au collage direct de surfaces hydrophobes qui ne constitue pas l'objet d'étude de cette thèse. L'étude, un peu plus approfondie, des mécanismes de collage direct hydrophile interviendra alors dans un second temps.

### 1.2.2.1 Cas des collages hydrophobes

Le premier modèle expliquant les mécanismes de collage hydrophobe a été inspiré du modèle de Stengl, établi pour le collage direct hydrophile en 1989 et qui sera précisé dans la partie suivante (1.2.2.2). [48] Ce premier mécanisme de fermeture d'interface d'un collage hydrophobe fut proposé par Tong et al en 1994 [9] Comme le modèle de Stengl, ce modèle est établi à partir de l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage et de mesure FRTIR-MIR. L'énergie de collage augmentant avec la température de consolidation de l'interface, en tenant compte des énergies de liaisons mises en jeu à l'interface, un premier modèle est établi considérant la fermeture de l'interface de collage par le biais de formations de chaînes de liaisons covalentes qui entrainerait progressivement le rapprochement des surfaces.

Les largeurs d'interface ainsi que les gammes de températures de consolidations d'interfaces correspondantes sont alors précisées. Ainsi, le mécanisme de fermeture d'interface est décomposé en 4 phases.

Pour une température de consolidation de l'interface de collage inférieure à 150°C, l'énergie de collage mesurée est très faible et stable. Les deux surfaces adhèrent l'une avec l'autre par le biais de liaisons hydrogènes qui s'établissent sur des molécules HF présentes en surfaces via l'utilisation d'un traitement hydrophobe des surfaces (traitement HF-last par exemple), cf. Figure 11 ci-dessous.

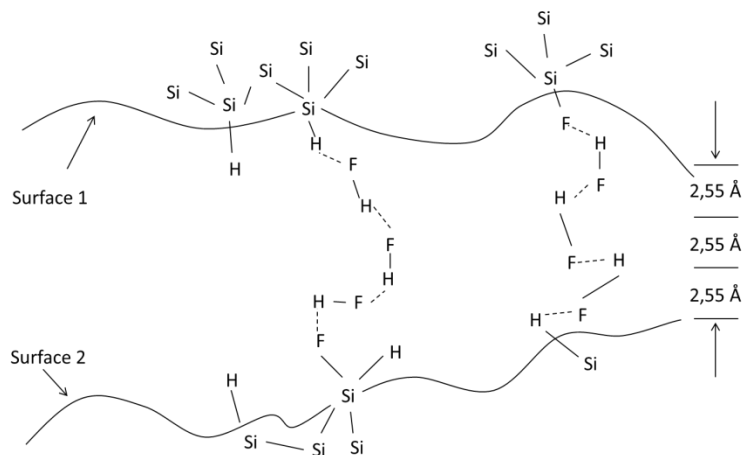


Figure 11 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de consolidation inférieure à 150°C

Dans une gamme de température de consolidation supérieure comprise entre 150°C et 300°C, une augmentation de l'énergie de collage est observée sans formation de défektivité à l'interface de collage. Cette légère augmentation de température permet le réarrangement des molécules HF sur les surfaces, augmentant ainsi la quantité de liaisons hydrogènes entre les surfaces (Figure 12). L'énergie de collage augmente alors légèrement sans provoquer un rapprochement des surfaces.

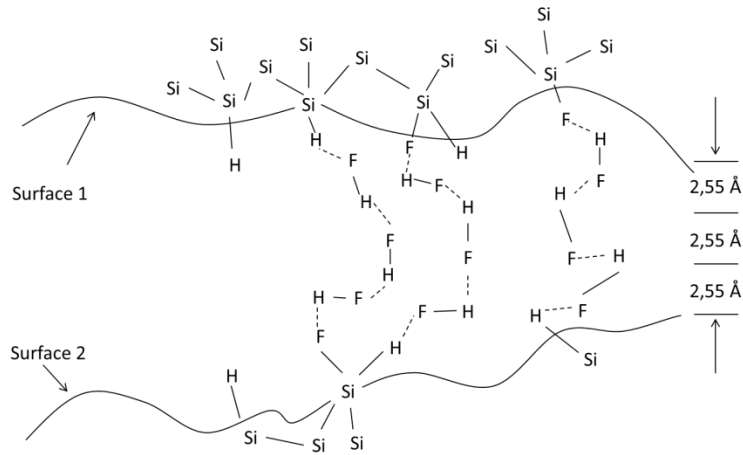


Figure 12 : Modèle de Tong et Gosèle pour des températures de consolidation allant de 150°C à 300°C

Au-delà de 300°C et en deçà de 700°C, l'augmentation de l'énergie de collage est plus significative. Des liaisons covalentes Si-Si se forment entre les deux surfaces et remplacent progressivement les liaisons hydrogènes (Figure 13). Cela entraîne alors le rapprochement des surfaces qui s'effectue conjointement avec la production d'hydrogène gazeux issu des hydrures de surface et des éléments hydrogène anciennement constitutifs des chaînes de liaisons hydrogène entre les surfaces. L'hydrogène ainsi produit est alors stocké sous forme de bulles à l'interface de collage.

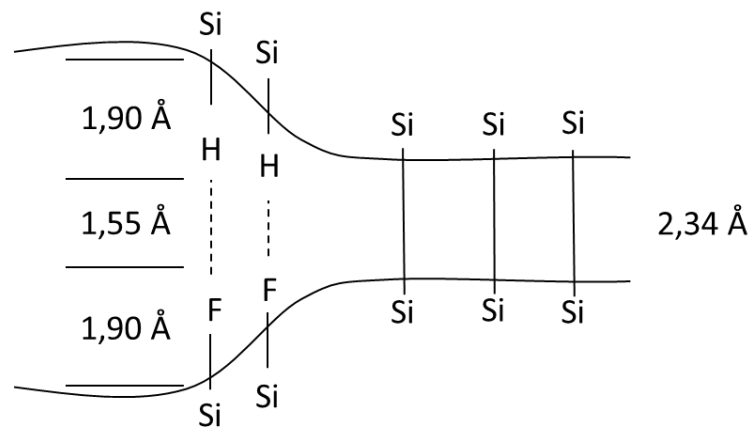


Figure 13 : Modèle de Tong et Gösele pour une température de consolidation allant de 300°C à 700°C

Au-delà de 700°C, l'énergie de collage atteint l'énergie de fracture du silicium. La fermeture complète de l'interface de collage est réalisée.

Le modèle de Tong et Gösele fut utilisé jusque dans le milieu des années 2000 pour décrire et préciser le phénomène de collage direct, et servit de base à de nombreuses études visant à interpréter les phénomènes se produisant à l'interface de collage. Différents auteurs se sont ainsi intéressés à la source des défauts de collage apparaissant après consolidation thermique à l'interface de collage. Au début des années 1990, Bengtsson et Engström comparent l'évolution de la densité de défauts à l'interface de collage entre les collages Si-Si hydrophobes et hydrophiles. Il est conclu qu'un recuit à suffisamment haute température suffit à éliminer toute présence de défauts à l'interface de collage. Les espèces gazeuses jusqu'alors logées à l'interface de collage diffuseraient dans le silicium à très haute température. [49] Par

la suite, des travaux effectués par l'équipe de Gösele ont permis de déterminer la nature des espèces gazeuses piégées dans des capteurs de pressions réalisés par collage direct hydrophobe et hydrophile. [50] Dans les deux cas, l'hydrogène est l'espèce la plus majoritairement présente avec une minorité d'azote. La formation de bulles ne serait donc pas due à la contamination organique.

Des études ont été réalisées par la suite sur l'apparition de ces défauts de collage dans le cas du collage hydrophobe et il a été montré que la taille des défauts dépendait des conditions de surface, des traitements de surface, du type de matériau collé ainsi que des conditions de recuits de consolidation. [51] La source de formation de défauts est de nos jours attribuée aux particules, à la décomposition des contaminants organiques et surtout à l'hydrogène généré lors des recuits de consolidation.

Dans les années 2000, la technique de réflectivité des rayons X à haute énergie est mise en place par Rieutord et al. afin de mieux sonder l'interface de matériaux ainsi que des couches enterrées [52]. Cette technique sera décrite dans le chapitre 2 (partie 2.2.2.3). Par le biais de cette technique de caractérisation, il a été établi que la largeur d'interface de collage d'un collage Si-Si hydrophobe était de 9Å dans une large gamme de température de consolidation de l'interface de collage [RT-900°C]. Ce dernier résultat remet en question le modèle de Tong et Gösele pour le collage hydrophobe qui prônait un rapprochement des surfaces intervenant dans le collage direct au fur et à mesure que la température de consolidation de l'interface de collage augmentait.

Quelque peu avant, une étude fut réalisée par Gui et al. à propos de la collabilité des surfaces. Il fut établi dans cette étude que la collabilité dépendait du module d'Young (représentant la capacité du matériau à se déformer de manière élastique), des énergies de surface et de la microrugosité des surfaces mises en contact dans le cadre du collage. [53] Des essais de collabilité de collages hydrophobes suivant la microrugosité de surface sont réalisés afin de définir un critère de collabilité. La surface de silicium hydrophobe obtenue par le biais d'un traitement de type HF-last étant rugueuse, l'interaction entre deux surfaces rugueuses et de rugosités respectives  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  peut être modélisée de façon équivalente comme une interaction entre une surface parfaitement lisse et une surface de rugosité  $\sigma$  (avec  $\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$ ). [54] Gui et al. calculent ainsi l'aire réellement en contact et l'énergie de collage pour postuler des domaines de collabilité.

Rieutord et al. reprennent alors les calculs de Gui en calculant surtout la réaction des points de contact. En effet, le contact entre les deux surfaces s'effectuant sur les aspérités les plus hautes, une déformation élastique de ces dernières se produit sous l'effet des forces d'attraction (van der Waals, liaisons hydrogène). Ce faisant, la déformation élastique des aspérités en contact induit des forces de répulsion dont l'objet est de compenser les forces d'attraction précitées. Ce phénomène de compensation abouti à un équilibre permettant une stabilisation de la largeur d'interface à 9Å. [12] Le contact étant supposé élastique, le modèle de Hertz peut ainsi être utilisé pour modéliser le contact non adhésif des aspérités entre elles (Figure 14). [55]. Cette valeur est alors en parfait accord avec les mesures expérimentales de Rieutord et al. obtenues par XRR.

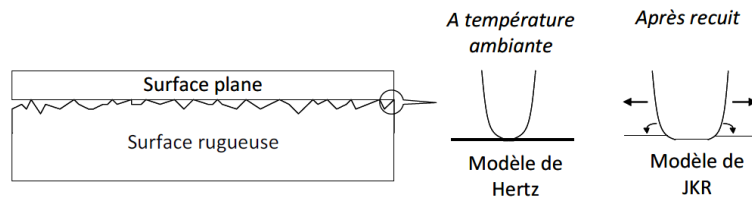


Figure 14 : Présentation des modèles mécaniques de Hertz et de JKR en vue d'expliquer les mécanismes de collage direct. Le modèle de Hertz représente les contacts non adhésifs (température ambiante) tandis que le modèle de JKR représente la transformation des points de contact non adhésifs en points de contacts adhésifs lors de la consolidation par recuit de l'interface de collage.

Rieutord et al. proposent alors un modèle d'évolution du collage direct basé principalement sur ces contacts d'aspérité et leurs évolutions. A la suite d'une consolidation thermique de l'interface de collage, des liaisons covalentes apparaissent progressivement aux points de contact (libérant de l'hydrogène pouvant conduire à la formation de délamination). Les aspérités deviennent alors adhésives : elles s'élargissent et se recouvrent. Le modèle de contact développé par Johnson, Kendall et Roberts peut alors être appliqué (JKR : Figure 14) [56]. La fermeture de l'interface de collage s'opère alors par grossissement des points de contacts et non par rapprochements des surfaces. L'énergie de collage obtenue allant ainsi de pair avec l'augmentation de la surface collée (Figure 15).

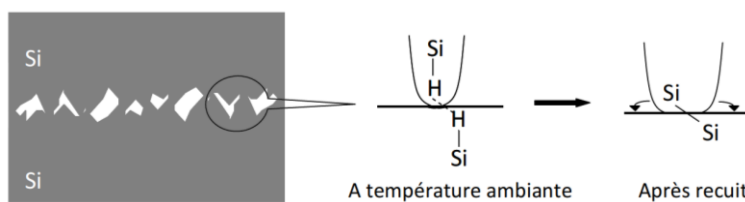


Figure 15 : Représentation des points de contact d'un collage hydrophobe Si-Si à température ambiante et après consolidation thermique.

Ce modèle réfute donc le modèle précédent proposé par Tong et Gösele, la largeur d'interface étant constante et imposée par le contact des aspérités les plus hautes entre elles.

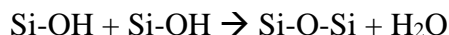
### 1.2.2.2 Cas des collages hydrophiles

Dans la partie précédente (1.2.2.1), nous avons passé en revue l'évolution des différents modèles et schémas de pensée ayant trait au collage direct hydrophobe. Dans le cadre du collage hydrophile, les modèles sont similaires d'un point de vue mécanique mais diffèrent d'un point de vue physicochimique. En effet le collage direct hydrophile met en jeu des surfaces d'oxydes de silicium sous différentes formes : oxyde natif sur silicium, oxyde thermique ou encore oxyde de silicium déposé. Ces surfaces hydrophiles adsorbent des molécules d'eau ce qui impacte le mécanisme physicochimique dès la température ambiante. De plus, comme nous le verrons dans la suite de cette thèse, les oxydes de silicium déposés ont la possibilité d'absorber en leur sein de l'eau, ce qui est encore susceptible de modifier les mécanismes physicochimiques après consolidation thermique de l'interface de collage.

Lasky fut le premier en 1985 à expérimenter le collage hydrophile lorsqu'il s'intéressa au collage direct de plaques de silicium recouvertes de  $\text{SiO}_2$  en vue de réaliser des SOI. Dans le procédé utilisé, le collage est réalisé sous atmosphère d'oxygène en température. Dans le mécanisme de collage proposé, l'oxygène gazeux présent dans l'atmosphère est piégé à l'interface de collage, et sera consommé par la suite par une réaction d'oxydation créant le vide à l'interface de collage. Dans ce modèle, le vide est supposé être à l'origine du



rapprochement des deux plaques jusqu'au contact. Une fois le contact des deux plaques réalisé, une condensation des silanols en surface (provenant du caractère hydrophile des surfaces d'oxyde) se produit afin de sceller définitivement l'interface de collage par le biais de formations de liaisons siloxanes entre les deux surfaces. [28]



En 1986, Shimbo et son équipe de Toshiba étudie le procédé de collage direct en alternative à l'épitaixie et constate la présence de défauts de collage après traitement thermique dans le cas du collage hydrophile. Il suppose alors une corrélation entre la présence d'eau et la présence de défauts à l'interface de collage sous forme de bulles. [57]

En 1989, un second modèle de fermeture de l'interface de collage est proposé par Stengl qui sera référencé comme le modèle éponyme (Figure 16). Ce modèle fut établi à partir de mesures quantitatives de liaisons chimiques à l'interface de collage réalisées obtenues par spectroscopie infrarouge. [48] Ainsi, dans le cas du collage hydrophile, Stengl mesura la quantité de liaisons O-H présente dans l'eau piégée à l'interface de collage et les groupements silanols Si-OH. En se basant alors sur les travaux réalisés à propos de la chimie de surface des verres, il propose l'hypothèse selon laquelle l'eau serait piégée sous la forme d'un réseau amorphe. L'adhésion des surfaces serait alors assurée par le biais de liaisons hydrogènes. [48] Par le biais de cette représentation des molécules d'eau à l'interface de collage, Stengl calcule les longueurs des liaisons mises en jeu et estime alors la largeur d'interface de collage dans une gamme donnée de température de consolidation. A température ambiante, la largeur d'interface serait de 7Å. A 200°C, il se produirait une réorganisation des molécules d'eau présentes à l'interface et la largeur d'interface se réduirait à 3,5Å. Enfin, au-delà de 700°C, il y aurait formation de liaisons covalentes de type siloxane Si-O-Si qui permettrait un rapprochement plus intime des plaques correspondant à une largeur d'interface de 1,6Å. [48] Ce modèle de fermeture de l'interface de collage par formation de liaisons covalentes fut également confirmé par le biais de mesures d'énergies de collage (non réalisée en atmosphère anhydre) en fonction de la température de consolidation provoquant un rapprochement des surfaces et dont l'évolution suit le modèle précité.

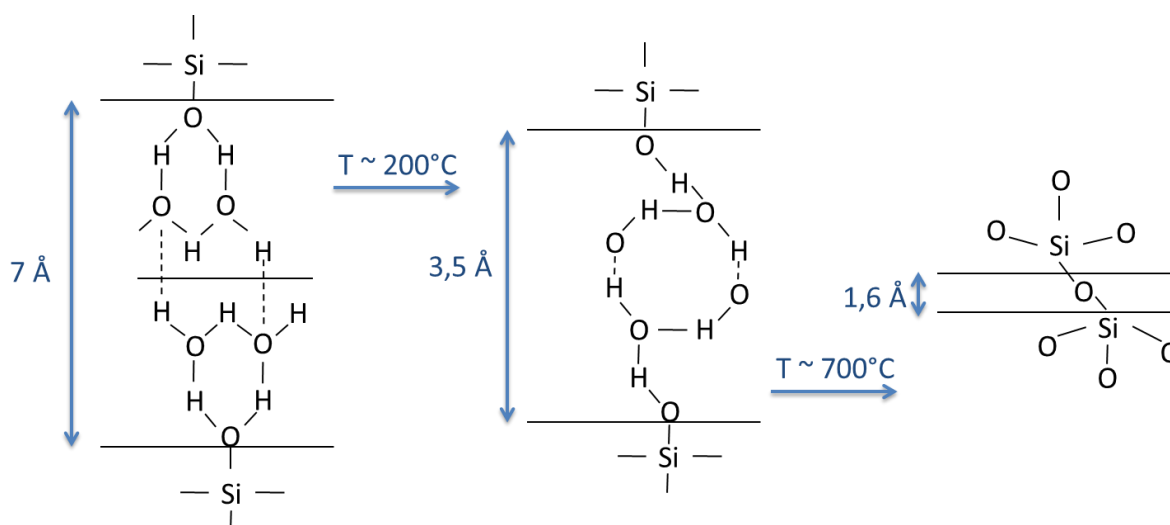


Figure 16 : Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile selon la température de consolidation [48]

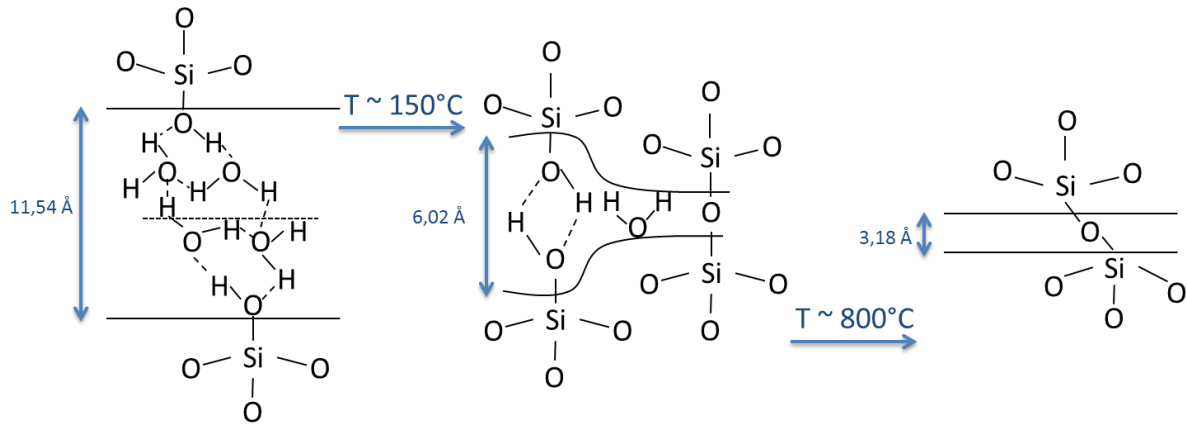


Figure 17 : Modèle de Tong et Gösele proposé en amélioration du modèle de Stengl dans le cas de la fermeture d'interface d'un collage hydrophile [9]

Par la suite, le modèle de collage direct hydrophile proposé par Stengl fut précisé par Tong et Gösele. Ils recalculent alors les largeurs d'interface et définissent avec plus de précisions les gammes de température de consolidation auxquelles évoluent les largeurs d'interface (Figure 17). [9]

Ce modèle restera encore souvent utilisé dans la littérature jusqu'au milieu des années 2000 pour expliquer les phénomènes physicochimiques se produisant à l'interface de collage [58] [59]. Bengtsson et Engström travaillèrent également sur les collages Si-Si hydrophiles et observèrent l'apparition d'espèces gazeuses à l'interface de collage avec la consolidation thermique de l'interface. Ils conclurent qu'un traitement thermique à très haute température était suffisant pour permettre aux espèces piégées de diffuser dans le silicium. [49] En 1992, Mitani et Gösele travaillèrent à l'élaboration d'un nouveau modèle de formation des bulles à l'interface de collage dans le cadre du collage hydrophile [18]. Ils conclurent que la quantité de bulles à l'interface de collage diminuait avec l'épaisseur de la couche SiO<sub>2</sub> et qu'il n'y a pas de corrélation évidente entre la quantité d'eau présente à l'interface et la quantité de défauts formés. Ils supposent ainsi que les contaminants organiques pourraient être une source de formation de défauts à l'interface de collage de même que l'hydrogène formé suite à la décomposition de l'eau.

Des études de spectroscopie infrarouge réalisées par Weldon et al. révèlent une oxydation du silicium par décomposition de l'eau. De l'hydrogène est alors produit de cette oxydation du silicium sans que la position de ce dernier ne soit étudiée au sein de la structure [60]. L'équipe de Gösele détermine alors que les défauts présents à l'interface de collage sont en fait principalement constitués d'hydrogène et partiellement d'azote [50].

Un nouveau mécanisme de fermeture de l'interface de collage hydrophile est alors proposé en 2009 par Ventosa et al. [61] Il s'agit du modèle de contact par aspérités de Rieutord incorporant l'évolution physico-chimique de l'interface de collage hydrophile. Afin d'établir ce modèle, des mesures de réflectivité des rayons X et de spectrométrie infrarouge ont été conduites et ont mené à un constat identique à celui réalisé pour les collages hydrophobes : i.e. une constance de la largeur d'interface de collage quelle que soit la température de consolidation. [52] Cette dernière constatation s'oppose là encore aux modèles de Stengl et de Tong et Gösele précités.

Dans le cas du collage hydrophile, la fermeture de l'interface de collage s'effectue par grossissement des points de contact, comme évoqué auparavant dans le cas du collage hydrophobe. En deçà de 400°C, l'interface se ferme partiellement et progressivement par grossissement des points de contact sur lesquels se forment des liaisons covalentes Si-O-Si. La surface évolue peu ensuite entre 400°C et 900°C avant d'être totalement fermée au-delà de 900°C. La formation de liaisons siloxanes Si-O-Si à l'interface de collage est le produit de la condensation de deux silanols Si-OH (présents initialement en surface hydrophile/hydrolysée) entre eux, ce qui a tendance à générer un supplément d'eau dont la volonté sera à terme de diffuser dans la matière (oxyde puis silicium éventuellement). Selon la nature des couches hydrophiles à coller, le comportement de l'eau piégée à l'interface de collage diffère [41] [62].

En effet, dans le cas du collage direct de deux oxydes natifs entre eux, l'eau piégée diffuse rapidement dans l'oxyde natif de part et d'autre de l'interface de collage et oxyde le silicium sous-jacent (cf. Figure 18). Cela a pour conséquence la formation conjointe d'oxyde de silicium et de dihydrogène gazeux jusqu'à ce que la consommation de l'eau soit totale. Cette croissance d'oxyde permet une augmentation rapide de la surface en contact des aspérités et donc une augmentation rapide de l'énergie de collage dans cette première phase de recuit. L'hydrogène produit se stocke alors à l'interface de collage puisque l'oxyde natif originel et l'oxyde formé n'ont pas le volume suffisant pour le stocker. Au-delà de 900°C en revanche, l'hydrogène piégé diffuse entièrement dans le silicium et l'interface est alors complètement scellée [41] [62].

Dans le cas du collage direct entre un oxyde natif et un oxyde thermique en revanche, l'eau diffuse, dans un premier temps, uniquement dans l'oxyde natif et ce jusqu'à des températures de consolidation d'interface de collage de 250°C (Figure 18). L'oxyde thermique jouant alors le rôle de barrière à la diffusion de l'eau. Un seul oxyde natif permet alors d'augmenter l'énergie de collage. S'il est vrai qu'il existe une faible différence d'énergie de collage entre un collage Si/Si et Si/SiO<sub>2</sub>, elle est compensée par la baisse de pression interne d'hydrogène qui peut se stocker dans l'oxyde thermique. Les deux évolutions de l'énergie de collage sont alors très similaires. Le stockage de l'hydrogène permet de réduire la défektivité à basse température même pour des épaisseurs d'oxyde assez faible 10-20nm. Une plus grande épaisseur initiale d'oxyde thermique (50-100nm) permet de mieux gérer cet afflux d'hydrogène gazeux et de supprimer complètement la défektivité interfaciale permettant ainsi la fabrication des SOI par collage direct. Des températures de consolidation ensuite plus élevées permettent de mieux résorber l'hydrogène formé et la défektivité résultante (si besoin), et d'aboutir au scellement définitif de l'interface de collage [41] [62].

En ce qui concerne le collage direct d'oxydes thermiques entre eux, l'eau ne peut diffuser dans l'oxyde de silicium qu'à partir de 200°C. En dessous de cette température, l'eau ne peut s'évacuer et il se forme alors des cavités nanométriques à l'interface de collage dans lesquelles l'eau s'est stockée. Au-dessus de 200°C, l'eau diffuse enfin mais ne peut encore atteindre le silicium sous-jacent en raison de la présence d'une zone de surdensité de l'oxyde de silicium thermique dans ses premiers nanomètres avec la surface de silicium. Une énergie plus importante sera nécessaire pour traverser la zone de surdensité et permettre à l'eau d'atteindre le silicium. Cette énergie est ainsi obtenue pour des températures de consolidation de 600°C (Figure 19). La réaction d'oxydation du silicium se produit alors et la génération du film additionnel d'oxyde et d'hydrogène gazeux se produit alors. Ces phénomènes se produisent donc à haute température (autour de 600°C-700°C), ce qui permet également à une partie de l'hydrogène formé de s'évacuer d'ores et déjà dans le silicium. La défektivité est

donc diminuée à volume d'oxyde égal par rapport à un collage direct entre un oxyde natif et un oxyde thermique [41] [62].

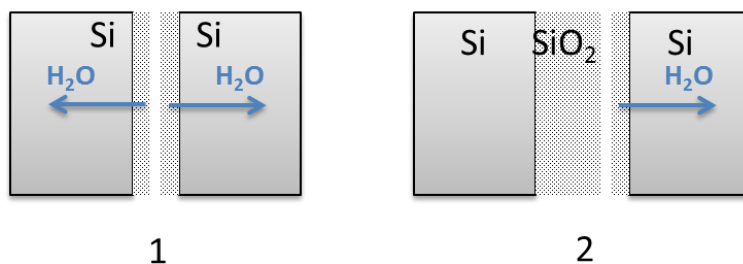


Figure 18 : Schématisation de diffusion de l'eau dans le cas d'un collage Si-Si hydrophile (cas 1 : oxyde natif sur oxyde natif) et dans le cas d'un collage Si-SiO<sub>2</sub> hydrophile (cas 2 : oxyde natif sur oxyde thermique) [41]

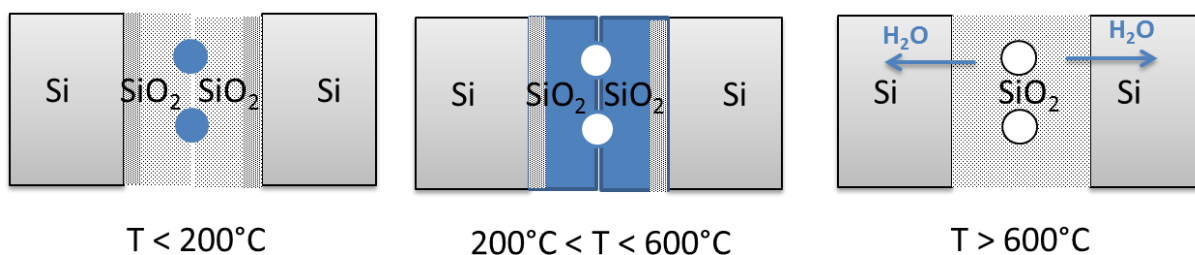


Figure 19 : Schématisation de diffusion de l'eau dans le cas d'un collage SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hydrophile (oxyde thermique sur oxyde thermique) [41]

Dans le cas du collage direct hydrophile d'oxydes de silicium déposés, le mécanisme n'est toutefois pas clairement encore établi. Cependant, l'impact du traitement plasma N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> a été étudié par Caroline Rauer dans le cas des collages d'oxydes de silicium thermiques et déposés, et des modèles ont alors été mis au point dans ce cas précis en ce qui concerne la gestion de l'eau et la fermeture de l'interface de collage [41]. En ce qui concerne les oxydes de silicium déposés, il semblerait qu'il n'y ait pas de zone de surdensité à l'interface Si-SiO<sub>2</sub>. Cela sera confirmé par la suite dans ce manuscrit lorsque la défektivité sera étudiée, notamment dans le cas d'oxydes de silicium déposés fins (épaisseur d'une centaine de nm). Le traitement plasma semblerait créer un état de subsurface de l'oxyde quelque peu dégradé et propice à la diffusion très rapide (dans la journée) de l'eau au sein de cette subsurface correspondant au volume d'oxyde impacté dans le cas du collage direct d'oxydes déposés (cf. avant dernier paragraphe de la partie 2.1.1.3 sur les traitements sur plaque libre).

Les études réalisées au sein du laboratoire concernant l'utilisation de traitements plasma N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> sur des oxydes de silicium déposés conduisent aux conclusions qui suivent. Les oxydes déposés traités par un plasma N<sub>2</sub> voient leurs subsurfaces impactées par le traitement, totalement saturées en eau. Ainsi, après collage, aucun traitement thermique additionnel n'est nécessaire pour poursuivre la diffusion de l'eau au sein de la subsurface des couches d'oxydes. Au-dessus de 500°C, la condensation des silanols en siloxanes Si-O-Si à l'interface de collage entraîne une production d'eau additionnelle diffusant jusqu'au silicium à travers la structure de l'oxyde. Le silicium est alors oxydé concourant à la génération d'hydrogène, qui diffusera dans l'oxyde de silicium ainsi qu'à l'interface de collage. Une certaine défektivité de collage sera alors observable dans certains cas. En revanche, l'utilisation d'un plasma O<sub>2</sub> ne permet qu'une absorption partielle de l'eau dans la subsurface de l'oxyde à température ambiante. Ce n'est qu'après collage et application d'un budget thermique allant de 100°C à 400°C que la diffusion totale de l'eau au sein de la subsurface de

l'oxyde s'opèrera. Au-delà de 500°C, les mêmes phénomènes que ceux observés dans le cas du traitement plasma N<sub>2</sub> s'observent (condensation de silanols en Si-O-Si à l'interface, génération d'eau oxydant le silicium puis, génération d'hydrogène se stockant partiellement à l'interface de collage) [41].

Quelques expérimentations ont par la suite été effectuées sur des collages d'oxydes de silicium déposés vieillis puis activés par plasma N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> juste avant le collage. Quel que soit le type de traitement plasma utilisé il a été supposé que la subsurface des films vieillis avant collage était déjà saturée en eau à température ambiante à cause du vieillissement. Le mécanisme de fermeture ainsi observé semble donc être le même que celui établi dans le cas du collage après traitement plasma O<sub>2</sub> sur film non vieilli. Une élévation du budget thermique de consolidation de l'interface de collage entre 100°C et 400°C permet ensuite de forcer une diffusion plus avancée de l'eau dans l'oxyde au-delà de la subsurface. Au-delà de 500°C, la condensation des silanols au sein de l'oxyde et à l'interface de collage entraîne la production d'un supplément d'eau. L'eau diffusant jusqu'au silicium sous-jacent oxyde ce dernier entraînant une génération d'oxyde de silicium additionnelle et de dihydrogène se stockant préférentiellement dans l'oxyde puis à l'interface de collage (si le volume d'oxyde de silicium n'est pas suffisant) [41].

Les hypothèses engagées dans ce dernier mécanisme concernant la position de l'eau au sein d'un oxyde de silicium déposé vieilli sont à préciser et les questionnements autour de la position et la diffusion de l'eau au sein de l'oxyde de silicium déposé feront l'objet d'investigations plus poussées au sein du chapitre 4.

Dans le cadre de cette thèse les oxydes de silicium déposés étudiés ont été collés après la réalisation d'une étape de CMP retirant les 50 nm de subsurface initiale et forçant hydrolyse du volume sous-jacent. L'étape de CMP joue donc un rôle prépondérant dans les mécanismes de diffusion d'eau et de collage direct de ces structures. L'objet de la thèse sera donc d'étudier ces différents mécanismes et d'établir des mécanismes de collage direct pour ces structures.

Durant la réalisation de cette thèse et en particulier durant la première année, des études se sont poursuivies concernant la compréhension des mécanismes de fermeture d'interface de collage direct hydrophile. Dans ce cadre, de nombreuses investigations autour des phénomènes de corrosion sous contrainte et corrosion sous contrainte interne (est définie comme telle, la corrosion sous contrainte se produisant uniquement par le biais de l'eau présente dans la structure collée) ayant lieu lors de mesures d'énergie de collage par insertion de lame.

La méthode de mesure d'énergie de collage par insertion de lame est décrite dans le chapitre 2 (partie 2.2.2.1). La corrosion sous contrainte est un phénomène se produisant à l'interface de collage lorsque les 3 conditions suivantes sont réunies : la présence de liaisons covalentes siloxanes Si-O-Si à l'interface de collage, la présence d'eau à cette même interface (présence directe ou issue de l'atmosphère), et enfin la présence d'une contrainte mécanique initiant la corrosion. Plus précisément dans le cas du collage direct hydrophile caractérisé par insertion de lame, le procédé de corrosion sous contrainte aboutissant à une chute de l'énergie de collage (i.e. augmentation de la longueur décollée au fil du temps) mesurée après insertion de lame est la conséquence de la force exercée par la lame sur les liaisons siloxanes Si-O-Si en présence d'eau. La contrainte exercée par la lame modifie l'angle des liaisons siloxanes Si-O-Si (cf. Figure 20) [63]. L'arrivée d'une molécule d'eau proche de cette liaison Si-O-Si conduit à la rupture de cette dernière formant ainsi deux groupements silanols Si-OH en

surface (Figure 20). [63] [64] [65] Il s'agit donc rigoureusement du processus inverse de la condensation de silanols en liaisons siloxanes. La corrosion sous contrainte favorise donc l'ouverture de l'interface de collage et conduit à une diminution de l'énergie de collage mesurée au bout d'un certain temps. Les mécanismes de corrosion sous contrainte sont également présents durant les étapes de CMP (cf. Figure 32).

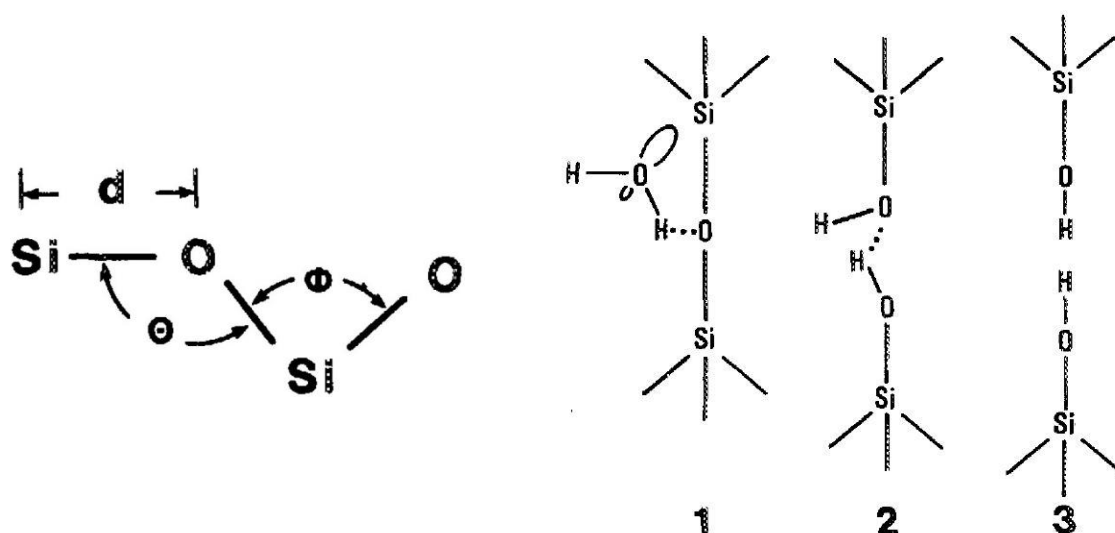


Figure 20 : Influence de la corrosion sous contrainte sur l'angle des liaisons Si-O-Si (gauche) et processus de corrosion sous contrainte dans la silice (droite)

Les mesures d'énergie par insertion de lame peuvent s'effectuer en environnement anhydre ou en environnement salle blanche (45% d'humidité relative). Durant les récentes études entreprises, il a été constaté une forte sensibilité de l'énergie de collage à l'atmosphère humide de l'environnement salle blanche, et ce, même sur des collages non recuits. Cette constatation suggère ainsi la présence de liaisons covalentes siloxanes Si-O-Si à température ambiante à l'interface de collage, ce qui constitue une nouveauté [66]. Il est ainsi suggéré que les liaisons covalentes se forment aux contacts entre aspérités, augmentant ainsi légèrement l'énergie de collage par rapport à une collage hypothétique obtenue seulement avec les forces de Van der Waals [66]. La mesure d'énergie de collage en atmosphère anhydre permet de visualiser toujours dans certain cas une diminution de l'énergie de collage en fonction du temps de mesure après l'arrêt de la pénétration de la lame. Il s'agit toujours d'un phénomène de corrosion sous contrainte mais induit par l'eau présente à l'interface de collage. La mesure d'énergie en atmosphère anhydre permet donc de façon très intéressante d'avoir un aperçu de la quantité d'eau à l'interface de collage. Fournel et al ont même réussi à discriminer l'eau libre de l'eau ayant diffusée au sein de la matrice d'oxyde [66].

L'eau est considérée comme abondamment présente à l'interface de collage lorsque l'énergie de collage dissipée lors de la relaxation est supérieure à 250 mJ/m<sup>2</sup> (différence entre l'énergie de collage mesurée à l'arrêt de la lame et après 10 min). Cela se produit notamment pour les collages SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> lorsque l'interface de collage est consolidée à 200°C, puisqu'à cette température on combine un nombre important de liaisons siloxanes à l'interface de collage avec une grande quantité d'eau interfaciale qui commence tout juste à diffuser dans la structure de l'oxyde. L'eau est ensuite dite de type « matricielle » lorsque l'énergie de collage dissipée lors de la relaxation est de l'ordre de 150 à 250 mJ/m<sup>2</sup>. Ce cas de figure est observé pour les collages SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> consolidé à des températures comprises entre 300°C et 600°C, températures auxquelles l'eau quitte progressivement l'interface de collage pour rejoindre la

matrice formée par l'oxyde de silicium. Cela sera par la suite démontré dans cette thèse par le biais de mesures de contrainte résiduelle en température in-situ effectuées sur des couches minces déposées d'oxyde de silicium. L'eau dite « matricielle » est également capable de provoquer de la corrosion sous contrainte mais elle est plus « difficile » à mobiliser. En-deçà d'une énergie dissipée de 150 mJ/m<sup>2</sup>, il est considéré que l'interface de collage est totalement sèche. En effet, ces valeurs de relaxation rejoignent les valeurs classiques de dissipation d'énergies de collage obtenues avec des collages hydrophobes qui sont parfaitement sec et sans liaisons siloxanes. Ce cas de figure s'obtient pour le collage SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> pour des températures de consolidation supérieures à 700°C.

Ce phénomène de corrosion sous contrainte est aussi à la base des mécanismes d'augmentation de l'énergie de collage des collages oxyde/oxyde qui ne disposent pas du mécanisme de gonflement de l'oxyde natif pour accroître la surface de contact. Le modèle de collage oxyde thermique-oxyde thermique correspondant est décrit dans le schéma qui suit (Figure 21).

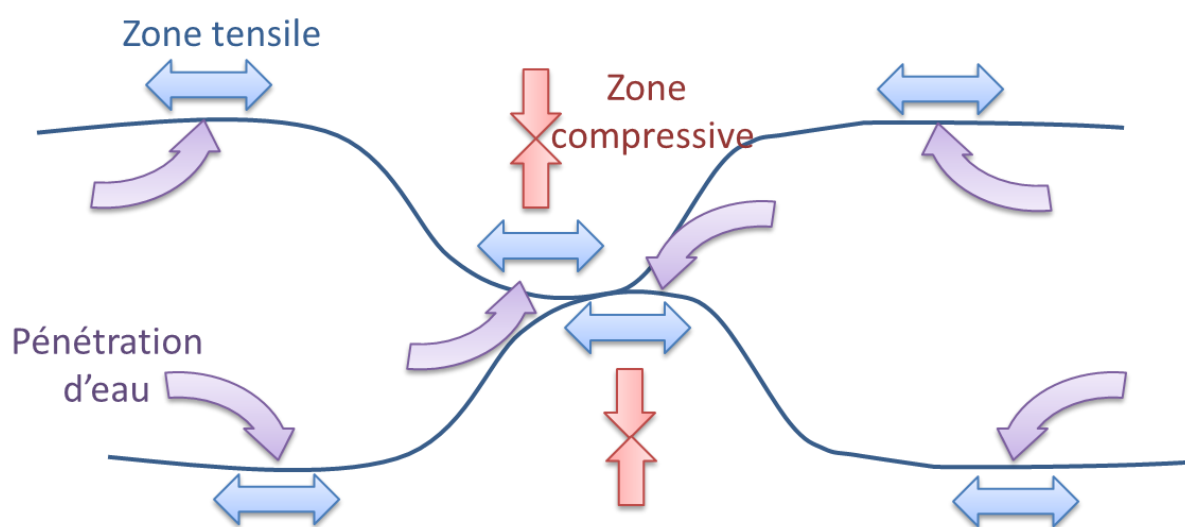


Figure 21 : Modèle de contact sur une aspérité pour un collage SiO<sub>2</sub> thermique sur SiO<sub>2</sub> thermique introduisant des concepts de zones compressives et en tension facilitant la pénétration de l'eau dans la couche d'oxyde de silicium [66].

Comme expliqué précédemment, l'eau est susceptible d'être piégée à l'interface de collage à basse température et de diffuser dans la structure au-delà d'une certaine température de consolidation de l'interface de collage (200 à 300°C). Cette eau, disponible à l'interface de collage joue un rôle important dans les mécanismes d'augmentation de l'énergie de collage grâce à la corrosion sous contrainte.

En effet, il est admis qu'une force compressive (selon z : axe vertical des aspérités) est exercée sur les aspérités lors du collage direct. [12] Or cette dernière va engendrer une tension par le coefficient de Poisson selon le plan de direction de l'interface de collage direct. Schématisées sur la Figure 21, ces contraintes favoriseraient ainsi l'entrée d'eau dans la matrice de l'oxyde de part et d'autre de l'interface de collage, ce qui pourrait permettre d'assouplir par corrosion sous contrainte les subsurfaces en contact via les aspérités et augmenter ainsi la surface collée et donc l'énergie de collage. Le lien entre la présence d'eau dans la matrice d'oxyde et la facilité des aspérités à s'assouplir et à maximiser les surfaces de contact n'est pas clairement établi, il ne s'agit que de suppositions. Cette corrélation constituera le cœur du chapitre 5 de cette thèse.

Les mêmes mécanismes de fermeture d'interfaces de collage sont supposés s'opérer également dans le cas du collage oxyde/oxyde traité par plasma avant collage. L'effet du plasma serait principalement d'augmenter la quantité d'eau à l'interface de collage et d'obtenir, par l'effet d'implantation du plasma une subsurface déjà « ramollie » vis-à-vis de la fermeture d'interface. L'eau semblerait là aussi favoriser les phénomènes d'adhérence [66] .

### **1.3 Quelques notions sur la diffusion de l'eau dans les silices**

L'objectif de cette partie sera de faire un tour d'horizon de la bibliographie existante à propos de la diffusion de l'eau dans les silices. En effet, comme nous le verrons plus en profondeur dans le chapitre 3 (parties 3.3.1 et 3.3.2), l'eau est capable d'être emmagasinée au sein des couches d'oxydes de silicium déposées par PECVD et ce faisant, de nombreux impacts furent constatés sur la fermeture de l'interface de collage et sur l'énergie de collage direct. L'eau semble être en mesure d'améliorer l'énergie de collage et il est donc envisageable qu'elle puisse modifier les propriétés de l'oxyde de silicium afin de favoriser le scellement de l'interface de collage.

Dans cette partie, il s'agira donc d'étudier les mécanismes de diffusion d'eau établis par le passé pour différents types de silices : silices de type sol-gel, verres sodo-calciques, silices déposées, ou encore silices de type volcanique. Les principaux modèles de diffusion d'eau seront explicités tel que le modèle de Doremus notamment, que cela soit à haute ou à basse température. Nous observerons également sous quelle forme l'eau était supposée diffuser au sein de la silice d'après ces modèles et selon différents paramètres tels que la température, la pression hydrostatique. Nous donnerons également quelques ordres de grandeurs de coefficients de diffusion d'eau, de temps et vitesses de diffusion, de longueur de diffusion de l'eau, ou encore de solubilité de l'eau dans la silice (concentration maximale admissible). Nous nous intéresserons également à la répartition de l'eau au sein de la silice et différents profils de concentration théoriques (suivant différentes hypothèses concernant le sens réactionnel et les équilibres de réaction) et expérimentaux seront exposés. Nous essaierons également de déterminer si un lien avait été observé par le passé entre la nature de la silice et la diffusion de l'eau en son sein (vitesse de diffusion, solubilité maximale, longueur de pénétration). Différents ordres de grandeurs seront évoqués selon la nature du matériau.

Enfin, nous observerons l'impact sur la diffusion de l'eau dans la silice de différents paramètres tels que la température, la pression hydrostatique, la contrainte du matériau, contrainte ou force appliquée, le pH de l'environnement. L'accent sera en particulier mis sur la température et nous donnerons quelques ordres de grandeurs de coefficients de diffusion selon la température. Nous verrons également quel est l'impact de la diffusion de l'eau sur les propriétés de la silice (résistance à la fatigue, viscosité...) et nous ferons également un tour d'horizon des différents moyens d'investigation utilisés par le passé pour étudier la diffusion de l'eau dans la silice et établir notamment des profils de concentration d'eau.

#### **1.3.1 Mécanismes et modèles de diffusion d'eau au sein de la silice**

##### **1.3.1.1 Mécanisme réactionnel de l'eau avec la silice**

La réaction entre l'eau contenue dans l'atmosphère et la silice conduit à un remplacement des liaisons Si-O au sein du réseau constituant la silice par des liaisons de type Si-OH. Ce faisant, il en résulte une baisse de la viscosité et une baisse de la température de transition vitreuse et une augmentation de la vitesse de cristallisation [67] [68] [69]. Par ailleurs, il a été démontré par le biais de gravures successives d'échantillons de silice que



cette dernière contenait réellement de l'eau en son sein et non uniquement en surface [70]. Des différences significatives à propos de l'hydratation de la silice et l'impact de l'eau sur la structure de cette dernière suivant la température de diffusion furent observées. Il semble s'opérer des changements structurels au sein de la silice pour des diffusions d'eau à des températures supérieures à 750°C [70].

Il semblerait également qu'en deçà d'une teneur en eau de 4 % massique au sein de la silice, l'eau soit essentiellement présente sous forme SiOH alors qu'elle serait présente sous forme d'eau moléculaire à une teneur supérieure à 4% [70] [71] [72] [73] [74] [75]. Wakabayashi et Tomozawa ont poursuivi des études à ce sujet [76] et l'observation d'un épaulement à 3672 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IR de silices hydratées et à faible teneur en eau suggère la présence de silanols. En revanche, si l'on retrouve de l'eau sous forme moléculaire mais que la teneur en eau est inférieure à 4 % en masse, cela signifie que la réaction entre l'eau et la silice n'a pas encore atteint l'équilibre. Par ailleurs, d'après les études IR réalisées sur les silices, l'eau moléculaire existerait sous 2 formes distinctes, soit elle est présente dans les sites interstitiels (et peut ainsi vibrer librement sous une sollicitation IR : pic à 3225 cm<sup>-1</sup>) soit les molécules d'eau sont reliées par des liaisons hydrogènes aux groupements silanols (constitutifs de la matrice de l'oxyde de silicium : pic à 3425 cm<sup>-1</sup>) [70]. Cette distinction a été établie à la fois par des mesures infrarouges et à des essais de désorption d'eau sous différentes températures entre 200°C et 600°C [70].

Dans la Figure 22 représentée ci-dessous sont explicités les cinq différents états d'eau / silanols existants : eau sous forme vapeur à l'extérieur de la silice, eau libre dans la silice, eau liée à la matrice de silice, groupements silanols liés par ponts hydrogène ou encore présence d'une paire de silanols indépendants. Les différents mécanismes réactionnels possibles se formant entre ces différents états.

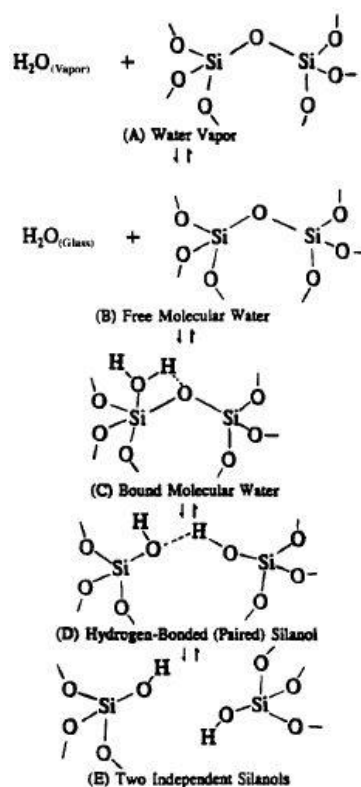
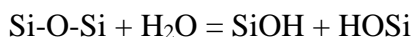


Figure 22 : Schéma de la réaction eau-silice : (A) la vapeur d'eau en dehors de la silice, (B) l'eau libre sous forme moléculaire à l'intérieur de la silice, (C) l'eau sous forme moléculaire liée à la matrice, (D) silanols liés à la matrice par le biais de ponts hydrogènes, (E) une paire de silanols indépendants. [70]

Cette figure représente le mécanisme réactionnel global entre l'eau et la silice. L'eau sous forme vapeur à l'extérieur de la silice (A) diffuse au sein de la silice sous forme d'eau moléculaire libre (B). Si des groupements silanols sont préexistants dans la silice, une partie des molécules d'eau formeront des liaisons hydrogènes (faible énergie) avec ces groupements silanols. D'après des calculs effectués par Hückel [77] et des modélisations dynamiques [78], il a été suggéré que l'interaction entre l'eau moléculaire libre et le réseau de la silice était régit par les hypothèses suivantes : l'oxygène de l'eau est attiré par les atomes de silicium du réseau de silice tandis que l'hydrogène de l'eau est attiré par les atomes d'oxygène du réseau de silice (C). Dès lors, si l'angle des liaisons Si-O-Si devient inférieur à 115° (ce qui implique une certaine contrainte au niveau de la liaison Si-O) au niveau du site d'attachement de la molécule d'eau, alors la rupture des liaisons Si-O-Si est thermodynamiquement favorable [77] et il se forme alors une paire de groupements silanols reliés par liaison hydrogène (D). Avec le temps, les deux groupements silanols associés peuvent conduire à une paire dissociée de silanols (E). Pour des températures supérieures à 650°C, ce processus de séparation des paires de silanols s'effectue instantanément alors que pour des températures plus faibles, une relaxation lente autour des sites réactionnels rend impossible la formation de silanols dissociés. L'analyse de ce processus réactionnel entre l'eau et la silice permet de mieux comprendre également les mécanismes de désorption d'eau (séchage) et les différentes énergies d'activation nécessaires suivant la nature des éléments présents (silanols isolés nécessitant une recombinaison avant réaction pour former de l'eau et séparer ensuite celle-ci du réseau de silice ou désorption simple de l'eau libre moins coûteuse en énergie).

### 1.3.1.2 Le modèle de diffusion de Doremus

Nous avons observé précédemment le mécanisme global de diffusion (cf. Figure 22). Comme considéré dans le modèle de Doremus exposé ci-après, la diffusion de l'eau dans la silice/verre s'effectue en deux temps : tout d'abord l'entrée des molécules d'eau dans la silice/verre puis la réaction de celle-ci avec le réseau de silice (silicium-oxygène) pour former des groupements silanols (SiOH) :



C'est le mécanisme de diffusion-réaction de l'eau avec la silice. [79] On présentera ici les équations de ces mécanismes de diffusion-réaction et on exposera quelques profils de diffusion théoriques. A des températures supérieures à 500°C, la réaction de l'eau avec le réseau est à l'équilibre, ce qui n'est pas le cas pour des températures inférieures pour lesquelles les concentrations en surfaces des groupements silanols sont dépendantes du temps d'exposition ainsi que leurs coefficients de diffusion apparents. Dans ce modèle, l'eau sous forme moléculaire est considérée comme étant l'élément porteur ou mobile, alors que les groupements OH formés sont considérés comme étant immobiles. Si l'équilibre est atteint, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit alors comme suit :

$$K_2 = \frac{[\text{OH}]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Au sein de laquelle [OH] est la concentration des groupements silanols (SiOH) formés dans le verre/silice et [H<sub>2</sub>O] est la concentration d'eau moléculaire dissoute dans le verre/silice. La concentration de Si-O-Si étant supposée constante (infiniment élevée), elle n'est alors pas prise en compte dans la constante d'équilibre. Dans la réalité, l'équilibre n'est pas atteint à basse température (i.e. en dessous de 450°C). [79] Par ailleurs, il a également été noté que la constante d'équilibre ne reflète pas complètement les concentrations d'eau moléculaire dissoute et de groupements OH ayant été formés. En effet, il a été montré que la

concentration en surface de groupements OH ainsi que les coefficients de diffusion apparents de groupements OH étaient dépendants du temps d'exposition, ce qui concourrait à des relations différentes entre les concentrations d'eau dissoute et les concentrations d'eau ayant réagi à haute ou basse température. [79]

### 1.3.1.2.1 Diffusion de l'eau avec équilibre réactionnel atteint

Dans le cas de la diffusion de l'eau avec un équilibre réactionnel atteint, l'équation de la continuité pour la diffusion en tenant compte chimique de l'eau avec la silice s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Avec C la concentration en eau dissoute dans la silice et l'eau moléculaire diffusant et S la concentration des groupements OH immobiles issus de la réaction de l'eau avec la silice. [79] A l'équilibre, nous avons alors la relation suivante entre les différentes concentrations :

$$S^2 = K_2 \cdot C$$

En dérivant cette dernière relation et en l'injectant dans l'équation de continuité plus haut, on obtient alors l'expression du coefficient de diffusion effectif [79] :

$$D_e = \frac{2 \cdot S \cdot D}{K_2}$$

### 1.3.1.2.2 Cas de la réaction en sens direct avec équilibre non atteint

Dans le cas de la réaction directe (effectif si peu de groupes SiOH sont formés par la dissolution des molécules d'eau) et dans lequel l'équilibre ne serait pas atteint, l'équation de diffusion est alors de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda \cdot C$$

Avec  $\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda \cdot C$  dans ce cas précis,  $\lambda$  représentant le coefficient de vitesse de réaction directe. [79] Après calculs et en imposant certaines conditions aux limites (géométrie semi-infinie, concentration en surface d'eau moléculaire dissoute constante et concentration initiale d'eau constante également), il est possible de déterminer la quantité totale d'eau M (ayant réagi ou étant dissoute dans la structure) présente au sein de la silice au bout d'un temps « infini » :

$$M = (C_0 - C_i) \cdot \sqrt{D \cdot \lambda} \cdot \left( t + \frac{1}{2} \cdot \lambda \right)$$

Avec  $C_0$  et  $C_i$  respectivement les concentrations en surface d'eau moléculaire dissoute et concentrations initiales d'eau. Le profil de concentration d'eau ayant réagi dans la structure (SiOH) a alors une forme de type exponentielle décroissante :

$$S - S_i = \lambda \cdot t \cdot (C_0 - C_i) \cdot \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D}}\right)$$

Avec  $S_i$  la concentration initiale de groupements SiOH. [79]

### 1.3.1.2.3 Cas dans lequel les réactions directes et indirectes ont lieu à l'équilibre

Dans le cas où les réactions directes et indirectes se produisent simultanément à l'équilibre (cas où beaucoup de groupements SiOH sont formés de la dissolution de l'eau moléculaire) comme c'est le cas à haute température (supérieure à 600°C), les groupements OH ne sont pas complètement immobiles. La concentration  $S$  est alors proportionnelle à  $\sqrt{C}$ . Si les paires SiOH étaient complètement isolées les unes des autres, les concentrations  $S$  et  $C$  seraient reliées par une relation de linéarité. La longueur moyenne de diffusion  $d$  est donnée par la formule (avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'eau et  $t$  le temps de diffusion) :

$$d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$$

On suppose que sous 450°C,  $S$  est proportionnel à  $C$  (paires de silanols avec silanols liés entre eux,  $S = K_1 \cdot C$ ) alors que  $S$  est supposé proportionnel à  $\sqrt{C}$  au-dessus de 450°C (silanols dissociés). Dans le cas des diffusions à basse température, le coefficient de diffusion apparent ou effectif  $D_e$  des groupements SiOH ayant réagi est indépendant de la concentration :

$$D_e = \frac{D}{1 + K_1} \approx \frac{D}{K_1}$$

Dans ces mêmes conditions (diffusion à basse température ou proportionnalité entre  $S$  et  $C$ ), le profil de concentration  $S$  suit la forme [79]:

$$S = S_0 \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_e \cdot t}} \right]$$

### 1.3.1.2.4 Cas dans lequel les réactions directes et indirectes ont lieu hors équilibre

Dans le cas où les réactions directes et indirectes se produisent hors équilibre, il faut distinguer les conditions à basse et à haute température. Beaucoup d'expérimentations dans ce cas ont lieu à basse température, la réaction inverse est considérée comme étant du premier ordre. Les équations de diffusion-réaction s'expriment alors de la manière suivante :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \lambda \cdot C - \mu \cdot S$$

Avec  $\mu$  représentant le coefficient de vitesse de réaction indirecte. [79] Par intégration, puis en considérant  $x=0$ , on peut déduire la concentration surfacique  $S_0$  de la forme :

$$S_0 = S_e \cdot (1 - e^{-\mu \cdot t})$$

La concentration à l'équilibre  $S_e$  est de la forme :

$$S_e = \frac{\lambda \cdot C_0}{\mu}$$

La quantité  $\mu$  est déterminée par l'équation de  $S_0$ , en déterminant la concentration surfacique en groupement OH en fonction du temps de diffusion. La quantité  $\lambda$  est ensuite déterminée à l'équilibre par le biais de la formule de  $S_e$ . Doremus propose dans son modèle,

selon la distance de pénétration  $x$  et le temps de diffusion  $t$ , un profil de concentration  $S$  de la forme suivante [79]:

$$S = S_e \cdot [erfc(r) - e^{-r^2} \cdot u(\sqrt{\mu \cdot t}, r)]$$

Avec  $r$ , de la forme :

$$r = \frac{x}{2} \cdot \left[ \frac{1 - e^{-\mu \cdot t}}{\frac{D \cdot \mu \cdot t}{\lambda}} \right]^{1/2}$$

A l'équilibre (au bout d'un temps de diffusion suffisamment long), le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  de  $S$  devient :

$$D_e = D \cdot \frac{\mu}{\lambda}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'eau moléculaire. Avant l'équilibre, en considérant la diffusion dans un solide semi-infini, le coefficient de diffusion effectif  $D_t$  de  $S$  s'exprime de la manière suivante [79]:

$$D_t = \frac{D \cdot \mu}{\lambda \cdot (1 - e^{-\mu \cdot t})}$$

Dans la figure ci-dessous, nous pouvons observer la forme de quelques profils de concentration réduit.

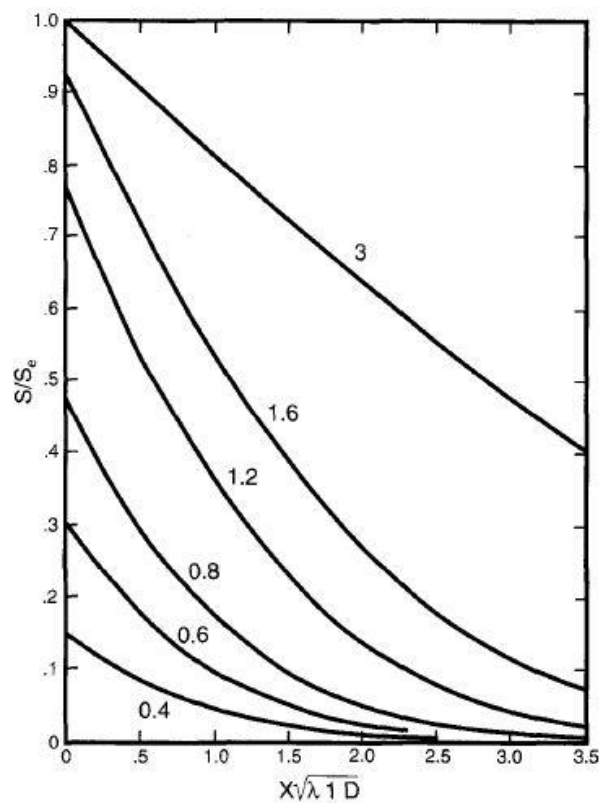


Figure 23 : Profils de concentration réduits  $S/S_0$  de groupements silanols SiOH ayant réagi, en fonction de la distance à la surface (obtenus par le biais de l'équation de  $S$  exposée dans cette sous-partie) et pour différentes valeurs de  $\mu t$  (indiquées sur le graphe) [79]

### 1.3.1.2.5 Cas particulier de l'observation de la diffusion d'eau marquée par un traceur radioactif (deuterium ou tritium) dans une silice préalablement hydratée

Dans le cas de l'observation de la diffusion d'eau dans des silices non hydratées à l'aide d'eau marquée par un traceur radioactif tel que le deuterium ou le tritium, les isotopes radioactifs servent seulement de moyen d'observation des groupements SiOH dans la silice. Dans le même cas de figures, mais sur des silices déjà hydratées, il faut prendre en compte la quantité d'eau et de silanols déjà présents dans la silice. On suppose la concentration  $S$  à l'équilibre (avant diffusion des marqueurs radioactifs). A haute température, la fraction d'eau moléculaire marquée par le traceur radioactif et la quantité de groupements SiOH ayant réagi avec le réseau de la silice sont rigoureusement identiques du fait de l'échange rapide entre les deux espèces. On peut alors déduire que :

$$\frac{S^*}{C^*} = \frac{K_2}{S_T}$$

Où  $S_T$  représente la concentration totale de groupement SiOH (marqués et non marqués), et  $C^*$  et  $S^*$  représentent respectivement la concentration d'eau moléculaire marquée dissoute et la concentration de groupements SiOH marqués ayant réagi [79]. En considérant  $\frac{\partial C}{\partial t}$  négligeable devant  $\frac{\partial S}{\partial t}$  (car l'eau ayant majoritairement diffusée dans la silice au préalable, il se produit majoritairement une transformation d'eau en silanol), on peut considérer l'équation de diffusion-réaction suivante :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{D \cdot S_T}{K_2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}$$

D'où le coefficient de diffusion effectif :

$$D_e = \frac{S_T \cdot D}{K_2}$$

Et le profil de concentration suivant du traceur dans la silice pré-hydratée :

$$S^* = S_0^* \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_e \cdot t}} \right]$$

Où  $S_0^*$  est la concentration en surface des groupements SiOH marqués par le traceur [79].

### 1.3.1.2.6 Cas de la diffusion de l'eau dans des silices poreuses (sol-gel)

Dans le cas de la diffusion de solvants dans des matériaux poreux de type Sol-Gel, le profil d'activité  $C(x)$  du traceur radioactif (si ce dernier est utilisé pour déterminer l'évolution de l'eau ou des silanols) situé à une distance  $x$  du haut de l'échantillon se déduit de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\epsilon \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Au sein de cette dernière la quantité  $c$  représente la concentration des molécules radioactives et  $D_\varepsilon$  est le coefficient de diffusion effectif tel que  $D_\varepsilon = \varepsilon.D$ , avec  $\varepsilon$  la porosité du matériau définie comme suit [80] :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{pore} + 1/\rho}$$

avec  $V_{pore}$  le volume du pore et  $\rho$  la densité de la silice ( $\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$ ). Le profil d'activité  $C(x)$  du traceur radioactif obtenu est de la forme [80] :

$$C(x) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D_\varepsilon \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D_\varepsilon \cdot t}\right)$$

Avec

$$M = \int_0^{+\infty} c(x) \cdot dx$$

$M$  représentant l'activité totale des molécules marquées ayant diffusées pendant un temps de diffusion  $t$ . Le profil d'activité explicité ici est directement proportionnel au profil de concentration du solvant considéré (par exemple l'eau) et ce dernier aura donc la même forme. [80]

### 1.3.1.2.7 Remarques et analyses complémentaires

Lorsque la silice est exposée à de l'eau sous forme vapeur, celle-ci peut s'accumuler en surface et devenir une barrière à la diffusion de l'eau dans la silice. Ce phénomène ne peut se produire avec de l'eau sous forme liquide, car la silice a tendance à se dissoudre dans l'eau sous forme liquide et la surface de la silice est ainsi constamment régénérée. [81] Lorsque l'eau est présente dans l'environnement sous forme liquide, on suppose la concentration constante à la surface. Ainsi, le profil de concentration de l'eau dans la silice suit le profil classique suivant  $C = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)$  (issu de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick en supposant la concentration surfacique constante). En revanche, sous forme vapeur, il n'y a pas d'équilibre à la surface et la concentration augmente continuellement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Une fois cet équilibre atteint, le profil de concentration redevient celui explicité précédemment.

Concernant la diffusion de l'eau dans la silice à des températures inférieures à 350°C, il a été montré que la quantité d'eau présente était parfois (mais pas systématiquement, suivant la nature de la silice) d'autant plus importante que la diffusion s'était effectuée à basse température. Normalement, à basse température les silanols auraient dû être prédominants sur l'eau sous forme moléculaire [71] [72] [73] [74] [75], mais cela n'a pas toujours été le cas dans les silices étudiées [70]. On peut donc en déduire, que la réaction de l'eau avec la silice n'atteint pas toujours rapidement l'équilibre à basse température et la constante d'équilibre est amenée à augmenter avec le temps d'exposition. [70]

Par ailleurs, les silices contenant des défauts ou étant très contraintes ne suivent pas nécessairement le profil attendu. Ces défauts ou contraintes disparaissent rapidement à haute température (au-dessus de 700°C) et ces silices suivent ainsi le profil attendu (de type erfc : équilibre atteint, réaction directe et indirecte). A plus faible température, les défauts ou contraintes facilitent la réaction de l'eau avec la silice, augmentant les coefficients de vitesse

de réaction  $\lambda$  et consécutivement la constante d'équilibre  $K_2$ , donnant de plus grandes concentrations surfaciques en silanols  $S_0$ . Les défauts et contraintes peuvent également augmenter la vitesse de diffusion des groupements silanols dans la silice. La longueur de diffusion des groupements silanols s'en retrouve alors allongée. [79]

Finalement, le modèle de Doremus (i.e. le modèle de diffusion-réaction) a été montré comme étant une bonne représentation de la diffusion de l'eau dans la silice pour des températures allant a minima de 160°C à 1200°C, les coefficients de diffusion calculés à partir de ce modèle correspondant parfaitement aux coefficients de diffusion expérimentaux.

A haute température (de 900°C à 1200°C), l'eau moléculaire diffuse dans la silice et réagit à l'équilibre avec le réseau de la silice (réaction  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiOH} + \text{HOSi}$ ). Les groupements OH sont presque immobiles, mais diffusent suffisamment loin pour réagir avec une petite quantité de SiOH avoisinant, réalisant ainsi une réaction du second ordre (bi moléculaire, réaction indirecte). [79]

De 700°C à 900°C, ce processus est conservé s'il y a des défauts ou contraintes au sein de la silice (obtenues lors d'une trempe par exemple). En revanche, si ces défauts ou contraintes sont évacués de la silice par un recuit, la réaction devient du premier ordre, car les paires SiOH ne pourront diffuser suffisamment loin pour rencontrer d'autres paires et réagiront uniquement entre elles pour former de l'eau. [79]

A des températures inférieures à 500°C, la réaction du premier ordre prédomine. Cependant, l'équilibre n'est pas atteint pour des temps de diffusion courts. Dans ces conditions de non-équilibre, la concentration surfacique des groupements SiOH ayant réagi augmente continuellement avec le temps d'exposition de la silice à l'eau jusqu'à atteindre une saturation. Cela rend les coefficients de diffusion en groupement OH dépendant du temps d'exposition, cependant le coefficient de diffusion  $D$  des seules espèces diffusant dans la silice (en l'occurrence l'eau moléculaire) n'est pas dépendant du temps d'exposition. Une grande variété de phénomènes tels que des relaxations de contraintes, des diffusions à grande profondeur des groupements OH ou encore des réactions de surface expliquent la dépendance des coefficients de diffusion apparents des groupements OH au temps d'exposition. Cependant, les longueurs de diffusion des groupes OH dans le réseau de la silice demeurent assez faibles, même à haute température et demeurent négligeables à basse température. [79]

D'autres études révèlent également un changement du comportement de la diffusion de l'eau au sein de la silice autour de 550°C [76] [82]. Il fut, en effet, observé à cette température un changement d'enthalpie. Plusieurs observations furent réalisées. Tout d'abord, il n'est pas possible d'extrapoler les coefficients de diffusion aux températures inférieures à 550°C à partir des résultats obtenus à plus haute température. Les coefficients de diffusion furent en effet, plus élevés qu'attendu à basse température [76] [70]. Les énergies d'activation varient également du simple (à basse température) au double (à haute température) brusquement à 550°C. Tomozawa et Davis expliquèrent que la diffusion de l'eau dans la silice était encadrée par deux conditions extrêmes : les conditions de diffusion à haute température (au-dessus de 850°C) ou de temps d'exposition longs d'une part pour lesquelles les relaxations et réactions sont plus rapides que la diffusion de l'eau et la diffusion de l'eau suit ainsi parfaitement le modèle de Doremus, et les conditions de diffusion à faible température ou de temps d'exposition courts d'autre part pour lesquelles la relaxation et les réactions sont plus lentes que la diffusion de l'eau et la diffusion de l'eau est limitée seulement par les coefficients de diffusion de l'eau moléculaire au sein de la silice [82].



Il a été également observé à l'époque (1989) par Tomozawa, une augmentation de la concentration surfacique en eau avec le temps d'exposition aux basses températures (en accord avec le modèle de Doremus) et une baisse des coefficients de diffusion avec le temps d'exposition aux basses températures [76]. Sur ce dernier point, Doremus précisa au contraire que seul le coefficient de diffusion des groupements OH était impacté et non la diffusion d'eau. Nous retiendrons donc cette dernière explication. Tomozawa observa également de nombreux phénomènes de relaxation de volume à basse température. Il fut également constaté par Tomozawa une discontinuité de la solubilité de l'eau dans la silice en fonction de la température autour de 500°C, avec une solubilité croissante sous 500°C mais restant faible et une solubilité nettement plus importante au-dessus de 500°C mais devenant décroissante. Pour expliquer tous ces changements, Tomozawa émet l'hypothèse selon laquelle des changements de mécanismes de diffusion auraient eu lieu [76], ce qui fut confirmé par Doremus.

Tous les mécanismes de diffusion précédemment présentés font appel à des mécanismes réactionnels particuliers. Cependant, dans certains cas précis, il n'y a pas de mécanismes réactionnels et la diffusion de l'eau s'effectue de façon physique. C'est notamment le cas lorsque la structure contient un volume libre important (rings au sein de la silice de diamètre supérieur à 0,7 nm), la diffusion de l'eau sous forme de molécule (diamètre de 0,28 nm) sans aucune interaction avec la silice est possible et on peut atteindre des coefficients de diffusion très importants allant jusqu'à  $3.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s (procédé d'hydratation) [83]. Pour des sites de plus petite taille, l'eau ne peut pénétrer de cette manière, et seule l'hydrolyse permet la diffusion (cf. modèle de Doremus). De manière générale, il est considéré que l'on commence à avoir de la diffusion physique lorsque les coefficients de diffusion deviennent supérieurs à  $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s. La diffusion s'effectuant principalement par le biais de l'hydrolyse en deçà de ce seuil [83].

### **1.3.2 Coefficients de diffusion, longueurs de diffusion et solubilités classiques de l'eau dans la silice**

L'objectif de cette sous-partie est de faire un tour d'horizon rapide des différents ordres de grandeur classiquement observés dans la littérature concernant les coefficients de diffusion, les longueurs de diffusion et solubilités de l'eau au sein de la silice afin de mieux appréhender et comparer les diffusions d'eau observées dans cette thèse à propos de couches minces d'oxydes de silicium déposées par PECVD.

#### **1.3.2.1 A propos de la diffusivité de l'eau dans la silice**

En ce qui concerne les silices fondues à base de sodium, J. E. Shelby a relevé des coefficients de diffusion à 1200°C allant de  $10^{-6}$  à  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s pour des silices de teneur respective en alcalin allant de 20 % molaire à 40 % molaire respectivement. [67] [84] [85] [86]. J. E. Shelby a également relevé de nombreux coefficients de diffusion concernant des silices fondues et des verres de type sodocalciques allant de  $10^{-12}$  à  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s pour des températures de diffusion respectives allant de 400°C à 1700°C (relation linéaire décroissante en 1/T) [67] [87] [85] [86] [88]. Les mêmes ordres de grandeur ont été retrouvés concernant les silices fondues [67] [89] [90] [91] [92]. Les mesures de diffusivité de l'eau correspondant aux deux premières études de Shelby précitées sont explicitées dans la Figure 24.

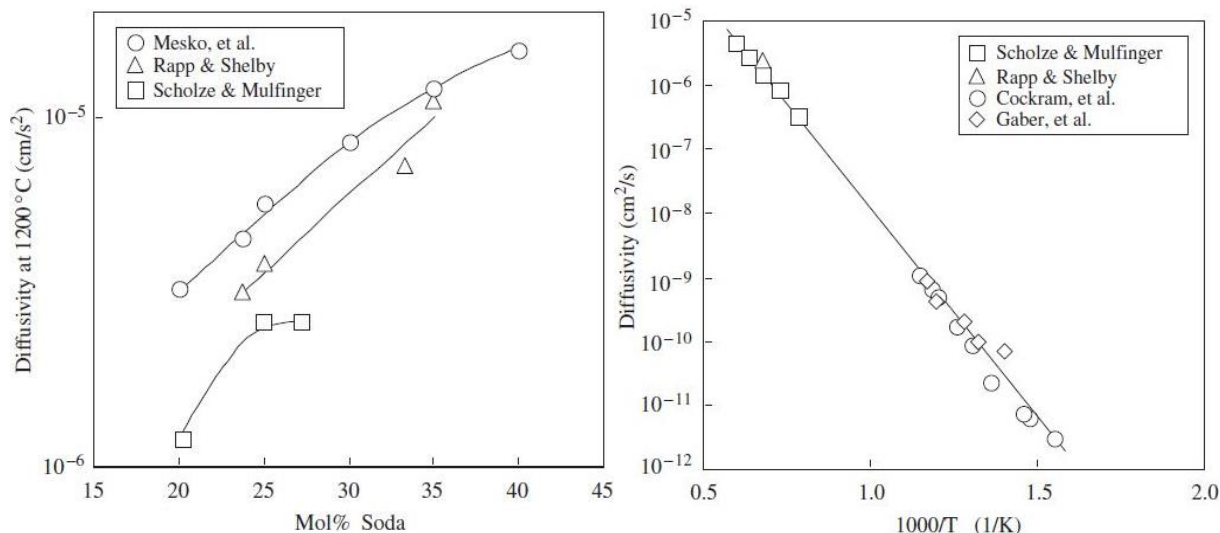


Figure 24 : Représentation de la diffusivité (coefficient de diffusion) de l'eau à 1200°C dans les silices fondues à base de sodium selon la teneur en sodium (figure de gauche) [67] [84] [85] [86] et de la diffusivité de l'eau dans les verres et silices fondues de type soda-lime selon la température de diffusion (figure de droite) [67] [87] [85] [86] [88]

En ce qui concerne la diffusivité au sein des matériaux favorisant une diffusion physique de l'eau en lieu et place d'une diffusion par le biais d'une hydrolyse, nous pouvons citer les matériaux poreux de type sol-gel avec une taille de pore de 2,9 nm, pour lesquels un coefficient de diffusion de l'eau de  $4,1 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s a été relevé par Koone [80].

A partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus et des données de Roberts (obtenues à haute température : de 700°C à 1200°C), il est possible de calculer les coefficients de diffusion de différentes silices ayant subies une diffusion d'eau marquée au tritium (expériences de Roberts, [93] [94] [95]) pour différentes températures de diffusion et concentrations surfaciques en élément hydrogène. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1. [79]

De la même manière, il est possible, à partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus et des données de Rigo et al. (obtenues à des températures de 400°C à 930°C), de calculer les coefficients de diffusion pour différentes silices ayant subies une diffusion d'eau marquée à l'isotope <sup>18</sup>O (expériences de Rigo et Rochet, [96] [97]) à différentes températures de diffusion et pressions de vapeur d'eau. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2. [79]

Température (°C)	Coefficient de diffusion D (10 <sup>8</sup> x cm <sup>2</sup> /s)	Concentration surfacique S <sub>0</sub> (10 <sup>4</sup> x Moles H/cm <sup>3</sup> )	Référence	Méthodologie
700	4	2,05	[93]	(1)
750	5,47	1,83		
810	7,22	1,56		
900	9,34	1,14		
900	12,34	1,26		
1000	19,64	1,06		
1100	35,7	1,06		
1200	57,2	1,08		
700	2,74	1,16	[93]	(2)
750	2,88	1,15		
810	5,44	1,16		
794	4,64	1,76	[94]	(1)
895	6,7	1,2		
1095	29,8	0,94		
1195	41,6	0,9		
1293	67,5	0,93		
1000	21,4	0,85	[95]	(3)
1100	42,8	0,86		
1200	74,9	0,87		

Tableau 1 : Coefficients de diffusion D de l'eau sous forme moléculaire, calculés à partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus [79] et des données issues des expérimentations de Roberts avec différentes méthodologies :

- (1) : Diffusion d'eau marquée au tritium au sein de silices séchées (résultats obtenus en supposant l'équilibre réactionnel atteint cf. partie 1.3.1.2.1)
- (2) : Même méthodologie, mais sur des échantillons recuits 48h à 1100°C avant diffusion (cf. partie 1.3.1.2.3)
- (3) : Diffusion d'eau marquée au tritium au sein de silices déjà hydratées (cf. partie 1.3.1.2.3)

Température (°C)	Coefficient de diffusion D (10 <sup>8</sup> x cm <sup>2</sup> /s)	Pression de vapeur d'eau (10 <sup>3</sup> x Pa)
400	0,046	17,3
500	0,21	17,3
600	0,68	17,3
930	14,5	17,3
930	11,5	16,6
930	9,3	8,7
930	11,6	3,8
930	10,9	1,5
930	10,7	0,53
930	12,2	0,31

Tableau 2 : Exemple de valeurs de coefficients de diffusion d'eau sous forme moléculaire au sein de la silice obtenue à différentes températures de diffusion et pression de vapeur d'eau (par le biais des données de Rigo et Rochet, calculées à partir du modèle de diffusion-réaction de Doremus) [96] [97]

### 1.3.2.2 Les longueurs de diffusion d'eau classiquement relevées au sein de la silice

En ce qui concerne les longueurs de diffusion ou profondeur de la pénétration de l'eau dans la silice, observées dans la littérature, les résultats divergent grandement. Cela va de 65 Å [98] à plus de 40 µm [76]. Les longueurs de diffusion de l'ordre de 65 Å ont été observées dans le cas d'une diffusion d'eau lourde à l'aide de la réflectivité des neutrons sur des silices durant un procédé de corrosion sous contrainte à température ambiante. Normalement, à température ambiante, le coefficient de diffusion de l'eau pour les silices étudiées était de  $D = 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$  (extrapolation des résultats de Tomozawa), ce qui laisser suggérer une longueur de diffusion théorique de l'ordre de 3 Å [98].

Cela dit, il convient de garder un esprit critique sur ce dernier résultat puisque l'on avait observé que l'extrapolation à basse température de résultats obtenus à haute température n'était pas toujours juste compte-tenu des différences de mécanismes réactionnels (conditions d'équilibre réactionnel). La différence avec le résultat expérimental obtenu de 65 Å est expliquée comme étant la conséquence de la présence de contraintes de traction au voisinage de la pointe initiant une fracture. L'eau s'initie à la surface de la silice, au sein d'une fissure, casse des liaisons Si-O et provoque des microfissures sur le devant de la pointe. Ces dernières aboutissent à la création d'une zone « endommagée » dans laquelle la propagation de l'eau sera favorisée [98]. Dès lors que l'eau diffuse dans cette zone, il se crée un champ de contrainte dans cette zone endommagée. C'est cette dernière zone dont la taille fut estimée par réflectivité des neutrons. Il est à noter que dans le cas de cette mesure par réflectivité des neutrons, aucun profil de concentration spécifique n'a été relevé, la zone de diffusion étant considérée comme saturée en eau [98]. Ce résultat nous servira de parallèle lors de nos mesures de réflectivité des neutrons dans la suite de ce manuscrit.

Tomozawa, de son côté, a observé d'importantes longueurs de diffusion sur des silices de type Suprasil W. Ces dernières avaient été exposées à de la vapeur d'eau à des températures élevées pendant un temps assez long. Les profils de concentration mesurés sur des Suprasil W exposés à l'eau à 350°C pendant 440 heures ont montré des longueurs de diffusion de l'ordre de 40 µm [76].

A titre de comparaison, des études furent réalisées sur la diffusion d'eau au sein de couches « minces » de silice. Dans cette étude, il a été possible d'obtenir une longueur de diffusion de l'eau dans la silice de l'ordre de 1 µm [99]. Afin, d'obtenir cette longueur de diffusion, il fut nécessaire de maintenir la diffusion de l'eau au sein d'une enceinte cloisonnée avec des temps de diffusion de 6 semaines et 18 heures, pour des températures respectives de 90°C et 200°C [99].

### 1.3.2.3 Aparté au sujet de la solubilité de l'eau ans la silice

En ce qui concerne les solubilités observées dans la littérature, il a été établi qu'en règle générale, pour des silices fondues, la concentration en hydroxyle (OH) formé au sein de la silice variait linéairement en  $\sqrt{P_{H_2O}}$  [67]. Dans le cas des verres silicatés à base de sodium, les solubilités en eau varient de 0,05 % massique à 0,25 % massique. Les verres à base d'oxyde de bore peuvent contenir de 0,56 % massique à 0,69 % massique d'eau et les laines de verre contiennent généralement 0,10 à 0,12 % massique d'eau [67].

En revanche, dans le cas des silices ayant subies une rupture (pénétration d'eau par le biais d'une croissance de la fissure), la diffusion de l'eau serait favorisée par des contraintes de traction dans la matière. Des mesures de solubilité réalisées en proche surface (de l'ordre

de 5 nm) par Wiederhorn via la méthode de réflectivité des neutrons ont explicité une teneur en eau bien plus importante allant jusqu'à 6,4% en masse [100].

Cette dernière donnée nous servira de point de comparaison lorsque sera abordée, dans la suite de ce manuscrit, l'évaluation de la quantité d'eau contenue dans une couche mince d'oxyde de silicium déposée par PECVD par la méthode de réflectivité des neutrons.

### 1.3.3 Influence de la nature du matériau sur la diffusion de l'eau en son sein

La nature du matériau (en particulier ici du type de verre) joue un rôle considérable sur la diffusion de l'eau (solubilité, diffusivité) en son sein. En effet, comme nous l'avons observé précédemment, la diffusion de l'eau s'effectue principalement selon le modèle de diffusion-réaction de Doremus impliquant de nombreux mécanismes réactionnels impactés par la nature du matériau. Des conditions d'ordre stérique et électrostatique peuvent également impacter la diffusion. Enfin, le mécanisme, non explicité dans cette thèse, d'échange ionique est parfois le moteur de la diffusion dans certains matériaux dans lequel la nature de ce dernier peut jouer un rôle.

Ainsi, selon le type d'oxyde présent dans le verre, la solubilité de l'eau est généralement exacerbée dès lors que la présence d'oxyde alcalin augmente ( $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) [67]. Par ailleurs, la diffusivité de l'eau (coefficient de diffusion) augmente également avec la hausse de la concentration en oxyde alcalin ( $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) contenue dans le verre ou la silice fondue. Plus spécifiquement, il est à noter que la diffusivité de l'eau augmente pour des numéros atomiques décroissants d'ions alcalins [67]. Ces différences de diffusivité de l'eau sont essentiellement dues à un procédé spécifique ayant lieu dans le cas des sodocalciques ou autres verres silicatés alcalins : l'échange ionique entre les ions de la structure ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Les ions  $\text{Na}^+$  par exemple, impactent la réactivité des liaisons Si-O [101]. Or le mécanisme de diffusion de l'eau implique la rupture des liaisons Si-O-Si lors de la formation de paires de silanols immobiles (SiOH). Le procédé d'échange d'ions ne sera pas présentement décrit puisqu'il n'intervient pas dans les phénomènes de diffusion d'eau dans les silices  $\text{SiO}_2$ . En règle générale, au bout d'un temps d'exposition suffisamment important, le transport des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la structure, aboutit à une configuration dans laquelle on obtient un profil de concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  similaire à celui de l'eau dans les silices (riche en surface, pauvre en profondeur, non linéaire selon la longueur de diffusion). On obtient le profil inverse concernant la concentration des ions  $\text{Na}^+$  (pauvre en surface, riche en profondeur) du fait du procédé d'interdiffusion ionique impliquant un échange d'ions [102]. La croissance de la couche hydratée en surface est proportionnelle à la racine carrée du temps d'exposition. A titre indicatif, les coefficients de diffusion d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont de l'ordre de  $10^{-16}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  et la longueur de diffusion est de l'ordre de 100 nm.

Des études ont également été réalisées sur des matériaux de type sol-gel poreux [80]. Dans ces conditions, la diffusivité de solvants dans les pores est régie par des restrictions géométriques [103] [104] [105] [106] et des interactions de surfaces [107] [108]. Les effets de surface varient en  $1/r$  ( $r$  étant le diamètre du pore) et sont importants pour les molécules fortement polarisées alors que les effets de purs confinements, variant en  $1/r^2$  sont indépendants de la polarité des molécules contenues dans les pores [107] [108]. Les coefficients de diffusion dans les pores de petite taille dépendent de la taille des cavités et augmenteront avec l'augmentation du diamètre des pores. Il a également été déterminé que les molécules polaires diffusent beaucoup plus vite que les molécules inertes [80]. Plus le moment dipolaire sera élevé et plus la diffusion sera rapide. A titre d'illustration, on peut citer

un coefficient de diffusion d'eau  $D = 4,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  dans le cas de matériaux poreux sol-gel avec une taille de pore d'environ 2,9 nm [80].

### **1.3.4 Impacts de différents paramètres techniques (température, pression hydrostatique, contrainte appliquée, contrainte du matériau, pH) sur la diffusion de l'eau**

Outre la nature du matériau, d'autres paramètres peuvent influencer la diffusion de l'eau au sein de la silice. Pour un matériau donné, la température joue un rôle considérable mais elle n'est pas la seule. En effet, la modification de la pression hydrostatique ou de la contrainte impacte significativement la diffusivité de l'eau au sein de la silice.

Il a ainsi été explicité que l'augmentation de la température favorisait l'augmentation de la diffusivité de l'eau [67]. En revanche, la baisse de la température permet une plus grande solubilité de l'eau dans la silice [67] [70]. Et ce, notamment pour des températures de diffusion inférieures à 350°C [70].

Par ailleurs, on peut également remarquer une discontinuité de comportement de la silice autour de 450°C [79]. Les profils de concentration surfacique des groupements SiOH augmentent avec le temps d'exposition sous 450°C, alors qu'ils demeurent constants au-dessus. Les profils de concentration obtenus selon la profondeur de pénétration dans la silice à des températures inférieures à 450°C ne sont pas superposables avec ceux obtenus à des températures supérieures à 450°C. La même discontinuité est observée pour les coefficients de diffusion à basse température qui ne semblent guère correspondre à une extrapolation de ceux obtenus à des températures bien supérieures [79] [76].

En outre, une silice plus contrainte ou contenant des défauts favorisera la réaction de l'eau avec la silice à des températures inférieures à 700°C, ainsi que la concentration surfacique en groupements SiOH. La longueur de diffusion des groupements silanols s'en retrouve alors allongée [79].

L'effet de la contrainte et de la pression hydrostatique sur la diffusion de l'eau fut étudié, notamment par Tomozawa, afin d'expliquer des phénomènes de rupture par fatigue de la silice ou du verre apparaissant en présence d'eau et impliquant des phénomènes de corrosion sous contrainte [109] [110]. Tomozawa mesura dans ces études la diffusion de l'eau dans la silice, à température donnée, selon la contrainte ou la pression hydrostatique appliquée. Globalement, il a été montré que les coefficients de diffusion augmentaient exponentiellement avec une augmentation de la contrainte de traction. Par ailleurs, les coefficients de diffusion diminuent avec l'augmentation de la contrainte compressive et une augmentation de la pression hydrostatique [109]. La solubilité de l'eau dans la silice, en revanche, semble suivre des tendances opposées aux coefficients de diffusion. Elle tend à décroître exponentiellement avec l'augmentation de la contrainte de traction, et à augmenter avec l'augmentation de la contrainte compressive et l'augmentation de la pression hydrostatique [109]. Tomozawa avance l'hypothèse selon laquelle l'accélération de la diffusion d'eau dans les silices sous une forte contrainte de traction serait due à des phénomènes de corrosion sous contrainte. Il observe, par ailleurs, un gradient de coefficient de concentration d'eau en fonction de la profondeur de pénétration de l'eau dans la silice. Les coefficients de diffusion sont plus élevés pour les surfaces de silice sous tension, et la solubilité est plus élevée sur les surfaces de silice sous compression.

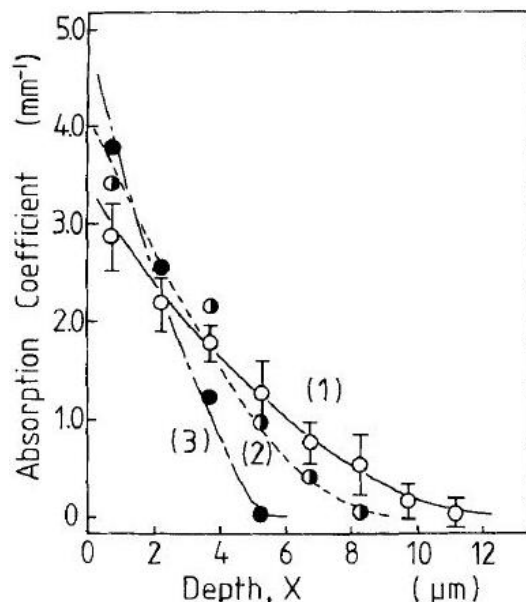


Figure 25 : profils de concentration d'eau en surface de verres traités thermiquement à 192°C pendant 300h en atmosphère saturée en eau (pression de vapeur d'eau de 1,21 MPa i.e. 12,3 bars) sous contrainte de traction (1), en absence de contrainte (2), et enfin sous compression (3). Avec une contrainte mesurée à température ambiante de l'ordre de +/- 29,4 MPa (+/-300 kg/cm<sup>2</sup>). Les profils de concentration pour les échantillons sous compression et en absence de contrainte sont donnés sans barres d'erreurs pour des raisons de clarté. [109]

Une dizaine d'années plus tard, une étude complémentaire, également réalisée par Tomozawa [110], a révélé une dépendance des phénomènes précités à la température. En effet, les phénomènes précédemment observés, à savoir une concentration en surface en eau plus importante et des coefficients de diffusion moins élevés pour les silices en compression et vice-versa pour les silices en tension ne seraient valables qu'à basse température (i.e. 250°C : conditions de non-équilibre). Les phénomènes seraient rigoureusement contraires à haute température (650°C : conditions d'équilibre). A haute température, les silices en compression auraient une concentration surfacique en eau moindre que dans le cas des silices en tension [110]. A basse température (250°C), le comportement de la diffusion de l'eau vis-à-vis de la contrainte appliquée peut être expliqué en termes de modèle cinétique, attribuant le comportement observé à la viscosité ou au changement de concentration de défauts sous l'effet de la contrainte. Comme vu précédemment, l'eau pénètre et diffuse dans la structure puis une relaxation de cette dernière (corrosion sous contrainte) permet la formation de silanols immobiles. La vitesse de relaxation est le facteur limitant à basse température, et la viscosité impacte cette relaxation : une viscosité plus faible aboutissant à une relaxation de la structure plus rapide. Les effets de concentrations de surfaces sous différentes conditions de contraintes sont donc attribuables aux différents effets de contraintes relatifs à la viscosité. A plus haute température, le comportement de la diffusion de l'eau vis-à-vis de la contrainte est expliqué par la thermodynamique attribuant le comportement observé à un déplacement de l'équilibre réactionnel de l'eau avec la silice [110]. L'équilibre est supposé atteint très rapidement. La constante d'équilibre de la réaction de l'eau avec la silice devient alors dépendant de la pression ou de contraintes compressives, et s'exprime sous la forme :

$$K = K_0 \cdot e^{-P \cdot \Delta V / R \cdot T}$$

Avec  $\Delta V$ , le volume d'activation, représentant le volume impacté par la réaction eau-silice. Dès lors qu'une contrainte compressive ou pression hydrostatique est appliquée à la silice, la constante d'équilibre décroît. Comme l'eau moléculaire est constante du fait d'une pression de vapeur d'eau externe maintenue constante à l'équilibre. Le contenu en eau à haute

température est déterminé principalement par la concentration  $S$  en  $\text{SiOH}$  ( $S = \sqrt{K \cdot C}$ ). La solubilité en eau diminue donc avec l'augmentation de la pression ou des contraintes compressives.

Par ailleurs, il semblerait que le pH impacte la réactivité de l'eau avec la silice. En effet, une modification du pH entraîne une modification de la concentration en ion  $\text{OH}^-$  et ce faisant, modifie la vitesse de dissolution de la silice dans l'eau [83].

Sous l'effet de l'application d'une contrainte de traction dans le temps en atmosphère humide, les silices semblent voir leurs propriétés mécaniques (résistance à la fatigue) diminuer avec le temps d'application de la contrainte de traction. Différents mécanismes furent envisagés pour expliquer cette dégradation de la tenue mécanique (résistance à la fatigue) telle que la dissolution de la silice dans l'eau, la réaction eau-silice, la diffusion de l'eau dans la silice, une rugosification de la surface ou encore une relaxation structurelle de la surface de la silice. La cinétique de cette dernière pouvant être augmentée par l'application d'une contrainte de traction ou par la pression de vapeur d'eau [111]. L'application d'une contrainte de traction permet également l'augmentation de la solubilité de l'eau dans la silice [99]. Lorsque la diffusion de l'eau s'effectue à haute température sous la température de transition vitreuse de la silice, le phénomène de relaxation de la structure de la silice au niveau de la subsurface s'accélère [112]. Il semblerait que l'eau entre dans la silice et change ainsi la structure de cette dernière [112].

### **1.3.5 Les conséquences de la diffusion de l'eau sur la silice**

La diffusion de l'eau impacte la silice en de nombreux points comme la vitesse de croissance de la silice déposée sur silicium [113] [114], la vitesse de la relaxation du verre [115] [82], la réduction de la viscosité [116] [117], la destruction de lacunes d'oxygène [99] [118] [119], la baisse de la vitesse de propagation des ondes acoustiques [82] [120], une augmentation du coefficient d'expansion thermique [82] [120], ou encore l'augmentation de la vitesse de recristallisation [82] [121].

Comme nous l'évoquions aussi précédemment, l'eau a tendance à diffuser dans la silice et à provoquer un changement de la structure de cette dernière en accélérant la relaxation structurelle de la silice en subsurface, en particulier lorsque la diffusion de l'eau est réalisée à haute température sous la température de transition vitreuse [112]. Les études réalisées sur le sujet ont montré que ce phénomène était le fait de l'eau sous forme moléculaire et non sous forme silanol [112]. Cette assertion fut démontrée par des tests réalisés sur des silices déshydratées, initialement riches en silanols. Les molécules d'eau réduisent les lacunes d'oxygène et sont responsables de nombreuses cassures de liaisons. Il semblerait également que la profondeur jusqu'à laquelle ce phénomène se produisait était supérieure à la profondeur de pénétration observée pour l'eau au sein de la silice. L'explication avancée pour expliquer cela fut qu'une faible quantité d'eau sous forme moléculaire (indétectable en IR) était capable de diffuser dans la silice sans restriction d'équilibre et pouvait ainsi diffuser beaucoup plus rapidement et profondément, atteignant ainsi la profondeur jusqu'à laquelle le phénomène de relaxation structurelle de la subsurface était considéré [112]. Etant donné que cette faible quantité d'eau accélère la relaxation structurelle de la silice, elle affecte la quantité globale d'eau dans la silice de trois façons différentes : la faible relaxation à faible température entrave la réaction eau-silice ou augmente légèrement la constante d'équilibre de cette réaction, l'expansion volumique de la silice (voir ci-après) due à l'entrée de l'eau en son sein (Wiederhorn montrera plus tard que cette expansion est la fait de la formation de silanols) permet une augmentation de la



solubilité de l'eau sous forme moléculaire, et enfin la résorption de fissures durant la relaxation cause une baisse de la solubilité en silanols [82].

Enfin, on peut noter également l'apparition de fatigue statique de la silice en environnement humide ou avec une petite incorporation d'eau en son sein [122] [123]. Lors d'un cas de fissure de la silice lors d'une fatigue, l'accroissement de la fissure (corrosion sous contrainte) est cinétiquement limité par les trois étapes suivantes : la diffusion de l'eau à la surface, la chimisorption et enfin, la réaction chimique (rupture des liaisons Si-O-Si, et dissolution de la silice). Ainsi, en étudiant la vitesse de propagation de la fissure en fonction de la force appliquée, on peut observer 3 différents régimes (Figure 26).

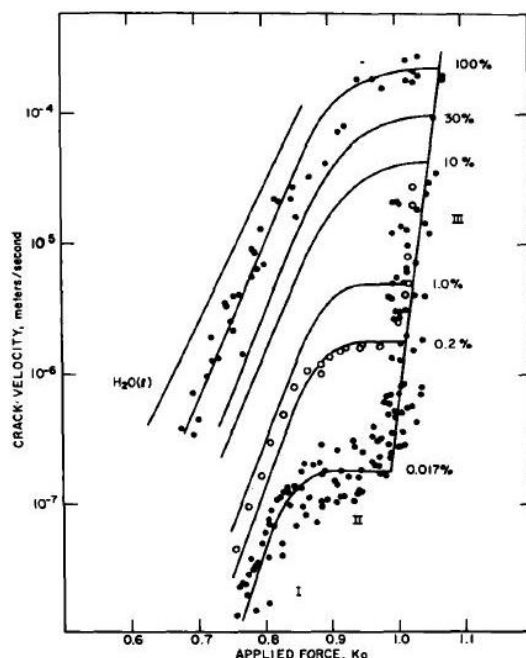


Figure 26 : Relation entre la vitesse de propagation de la fissure et la force appliquée et représentation schématique des 3 régimes de propagation de fissures existants. L'humidité relative (%HR) est donnée sur le côté droit du diagramme. [124]

Dans la première région, la propagation de la fissure est limitée par la vitesse de réaction de l'eau avec la silice au niveau du front de propagation de la fissure (position de la pointe appliquant la contrainte). Dans la deuxième région, la propagation de la fissure est limitée par la vitesse de transport de l'eau sous forme vapeur au niveau du front de propagation de la fissure. Enfin, la troisième et dernière région correspond à un régime dans lequel la propagation de la fissure est indépendante de la quantité d'eau sous forme vapeur présente au voisinage de la fissure [124].

A cet égard, certaines études, et notamment celles de S. M. Wiederhorn, T. Fett et M. J. Hoffmann [125] [126] [100] ont analysé l'impact de la pénétration de l'eau dans la silice « endommagée » (i.e. ayant subi une fracture suite à un phénomène de corrosion sous contrainte par exemple) sur les propriétés mécaniques de cette dernière (raideur, dureté, résistance à la fatigue). Globalement, le procédé explicite est le suivant. Lorsqu'une silice endommagée est immergée dans de l'eau chaude, l'eau pénètre à la surface de la silice. Ce faisant, il en résulte un gonflement de la structure de la silice entraînant la formation de contraintes compressives. Ce phénomène a pour conséquence l'augmentation de la dureté de la silice et permettrait de mieux prévenir les fractures pouvant intervenir à la surface. Le gonflement de la structure modifie le facteur d'intensité de contrainte qui devient progressivement négatif avec le temps : les contraintes initialement de traction favorisant la

diffusion de l'eau devenant peu à peu compressives. Ce gonflement de la structure est dépendant du temps et la dureté augmente ainsi avec le temps. La résistance à la fatigue s'en retrouve également améliorée. Le gonflement de la structure permet la résorption des fissures en surface [125] [126] [100]. L'argumentation antérieure à ces études suggérait un assouplissement plastique de la silice et une régénération des fissures par la formation d'une couche interfaciale.

Ce mécanisme de gonflement de la silice par le biais de la diffusion d'eau a été étudié plus en profondeur par la suite [99]. Cette dernière étude, réalisée sur des disques minces de silice a mis en exergue le fait que la zone de gonflement n'est pas directement le fait de la diffusion physique d'eau, mais celui de la formation de groupements silanols [99]. Il en résultait alors l'apparition d'une courbure convexe, assimilable à une couche mince de contrainte compressive. L'expansion volumique était initialement principalement observée à 1000°C-1200°C, température à laquelle l'eau réagit pour former des silanols (SiOH). Des investigations eurent lieu à plus basse température et il fut montré que la quantité de silanols dans la silice augmentait d'un facteur 5 par rapport à la quantité d'eau dans la silice en passant d'une température de 90°C à 300°C. Considérant ce dernier point, il serait dès lors possible d'envisager que ce mécanisme ait lieu lors de la fermeture de l'interface de collage pour les oxydes de silicium déposés. On pourrait dès lors supposer qu'une fois le contact aux aspérités établi à basse température, une montée en température pourrait favoriser le mécanisme de diffusion-réaction de l'eau avec la silice, ce faisant les groupements SiOH formés (hydrolyse de la silice) plus nombreux à 300°C qu'à 90°C conduiraient à une expansion volumique à l'interface responsable de la fermeture définitive de cette dernière.

Il semblerait ainsi que le mécanisme de gonflement de la structure de la silice soit à l'origine de la courbure observée sur des silices déposées par PVD ou évaporation et donc consécutivement à l'origine des changements de contrainte au sein des silices déposées [127].

Nous avons précédemment observé que la diffusion d'eau au sein de la silice pouvait conduire à la modification de l'angle de liaison Si-O-Si au sein de la matrice de silice. L'angle de cette liaison peut être étudié en s'intéressant au spectre IR : en particulier, on observe un décalage du pic d'étirement de la liaison Si-O vers des fréquences plus élevées lorsque l'angle de liaison Si-O-Si subit une augmentation en moyenne au sein de la silice [128] [129] [130] [131] [132]. Il est par ailleurs bien connu que des modifications de températures fictives (température à laquelle la configuration du verre solide serait une configuration d'équilibre du liquide qu'il pourrait devenir s'il était chauffé instantanément à la température dite fictive), de pressions hydrostatiques exercées sur des poudres de silices ou de contrainte compressive sur des couches de silices impactent également de la même manière la structure de la silice ou l'angles des liaisons Si-O-Si [128]. Dès lors, des corrélations entre les paramètres de température fictives, pressions hydrostatiques et contraintes compressives avec la translation du pic d'étirement de la liaison Si-O ont été faites [128] et ont servi de base à la fabrication d'échantillons de structures différentes afin d'étudier les liens entre différentes propriétés (densité, vitesse de gravure, diffusion de l'eau, module d'Young, dureté, coefficients d'expansion thermique) avec la structure de la silice (i.e. la variation de l'angle Si-O-Si). Concernant les coefficients de diffusion de l'eau dans la silice, il a été montré que ces derniers diminuaient lorsque l'angle de la liaison Si-O-Si diminuait (variation corrélée négativement avec la dureté, le module d'Young, la vitesse de gravure, la densité et le coefficient d'expansion thermique) [128] [109] [110] [133]. Il a aussi été montré qu'une augmentation de la température fictive, de la pression hydrostatique ou de la contrainte compressive conduisait à une baisse des coefficients de diffusion de l'eau dans la silice. Ainsi, le fait qu'une partie de l'eau ait déjà pénétré dans la structure modifie l'angle des liaisons Si-O-Si et modifie par voie

de conséquence les coefficients de diffusion du matériau par rapport au même matériau « séché ».

### 1.3.6 Aperçu rapide des différents moyens expérimentaux utilisés pour établir les différentes études relatives à la propagation de l'eau dans la silice

De manière générale, les différents moyens utilisés pour favoriser la diffusion d'eau mettent systématiquement en œuvre l'utilisation de traitements thermiques sur de larges gammes de températures (de 80°C à 1200°C) sous vapeur d'eau à faible pression. Des dispositifs scellés furent conçus de manière à faire augmenter la pression de vapeur d'eau et à mieux contrôler celle-ci. Ce type de dispositif permet d'obtenir une teneur en eau importante plus rapidement. La diffusion de l'eau peut également s'effectuer in-situ dans l'eau en régulant la température. Certaines fois, le recuit était effectué à l'air ambiant ou en sous un air « sec » de manière à baisser la teneur en eau ou procéder à une désorption [70], et à pouvoir ainsi mesurer les vitesses de désorption [89] [88].

En ce qui concerne la mesure de la diffusivité de l'eau ou des coefficients de diffusion au sein de la silice, il existe plusieurs moyens en permettant la mesure. Il est possible d'utiliser un marqueur radioactif comme déjà évoqué précédemment dans la sous-partie 1.3.1.2.5 (eau marquée au tritium, deutérium, ou avec l'isotope  $^{18}\text{O}$ ) [134] [135]. Le profil de concentration peut alors être déterminé par la méthode de réflectivité des neutrons. L'analyse de ce profil permet la détermination des coefficients de diffusion. La deuxième méthode, la plus couramment utilisée concernant la mesure du profil de concentration consiste en une mesure de la cinétique d'absorption d'eau ou d'hydroxyle au cours du temps [85] [88]. Pour ce faire, on réalise la mesure de l'intensité de la bande  $-\text{OH}$  en IR selon le traitement thermique utilisé [67]. La fraction d'hydroxyle  $F$  est donnée par la formule suivante :

$$F = \frac{4 \cdot \sqrt{D \cdot t / L^2}}{\sqrt{\pi}}$$

avec  $L$  l'épaisseur totale de l'échantillon,  $D$  la diffusivité de l'eau ou coefficient de diffusion et  $t$  le temps de diffusion. Un tracé expérimental de  $F$  en fonction du temps  $t$  permet alors le calcul de  $D$  par le biais de la mesure de la pente [67]. Si un équilibre est atteint durant la mesure, il est alors également possible via cette méthode de mesurer la solubilité de l'eau [67].

En ce qui concerne la mesure de la solubilité de l'eau dans la silice, celle-ci peut être réalisée en spectroscopie IR si un équilibre a été atteint pendant la mesure [67] [68] [136] [85] [137] [138] [139]. Il s'agit de la méthode la plus classiquement utilisée dans la littérature. On mesure alors l'absorbance du pic  $-\text{OH}$  et l'utilisation de la loi de Beer-Lambert  $A = \varepsilon \cdot L \cdot C$  permet de remonter à la concentration d'eau dans l'échantillon. La quantité  $A$  représentant l'absorbance infrarouge (logarithme du rapport de l'intensité incidente sur l'intensité transmise,  $L$  la longueur parcourue par la lumière dans l'échantillon, et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction. La détermination de la solubilité nécessite cependant la détermination de la concentration d'eau contenue dans un échantillon ayant atteint un équilibre avec l'atmosphère dont la pression de vapeur d'eau est connue. La détermination des coefficients d'extinction pour l'hydroxyle se fait par dégazage thermique dans un système de collecte volumétrique combiné à des mesures de spectroscopie IR [67]. La mesure de la solubilité de l'eau dans la silice peut se mesurer également par bien d'autres manières telles que l'extraction thermique

de l'eau suivie de pesées successives de l'échantillon afin d'évaluer la perte massique d'eau [67] [90] [140] [141], la collecte et condensation de l'eau [67] [142] [143], la spectroscopie de masse [67] [144] ou encore l'utilisation de la NRA (Nuclear Reaction Analysis) [67] [145] [146].

## 1.4 Positionnement de la thèse

Cette thèse se positionne dans le contexte de l'étude du collage direct d'oxyde de silicium et plus spécifiquement, d'oxyde de silicium déposé. A ce propos, nous avons introduit dans ce chapitre les différentes techniques de collage avant de développer plus précisément le collage direct. Nous avons défini ce dernier en explicitant le phénomène dans sa globalité et les forces mises en jeu. Les critères de morphologie et de propriétés de surface inhérents au collage direct ont été observés avant d'expliquer les applications possibles de cette technologie : fabrication de SOI, d'hétérostructures et de MEMS ; ainsi que les principales limites associées : phénomènes de délamination de couche et apparition de défauts à l'interface de collage.

Dans un second temps, l'historique de la compréhension du collage direct a été présenté. Nous avons tout d'abord explicité la découverte du phénomène de collage direct avant son application en microélectronique : découverte et explications des premiers phénomènes d'adhésion observés par Bartholomeus Anglicus et Desaguliers ainsi que des premières mesures d'énergies de collage par traction entreprises par Lord Rayleigh. Nous avons ensuite brièvement décrit les principaux modèles de collages directs hydrophobes, en particulier celui de Tong et Gösele établi en 1994, les phénomènes de diffusion d'espèces gazeuses et les premières observations entreprises par Rieutord remettant en cause le rapprochement des surfaces et supposant plutôt un mécanisme de contact par aspérité et de fermeture d'interface par le biais de l'élargissement de ces dernières. Enfin, une attention plus marquée a été portée envers les modèles établis à propos du collage direct hydrophile qui constitue le contexte de cette thèse. Ce dernier fut mis au jour par Lasky en 1985 mais le premier modèle établi fut le fait de Stengl en 1989, qui introduit la formation de liaisons covalentes lors du processus de fermeture de l'interface de collage avant d'être précisé par Tong et Gösele. Des premiers ordres de grandeur de largeur d'interface furent établis. Mais des mesures précises de l'évolution de la largeur d'interface ont là aussi plaidé en faveur du modèle de collage par contact des aspérités et de son évolution par l'élargissement de ces dernières. Les premiers modèles explicitant la gestion de l'eau furent introduits au cours de ce chapitre. Il semble désormais évident que l'eau joue un rôle majeur dans la fermeture de l'interface des collages hydrophiles. Les conséquences réelles de l'eau sur la structure de l'oxyde et la surface sont encore à préciser et font parties des problématiques de cette thèse.

L'objet d'étude principal de cette thèse concerne le collage direct d'oxydes de silicium déposés. Ces derniers ont la capacité de voir leur physicochimie évoluer selon différents paramètres, et cela a des conséquences sur le collage direct. A cet effet, nous avons introduit dans ce premier chapitre quelques notions de diffusion d'eau dans les silices afin de montrer que ces dernières sont capables d'absorber de l'eau en leur sein. Les principaux mécanismes réactionnels ainsi que le modèle de diffusion-réaction de Doremus furent présentés. Nous avons évoqué quelques ordres de grandeur de diffusion et de solubilité d'eau dans les silices et nous avons également observé que ceux-ci étaient notamment dépendant des conditions de températures. Il n'y a donc aucune raison qu'il n'en soit pas de même pour les oxydes de silicium, et en particulier les oxydes de silicium déposés. En outre, des profils de concentration types furent présentés et l'impact de différents paramètres sur la diffusion de l'eau, ainsi que l'impact de la diffusion de l'eau sur les propriétés de la silice furent explicités.

Après avoir explicité les différents outils de production nécessaires à l'élaboration de couches minces déposées et de collage ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse sur couches minces et structures collées lors du chapitre 2, le premier axe de recherche de la thèse s'articulera autour des premiers résultats de collages obtenus sur le collage direct d'oxyde de silicium déposé par PECVD et collés avec CMP avant collage. La démonstration de l'entrée de l'eau dans l'oxyde sera entreprise ainsi que les conséquences observables sur l'énergie de collage et la défektivité observée à l'interface de collage. L'influence de la nature et l'épaisseur du matériau sera également observée et explicitée. Des premières corrélations seront entreprises entre la cinétique de diffusion de l'eau et la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle de l'oxyde déposé. Le phénomène de corrosion sous contrainte interne sera également étudié suivant différents paramètres afin de mieux cerner la physicochimie à l'interface de collage ainsi que les cinétiques de diffusion d'eau au sein de structures collées dès lors que le scellement de l'interface de collage s'opère. Enfin, une investigation de la rupture de l'interface de collage de ces oxydes lors de la mesure de l'énergie de collage nous permettra de mettre en exergue des phénomènes d'absorption d'énergie à la rupture, ce qui semble remettre en question l'état de l'art concernant la rupture des silices, cette dernière étant jusqu'alors essentiellement considérée comme une rupture fragile sans absorption d'énergie possible lors de la rupture. Ce premier axe de recherche constituera le chapitre 3 de cette thèse.

Après ce premier axe de recherche assez large concernant les propriétés des oxydes de silicium déposés et leurs influences sur le collage direct, un deuxième axe de recherche s'articulera autour du stockage de l'eau dans les oxydes déposés et de l'optimisation de ce stockage pour des applications de collage direct lors de la fabrication de nouvelles structures. Il s'agira essentiellement de comprendre les mécanismes de diffusion, de situer dans quelle partie de l'oxyde l'eau se stocke-t-elle et dans quelle proportion. Ces résultats nous permettront d'organiser des structures multicouches optimisant cette répartition de l'eau pour des applications de collage direct.

Enfin, le dernier axe de recherche concernera l'établissement de modèles de fermeture d'interface de collage en ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium déposés. Il s'agira de déterminer essentiellement quelles sont les conséquences de l'entrée de l'eau dans l'oxyde sur la structure de l'oxyde lui-même afin de discerner l'origine d'une énergie de collage plus importante pour ces matériaux. Cela permettra de connaître l'origine d'un collage hydrophile de bonne tenue mécanique et de déterminer les mécanismes sous-jacents impliqués. L'investigation portera principalement sur la compréhension de la nature de la modification (d'ordre mécanique ou physicochimique) des couches minces par le biais de l'entrée d'eau au sein de la matrice d'oxyde déposé.

## Chapitre 2 : Réalisation des structures collées et techniques de caractérisation

Le chapitre 2 représente la partie expérimentale de l'étude. Il s'agit, dans un premier temps, de mettre en perspective les différentes étapes nécessaires à la réalisation des couches minces ainsi qu'à l'élaboration des structures collées mettant en œuvre ces couches minces. Cette première partie s'articule autour du mode opératoire appliqué, en commençant par le dépôt d'oxyde de silicium sur substrat de silicium. Ensuite différentes étapes facultatives lui font suite telles qu'un éventuel recuit de séchage post-dépôt, un vieillissement en environnement salle blanche ou une hydrolyse forcée en milieu humide à température élevée. Dès lors, une préparation de surface adéquate via le polissage mécano-chimique (CMP) et le collage direct des plaques entre elles sont entrepris. Les structures collées ainsi obtenues sont traitées thermiquement de manière à consolider le collage.

Dans un deuxième temps, les outils permettant de caractériser les couches minces avant et après le collage direct seront décrits. Ces différentes techniques de caractérisation permettent de connaître les propriétés des films d'oxyde telles que leur contrainte résiduelle, leurs épaisseurs et compositions chimiques, ainsi que des propriétés plus spécifiques comme des propriétés mécaniques ou la position et la quantité d'eau dans les couches minces. La caractérisation des structures collées nous donnera également accès à l'énergie d'adhérence des collages, la défektivité à l'interface de collage ainsi qu'aux profils de densité électronique à l'interface de collage.

### 2.1 Réalisation de structures collées

#### 2.1.1 Dépôt de $\text{SiO}_x$ par voie PECVD

##### 2.1.1.1 Etat et usages du $\text{SiO}_2$

Le dioxyde de silicium ou silice (formule  $\text{SiO}_2$ ) est un minéral très abondant dans la nature (sous forme de quartz par exemple) existant à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes ou à l'état combiné dans les silicates. Ses différentes propriétés le rendent très attractif dans des industries très diverses telles l'industrie agro-alimentaire, l'industrie automobile, l'optoélectronique ou la microélectronique. Les différentes caractéristiques de la silice sont résumées dans le Tableau 3

Il s'agit également d'un isolant peu coûteux et stable d'un point de vue thermique, qui, déposé en couches minces, est très utilisé dans le domaine de la microélectronique pour servir d'isolant entre les lignes de métaux ou comme oxyde de grille des transistors MOS. L'oxyde de silicium est de meilleure qualité structurale (stœchiométrie) et électrique (propriétés diélectriques) lorsqu'il est obtenu à haute température, c'est à dire autour de  $1000^\circ\text{C}$ , avec du silicium en environnement oxygéné. Ces conditions d'obtention sont généralement utilisées pour réaliser l'oxyde de grille des transistors MOS.

Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Permittivité diélectrique $\epsilon_r$ ( $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Indice de réfraction	Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	Température d'ébullition ( $^\circ\text{C}$ )
60,1	2,2	3,8	1,46	1710	2230

Tableau 3 : Bilan des propriétés de la silice thermique

Les développements récents en microélectronique imposant des contraintes de plus en plus sévères telles que l'utilisation de substrats plus fragiles, la nécessité de limiter la diffusion d'éléments dopants ou encore le besoin d'empêcher la recristallisation de certains substrats ont conduit aux développements de nouveaux oxydes de silicium élaborés à plus basse température tels que ceux synthétisés par PECVD.

### 2.1.1.2 Principe général du dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique de dépôt de films minces à partir de précurseurs gazeux. Les éléments en phase gazeuse issus de ces précurseurs réagissent et se décomposent à la surface du substrat pour réaliser le dépôt et les sous-produits de la réaction sont évacués par le flux gazeux continu de la chambre de réaction (Figure 27). On distingue trois zones dans la chambre du réacteur : la phase gazeuse correspondant au mélange réactionnel dont les sous-produits de réaction sont pompés, la couche limite représentant la partie de la phase gazeuse en contact avec le substrat et pour laquelle les propriétés d'écoulement varient selon un gradient de la surface du substrat à la phase gazeuse et atteignent ainsi progressivement les valeurs moyennes de la phase gazeuse et enfin, la surface du substrat sur laquelle les réactants s'adsorbent, migrent et s'empilent pour constituer progressivement le dépôt.

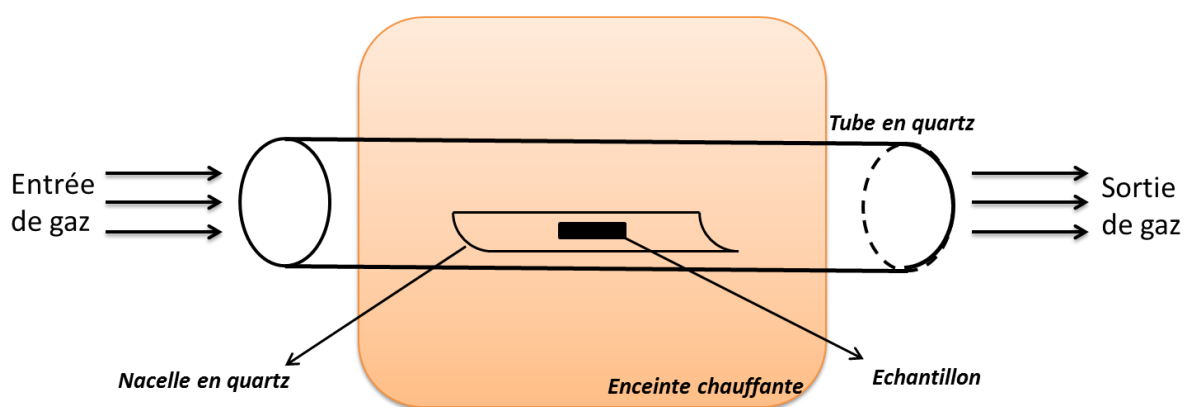


Figure 27 : Représentation schématique d'un procédé de CVD thermique

Dans le cas classique de la CVD thermique, l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition des précurseurs gazeux afin de réaliser les dépôts est obtenue à haute température. Cette énergie d'activation peut être partiellement apportée par d'autres moyens tels que l'activation plasma (PECVD) ou l'utilisation de laser (LACVD).

### 2.1.1.3 Principe du dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD)

Dans cette thèse, la technique de dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PECVD) a été exclusivement utilisée pour concevoir les dépôts des couches minces d'oxydes de silicium étudiés. Cette technologie consiste en la décomposition des éléments issus des gaz précurseurs à basse température grâce à un apport d'énergie électromagnétique issu d'une source radiofréquence (haute fréquence). Au sein du réacteur est appliquée une tension continue ou une puissance de radiofréquence entre la douche de distribution des gaz précurseurs (cathode) et le plateau chauffant accueillant le substrat (anode), ce qui conduit à la création d'un plasma, constitué d'un ensemble de charges positives (ions) et négatives (électrons), dans la chambre du réacteur (Figure 28). Les espèces chimiques présentes dans le réacteur sont donc ionisées et un flux d'électrons énergétiques accéléré provoque la

décomposition des précurseurs (heurtés par les électrons) en radicaux libres chimiquement très actifs. Ces radicaux libres atteignent la surface du substrat, sont adsorbés à la surface de celui-ci, diffusent et réagissent entre eux pour conduire à la formation de la couche mince déposée ainsi qu'aux sous-produits de la réaction. Ces derniers sont par la suite desorbés et évacués de la chambre de dépôt (Figure 28). Un bombardement par flux d'ion (basse fréquence) peut être utilisé pour augmenter l'adhérence de la couche au substrat et uniformiser celle-ci. Ce dernier bombardement peut modifier les propriétés de la couche déposée telles sa contrainte résiduelle, sa composition, sa densité ou encore son indice de réfraction.

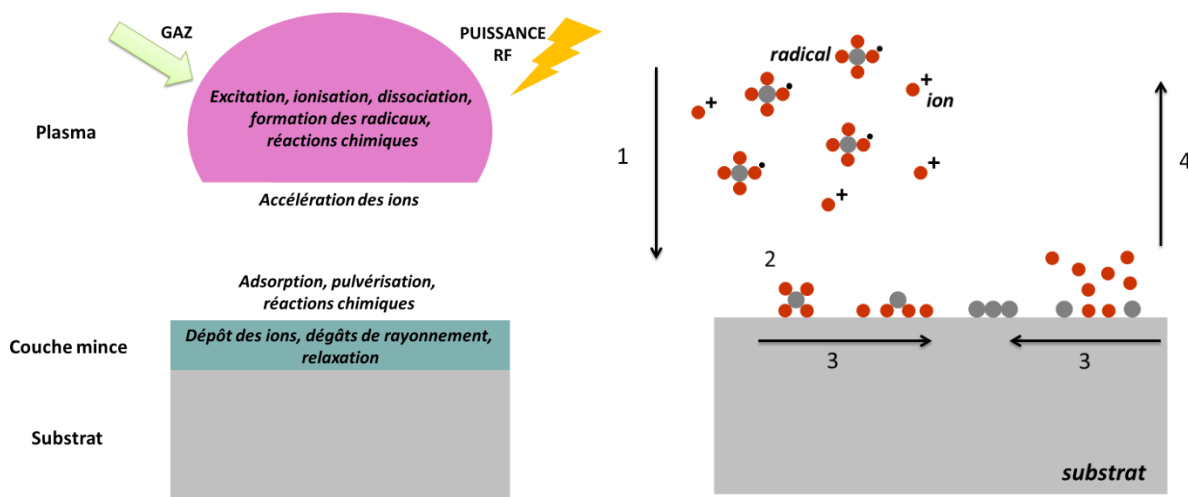


Figure 28 : Représentation schématique d'un processus de dépôt assisté par plasma (à gauche) et mécanismes réactionnels associés (à droite) : transport des ions et radicaux libres à la surface (1), adsorption de ces derniers sur le substrat (2), diffusion à la surface du substrat et réaction menant à la nucléation et à la création d'îlots de croissance (3), les produits de la réaction sont désorbés de la surface et évacués de la chambre de dépôt.

En comparaison de la technique de dépôt CVD thermique classique, la technique de dépôt par PECVD comporte plusieurs avantages. Tout d'abord, l'introduction d'un plasma permet d'éviter des températures supérieures à 450°C ce qui permet notamment de limiter la diffusion des dopants ainsi que la dégradation de certaines propriétés de matériaux sous-jacents comme les couches métalliques. De plus, en ajustant certains paramètres de dépôt, il est possible d'obtenir des vitesses de dépôts élevées (ce qui est un avantage pour l'obtention de couches épaisses), et d'avoir un meilleur contrôle de la composition chimique, ainsi que des propriétés optiques et structurales de la couche [147]. En revanche, cette technique présente quelques inconvénients. En effet, le plasma étant composé d'éléments variés tels que des électrons, des molécules neutres ou ionisées ainsi que des radicaux libres, il est possible qu'à faible température des espèces non désirées soient incorporées dans la couche déposée et amoindrissent ainsi ses propriétés [148]. En outre, le bombardement ionique peut être susceptible de détériorer la surface de la couche déposée, en particulier si la radiofréquence utilisée est trop importante.

#### 2.1.1.4 Description des bâtis utilisés : injection liquide et injection de type bulleur

Dans le cadre de cette thèse, deux principales natures de matériaux d'oxydes de silicium ont été étudiés en tant que couche mince ainsi qu'en collage. Les matériaux obtenus sur des équipements pour lesquels le gaz précurseur TEOS (TetraEthyl OrthoSilicate :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) est injecté directement sous forme liquide (injection directe liquide : équipements P5000B et Centura E de l'équipementier Applied Materials) d'une part, et les matériaux obtenus via des équipements pour lesquels le gaz précurseur TEOS est injecté dans la



chambre de dépôt via un bulleur (équipement P5000C de l'équipementier Applied Materials). Sur la P5000B et la Centura E, il y a un « Liquid Flow Meter » nous permettant de contrôler le débit de TEOS injecté dans la chambre. Celui-ci est fixé à 1000 mg/min. Le débit de O<sub>2</sub> en revanche est contrôlé par un « Mass Flow Controller » (MFC) pour lequel la consigne est de 1000 sccm. Cela nous permet donc de connaître très précisément le ratio O<sub>2</sub>/TEOS qui est susceptible de modifier les caractéristiques de la couche mince déposée et d'impacter dès lors le collage direct de ces couches minces déposées. En revanche, sur la P5000C, le gaz TEOS est stocké dans un bulleur. Un débit d'hélium (He) de 800 sccm vient buller avec le gaz TEOS ainsi stocké et en vaporise une certaine quantité dans la chambre de dépôt selon la loi d'Antoine (pression de vapeur saturante). L'O<sub>2</sub> injecté est contrôlé via un MFC calibré sur une consigne de 600 sccm. Les films déposés ne sont pas dans la forme stœchiométrique SiO<sub>2</sub>, car quelques éléments de carbone et d'hydrogène peuvent être incorporés dans la couche mince lors de la décomposition du précurseur TEOS. De plus, des précurseurs fluorocarbonés sont utilisés pour l'étape de nettoyage de la chambre en fin de dépôt et peuvent aboutir à une contamination de la couche mince en fluor et en carbone.

Les réacteurs de dépôt utilisés sont des réacteurs à parois froides. Le substrat de diamètre 200 mm est installé sur un suscepteur chauffé via une résistance et relié à la masse. Cet élément constitue l'anode. Les gaz précurseurs et porteurs sont introduits au-dessus via une douchette, représentant la cathode, distribuant le TEOS uniformément. La distance entre l'anode et la cathode peut être paramétrée. Comme expliqué précédemment, le plasma est créé via l'utilisation d'un générateur de puissance RF (haute fréquence) dont la fréquence est de 13,56 MHz. La puissance appliquée pour générer cette radiofréquence peut varier de 0 à 2000 W. Une deuxième source de basse fréquence peut être utilisée et sert au bombardement ionique (optionnel). Cette deuxième source de radiofréquence n'est utilisée que dans le cas de la Centura E et elle est fixée à 380 kHz. Un vide partiel est également réalisé par pompage dans la chambre de dépôt. Les épaisseurs d'oxydes déposés dans cette thèse varient entre 150 nm et 1 µm, ce qui représente des temps de dépôts allant d'une dizaine de secondes à une ou deux minutes. Le dépôt s'effectue sur un substrat chauffé à 400°C. Les principales caractéristiques des équipements de PECVD utilisés sont résumées dans le Tableau 4 et le schéma simplifié d'une chambre de dépôt de type P5000 (Applied Materials) est explicité en Figure 29.

Equipement	Système d'alimentation en précurseurs	Générateur à double fréquence HF-BF	Gaz précurseurs	Température	Pression	Puissance RF
P5000B	Injection directe	Non	TEOS/He/O <sub>2</sub>	400°C	7,2 Torr	750 W
Centura E	Injection directe	Oui	TEOS/He/O <sub>2</sub>	400°C	--	--
P5000C	Bulleur	Non	TEOS/He/O <sub>2</sub>	400°C	8,2 Torr	675W

Tableau 4 : Récapitulatif des différents paramètres et caractéristiques des bâtis de dépôts PECVD utilisés

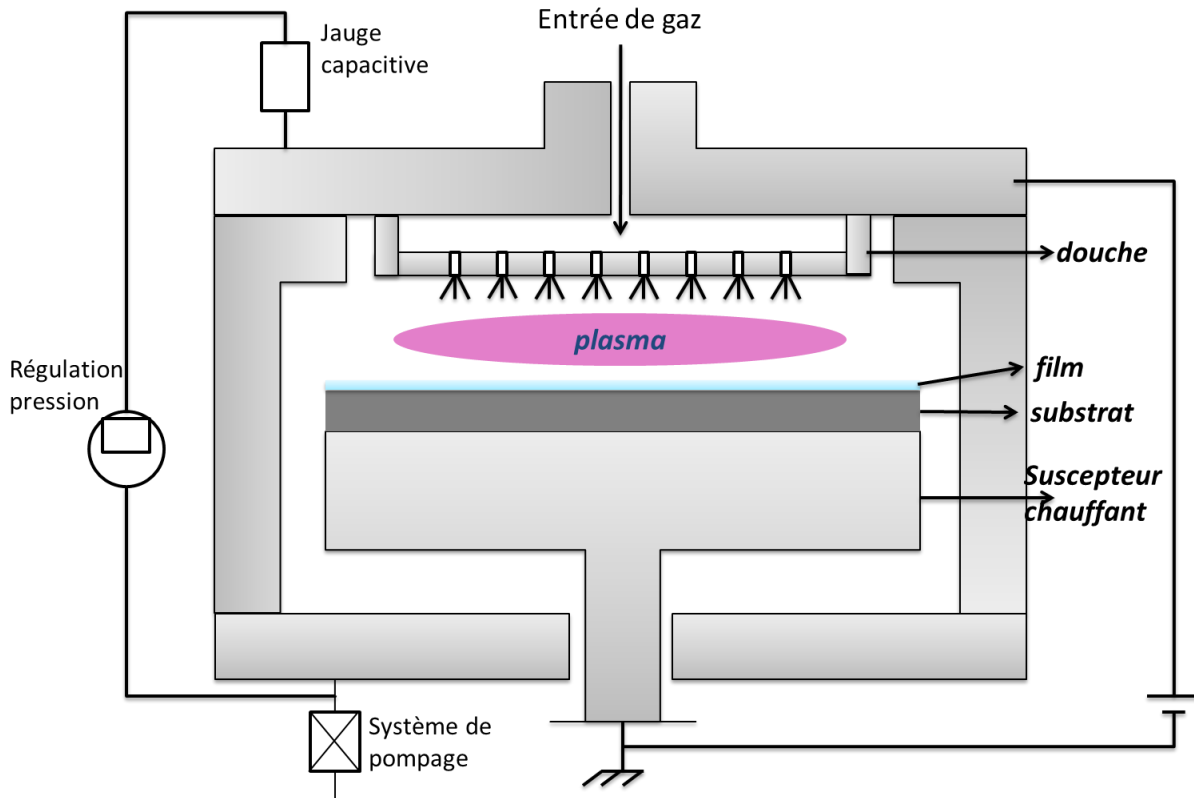


Figure 29 : Schéma simplifié d'un bâti PECVD utilisé de type Precision 5000 (P5000B) de Applied Materials

Comme déjà explicité, le gaz précurseur utilisé pour effectuer le dépôt d'oxyde dans cette thèse est le TEOS. Le TEOS comporte de nombreux avantages : il est liquide à température ambiante ce qui permet de faciliter son stockage et il donne lieu à des dépôts plus conformes (bonne planarisation) que le dépôt sous forme silane ( $\text{SiH}_4$ ) en termes de remplissage de tranchées et de passage de marches. En revanche, puisque le TEOS est liquide à température ambiante (température d'ébullition de  $168^\circ\text{C}$  pour le TEOS contre  $-112^\circ\text{C}$  pour le silane), il nécessite d'être chauffé pour être utilisé en dépôt.

### 2.1.1.5 Etude de l'influence des paramètres de procédés de dépôt sur les couches minces d'oxydes de silicium et sur le collage direct

Concernant les principaux paramètres de procédés de dépôts modifiables, ils sont au nombre de quatre : la puissance du plasma, la température du substrat, les débits de gaz précurseurs ainsi que la pression de la chambre de dépôt, et peuvent avoir une conséquence directe sur les propriétés ou caractéristiques de la couche mince d'oxyde de silicium déposée telles que la vitesse de gravure de l'oxyde déposé, la contrainte résiduelle mesurée juste après le dépôt, ou encore la vitesse de dépôt [149] [148] [150] [151].

La puissance RF consiste en la puissance nécessaire pour générer le plasma, c'est à dire l'énergie fournie pour décomposer les gaz précurseurs et créer les espèces chargées constitutives (ions et électrons) du plasma. Augmenter cette puissance revient ainsi à augmenter la quantité d'espèces réactives dans la chambre ainsi qu'à faciliter la dissociation des précurseurs. La vitesse de dépôt s'en trouve donc augmentée, de même que la qualité de la couche mince déposée. La qualité du film d'oxyde de silicium PECVD dépend du ratio  $\eta \cdot \frac{P}{F}$  où  $\eta$  représente le rendement de dissociation des gaz précurseurs, P la puissance RF et F le débit total des flux de gaz précurseurs [152]. Plus ce ratio est élevé, plus la qualité du dépôt est importante avec des atomes bien reliés et peu de porosité dans la structure. A l'inverse si

ce ratio est faible, la qualité du dépôt sera moindre et une porosité non négligeable sera présente dans la structure [153]. Cela a été confirmé avec des mesures de vitesses de gravures de couches d'oxydes de silicium déposées variables suivant ce ratio [154]. Nous avons précédemment expliqué qu'une puissance RF pouvait être utilisée dans un deuxième temps pour générer un bombardement ionique. L'augmentation de cette puissance permet d'accentuer ce bombardement, mais il faut garder à l'esprit la nécessité de bien maîtriser l'énergie moyenne des ions afin que celle-ci ne demeurent pas trop élevée car cela pourrait endommager la couche en croissance. La densité de puissance RF impacte les propriétés optique (indice de réfraction) et structurales (stœchiométrie) des couches d'oxydes de silicium déposés [155]. L'augmentation de la densité de puissance RF conduit également à l'augmentation de la contrainte résiduelle compressive juste après dépôt [154] qui reste relativement stable dans le temps après dépôt. En revanche, si la puissance RF est faible (atomes faiblement reliés avec de la porosité), le film déposé obtenu est très peu compressif et sa contrainte peut même être nulle, en revanche cette dernière se relaxe et évolue dans le temps en devenant de plus en plus compressive. Il y a des phénomènes de réorganisation au sein de la couche déposée. La vitesse de gravure augmente donc drastiquement lorsque la puissance RF utilisée devient trop faible. C. Sabbione a également étudié l'influence de la puissance RF sur les propriétés de la couche mince déposée d'oxydes de silicium et les impacts que cela peut avoir sur le collage direct de ces couches minces [156]. Il a été montré qu'avec une faible puissance RF, les couches d'oxydes de silicium déposées voyaient leurs duretés réduites et que l'énergie de collage mesurée sur des collages oxyde/oxyde générés par des plasmas de faible puissance avait une énergie de collage bien plus importante. L'hypothèse alors mise en avant fut que la surface de contact à l'interface de collage fut plus importante du fait de la plus faible dureté du matériau mais les mesures de réflectivité des rayons X n'ont pas permis de mettre cette meilleure fermeture d'interface de collage en évidence. Les hautes énergies obtenues sur les collages d'oxydes obtenus à faible puissance peuvent également s'expliquer par la dissipation d'une partie de l'énergie dans le matériau lors de l'insertion de la lame à l'interface de collage. Par ailleurs, il a été montré que ces films d'oxydes obtenus à faible puissance ont une contrainte résiduelle après dépôt peu compressive et celle-ci devient de plus en plus compressive au fur et à mesure que le film vieillit. Il a également été montré que ces couches minces étaient capables d'absorber plus d'eau.

La température du substrat permet de modifier la vitesse de dépôt. En fait, la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle à la température du substrat. Lorsque la température augmente, les atomes arrivant à la surface bénéficient d'un surplus d'énergie thermique qui leur octroie une meilleure mobilité ce qui conduit à une meilleure croissance de couche mince et donc à un film avec des meilleures propriétés diélectriques ainsi qu'à une meilleure désorption des sous-produits de réaction.

Un autre paramètre qui peut être étudié est le débit des différents précurseurs gazeux, en particulier les ratios de débit entre le précurseur apportant l'oxygène d'une part et celui apportant le silicium d'autre part. Un débit minimal est nécessaire pour assurer une bonne uniformité du dépôt. Ce débit minimal dépend de la taille et de la géométrie de la chambre. De manière générale, l'augmentation des débits permet d'augmenter la vitesse de dépôt. Au-delà d'un certain débit de gaz précurseur, l'oxyde devient peu contraint (peu compressif) juste après dépôt et n'est pas très stable dans le temps en terme de contrainte. L'oxyde résultant obtenu à débit élevé se grave également très rapidement [154]. Les ratios de débit jouent un rôle prépondérant dans la stœchiométrie de la couche mince déposée. Dans le cas du dépôt d'oxyde de silicium par la voie TEOS, des études ont été réalisées sur l'impact du ratio des pressions partielles  $O_2/TEOS$  [157] [155] ou  $N_2O/SiH_4$  [154]. En ce qui concerne les dépôts par voie TEOS, il a été montré que plus les ratios de pressions partielles  $O_2/TEOS$  étaient faibles, plus le  $SiO_x$  déposé était sous-stœchiométrique et plus il sera capable d'évoluer en

contrainte dans le temps. Il a été noté que ces films déposés à faible ratio  $O_2/TEOS$  contenaient beaucoup d'eau et disposaient d'énergies de collages assez élevées [157]. Dans le cas du dépôt d'oxyde de silicium par voie silane, quelques études ont été réalisées sur l'impact du ratio de pressions partielles des gaz précurseurs  $N_2O/SiH_4$  [154]. De manière générale, lorsque ce ratio  $N_2O/SiH_4$  augmente, la vitesse de dépôt diminue tout comme la vitesse de gravure de l'oxyde résultant et la contrainte résiduelle de la couche juste après dépôt devient plus compressive. Le facteur limitant pour la vitesse de dépôt est en réalité la quantité de silicium dans le plasma. Les couches d'oxydes de silicium obtenues par PECVD riches en silicium c'est à dire avec un ratio  $N_2O/SiH_4$  faible sont sous-stœchiométriques (forme  $SiO_x$  avec  $x < 2$ ), ont de faibles énergies de liaisons (car comportent une proportion plus importante de liaisons Si-H de plus faible énergie et une moins grande proportion de liaisons Si-O de plus forte énergie) et se gravent ainsi rapidement, elles ont également une contrainte résiduelle juste après dépôt peu compressive et non stable dans le temps [158] [159]. On observe des phénomènes antagonistes pour les couches de ratio  $N_2O/SiH_4$  élevé.

Enfin, le dernier paramètre de dépôt influant est la pression de la chambre de dépôt. Cette dernière détermine le libre parcours moyen des particules dans la chambre, le nombre de collisions subies par ces particules et leurs énergies. La pression est inversement proportionnelle au libre parcours moyen des particules dans la chambre. De plus, l'augmentation de la pression de la chambre a pour conséquence de dégrader les propriétés diélectriques de la couche mince car de nombreuses espèces non désirées peuvent incorporer le dépôt.

#### **2.1.1.6 Applications des couches de $SiO_2$ déposées par PECVD et du collage direct de celles-ci**

Les couches déposées d'oxydes de silicium déposées par voie PECVD ont de nombreuses applications en microélectronique. Puisque ces couches minces sont déposées à basse température, elles sont particulièrement adaptées pour les applications nécessitant un budget thermique réduit.

De par leurs propriétés isolantes thermiques et électriques ainsi que leurs capacités à être déposés et planarisés facilement, les films d'oxydes de silicium déposés par PECVD ont une large gamme d'application. Ces films peuvent entre autre être utilisés comme couche sacrificielle pour la fabrication de microsystèmes électromécaniques (MEMS) [160], de couches de passivation dans la fabrication de circuits intégrés [161] [162] [163], ou encore lors de la fabrication de systèmes de tests nano-mécaniques [164], mais aussi en tant que guide d'onde pour des systèmes optiques [165] [166]. De par ses propriétés isolantes, les couches minces PECVD d'oxydes de silicium peuvent servir de couches isolantes de système de détection de pH [164] ou encore de couches d'isolants thermiques pour des systèmes de membranes diélectriques [167].

Il est également possible d'utiliser le collage direct d'oxydes de silicium déposés par voie PECVD afin de réaliser des assemblages à base de dispositifs CMOS ou encore des empilements variés. Par exemple, des applications de collage direct sont possibles entre un substrat avec des dispositifs CMOS et un substrat silicium pour lesquelles un oxyde de silicium a été déposé sur le dispositif CMOS servant ainsi à réaliser le collage direct de l'ensemble [168]. On peut également réaliser une intégration 3D de deux niveaux CMOS reliés par une connexion capacitive représentée par des couches d'oxydes de silicium déposées sur une couche de métal faisant partie des dispositifs CMOS [169]. L'oxyde de silicium encadré de couches métalliques représente l'interconnexion. Chaque niveau de dispositif CMOS recouvert d'une couche métallique et d'une couche de diélectrique est alors

poli puis collé. Dès lors, l'épaisseur de la couche d'oxyde interfaciale détermine directement la valeur de capacitance de l'interconnexion. Plus généralement, l'oxyde de silicium déposé sert aussi de couche d'interface dans la plupart des procédés de wafer level packaging [168] et procédés d'intégration 3D [169] [170].

Les collages via des films d'oxydes de silicium déposés permettent aussi le report de circuits intégrés sur divers substrats (empilements mono ou multiwafers) [171]. Enfin, des collages de surfaces patternées peuvent également être réalisés tels que le collage de surfaces patternées de silicium et d'oxyde de silicium [172] [173].

### **2.1.2 Préparations facultatives des couches minces déposées : recuit de séchage, hydrolyse et divers autres traitements réalisés sur plaque libre**

Dès lors que les dépôts d'oxydes de silicium  $\text{SiO}_2$  ont été effectués par PECVD sur des substrats de silicium, deux couches d'oxydes peuvent être collées l'une sur l'autre par collage direct. Pour ce faire et comme vu dans le chapitre 1 (partie 1.1.2.2), des conditions particulières de planarisation et d'hydrophilie sont requises. Ces deux conditions particulières sont satisfaites par le procédé de polissage mécanique et chimique (CMP).

L'un des objectifs de cette thèse fut notamment d'étudier l'impact de différents paramètres des oxydes déposés sur le collage direct. A cet effet, des paramètres pouvant être modifiés lors du processus de dépôt tels que la nature du matériau déposé ou encore l'épaisseur d'oxyde déposé. Ces paramètres de dépôts modifient des paramètres physicochimiques de ces couches minces d'oxydes déposés et ont un impact significatif sur le collage, comme nous le verrons plus tard dans le chapitre 3. Une fois l'oxyde déposé sur son substrat de silicium, il est encore possible de modifier la physicochimie du film déposé et plus particulièrement la teneur en eau de celui-ci. Cette teneur en eau jouera un rôle dans le collage direct d'oxydes déposés comme nous le verrons dans le chapitre 3. Dans cet optique, diverses préparations post-dépôt telles qu'un recuit de séchage, un vieillissement en salle blanche (humidité relative de 45%) ou encore un vieillissement accéléré (hydrolyse forcée) peuvent être ainsi entreprises.

L'objectif du recuit de séchage post-dépôt est d'éliminer les groupements silanols  $\text{SiOH}$  (isolés et liés) ainsi que l'éventuelle eau (libre et liée) présente dans la couche déposée. L'élimination des groupements  $\text{SiOH}$  est plus coûteuse en énergie que celle de l'eau puisqu'elle passe par la réaction  $2.\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$ . Les températures de désorption de ces différents éléments dépendent de la nature des liaisons mises en jeu. Ainsi, pour les silanols liés et l'eau (libre et liée), une température allant de  $150^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$  suffit à leurs éliminations [174]. En revanche, les silanols isolés nécessitent une énergie plus importante afin d'être désorbés. Pour ce faire, des températures de l'ordre de  $600^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$ - $1200^\circ\text{C}$  [174] [175] sont nécessaires. F. Chouchane a notamment étudié ces recuits de séchage afin de réduire la densité de défauts présents à l'interface de collage des oxydes déposés ainsi que 2 autres voies pour éliminer cette densité de défauts interfaciaux après consolidation du collage que sont la nitruration de la surface par plasma et l'utilisation d'oxydes dopés en élément nitrure de type  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  [176]. Dans le cas du recuit de séchage, l'étude a notamment porté sur des collages d'oxydes déposés obtenus par voie silane qui sont plus riches en silanols. Il a été montré que dans le cas de ces oxydes, un recuit de séchage effectué à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure s'est avéré suffisant pour éliminer toute défektivité à l'interface de collage. En revanche, cela nécessitait de ne pas consolider l'interface de collage à une température supérieure à la température du recuit de séchage sinon une reprise de défektivité était alors observée due à la

migration et recombinaison des silanols restants pour former de l'eau et dégager du dihydrogène à l'interface de collage [176].

En ce qui concerne notre étude, l'objectif du recuit de séchage après dépôt est d'éliminer toute contribution à la densité de défauts interfaciaux de nos collages des silanols et eau présentes dans nos oxydes déposés et incorporés lors du dépôt uniquement. On souhaite de la sorte observer uniquement l'impact de l'eau absorbée par la suite en environnement salle blanche ou via une hydrolyse forcée. Compte-tenus des éléments observés précédemment dans la littérature, un premier recuit de séchage sur oxydes obtenus par voie TEOS a été envisagé juste après dépôt ayant pour spécificité une température de 450°C maintenue pendant 2 heures sous environnement O<sub>2</sub>. Le type d'équipement utilisé pour ces recuits est un four de type Tempress (Figure 30) se présentant sous la forme d'un tube pouvant accueillir jusqu'à 2 lots de 25 plaques 200 mm dans une gamme de température allant de 400°C à 1200°C sous différents environnements tels que N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou tout mélange composé de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.



Figure 30 : Entrée de lots dans un tube de type TEMPRESS

Ce premier test de recuit à 450°C sous O<sub>2</sub> pendant 2 heures a montré une réduction de la densité de défauts interfaciaux sans pour autant limiter le budget thermique nécessaire à l'apparition de la défektivité de collage. L'énergie de collage n'était pas spécialement affectée par ce premier recuit de séchage. Les résultats relatifs à la défektivité de collage et à l'énergie de collage des collages d'oxydes déposés traités avec ce recuit seront exposés dans le chapitre 3.

Par ailleurs, des études précédentes ont été réalisées avec des cycles thermiques (typiquement de la température ambiante à 500°C selon une rampe de 5°C/min, puis une attente de 5 minutes à 500°C avant un retour à la température ambiante par le biais de la convection naturelle) pour observer la relaxation de la contrainte [157]. Ce type de recuit a souvent été utilisé dans cette thèse pour réutiliser un oxyde vieilli en évacuant l'eau que ce dernier contenait. Ce type de cycle thermique a été étudié plus précisément et il a été montré via des mesures de signatures infrarouges qu'il permettait bien d'éliminer entièrement l'eau contenue dans le film, sans nuire à la capacité d'absorption future en eau du film. Il n'était en revanche pas suffisant pour éliminer les silanols isolés. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 3 (partie 3.3.2). Le type de recuit utilisé fut alors considéré avec les paramètres suivants : cycle en température allant de la température ambiante à 500°C, 30 minutes d'attente à 500°C avant un retour naturel à la température ambiante, le tout en environnement salle blanche.

Par la suite, une étude sur les dépôts d'oxydes de silicium « bicouches » sera réalisée (cf. partie 4.4). A cet effet, l'étude d'un nouveau recuit de séchage a été envisagée afin de sécher « suffisamment » l'oxyde et de n'utiliser dans le collage que l'eau absorbée dans la

couche supérieure de l'oxyde lors du vieillissement. Différentes épaisseurs d'oxydes (150 nm et 800 nm) ont été étudiées pour qualifier ce recuit de séchage (600°C – 2 heures – sous O<sub>2</sub>). En effet le but de ce recuit de séchage était de s'assurer de l'élimination de toutes traces de défektivité interfaciale du collage jusqu'à une température de consolidation de collage de 800°C qui est bien supérieure à la température de séchage. Comme nous le verrons plus tard au sein du chapitre 3, ce type de traitement thermique réduit quelque peu l'énergie de collage, mais cela n'est pas gênant outre mesure puisque nous observerons qu'il sera possible de retrouver, sous certaines conditions, de très fortes énergies de collage dans la gamme de température de consolidation de l'interface de collage [300°C-500°C].

La reprise en eau des couches minces peut se faire de façon naturelle en environnement salle blanche, avec un temps après le dépôt pouvant aller jusqu'à 2 mois (temps nécessaire pour observer une stabilité de la contrainte dans le temps) ou de façon accélérée avec un stockage des matériaux dans de l'eau à température élevée (70°C), ce qui facilite la diffusion de l'eau dans la silice comme observé dans le chapitre 1 (partie 1.3). Cette hydrolyse « forcée » est réalisée dans une paillasse chimique (Figure 31). Les plaques sont ensuite séchées via l'utilisation d'une centrifugeuse. Une journée de stockage des oxydes dans de telles conditions d'humidité permet l'obtention d'une teneur en eau équivalente à 2 à 3 semaines de stockage en environnement salle blanche.



Figure 31 : Exemple d'une paillasse chimique de type RCA ayant servi à la préparation des couches minces déposées

Par ailleurs, outre les traitements réalisés sur plaque libre avant collage visant à modifier la quantité d'eau présente dans le film afin de modifier les propriétés du collage à suivre, de nombreux autres traitements ont été réalisés pour étudier la physicochimie de surface ou les propriétés mécaniques de surface sur oxydes thermiques ou déposés via des caractérisations de surface en AFM notamment, ceci dans le but de déterminer au mieux les phénomènes mis en jeu aboutissant à une meilleure énergie de collage.

A cet effet, de nombreux traitements de type SC1 (Standard Clean 1) ont été réalisés sur des morceaux de plaques d'oxydes déposés ou thermiques. Le traitement SC1 est un mélange d'eau, d'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH, et d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mis au point par Kern [20]. Ce traitement permet de retirer la contamination particulaire. En effet, les particules contaminantes à la surface de l'oxyde se retrouvent ainsi immergées dans une solution qui leur procure la même charge que celle de la surface de l'oxyde permettant ainsi le retrait des particules par répulsion électrostatique. Si d'aventure les particules étaient absorbées en subsurface de l'oxyde déposée, celles-ci seraient alors également retirées en raison d'une très légère gravure opérée par le traitement SC1. Sur des plaques de silicium, après un SC1, la



surface est recouverte d'un nouvel oxyde natif formé propre et saturé en liaisons Si-OH, responsables de la forte hydrophilie de la surface. Cette hydrolyse de surface est élégamment présente avec les surfaces d'oxydes déposés et thermiques.

L'objectif premier de ce traitement SC1 fut donc de nettoyer la surface de nos oxydes déposés de toute contamination particulière ainsi que d'homogénéiser la densité de liaisons Si-OH entre tous nos échantillons (différents oxydes thermiques, et déposés). Ces échantillons ont notamment été caractérisés par des mesures de pics adhésifs et de raideurs à l'AFM (cf. partie 2.2.1.4.2 et partie 5.2). Cela permis notamment de différencier l'observation de phénomènes d'ordre « mécanique » des phénomènes d'ordre « physicochimique » et leurs implications, s'il y avait lieu dans le collage direct.

Des traitements de type plasma N<sub>2</sub> ont aussi été effectués sur certains oxydes par le biais d'équipements de collage automatisés fabriqués par l'équipementier EVG. Le principe du traitement plasma est identique à la mise en place du plasma ayant lieu lors du dépôt de type PECVD. La plaque d'oxyde de silicium est placée dans une chambre à vide comportant deux parties métalliques à chacune de ses extrémités et jouant le rôle d'électrodes. La plaque est située sur l'électrode inférieure tandis que l'électrode supérieure ainsi que les parois de la chambre sont reliées à la masse. L'intérieur de la chambre est sous atmosphère azoté. Un champ électrique alternatif est alors appliqué entre les électrodes permettant la création du plasma : des électrons sont arrachés aux molécules composant le gaz, les ions et électrons résultant sont accélérés par le champ électrique et entrent en collision. Ces traitements plasma sur les oxydes de silicium permettent l'obtention de plus fortes énergies de collage notamment pour des faibles températures de recuit de consolidation [39] [177] [38]. L'obtention de fortes énergies de collage dans le cas d'utilisation de traitements de surface par plasma peut être induit par une modification de la subsurface tel qu'un état de lissage de la surface ou encore l'augmentation de la densité de silanols [178] [179]. Les surfaces de ces oxydes ont été étudiées par le biais de mesure de pics adhésifs à l'AFM afin de les comparer aux oxydes thermiques standards ainsi qu'aux oxydes déposés, qu'ils soient hydrolysés ou non, et ce afin de comprendre quels étaient les mécanismes mis en jeu aboutissant aux fortes énergies de collage.

Par ailleurs, de nombreuses gravures ont été également effectuées dans cette thèse dans le but d'étudier l'homogénéité de l'oxyde déposé dans son épaisseur en termes de concentration d'eau ou de contrainte résiduelle. Cette gravure a été effectuée via un acide fluorhydrique d'une concentration de 10% sur le type de paillasse déjà présenté plus haut dont la vitesse de gravure d'oxydes déposés est de l'ordre de 200 nm/min.

### **2.1.3 Préparation du collage via le polissage mécano-chimique (CMP) et procédé de collage direct**

Dès lors que l'oxyde de silicium a été déposé sur un substrat de silicium puis traité par la suite par le biais de recuits de séchage ou d'hydrolyses forcées afin d'obtenir la physicochimie souhaitée, il est possible de procéder au collage direct des wafer d'oxyde de silicium déposés l'un sur l'autre. Pour ce faire, une étape de polissage mécanique et chimique (CMP) est nécessaire. En effet, il a été déterminé dans cette thèse que les oxydes de silicium déposés par voie TEOS en PECVD avaient une rugosité de 0,7 nm RMS juste après dépôt. Or il est nécessaire d'avoir une rugosité de surface maximale de 0,4 nm RMS afin d'obtenir des conditions de collabilité adéquates pour le collage direct [180]. Par ailleurs, l'étape de CMP permet également l'hydrolyse de la subsurface du matériau par son action mécanique et chimique, ce qui est appréciable dans le cadre du collage hydrophile. La CMP est, de ce fait



très utilisé en microélectronique avant collage afin de diminuer la rugosité de la surface à coller et d'obtenir l'activation chimique de cette dernière [181] [182].

Pour réaliser ainsi la CMP, la plaque à polir est placée sur un plateau rotatif et un autre plateau rotatif entre en contact avec l'oxyde avec une pression donnée pour effectuer le polissage abrasif. Ce faisant, un flux continu d'une suspension, appelée slurry, contenant des particules à la fois abrasives et corrosives, est déversé entre l'échantillon à polir et le plateau rotatif, alors imbibé de slurry, effectuant l'action abrasive, ce qui rend ainsi possible la gravure chimique du matériau à polir (Figure 32).

De nombreux paramètres tels que la pression du plateau rotatif portant l'échantillon à polir ainsi que les vitesses des différents plateaux rotatifs, le temps de polissage ou encore la chimie et composition du slurry (pH, taille des particules abrasives) utilisé permettent de définir l'épaisseur de matériau à enlever en fonction de la nature de ce dernier.

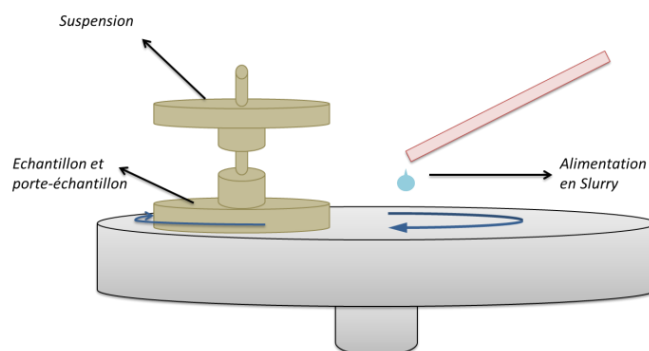


Figure 32 : Schéma d'un procédé de CMP (gauche) et vue schématique de l'action du slurry (droite)

Dans le mécanisme de gravure de l'oxyde déposé entamé par le slurry, ce dernier est composé de particules abrasives (par exemple  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que d'une solution basique comportant des groupements hydroxyles ( $\text{KOH}$  ou  $\text{NaOH}$  par exemple). L'application d'une pression homogène permet la mise en compression des particules abrasives la surface de l'oxyde de silicium. L'eau peut ainsi pénétrer dans la subsurface de l'oxyde de silicium qui s'hydrolyse alors petit à petit. Avec cette eau interstitielle et la contrainte, une corrosion sous contrainte de l'oxyde peut avoir lieu, corrodant ainsi les liaisons silanol et facilitant l'arrachement de l'oxyde de silicium. Cet arrachement est également favorisé par le milieu basique que constitue le slurry favorisant la corrosion sous contrainte opérant en subsurface mais permettant également la formation de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles présents naturellement à la surface de l'oxyde et ceux constitutifs du slurry. Le procédé permet ainsi le retrait de la couche hydrolysée de l'oxyde de silicium. Une fois le procédé de CMP terminé, il reste donc une couche d'oxyde de silicium de moindre épaisseur, dont la subsurface s'est hydrolysée et dont la surface est recouverte de particules abrasives. Les plaques sont alors nettoyées de toutes particules abrasives et de toutes traces de slurry en utilisant un équipement comportant une brosse rotative, puis elles sont alors rincées et séchées. Nous procédons alors au collage direct des plaques d'oxydes de silicium.

La CMP est réalisée sur un équipement de type Mirra fourni par l'équipementier Applied Materials. L'étape de CMP utilisée dans cette thèse pour préparer les oxydes déposés au collage direct est assez courte, de l'ordre 10 à 15 secondes. En effet, des études ont montré que les oxydes déposés, dès lors que ces derniers avaient reçus un vieillissement en environnement salle blanche avant collage, étaient sensibles à la durée du procédé de CMP avant collage [157]. Il semblerait, d'après cette étude, que l'énergie de collage des collages d'oxydes déposés vieillissent diminue légèrement lorsque la durée du procédé de CMP augmente.

Par ailleurs, il a également été montré dans cette étude que la contrainte de l'oxyde de silicium déposé, qui était fortement compressive après vieillissement, devenait de moins en moins compressive au fur et à mesure que la durée du procédé de CMP augmentait, et ce, jusqu'à atteindre la valeur de contrainte résiduelle de l'oxyde déposé non vieilli et non poli par CMP. Dès lors, il semble intéressant de vérifier l'homogénéité de certaines propriétés des oxydes déposés telles que la teneur en eau dans l'épaisseur de l'oxyde déposé si d'aventure cette teneur en eau serait liée à la contrainte résiduelle de l'oxyde déposé. A cet égard, le chapitre 3 s'attachera à mieux comprendre les liens entre les différents paramètres des oxydes déposés et les propriétés du collage direct, tandis que le chapitre 4 aura pour objectif de mieux comprendre ces notions d'homogénéité de propriété d'oxyde dans son volume.

L'étape de CMP a par ailleurs d'autres conséquences sur les oxydes de silicium déposés impactant le collage direct hydrophile. Elle modifie considérablement la rugosité et l'hydrophilie de la surface d'oxyde de silicium déposé. La rugosité de la surface est définie par la déviation en hauteur d'une surface par rapport à un plan de référence [183]. On utilise, en général, pour définir la rugosité de la surface, sa valeur quadratique moyenne (RMS : root mean square) qui est définie par la formule suivante :

$$RMS^2 = \frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx$$

Pour laquelle L désigne la longueur balayée par la pointe et z(x) représente la hauteur mesurée en x par rapport à la hauteur moyenne. La rugosité est un paramètre qui a son importance dans le cadre du collage direct car plus celle-ci est faible, plus les forces attractives entre les deux surfaces sont élevées. La rugosité est déterminée en AFM via le mode tapping. Quelles que soient les rugosités obtenues juste après le dépôt (de l'ordre de 0,7 nm RMS pour les oxydes déposés par voie TEOS et de l'ordre de 2 nm RMS pour les oxydes déposés par voie silane), la rugosité RMS obtenue après CMP était de 0,3 nm RMS, permettant ainsi aisément le collage direct [176] et uniformisant ainsi les échantillons du point de vue de la rugosité.

L'étape de CMP permet également de modifier l'hydrophilie de la surface des oxydes déposés. Comme vu précédemment, les oxydes déposés traités par CMP disposent d'une subsurface plus hydrolysée. L'hydrophilie de surface se caractérise par la mesure de la mouillabilité qui s'obtient en mesurant l'angle de contact entre une goutte d'eau déposée à la surface et la surface elle-même. Plus cet angle est faible, plus l'hydrophilie de surface est élevée. Quelles que soient les hydrophilies de surface constatées sur les oxydes déposés, avec des angles de contact allant de 3° à 21° selon le gaz porteur utilisé pour réaliser le dépôt, l'hydrophilie résultante après un procédé de CMP est très bonne avec des angles de contact tous inférieurs à 2° [176]. Là encore, la CMP permet d'uniformiser ce paramètre sur les différents échantillons. La surface résultante après CMP est donc suffisamment propre, lisse et hydrophile pour procéder au collage direct.

Une fois la CMP, le nettoyage, le rinçage et le séchage réalisés, le collage direct peut s'opérer. Le collage est réalisé manuellement en environnement salle blanche, à pression atmosphérique. Cela consiste en la mise en contact des plaques l'une sur l'autre (face SiO<sub>2</sub> en vis-à-vis d'une autre face SiO<sub>2</sub>) et en l'application d'une pression à l'aide d'un styilet sur le bord de plaque. Ce faisant, l'onde de collage peut s'amorcer (Figure 33). Cette dernière se propage à une vitesse de 0,01 m/s à 0,015 m/s en ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium déposés par voie TEOS sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre. L'onde, visible par le biais d'une caméra infrarouge, correspond à l'évacuation de l'air entre les deux surfaces.

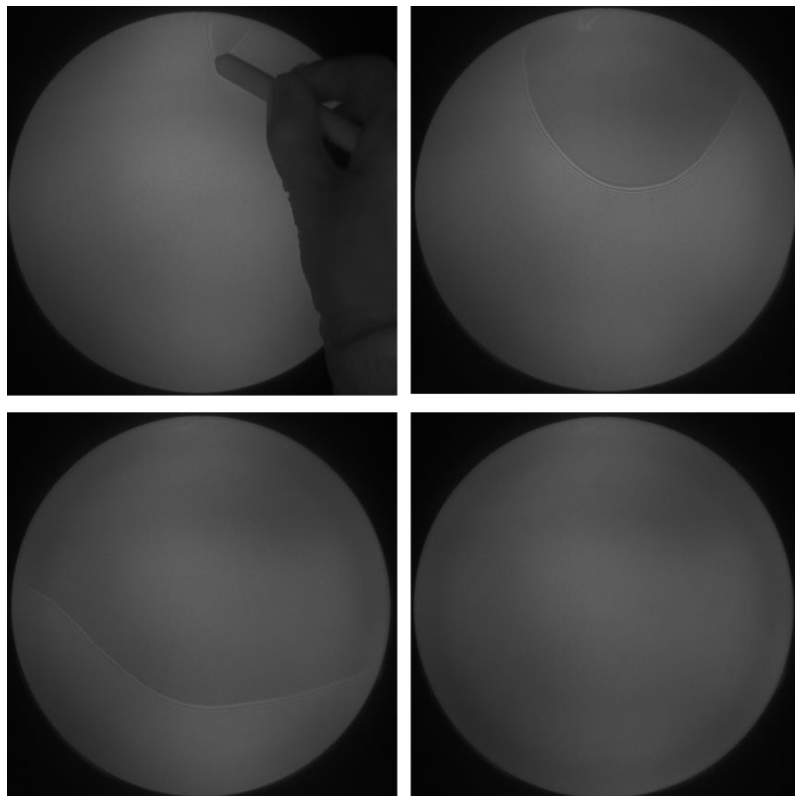


Figure 33 : Propagation de l'onde de collage sur des collages SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> déposés par PECVD visualisée par caméra CMOS de gauche à droite et de haut en bas

A la suite de cet enchaînement d'étapes : dépôts, séchage, hydrolyse ou traitement des plaques, puis CMP et collage direct ; constituant le protocole expérimental classique utilisé dans cette thèse pour étudier les collages d'oxydes de silicium déposés par voie PECVD et les mécanismes mis en jeu associés, nous pouvons encore réaliser une étape de découpe suivie de recuits pour étudier l'énergie de collage ou encore l'interface de collage par le biais de la réflectivité des rayons X ou réaliser directement des recuits en pleine plaque afin d'étudier par exemple le densité de défauts de collage apparaissant à l'interface de collage lors de dégagements gazeux.

#### 2.1.4 Etape de découpe éventuelle des structures collées ou surfaces libres

Après avoir réalisé les collages directs en pleine plaques des oxydes de silicium déposés, ces derniers peuvent être découpés de manière à multiplier les températures de recuit possibles sur un collage. Les morceaux résultants de cette découpe sont alors recuits individuellement.

La géométrie de découpe pour les collages de substrats de 200 mm de diamètres varie suivant les caractérisations à effectuer (Figure 34). Ainsi, pour effectuer des mesures d'énergies de collage, les collages sont découpés en barrette d'une largeur de 20 mm. On dénombre ainsi 6 bandes centrales découpées en deux, ce qui représente un total de 12 échantillons par collage pour effectuer des mesures d'énergie de collage. Ces dimensions permettent d'effectuer aisément des mesures d'énergies de collage avec une bonne visibilité de l'onde de « décollement ». De plus, cette dimension relativement large de ces échantillons permet un futur redécoupage afin de réaliser des caractérisations additionnelles.

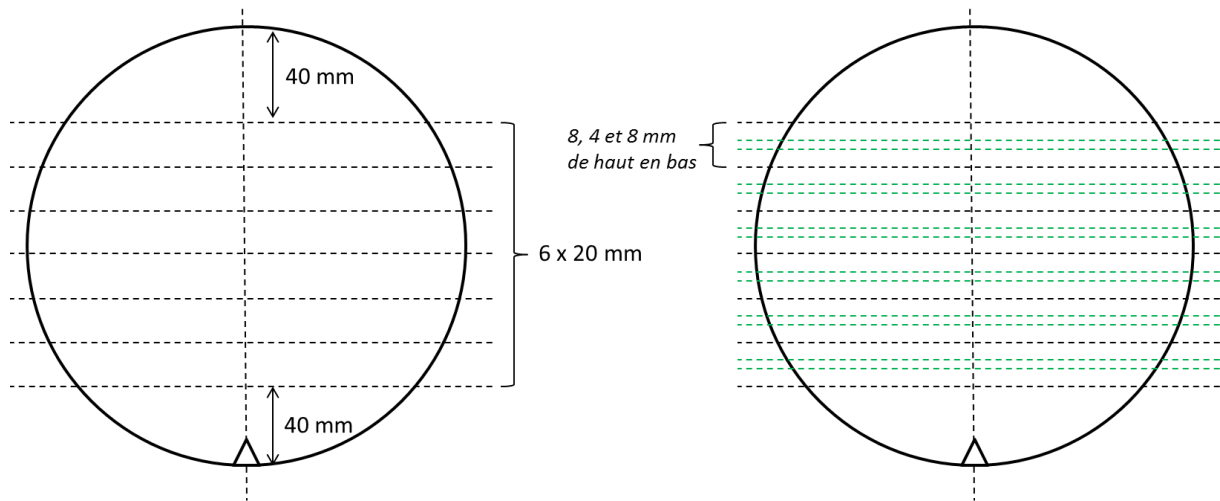


Figure 34 : Plan de découpe d'un collage de 200 mm de diamètre pour réaliser des mesures d'énergies de collage sur des barrettes d'une largeur de 20 mm (gauche) et plan de découpe, en leurs centres, des barrettes précédemment découpées, d'une barrette de 4 mm de largeur pour réaliser des mesures de réflectivité des rayons X (droite). Les traits de découpe relatifs à la mesure d'énergie de collage sont représentés en pointillés noirs et les traits de découpe relatifs à la mesure de réflectivité des rayons X sont représentés en pointillés verts.

Parmi ces caractérisations additionnelles qui furent réalisées par la suite dans cette thèse, nous pouvons citer notamment les mesures de réflectivité des rayons X à haute énergie réalisées à l'interface de collage. Compte-tenu de l'absorption importante des rayons X par la matière, il est nécessaire de limiter l'épaisseur du matériau traversé le plus possible. C'est pourquoi la largeur de la barrette utilisée est de 4 mm seulement. La découpe d'une barrette de 4 mm de largeur est réalisée dans la bande centrale des échantillons de 20 mm d'épaisseur (Figure 34).

Par ailleurs, d'autres découpes ont été réalisées sur des plaques d'oxydes de silicium déposés en surface libre dans le but de réaliser des caractérisations de surfaces telles que des mesures de pics adhésifs à l'AFM ou encore des caractérisations volumiques telles que des mesures de nanoindentation ou des mesures de réflectivité des neutrons.

Les plans de découpe relatifs à la mesure de pics adhésifs via l'AFM ou à la mesure de réflectivité des neutrons (Figure 35) permettent de réaliser des carrés de 50 mm de côté correspondant à la dimension maximale autorisée par l'équipement de réflectivité des neutrons. En revanche, les échantillons d'oxydes de silicium ayant été utilisé pour des mesures de nanoindentation (Figure 35) correspondent à des carrés de 22,2 mm de côté. En effet, ces derniers échantillons correspondent à un masque de photolithographie puisque la nanoindentation fut réalisée sur des piliers d'oxydes de silicium dont le pas de photorépétition était 22,2 mm.

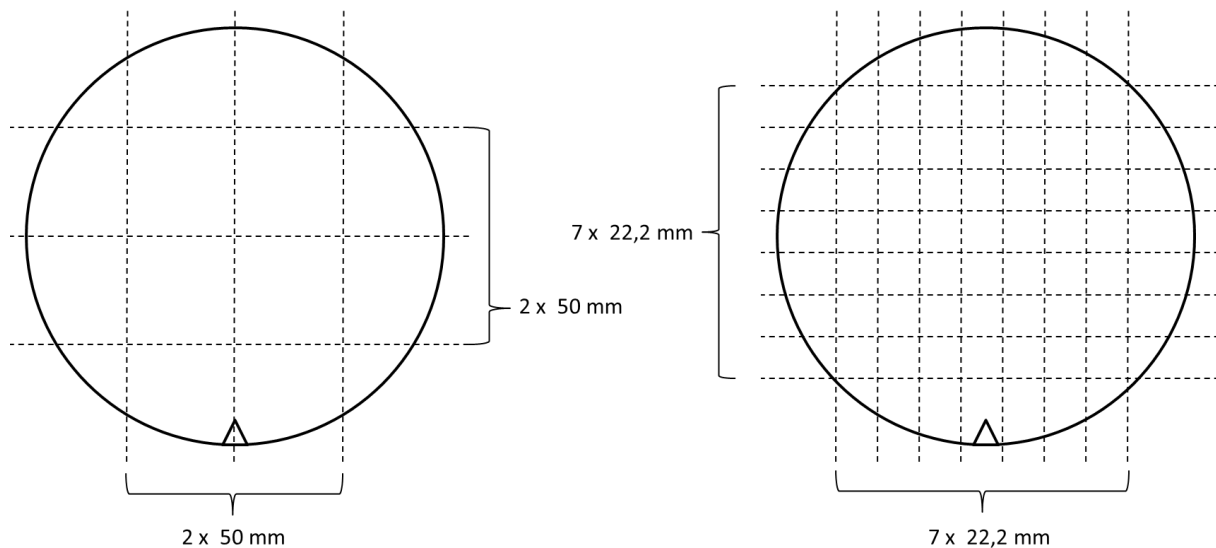


Figure 35 : Plan de découpe d'une plaque libre d'oxyde de silicium en carrés de 50 mm de côté utilisé pour réaliser des échantillons destinés aux mesures AFM ainsi que de réflectivité des neutrons (à gauche) et plan de découpe d'une plaque libre photolithographiée avec un pas de photorépétition de 22,2 mm découpé en carrés de 22,2 mm de côté destinée à des mesures de nanoindentation

### 2.1.5 Recuits isothermes des structures collées

Tout au long de cette étude, les principaux recuits appliqués sur les échantillons, en plaque entière ou en morceaux sont des recuits de type isotherme d'une durée de deux heures, effectués en environnement salle blanche.

Cette durée de deux heures a été choisie conformément à des études antérieures réalisées au sein du laboratoire à propos de l'énergie de collage. En effet, il a été montré que cette durée était nécessaire pour obtenir une certaine stabilité de la structure. En deçà de cette durée minimale, les phénomènes intervenant à l'interface de collage n'atteignent pas leurs états d'équilibre. Ces états de fait sont corroborés par les expérimentations de Tong et Gösele qui ont démontré qu'après un recuit d'une durée de deux heures, la valeur d'énergie de collage mesurée correspondait à 90% de sa valeur finale [9].

Le recuit est considéré « isotherme » car le four est pré-régulé à la température souhaitée et qu'aucune rampe de montée ou descente en température n'est utilisée. Les températures de recuits utilisées pour ces recuits de consolidation de l'interface de collage évoluent dans une gamme de température allant de 100°C à 1100°C. Nous précisons que toutes les caractérisations effectuées (sauf mesure de flèche et contrainte in-situ en température) sont généralement effectuées après recuit et non en température.

### 2.1.6 Recuits longs des structures collées

Dans le cadre de cette thèse, d'autres types de recuits ont été utilisés. Il s'agit de recuits longs, dont l'objectif est de favoriser la migration des espèces jusqu'à l'interface de collage. L'idée principale est d'effectuer un recuit sur le collage avec plusieurs paliers et ce, jusqu'à des températures assez élevées.

Ainsi, des collages ont été recuits avec des paliers à 500°C-700°C et 1000°C dans le but de faire réagir une quantité maximale d'eau contenue dans l'oxyde de silicium déposé avec le silicium du substrat sous-jacent à l'interface SiO<sub>2</sub>-Si suivant la réaction suivante :



Ainsi, au-delà d'un budget thermique suffisamment important, le dégagement gazeux de dihydrogène s'accumulant à l'interface de collage produit l'ouverture de celle-ci et il est alors possible de vérifier la quantité d'oxyde de silicium générée (via une mesure d'épaisseur par ellipsométrie) par l'eau consommée durant ce recuit. Il est alors possible d'estimer la quantité d'eau consommée, ce qui nous donne un ordre de grandeur de la quantité minimale d'eau présente dans le film déposé. Les calculs et estimations réalisées seront détaillés dans le chapitre 4 (parties 4.2 et 4.3). Pour ce type de recuits, les collages sont introduits à température ambiante, et sont chauffés jusqu'à 1000°C avec une rampe de 5°C/min, et des paliers de 2 heures à 500°C et 700°C et un palier de 10 heures à 1000°C. Le refroidissement du four n'a pas de rampe imposée et se fait avec l'inertie du four. Les collages sont retirés à une température inférieure à 500°C (Figure 36).

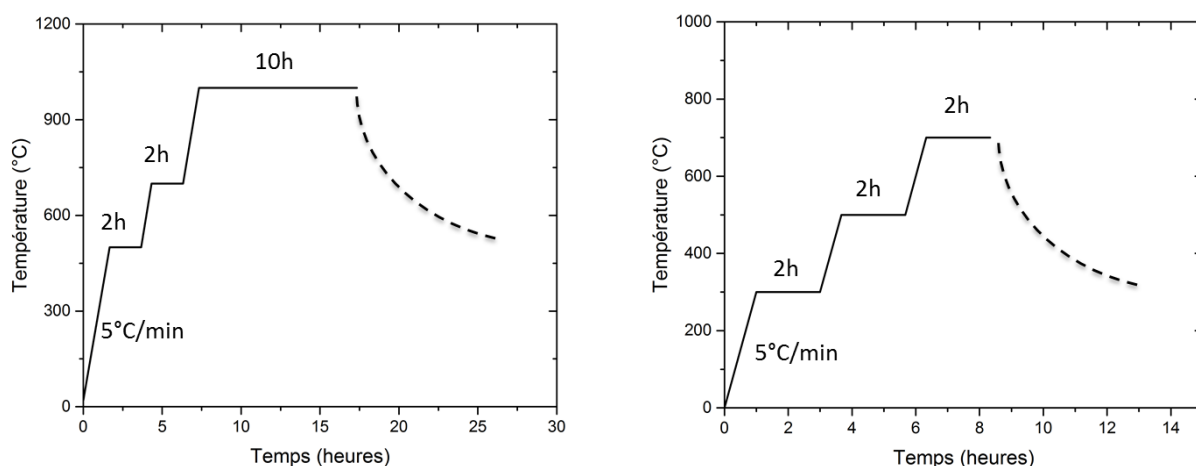


Figure 36 : Recuits longs de structures collées utilisés afin d'étudier la quantité d'eau présente dans les oxydes déposés (gauche) et d'étudier d'éventuels phénomènes de plasticité du matériau constatés lors de l'ouverture de l'interface de collage (droite)

Par ailleurs, un autre type de recuit composé de plusieurs paliers en température a été utilisé dans cette thèse. L'objectif de ce type de recuit était de vérifier l'existence ou non d'un comportement de type « plastique » pour les oxydes déposés lors de l'ouverture de l'interface de collage. Il s'agissait donc de vérifier la présence ou non d'une chute de l'énergie de collage au-delà d'un certain budget thermique de consolidation de l'interface de collage. Pour entreprendre cette petite étude, les collages furent introduits dans le four à température ambiante et sont progressivement chauffés jusqu'à 700°C avec des paliers d'une durée de 2 heures à 300°C, 500°C et 700°C (Figure 36). La présence de ces paliers avait pour but d'éviter la casse d'échantillon au sein du four par le biais des contraintes imposées à l'interface de collage par les dégagements gazeux de dihydrogène généré lors du recuit.

En fin de compte, dans cette première partie de chapitre 2, nous avons évoqué les procédés expérimentaux mis en place pour fabriquer les structures collées ou les échantillons qui seront caractérisés par la suite dans cette étude. Nous allons désormais nous attacher à expliciter les différentes techniques de caractérisations utilisées, que cela soit en couches minces déposées ou sur des structures collées.

## **2.2 Techniques de caractérisation**

### **2.2.1 Caractérisation des couches minces avant collage**

Dans le cadre de cette thèse dont l'objet est l'étude des collages d'oxydes de silicium déposés, plusieurs facteurs influencent la nature de la couche mince déposée et sa physicochimie, en volume ou en surface. Ces facteurs influents, comme nous l'avons vu dans la partie 2.1, peuvent être le fait du dépôt (nature, épaisseur, ...) ou de différents traitements effectués par la suite sur la couche mince d'oxyde de silicium déposée (cf. parties 2.1.1.5, 2.1.2 et 2.1.3). Toutes ces modifications de couches minces en volume ou surface ont un effet direct sur le collage direct dans le sens où elles sont susceptibles de modifier les mécanismes de fermeture de l'interface de collage via une modification, soit des propriétés mécaniques de la subsurface soit de la physicochimie de la surface.

Dans un premier temps, seront présentées les techniques de caractérisation en surface libre des oxydes de silicium déposés. Les objectifs sont multiples. Tout d'abord, il s'agira d'étudier différents paramètres propres aux oxydes déposés telles que leurs contraintes résiduelles. Cela sera mis en lien avec la chimie de l'oxyde de silicium déposé qui sera étudiée via la spectrométrie infrarouge en transmission et la réflectivité des neutrons. Des techniques de caractérisations seront également employées pour étudier certains paramètres d'ordre mécanique de la matière afin de vérifier une possible corrélation entre, d'une part, ces paramètres et d'autre part, la nature de l'oxyde déposé, des traitements subis par celui-ci ou encore la force de la fermeture de l'interface de collage. Cela pourrait également permettre de mettre à nu les mécanismes de fermeture d'interface de collage dans le cas des oxydes de silicium déposés et de proposer un modèle. A cet effet, nous réaliserons des mesures de pics adhésifs via l'AFM ainsi que des mesures de nanoindentation. Enfin, l'ellipsométrie sera régulièrement utilisée en tant que méthode de métrologie pour vérifier l'épaisseur d'oxyde, après gravure par exemple.

#### **2.2.1.1 Notion de contrainte résiduelle**

Les oxydes de silicium peuvent être déposés dans un état de contrainte non nulle, qui se manifeste souvent par les déformations qu'il induit dans le substrat de silicium. Au cours de cette thèse, nous avons notamment étudié la variation de la contrainte résiduelle initiale ainsi que la variation de cette contrainte résiduelle dans le temps et en fonction des caractéristiques des oxydes déposés telles que leur physicochimie ou leur nature. Dans la suite de cette étude, nous montrerons un lien étroit entre la variation dans le temps de la contrainte d'une couche mince déposée et la variation de sa physicochimie après le dépôt. La maîtrise des contraintes est par ailleurs un point important car des contraintes trop élevées peuvent être à l'origine de ruptures de matériaux ainsi que de délaminages de couches au sein du processus de fabrication de certains dispositifs.

La mesure de la contrainte s'effectue en mesurant le rayon de courbure le long de la plaque avant et après le dépôt d'oxyde de silicium (vue schématique en Figure 37). Les contraintes sont donc calculées à partir de la courbure (inverse du rayon de courbure) induite par ces contraintes sur la plaque de silicium (substrat) après avoir mesuré la courbure initiale de la plaque de silicium vierge. Ces courbures sont mesurées par le balayage de la plaque selon une direction donnée (cas de l'équipement Flexus 2320) pour une face donnée à l'aide d'un laser mesurant la courbure locale.

Dans le cas général, et en considérant une déformation élastique, la contrainte  $\sigma$  est liée à la déformation élastique ( $\varepsilon = \Delta l/l$  ou  $\Delta V/V$ ) par la loi de Hooke :  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  dans laquelle  $E$  est le module d'Young. Dans le cas où le film déposé est beaucoup plus mince que le substrat et si la contrainte est isotrope dans la section du film, alors cette dernière est calculée via la formule de Stoney (considérant de faibles déformations élastiques éloignées du bord de plaque) [184] :

$$\sigma = \frac{E_s}{6 \cdot (1 - \nu_s)} \cdot \frac{h_s^2}{h_f} \cdot \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) = \frac{8}{6} \cdot \left( \frac{E_s}{1 - \nu_s} \right) \cdot \frac{h_s^2}{d^2 \cdot h_f} \cdot (\omega - \omega_0)$$

avec  $E_s$ ,  $\nu_s$ ,  $h_s$ ,  $h_f$ ,  $R$ , et  $R_0$  représentant respectivement le module d'Young, le coefficient de Poisson, l'épaisseur du substrat, l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée, le rayon de courbure observé après dépôt et le rayon de courbure observé avant dépôt. La grandeur  $d$  représente le diamètre de la plaque et  $\omega$ ,  $\omega_0$  représentent respectivement la flèche observée après dépôt ainsi que la flèche observée avant dépôt. Le terme  $\frac{E_s}{1 - \nu_s}$  est le module d'élasticité biaxial de valeur  $1,8 \cdot 10^{11}$  Pa en ce qui concerne les wafers de silicium d'orientation cristalline 100.

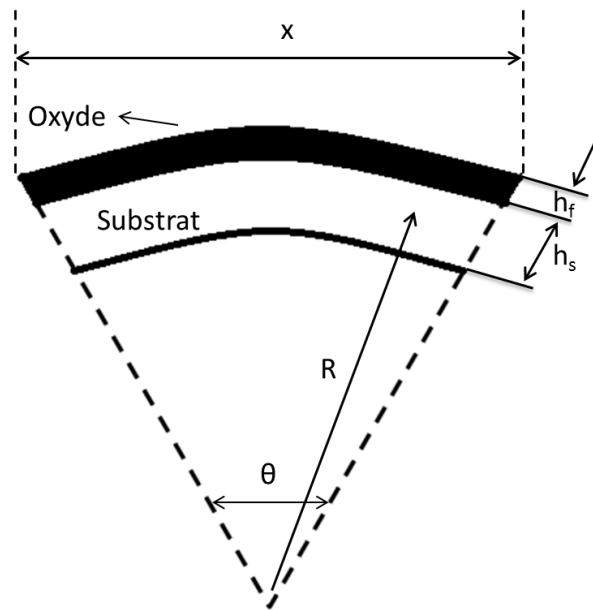


Figure 37 : Vue schématique de la courbure induite par le dépôt d'un oxyde sur le substrat

Par convention, la contrainte est dite de traction (film déposé concave) lorsqu'elle est positive et compressive dans le cas contraire (film déposé convexe). Un autre paramètre intermédiaire souvent utilisé et relié à la contrainte est la flèche  $\omega$ , qui est définie suivant le rayon de courbure  $R$  et la longueur apparente  $x$  par la relation  $R = \frac{\omega}{2} + \frac{x^2}{8 \cdot \omega}$ . La deuxième partie de la formule de Stoney exprimée en fonction de la flèche se déduit de cette relation entre rayon de courbure et flèche.

La présence des contraintes résiduelles au sein des matériaux déposés est un phénomène complexe ayant de nombreuses origines telles que des différences de dilatations thermique entre le film déposé et le substrat, des différences de paramètres de mailles entre le film déposé et le substrat (cas de l'épitaxie), des incorporations d'atomes (gaz résiduels, réactions chimiques), des variations de l'espace interatomique suivant la taille du cristal ou



encore d'autres processus comme ceux de recristallisations, transformations de phases ou dislocations. Les contraintes d'origine thermique  $\sigma_{th}$  sont dues majoritairement à la différence des coefficients de dilatation thermique des différents matériaux mis en jeu, et s'expriment suivant la relation  $\sigma_{th} = \frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T$  dans laquelle les grandeurs  $\alpha_f$ ,  $\alpha_s$ , et  $\Delta T$  représentent respectivement les coefficients de dilatation thermique de la couche mince déposée, les coefficients de dilatation thermique du substrat, et la variation de température appliquée à l'ensemble de la structure [185]. Les coefficients de dilatation thermique sont considérés constants sur la plage de température considérée.

Dans le cadre de cette thèse, deux principaux équipements de mesure de flèche ont été utilisés. Tout d'abord l'équipement Flexus 2320 qui mesure le rayon de courbure et calcule la flèche résultante le long de l'axe de déplacement du laser. Dans cet équipement, la mesure s'effectue en posant manuellement la plaque sur un support chauffant, et n'est réalisée qu'avec l'oxyde orienté vers le laser pour respecter des contraintes de contamination des surfaces. La mesure est donc impactée par le poids de la plaque. En outre, le Flexus 2320 permet de réaliser des mesures de contraintes in-situ en faisant varier la température de la plaque. Cette possibilité sera utilisée dans cette thèse pour établir des liens entre la cinétique de variation de contrainte résiduelle et la cinétique de désorption d'espèces chimiques piégées dans l'oxyde (cf. partie 3.3.2).

Un autre équipement, automatisé cette fois-ci, le FRT permet la mesure optique de la flèche suivant deux axes et des deux côtés de la plaque, permettant à la mesure de la flèche d'être affranchie de l'influence du poids de la plaque. Cet équipement ne permet pas de faire varier la température, mais permet en revanche de mesurer la flèche d'un grand nombre de plaques en un temps réduit. Cela nous a donc été très utile pour vérifier l'homogénéité de la contrainte résiduelle de l'oxyde déposé dans son épaisseur en effectuant la mesure de la flèche sur un lot complet d'oxydes déposés dont les plaques constitutives ont subi divers temps d'exposition à l'acide fluorhydrique, permettant des gravures de plus ou moins grande ampleur.

### **2.2.1.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR) en transmission**

Dans le cadre de cette thèse, une grande variété d'oxydes de silicium déposés a été étudiée en vue de comprendre les mécanismes mis en jeu lors du collage direct de ces couches déposées. La variété des échantillons d'oxydes déposés étudiés est le fait de nombreux facteurs ayant trait soit au dépôt, soit à une préparation post-dépôt. Ces différents facteurs affectent notamment la physicochimie de la couche mince déposée, qui se doit donc d'être étudiée. Il sera montré dans la suite de ce manuscrit l'influence de ces différents facteurs sur le collage direct d'oxydes de silicium déposés tant sur le plan de l'énergie de collage que sur la densité de défauts interfaciaux. A ce titre, il nous est apparu rapidement important d'étudier la physicochimie de ces couches minces déposées afin de mieux comprendre des phénomènes d'absorption d'espèces au sein de la couche déposée au cours du temps, les effets de migration d'espèces lors des traitements thermiques menant à la consolidation de l'interface de collage mettant ainsi en exergue des modèles de mécanismes de fermeture de l'interface de collage.

La spectroscopie de type FTIR en transmission permet l'analyse de cette physicochimie de couche mince et constitue la technique qui a été employée dans cette thèse à cet effet. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à un rayonnement dont les longueurs d'onde sont dans la gamme des rayonnements infrarouges, en particulier dans des gammes d'énergies comparables aux énergies de vibration des liaisons chimiques analysées (longueurs d'onde

allant de 2,5  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$ ). Dès lors que le rayonnement traverse l'échantillon, une partie de celui-ci sera absorbé selon la géométrie, la symétrie, la nature des liaisons ainsi que la masse du composé analysé. L'absorption a alors lieu lorsque le rayonnement incident excite une liaison, faisant vibrer et rentrer en résonance cette dernière à des longueurs d'onde leur étant propres (fréquence, énergie), suivant l'un de ses modes vibrationnels. Les modes vibrationnels possibles sont les suivants :

- l'étirement (« stretching »), les atomes vibrent le long de l'axe de la liaison entraînant une modification de la longueur de la liaison.
- le cisaillement (« scissoring »), la direction de la liaison est modifiée, aboutissant à une modification de l'angle entre deux liaisons.
- le balancement (« rocking »), la direction de la liaison est modifiée, en gardant les angles constants entre les liaisons pendant le balancement
- la torsion (« twisting »), les atomes subissent une torsion de leurs liaisons en dehors du plan originel les contenant.

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge classique utilisant un monochromateur, la lumière infrarouge émise traverse directement l'échantillon à analyser. La quantité d'énergie émise pour une fréquence donnée est connue. Il suffit alors de mesurer la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon en opérant la variation de la fréquence de la source infrarouge pour déterminer le spectre d'absorption. On retrouve ainsi les longueurs d'onde les plus absorbées correspondant à certains modes vibrationnels caractéristiques. L'intensité du pic d'absorption résultant est corrélée à la concentration du groupe chimique excité dans le matériau analysé.

En revanche, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilise un interféromètre de type Michelson dans lequel la lumière infrarouge émise est séparée en deux sources secondaires interférant l'une avec l'autre permettant directement l'obtention de toute une gamme de longueurs d'onde. Cette source lumineuse résultante traverse l'échantillon et permet d'obtenir comme signal mesuré un interférogramme. Ce dernier, alors traité avec une transformée de Fourier fournit le spectrogramme que l'on obtient avec la spectroscopie infrarouge monochromatique (schéma en Figure 38).

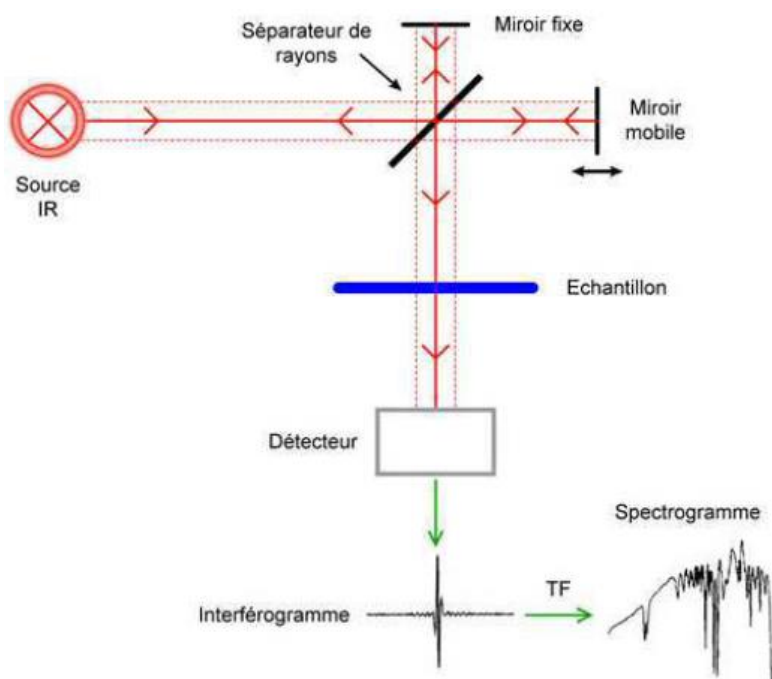


Figure 38 : Schéma du principe de la spectroscopie FTIR en transmission

Les spectromètres de type FTIR sont parmi les plus utilisés pour deux raisons principales. Ils sont tout d'abord moins onéreux à produire que les spectromètres utilisant un monochromateur, mais ils permettent surtout de reconstituer la totalité du spectrogramme beaucoup plus rapidement puisque les informations relatives à toutes les fréquences sont collectées simultanément.

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est le QS3300A de Nanometrics Incorporated. Il comporte une source laser couvrant une gamme d'émission de rayonnement infrarouge allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et dont la résolution peut aller de 0,5 à 32  $\text{cm}^{-1}$ . La chambre permettant la réalisation de la mesure est stabilisée via un flux gazeux  $\text{N}_2$  permettant de limiter l'influence de l'atmosphère lors de la mesure.

Durant la mesure, une plaque de silicium, vierge de tout dépôt et ayant suivi la vie du lot auquel elle appartient est placée en slot 1. La mesure de cette plaque donne lieu à un spectrogramme qui, par soustraction de ce dernier à ceux mesurés pour les oxydes de silicium déposés sur substrat silicium, permet d'obtenir le spectrogramme relatif uniquement à l'oxyde de silicium déposé. Les spectrogrammes sont récupérés et ensuite traités via le logiciel de traitement de données OriginPro 2016. L'utilisation de ce logiciel permet d'effectuer la correction de la ligne de base (linéarisation) en forçant l'absorption de certains points du spectrogramme à zéro et à effectuer des comparaisons entre différents spectrogrammes correspondant à différents matériaux. Les points de linéarisation utilisés sont situés à 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3800  $\text{cm}^{-1}$  dans le cadre de l'analyse des bandes d'absorption des groupements silanols (isolés ou liés) et de l'eau (libre ou liée). Si les oxydes déposés analysés ont des épaisseurs différentes, l'absorption est alors divisée par l'épaisseur d'oxyde afin de comparer une même quantité de matériau entre les divers échantillons.

Dans le cadre de cette étude nous avons remarqué que les principales différences au sein des structures d'oxydes de silicium étaient le fait d'une présence plus ou moins marquée de groupements silanols ou d'eau. Ces éléments ont des modes vibrationnels correspondants à des fréquences de nombre d'onde compris entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3800  $\text{cm}^{-1}$ . C'est pourquoi, nous nous sommes principalement attelés à étudier les oxydes déposés dans cette gamme de nombre d'onde. Les groupements silanols (Si-OH) peuvent être présents sous deux formes : isolée ou associée (cf. Figure 39). Les groupements Si-OH peuvent en effet se relier les uns avec les autres par le biais de liaisons hydrogènes. Les groupements silanols isolés vibrent à une fréquence relative au nombre d'onde 3660  $\text{cm}^{-1}$  et forment un pic assez significatif tandis que les groupements silanols associés SiOH composent une bande à une fréquence de vibration proche de celle de l'eau dans la gamme de nombre d'onde allant de 3200  $\text{cm}^{-1}$  à 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Les différents modes vibrationnels courants au sein de différentes structures d'oxydes de silicium déposés sont réunis dans le Tableau 5 ci-dessous.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison et type d'excitation	Référence bibliographique
450	Si-O – Balancement	[186]
800	Si-O – Cisaillement	[186]
875-890	Si-N	[148] [187] [188]
880	Si-H – Cisaillement	[188]
1060-1081	Si-O – Etirement	[149] [186] [187] [189]
1180 et 1546	N-H – Cisaillement	[190] et [191]
1650	H <sub>2</sub> O – Cisaillement	[192]
2170-2300	Si-H – Etirement	[191] [186] [148]
3400	N-H – Etirement	[149] [148] [147]
3445	N-H <sub>2</sub> – Etirement	[188]
3000-3550	Si-OH associé et H <sub>2</sub> O	[188] [148] [193]
3660	Si-OH – Etirement	[188] [186]

Tableau 5 : Détail des principaux modes de vibration rencontrés au sein des oxydes de silicium (les liaisons impliquant l'azote sont représentées dans les oxydes déposés par voie Silane)

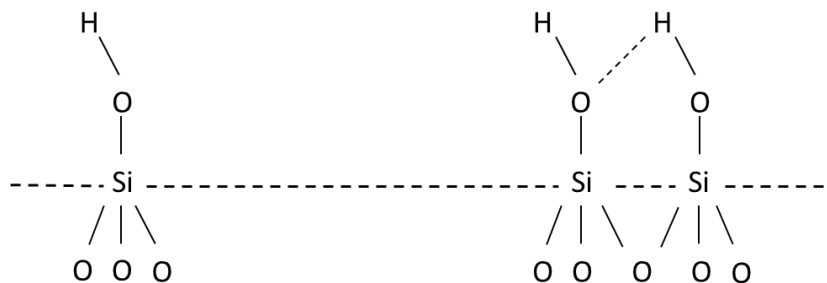


Figure 39: Représentation des groupements silanols. Silanols isolés à gauche et silanols associés à droite

### 2.2.1.3 Ellipsométrie

L'ellipsométrie permet notamment de mesurer l'épaisseur d'une couche mince déposée, ainsi que l'indice de réfraction. Pour des couches très minces, nous avons accès, au choix, à l'une ou l'autre de ces informations, mais pas les deux simultanément. Dès lors que nous connaissons l'indice optique d'une couche, nous pouvons déterminer son épaisseur et vice versa. Il s'agit d'une méthode de caractérisation optique non destructive des matériaux. Son principe est basé sur la mesure et l'interprétation du changement d'état de polarisation d'un faisceau monochromatique après réflexion sur une interface. Dans le chapitre 4 (partie 4.1), nous avons réalisé une étude de l'homogénéité des propriétés physicochimiques et de la contrainte résiduelle des couches minces d'oxyde de silicium déposées en fonction de leur épaisseur. Ainsi, nous avons effectué de nombreuses gravures chimiques, ce qui nous a permis la mesure des propriétés physicochimiques et des contraintes résiduelles de ces couches gravées suivant l'épaisseur restante d'oxyde de silicium déposé. C'est dans l'objectif de vérifier l'épaisseur restante d'oxyde de silicium déposé ainsi que de mesurer les vitesses de gravure correspondant aux oxydes de silicium déposés selon la concentration de la solution d'acide fluorhydrique que nous avons utilisé la méthode de caractérisation optique d'ellipsométrie.

Le principe général de l'ellipsométrie est le suivant : l'échantillon analysé, supposé isotrope, est éclairé avec une lumière polarisée circulairement et réfléchit ensuite cette lumière qui devient polarisée elliptiquement. L'état de polarisation de l'onde lumineuse réfléchie est alors analysé. Les ondes lumineuses incidentes et réfléchies se décomposent toutes deux en deux directions propres dont l'une est perpendiculaire au plan d'incidence (onde s) et l'autre parallèle à ce plan (onde p) (schéma explicatif en Figure 40). Dès lors, nous pouvons définir les coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  suivant :

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} \text{ et } r_s = \frac{E'_s}{E_s}$$

Les composantes  $E_p$  et  $E_s$  de l'onde lumineuse incidente subissent, après réflexion, des déphasages et atténuations différentes selon la nature de l'échantillon analysé et son épaisseur. C'est alors qu'il s'opère un changement d'état de polarisation de la lumière rectiligne en un état elliptique et il est donc possible de mesurer le rapport des coefficients de réflexion  $\frac{r_p}{r_s}$  :

$$\rho(\theta, \lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta}$$

Le calcul de ce rapport nous permet de déterminer le rapport des amplitudes  $\Psi$  des ondes P et S et le déphasage  $\Delta$  entre les ondes P et S, qui sont tous deux fonctions de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente. On détermine ainsi expérimentalement les valeurs de  $\Delta$  et  $\Psi$ .

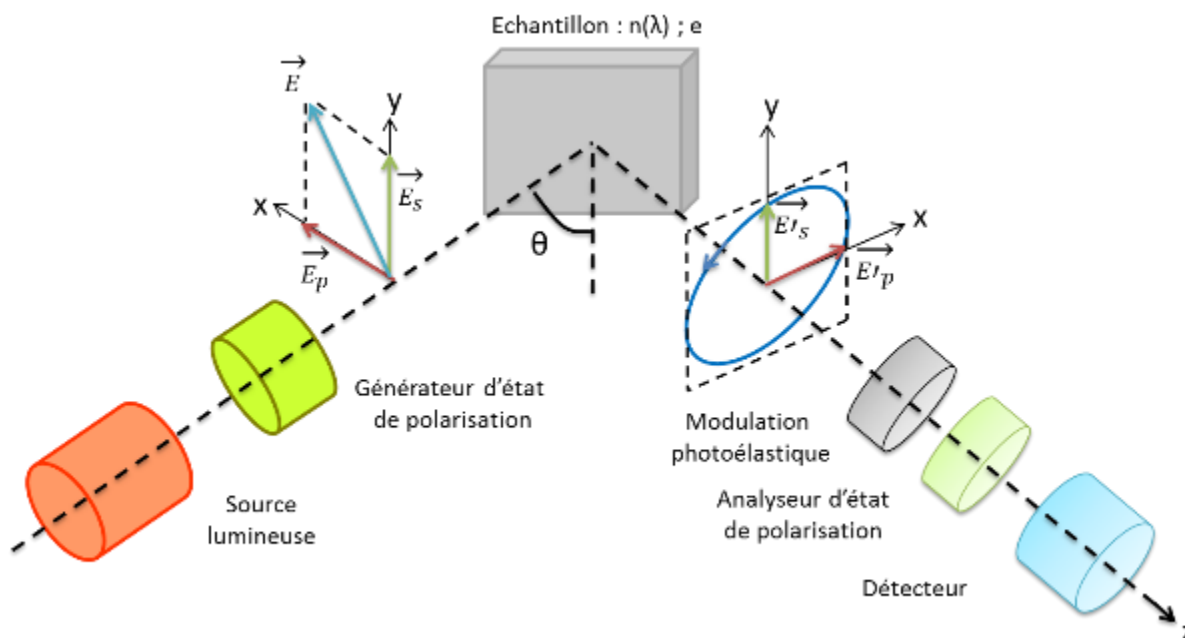


Figure 40 : Principe de la mesure ellipsométrique. Une onde de polarisation rectiligne connue est réfléchie sur la surface de l'échantillon à analyser d'indice de réfraction ou d'épaisseur connue. Après réflexion, la polarisation est modifiée.

Afin de déterminer l'indice de réfraction ou l'épaisseur du matériau analysé, un modèle mathématique est utilisé générant des valeurs de rapport d'amplitude  $\Psi$  et de déphasage  $\Delta$  en fonction de la structure « théorique » de l'échantillon. Ces valeurs théoriques sont confrontées aux valeurs mesurées, puis ajustées de manière itérative par la suite en modifiant les indices de réfraction ou l'épaisseur. Cette boucle itérative est réalisée maintes

fois de manière à minimiser l'écart-type moyen entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de  $\Psi$  et  $\Delta$  en dessous d'un certain seuil. Connaissant alors l'indice de réfraction ou l'épaisseur de la couche analysée, on déduit alors aisément l'un ou l'autre de ces paramètres.

## 2.2.1.4 Technique de caractérisation AFM

### 2.2.1.4.1 Quelques généralités sur l'AFM

Classiquement, la microscopie à force atomique est très répandue dans l'industrie de la microélectronique, et ce, notamment pour définir la rugosité des matériaux sur un wafer donné. La rugosité, comme vu précédemment dans la partie 2.1.3, revêt une importance primordiale dans le collage direct puisqu'il s'agit d'une condition de collabilité indispensable. La technique de microscopie à force atomique permet d'obtenir des informations sur la topographie de la surface. Le principe de l'AFM repose sur l'interaction entre les atomes constitutifs d'une pointe, la plus fine possible, et les atomes constituant la surface à analyser. Ces interactions correspondent à des phénomènes d'attraction ou de répulsion, selon la distance séparant la pointe de la surface, dus aux forces de van der Waals.

L'AFM est composé d'un laser, d'un levier surmonté d'une pointe, d'un photodétecteur de miroirs, d'un scanner piézoélectrique et d'une boucle d'asservissement connecté à un système de contrôle. La lumière du laser est réfléchiée par la pointe, puis capturée par le photodétecteur. Selon la déflexion du levier, la lumière du laser arrive en différentes parties du détecteur et est convertie en une position de signal (Figure 41). Différentes consignes, en amplitude, fréquence et force peuvent être initiées suivant les caractérisations souhaitées sur la surface. La mesure de la déflexion du levier permet de déterminer la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe. La pointe de l'AFM parcourt alors une partie déterminée de la surface de l'échantillon sur quelques  $\mu\text{m}^2$ .

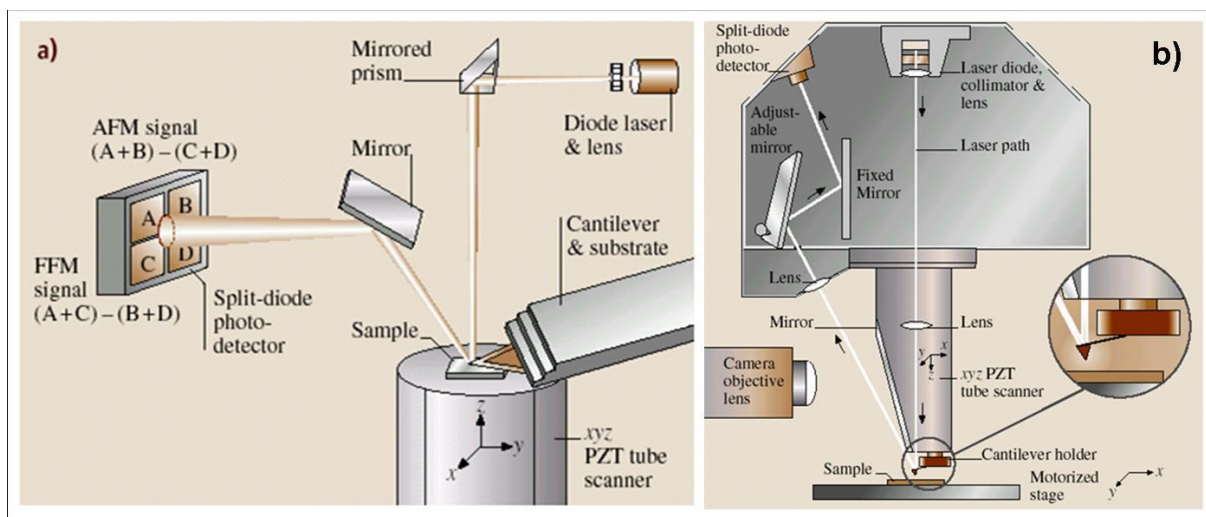


Figure 41 : Schémas descriptifs de 2 types d'AFM : pointe fixe à gauche (a) et pointe mobile à droite (b). Les AFM utilisés dans cette thèse sont des AFM Dimension FastScan produits par Bruker à pointe mobile. [194]

Il existe trois principaux types d'interactions entre la pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon : le mode tapping, le mode contact, et le mode non contact. En mode tapping, le levier sur lequel est placée la pointe oscille, selon l'axe z (en hauteur), au voisinage de la fréquence de résonance du levier. Avec l'apparition d'une interaction entre la pointe et la surface, l'amplitude de vibration de la pointe à cette fréquence va changer. Le déplacement en

z du levier est alors asservi à la variation d'amplitude (la rétroaction se fait sur l'amplitude de l'oscillation du levier de manière à la garder constante lorsque la consigne est atteinte). L'oscillation de la pointe en mode tapping s'effectue sur une plage de distance avec la surface de l'échantillon plus élevée que dans les deux autres modes, et au cours d'une oscillation la pointe sera tantôt dans le domaine répulsif (à proximité de la surface) ou dans le domaine attractif (plus éloigné de la surface) Ce mode est celui utilisé pour déterminer la rugosité d'un échantillon, car il permet d'obtenir une topographie de la surface parcourue sur une petite surface de quelques  $\mu\text{m}^2$ . Dans cette thèse, ce mode d'utilisation a surtout servi à imager la surface d'un oxyde à un endroit donné pour observer une empreinte par exemple. En mode contact, la pointe reste en contact avec la surface de l'échantillon et la déflexion statique due aux forces répulsives est enregistrée (domaine répulsif). Ce mode permet une mesure directe des forces d'interaction. Il est légèrement destructif et peut laisser des traces sur l'échantillon. Le mode non contact est analogue au mode contact mis à part que la pointe vibre à une distance de la surface allant de 50 Å à 150 Å ce qui la situe dans le domaine attractif. La mesure des forces se fait par l'intermédiaire de la mesure du gradient de ses forces.

#### ***2.2.1.4.2 Les différents modes d'utilisation de l'AFM employés***

Comme introduit dans le chapitre 1 (partie 1.2.2.2), divers modèles mettant en jeu le contact au niveau des aspérités de surface sont évoqués dans le cas du collage direct hydrophile. Dans ces modèles, les aspérités sont supposées s'élargir lors de la consolidation thermique de l'interface de collage, menant ainsi à l'augmentation conjointe de la surface collée et de l'énergie de collage. Cet élargissement des aspérités peut être le fait de divers phénomènes d'origine mécaniques ou physicochimique. C'est dans l'objectif de répondre à cette problématique que les surfaces d'oxydes de silicium déposés ont été analysées via l'AFM. Ceci en tenant compte des différents paramètres ayant traits à la préparation des oxydes déposés tels que le vieillissement qu'ils ont subi ou la nature du matériau (oxyde thermique ou déposé). Pour ce faire, différents modes d'utilisation de l'AFM ont été mis à contribution sur ces surfaces, tel que le mode Peak Force ou encore le mode Force Volume. Les deux modes impliquent l'utilisation de courbes de force réalisées sur l'échantillon. Le mode Peak Force nous a été utile pour réaliser des cartographies de mesures d'adhésion, et de mesures de déformation. Nous avons également utilisé ce mode pour réaliser des engagements unitaires afin de réaliser des nanoindentations (avec une pointe diamant), des courbes de forces permettant de mesurer le « pic adhésif » ou encore la raideur du matériau. Le mode Force Volume a notamment servi à réaliser des cartographies de mesures de raideur. Le mode Tapping a quant à lui servi à réaliser une imagerie des empreintes réalisées dans le cas de la nanoindentation par exemple. Nous allons désormais décrire ces deux principaux modes d'utilisation de l'AFM qui ont été utilisés dans cette thèse, sachant qu'ils font intervenir deux types d'interactions pointe-surface : le mode tapping et le mode contact.

Le Peak Force Tapping (PFT ou PF) consiste à surimposer au mouvement continu du scanner Z, une modulation de déplacement à une fréquence et amplitude données (PF frequency ; PF amplitude). Ce mouvement module la distance pointe-surface, de manière similaire au mode Tapping à la différence que la fréquence demeure éloignée du premier mode propre de vibration du levier. La commande du déplacement s'effectue via une consigne de force (PF setpoint) appliquée au système (Figure 42). Dès que l'interaction pointe-surface atteint la consigne, la distance pointe-surface augmente puis diminue à nouveau. En mode Tapping simple, la consigne est une amplitude de vibration alors qu'en mode Peak Force Tapping, la consigne est une force : l'intensité de l'interaction surface-pointe est donc sous contrôle. Cela permet l'obtention de courbes de force en fonction de la distance (séparation entre la pointe et la surface) pour différentes fréquences données (celle-ci pouvant évoluer de 0,25 kHz à 8 kHz sur l'AFM utilisé dans cette thèse). Suite à

l'exploitation de ces courbes de forces (Figure 43), il est possible de quantifier certains paramètres d'interaction telle que la force maximale adhésive entre la pointe et l'échantillon (appelée adhésion), la déformation induite par la pointe après son entrée au contact répulsif avec la surface, ainsi que la dissipation d'énergie entre l'aller et le retour du mouvement cyclique (Figure 43 à droite). [195]

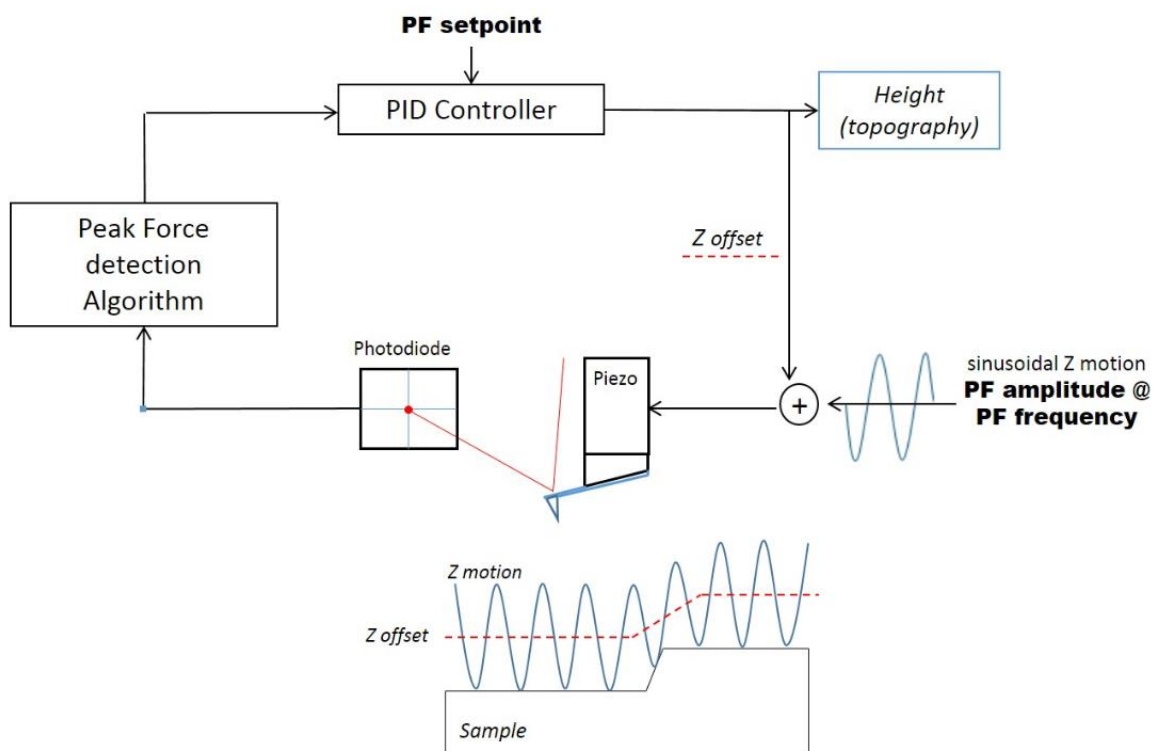


Figure 42 : Boucle opérative de l'AFM utilisé en mode Peak Force sur un échantillon. [195]

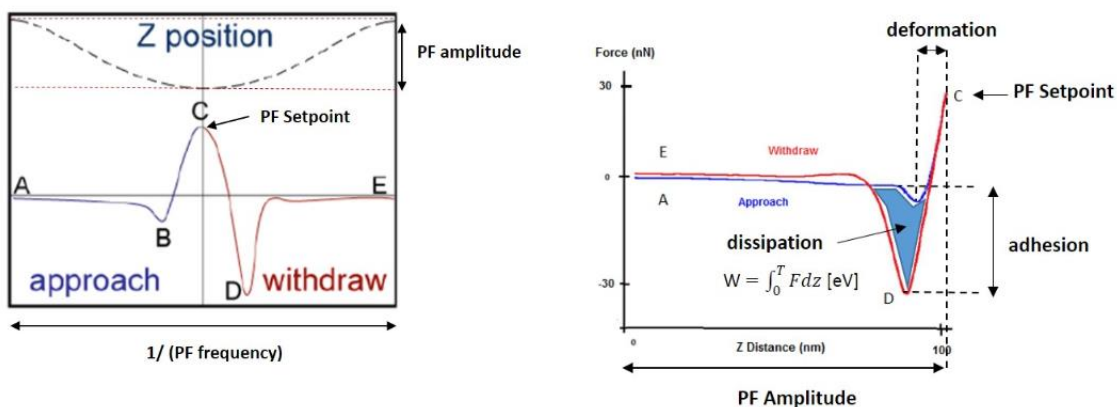


Figure 43 : Phase d'approche-retrait de la pointe AFM en mode Peak Force (gauche) et courbe de force correspondante (droite). [195]

La courbe bleue (cf. Figure 43) représente, lors d'une oscillation, la phase d'approche. La force devient négative dès lors que la pointe est attirée par la surface. Dès lors que le contact est effectué, la force augmente jusqu'à atteindre la consigne de force fixée (i.e. le PF



Setpoint). La pente obtenue de la force en fonction du mouvement imposé au scanner Z représente alors la raideur du matériau analysé. Lorsque la raideur est suffisamment importante, le matériau n'est pas déformable et l'ensemble du mouvement imposé au scanner Z se répercute sur la déflexion du levier. On peut exprimer la déflexion du levier en fonction du mouvement imposé au scanner Z, et donc le coefficient directeur de la pente obtenue après contact est égal à 1 dans le cas du matériau indéformable. Si le coefficient directeur est inférieur à 1, alors c'est le signe que le matériau ou la pointe s'est déformé. Lors d'une campagne de mesure on refait toujours en dernier lieu la première mesure effectuée afin de vérifier que la même valeur de raideur est obtenue afin d'être convaincu que la pointe ne s'est pas déformée au cours des différentes mesures. La courbe rouge (Figure 43) représente, lors d'une oscillation, la phase de retrait. La déflexion du levier ou le retrait progressif de la pointe s'opère, le pic adhésif symbolisant la force maximale adhésive entre la pointe et l'échantillon.

L'analyse après capture des courbes de forces-séparation permet d'analyser la pente de la courbe à la décharge comme dans une expérience de nanoindentation classique. Le modèle DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) est un modèle classique (indenteur sphérique, contact adhésif, taille de l'indenteur faible par rapport à la profondeur indentée) dans lequel l'expression de la force F selon la déformation  $\delta$  est la suivante :

$$F = \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{R} \cdot \delta^3 + F_{adhésion}$$

Avec  $E^*$  le module d'élasticité réduit ; R le rayon de courbure de la pointe ; et  $F_{adhésion}$  la force d'adhésion du contact. [195] La déformation  $\delta$  au point de contact étant calculée par la différence entre la position verticale du scanner et la déflexion du levier :

$$\delta = Z_{position} - d_{levier} = (Z_{contact} - Z_{peakforce}) - d_{levier}$$

De la première expression de la force F en fonction de la déformation  $\delta$ , il est possible d'obtenir l'entité  $(F - F_{adhésion})^{2/3}$  en fonction de la déformation  $\delta$ . En traçant cette dernière courbe, correspondant à la courbe force-séparation, il est alors possible de relier la pente p de cette courbe au module d'élasticité réduit du matériau  $E^*$  de la manière suivante :

$$(F - F_{adhésion})^{2/3} = \left( \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot \sqrt{R} \right)^{2/3} \cdot \delta = p \cdot \delta$$

Dès lors, le module d'élasticité réduit  $E^*$  peut être déterminé :

$$E^* = \frac{3}{4} \cdot \frac{|p|^{3/2}}{\sqrt{R}}$$

Ainsi, si la pointe utilisée est indéformable (R constant), il est possible de connaître parfaitement, via une indentation et mesure de courbe de force-séparation, le module d'élasticité réduit  $E^*$  du matériau duquel est déterminé le module élastique du matériau E grâce au coefficient de poisson  $\nu$  par la relation  $E = E^* \cdot (1 - \nu^2)$ . [195] La détermination précise du module élastique et les mesures de courbes de force en général ne peuvent se faire sans une parfaite calibration de la sensibilité de la photodiode ainsi que de la raideur du levier. Par ailleurs, il est important de bien déterminer le modèle de contact à appliquer pour déterminer le module d'élasticité du matériau ainsi que de s'assurer que la déformation est

suffisamment importante tout en restant dans le domaine élastique, ce qui nécessite une force d'interaction adaptée. [195]

Le mode Force Volume, quant à lui, permet d'obtenir une image de la surface d'un échantillon en réalisant des séries de courbe approche-retrait (courbe force-distance). La valeur de Z obtenue correspond à la position de la pointe lorsque la déflexion de consigne du levier est atteinte. La valeur mesurée pour chaque pixel correspond donc à la fois à la hauteur de l'échantillon, l'éventuelle indentation ou l'éventuelle déformation de la pointe. La principale différence entre le mode Peak Force Tapping et le mode Force Volume est le fait de la rampe imposée à l'approche de la surface : celle-ci est triangulaire pour le mode Force Volume mais sinusoïdale en mode Peak Force Tapping. En mode Force Volume, les vitesses d'approche et de retrait sont donc constantes durant tout le cycle de déplacement relatif entre la pointe et l'échantillon. Les informations sur l'adhésion entre la pointe et la surface sont obtenues lorsque les deux s'écartent l'une de l'autre. [195]

#### ***2.2.1.4.3 Les démarches expérimentales de calibration avant engagement de la pointe AFM sur la surface du matériau à analyser***

Comme expliqué précédemment, avant de commencer à réaliser des mesures de courbes de force, il est nécessaire de correctement calibrer la sensibilité de la photodiode et la constante de raideur du levier. La pointe AFM est placée sur un support, lui-même placé sur une tête mobile de type ICON. Dès lors, on inscrit toutes les données correspondant à la pointe utilisée telle que ses dimensions et son rayon de courbure dans le logiciel NanoScope servant à effectuer les mesures AFM. Le focus est alors effectué sur la pointe et nous pouvons ainsi aligner le laser sur la pointe et la photodiode. Nous pouvons désormais calibrer la sensibilité de la photodiode. [195] Cette calibration de la photodiode est importante puisque la sensibilité S (en m/V) de la photodiode est reliée à la déflexion du levier  $d_{\text{levier}}$  (en m) et à la tension de sortie de la photodiode  $\Delta V_{\text{photodiode}}$  (en V) par la formule :

$$d_{\text{levier}} = S \cdot \Delta V_{\text{photodiode}}$$

Pour déterminer la sensibilité S expérimentalement, il est nécessaire de procéder à une mesure de courbe de déflexion-distance sur un matériau supposé dur et indéformable tel qu'un saphir par exemple. On estime dès lors qu'il y a contact entre la pointe et la surface du saphir, que toute consigne de variation de distance se traduit par la déflexion de même valeur du levier. La déflexion du levier et la tension de sortie de la photodiode étant connue, la sensibilité de la photodiode est ainsi déterminée. [195] Lors d'une mesure de courbe de force, la connaissance de la déflexion du levier  $d_{\text{levier}}$  (dépendant de S) et la constante de raideur k (en N/m) du levier permet de déduire la force appliquée F à la surface par la pointe, par le biais de la loi de Hooke :

$$F = k \cdot d_{\text{levier}}$$

Pour déterminer la constante de raideur du levier, sans nécessairement connaître l'épaisseur du levier, on utilise la méthode dite de Sader (développée par John Sader, professeur à l'université de Melbourne). La méthode de Sader nécessite de connaître les dimensions du levier (longueur et largeur), la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode propre, le facteur de qualité Q du 1<sup>er</sup> mode propre de résonance, la viscosité et la densité du fluide dans lequel oscille la pointe. Les valeurs par défaut de l'air à pression atmosphérique sont utilisées pour ces deux derniers paramètres. Pour déterminer la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode propre et le facteur de qualité Q correspondant, une mesure de bruit thermique sur la pointe

AFM non engagée sur la surface est utilisée. [196] La réponse d'un oscillateur harmonique simple avec l'ajout du bruit de fond est simulée pour correspondre aux valeurs expérimentales du spectre de bruit thermique selon le modèle suivant :

$$A_{\text{bruit de fond}} + \frac{A_0 \cdot \omega^4}{(\omega^2 - \omega_r^2)^2 + \frac{\omega^2 \cdot \omega_r^2}{Q^2}}$$

Avec  $A_0$  l'amplitude propre,  $\omega$  la pulsation ( $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  ;  $f$  étant la fréquence en Hz),  $\omega_r$  la pulsation à la fréquence de résonance et  $Q$  le facteur de qualité. Dès lors que les quantités requises sont connues, la méthode de Sader peut être appliquée. La méthode de Sader nécessite toutefois deux conditions d'applications [196] qui sont les suivantes :

- ✓ La longueur du levier doit excéder grandement sa largeur qui, elle-même doit excéder grandement son épaisseur.
- ✓ Le facteur de qualité  $Q$  se doit d'être grandement supérieur à 1.

La première de ces conditions est typiquement satisfaite pour des leviers de forme rectangulaire tandis que la deuxième l'est typiquement lorsque le fluide utilisé est l'air. La constante de raideur normale  $k_z$  déterminée via la méthode de Sader se calcule par le biais de la formule [196] [197] suivante :

$$k_z = 0,1906 \cdot \rho \cdot b^2 \cdot L \cdot Q_f \cdot \omega_f^2 \cdot \Gamma_i^f(\omega_f)$$

Avec  $L$  et  $b$  respectivement la longueur et la largeur du levier,  $\rho$  la densité du fluide,  $\omega_f$  et  $Q_f$  respectivement la pulsation de résonance radiale et le facteur de qualité du pic de résonance fondamental, tandis que  $\Gamma_i^f$  correspond à la partie imaginaire de la fonction hydrodynamique suivante (pour un faisceau rectangulaire) :

$$\Gamma_{\text{rectangulaire}}(\omega) = \Omega(\omega) \cdot \Gamma_{\text{circulaire}}(\omega)$$

Avec  $\Omega(\omega)$  une fonction de correction. Cette fonction est exposée plus en détail par J. Sader dans la référence suivante [198] (formule n°20).

#### **2.2.1.4.4 Les équipements utilisés et les conditions d'usages correspondantes**

Pour effectuer ces différentes mesures de courbes de force sur l'AFM, deux AFM ont été utilisés. Il s'agit d'AFM Dimension FastScan de Bruker dont l'un est utilisé en environnement normal (air libre) alors que l'autre est installé dans une boîte à gant anhydre (flux azote). L'utilisation de ses différents environnements de travail pour les mesures de courbes de forces dépend des conditions souhaitées. Si l'on souhaite effectuer une mesure à un instant donné en condition réelle de collage, l'AFM en condition normale sera privilégié. En revanche, si l'on souhaite mesurer divers échantillons sur une longue période de temps, en s'affranchissant du vieillissement de ces derniers, alors l'utilisation de l'AFM en environnement anhydre peut s'avérer intéressant. Différentes pointes AFM de raideurs élevées en silicium ont été utilisées tout comme des pointes disposant d'un recouvrement diamant, ou encore des pointes constituées d'un cristal pur de diamant afin d'effectuer des indentations dans les meilleures conditions en étant certain que la pointe ne subit alors aucune déformation.

### 2.2.1.5 Nanoindentation

La technique de nanoindentation est utilisée pour vérifier sur des couches minces déposées de silice leurs comportements mécaniques intrinsèques. L'indentation est une forme de test mécanique, très utilisée pour mesurer la dureté et le module d'élasticité des matériaux. La nanoindentation est une sous-catégorie de ces types de tests mécaniques. La nanoindentation est sollicitée pour effectuer des indentations d'une profondeur de seulement quelques dizaines de nanomètres, rendant ainsi cette technique idéale pour tester la résistance mécanique des couches minces déposées.

L'indentation est le procédé consistant à déplacer un corps pointu sur, et partiellement à travers la surface du matériau dont les propriétés mécaniques (module d'élasticité  $E$ , dureté  $H$ ) sont à caractériser. Les grandeurs mesurées lors du procédé d'indentation sont la force appliquée et la profondeur de pénétration. Il y a donc deux phases lors du procédé : charge, et retrait (Figure 44). Deux types de déformations  $\varepsilon$  peuvent être observés : la déformation élastique et la déformation plastique. La déformation est élastique lorsque celle-ci est réversible lors de la phase de retrait, la déformation est donc plastique dans le cas contraire. La contrainte mécanique typique  $\sigma$  représente le rapport de la force appliquée par la surface de la section considérée, tandis que la déformation typique est une fonction de l'angle de pointe. La fonction de contrainte mécanique selon la déformation est représentée en Figure 44 (à droite).

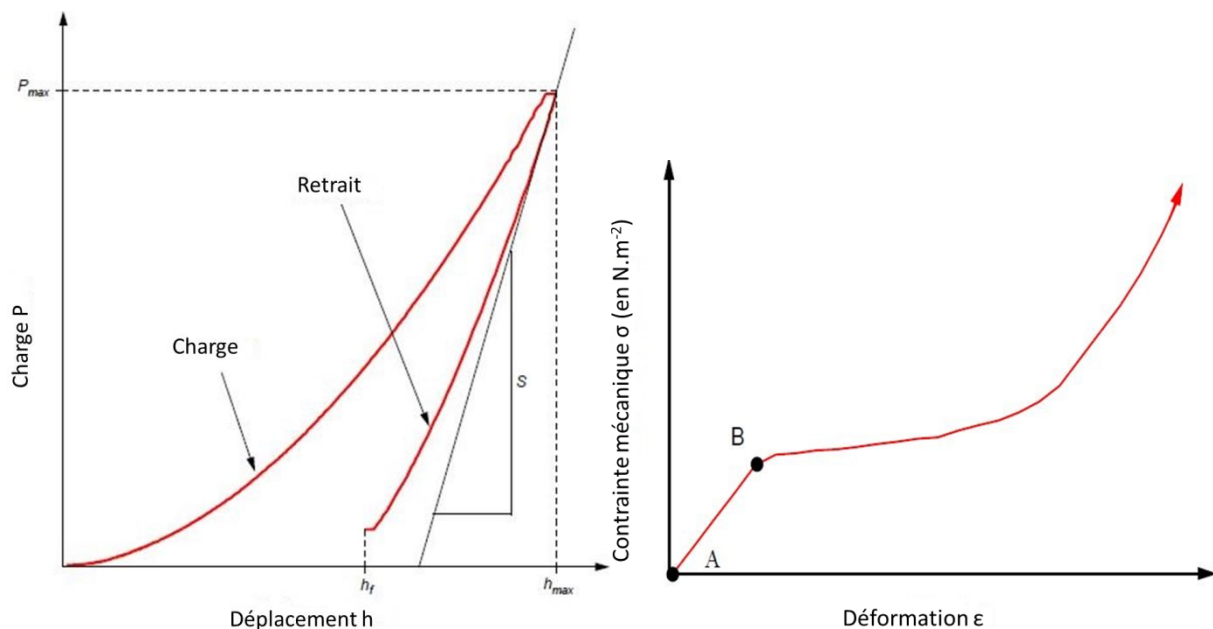


Figure 44 : Le graphique de gauche représentant la charge en fonction du déplacement de l'indenteur dans la matière : les régions relatives à la charge et au retrait sont représentées,  $h_f$  représente la déformation résiduelle du matériau après indentation,  $h_{max}$  le déplacement maximal de l'indenteur dans la matière et  $S$  la raideur du matériau indenté. Le graphique de droite représente la contrainte mécanique appliquée à la matière en fonction de la déformation observée : ce graphique permet d'illustrer les domaines élastiques et plastiques. [199]

La réponse linéaire du matériau correspondant au domaine élastique est représentée entre les points A et B (loi de Hooke) (Figure 44). La pente de cette courbe, représentant la proportionnalité entre la contrainte et la déformation, correspond au module d'élasticité. Au-delà du point B, la déformation augmente significativement par rapport à la contrainte imposée et la déformation devient plastique (irréversible). La contrainte au point B (Figure 44) correspond ainsi à la limite d'élasticité. Lorsque l'indenteur rentre en contact avec la matière, les deux types de déformations (élastique et plastique) ont lieu. Lors du retrait de

l'indenteur, s'il y a eu déformation plastique, seule la déformation élastique se résorbe, permettant ainsi la détermination des propriétés élastiques de la couche mince. Dès lors, la déformation plastique peut être observée et l'on peut mesurer la déformation résiduelle  $h_f$ . [199] (cf. Figure 45)

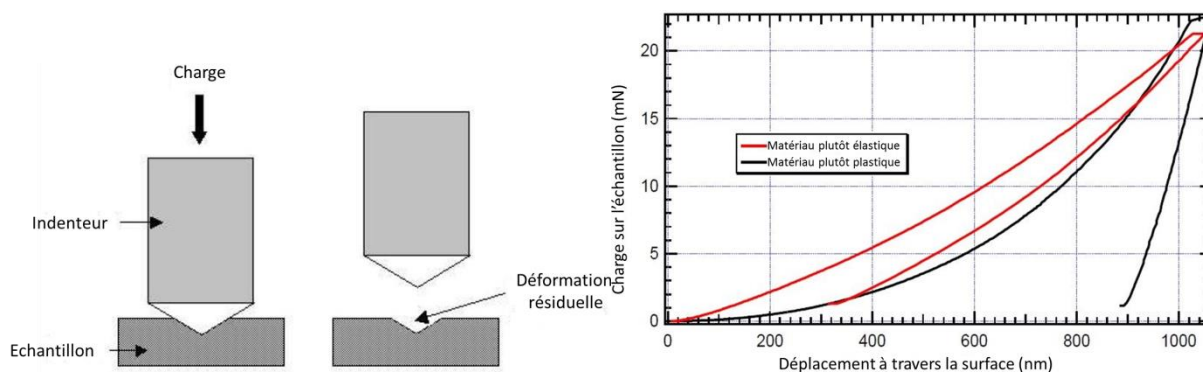


Figure 45 : Vue schématique (à gauche) du procédé d'indentation et de la déformation résiduelle résultante, et différence entre une déformation élastique et une déformation plastique lors de mesure de courbes de charge-déplacement (à droite)

La dureté  $H$  est déterminée lors des mesures de nanoindentations en appliquant une charge définie à la pointe lors de son contact avec l'échantillon et en mesurant la surface de l'empreinte résiduelle (issue de la déformation résiduelle i.e. contribution plastique de la matière) via la microscopie optique. En effet, la dureté  $H$  d'un échantillon est définie comme étant le rapport de la force appliquée  $P$  par la surface du contact  $A$  (surface projetée au point de contact pour une charge  $P$  définie) :

$$H = P/A$$

La dureté de l'échantillon mesuré est corrélée à la limite d'élasticité, au module d'élasticité ainsi qu'à la forme de l'indenteur. Cependant il peut parfois être délicat de mesurer correctement la surface de l'empreinte, étant donné la faible taille de cette dernière. Ainsi, des capteurs à haute résolution sont employés afin de mesurer continuellement la pénétration selon la force appliquée. A partir de ces courbes de charge-pénétration résultantes, il est possible d'utiliser des modèles tels que le modèle développé par Olivier et Pharr [200] permettant de déterminer par le calcul, la raideur élastique lors du contact  $S$ . Selon la théorie du contact élastique, cette raideur est proportionnelle au rayon de la zone de contact ainsi qu'au module d'élasticité. La méthode traditionnelle de mesure de la raideur s'effectue lorsque le déplacement de l'indenteur dans la matière est maximal. [199]

Le module d'élasticité réduit  $E_r$  est donné par la relation suivante (obtenue par la théorie du contact élastique) :

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A}}$$

Le module d'élasticité  $E$  du matériau testé se déduit ainsi du module d'élasticité réduit  $E_r$  par la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Avec  $\nu$  le coefficient de poisson du matériau testé, et  $E_i$  et  $\nu_i$  respectivement les modules d'élasticité et coefficient de poisson du matériau constitutif de l'indenteur. L'indenteur utilisé dans cette thèse est une pointe tétraédrique (section triangulaire) de type Berkovich en diamant ( $E_i = 1141$  GPa ;  $\nu_i = 0,07$ ). Le coefficient  $\beta$  dépend en revanche de la géométrie de l'indenteur et vaut  $\beta = 1,034$  dans le cas de l'indenteur de type Berkovich. [199] Une géométrie de type Berkovich pour l'indenteur est préférée pour nos expérimentations car elle induit une plus grande plasticité lors de la mesure et que les effets de friction sont réduits, ce qui permet de faciliter la mesure de la dureté  $H$  et du module d'élasticité  $E$ . [199] Généralement, le demi-angle de face (i.e. face du tétraèdre en contact avec la matière) est de  $65,3^\circ$  et les rayons de courbure sont de l'ordre de 50 à 150 nm. Pour les indenteurs de type Berkovich d'angle de face  $\theta$ , la surface du contact à la charge maximale  $A$  vaut :

$$A = 3 \cdot \sqrt{3} \cdot h_c^2 \cdot (\tan \theta)^2$$

Avec  $h_c$  la profondeur (mesurée verticalement) de pénétration de l'indenteur dans la matière pour laquelle la forme de l'empreinte épouse parfaitement la forme de l'indenteur. [201]

Comme expliqué précédemment, la connaissance de la raideur élastique au point de contact  $S$  est indispensable pour déterminer le module d'élasticité  $E$  ainsi que la dureté  $H$ . la technique classique permet de mesurer  $S$  au point d'indentation maximal, mais pas au point de contact. Pour déterminer la raideur élastique au point de contact, nous faisons appel à la théorie du contact élastique. La mesure de raideur  $S$  s'effectue alors de manière continue tout au long de la mesure. Pour ce faire, une oscillation (en hauteur selon  $z$ ) est imposée au mouvement de l'indenteur lors de la charge. La réponse du mouvement de l'indenteur lors de la pénétration dans la matière est alors assimilée à un oscillateur harmonique, ce qui permet de définir la position de l'indenteur  $z(t)$  en fonction du temps. La résolution des équations relatives au modèle de l'oscillateur harmonique correspondant permettent de déterminer la raideur élastique  $S$  [199].

A la suite de cela, le modèle d'Oliver et Pharr est appliqué. Ce dernier permet d'exprimer le module d'élasticité  $E$  et la dureté  $H$  comme des fonctions continues de la profondeur de pénétration. Dans ce modèle, c'est en fait l'aire  $A$  qui est une fonction de la profondeur de pénétration. La charge  $P$  est simulée sous la forme suivante :

$$P = B \cdot (h - h_f)^m$$

Avec  $h$  la pénétration résultante à un instant  $t$  de la mesure correspondant à une profondeur d'indentation donnée et  $h_f$  la pénétration résiduelle (contribution plastique). Les coefficients  $B$  et  $m$  sont déterminés par simulation. La raideur  $S$  s'écrit alors sous la forme :

$$S = \frac{B \cdot m \cdot (h - h_f)^{m-1}}{h_{max}}$$

Cette dernière est mise en relation avec la première expression de  $S$ , déterminée lors de l'assimilation du système à un oscillateur harmonique. Les coefficients  $B$  et  $m$  peuvent être alors calculés ce qui permet d'obtenir la charge  $P$ . La surface  $A$  est déterminée grâce à la profondeur de pénétration. La dureté  $H$ , et le module d'élasticité  $E$  peuvent alors s'obtenir grâce aux formules de  $E_r$ ,  $E$ , et  $H$  explicitées plus tôt et faisant intervenir la charge  $P$ , la surface projetée au contact  $A$ , ainsi que la raideur élastique  $S$ . [199]

Le modèle de nanoindenteur utilisé dans cette thèse est le modèle « Nano Indenter XP » produit par MTS, installé dans le centre de R&D de Saint-Gobain à Aubervilliers. Cet indenteur donne pour consigne une force, commandée par un courant à travers une bobine. Un capteur de déplacement composé de 3 plateaux circulaires, dont deux sont fixes (les plateaux supérieurs et inférieurs) et l'un est mobile (le plateau central se déplaçant avec l'indenteur), permet d'apprécier la position de l'indenteur par le biais d'une mesure de tension entre les différents plateaux.

Dans cette thèse, les matériaux testés sont des oxydes de silicium déposés et testés en nanoindentation sous forme de piliers de différentes hauteurs : 400 nm, 750 nm et 1  $\mu\text{m}$  et de diamètres allant de 400 nm à 100  $\mu\text{m}$ . Ces piliers ont été obtenus par lithographie, gravure et stripping. Certains de ces échantillons ont été fortement vieillis par une hydrolyse forcée, d'autres ont été séchés juste avant la mesure, et d'autres enfin ont reçus un traitement thermique à très haute température (1100°C) de manière à être assimilable à un oxyde thermique. L'objectif de cette campagne de mesure fut de déterminer l'existence ou non de différences de propriétés mécaniques au sein des différents oxydes testés selon leurs natures (oxyde déposé ou thermique), leurs teneurs en eau et leurs épaisseurs.

Dans le cas de l'utilisation de la technique de nanoindentation pour les couches minces déposées, il y a des précautions à prendre sur la profondeur de pénétration. En effet, la présence de substrat peut influencer la mesure. Dans le cas d'une mesure de dureté, il est nécessaire que la déformation plastique soit contenue dans le volume de l'oxyde déposé, et n'impacte pas le substrat, sans quoi la mesure est faussée par la réponse du substrat. Si lors d'une mesure de dureté en fonction de la profondeur de pénétration, un plateau de valeurs de dureté est constaté, cela signifie que le substrat n'impacte pas la mesure de dureté. Dans le cas contraire, il est nécessaire de réduire la profondeur de pénétration lors de la mesure. On considère généralement que la mesure doit s'effectuer sur une profondeur de pénétration inférieure à 10% de l'épaisseur de la couche mince analysée pour être dans les bonnes conditions de mesures de dureté de couches minces. Toutefois, en ce qui concerne les mesures de module d'élasticité, il est impossible de s'affranchir de l'impact du substrat puisque l'élasticité est donnée à la fois par le substrat et la couche mince (analogie au montage en série de deux ressorts de raideurs différentes). [201]

### **2.2.1.6 Réflectivité des neutrons**

L'une des dernières caractérisations ayant été faite sur les couches minces d'oxydes de silicium déposés avant collage est l'étude de la réflectivité des neutrons à travers ces matériaux. L'objectif global de cette caractérisation est d'étudier la présence de l'eau au sein de la couche d'oxyde déposé. La réflectivité des neutrons a pour objectif, dans notre étude, de répondre notamment aux questions suivantes : Quelle est la répartition de l'eau au sein du volume d'oxyde de silicium déposé (l'eau est-elle répartie de façon homogène dans l'épaisseur, située plutôt en surface, ou à l'interface oxyde-silicium ?) ? La diffusion de l'eau s'est-elle effectuée en tant que telle sous forme moléculaire ou sous forme de propagation de groupements silanols ? Quelle est la quantité d'eau absorbée au sein de la couche mince d'oxyde de silicium déposée ? Les réponses à toutes ces questions nous permettront de mieux comprendre les mécanismes de diffusion d'eau au sein des oxydes déposés et de mieux comprendre également les mécanismes faisant appel à l'eau stockée dans l'oxyde permettant d'influencer la fermeture de l'interface de collage après consolidation thermique.

Les mesures de réflectivité des neutrons effectuées sur nos échantillons ont été mises en œuvre au sein de l'Institut Laue-Langevin (ILL), par Jaime Segura Ruiz et Philipp Gutfreund. La réflectivité des neutrons est une technique similaire à la réflectivité des rayons

X. En mesurant la réflexion d'un faisceau de neutrons en fonction de l'angle d'incidence, il est possible de déterminer la structure interne d'une couche mince. L'équipement utilisé fut l'instrument D17, en mode TOF (time-of-flight). L'équipement utilise un réacteur de neutrons à haut flux comme source émettrice. Un faisceau de neutron collimaté impacte la surface (la plus plate possible) de l'oxyde et l'intensité de la radiation réfléchie est mesurée comme une fonction au choix, de l'angle d'incidence ou de la longueur d'onde du flux de neutrons incident. Lorsque l'utilisation se fait en mode TOF, l'angle d'incidence est fixe et les longueurs d'ondes variables : la réflexion des neutrons est étudiée comme une fonction de la longueur d'onde. La forme exacte du profil de réflectivité fournit des informations détaillées à propos de la structure de la surface telles que l'épaisseur, la densité ou encore la rugosité. Le schéma de l'instrument D17 utilisé en mode TOF est explicité en Figure 46 [202]

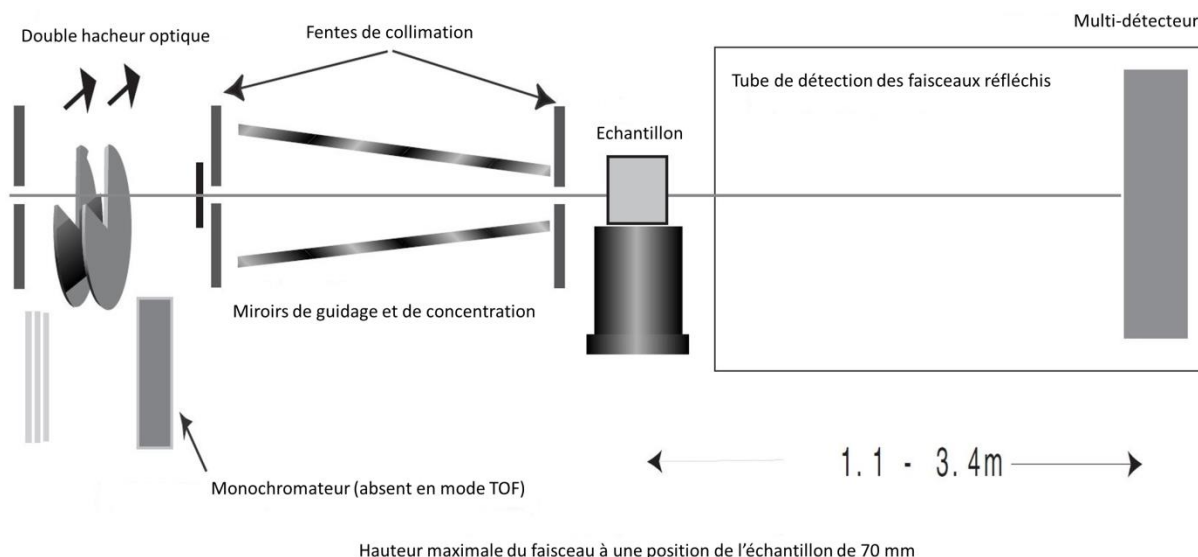


Figure 46 : Vue de côté de l'équipement de réflectivité des neutrons D17, utilisé ici en mode TOF [202]

L'équipement D17 a été conçu pour être le plus flexible possible. Les hacheurs optiques permettent de définir la résolution en temps. Entre les deux fentes de collimations, la présence du guide permet de focaliser le flux de neutrons dans la direction verticale, ce qui produit une augmentation du flux à la position de l'échantillon et produit également une grande divergence verticale du faisceau (nécessité de placer l'échantillon en position verticale). La taille du faisceau dans la direction horizontale étant définie par la dimension des fentes. Le flux de neutrons, maximal à la position de l'échantillon, est de  $9,6 \cdot 10^9 \text{ n.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . [202]

En réflectivité des neutrons, l'angle du faisceau incident est égal à l'angle du faisceau réfléchi. La réflexion des neutrons est généralement décrite en termes de vecteur de transfert de moment  $\mathbf{Q}_z$  de l'onde réfléchie (appelé aussi vecteur de transfert ou vecteur de diffusion), qui décrit le changement des moments (moment magnétique de spin) des neutrons (le neutron se comporte comme un dipôle magnétique) qui s'opère après réflexion sur le matériau. Les neutrons interagissent avec les noyaux et avec le moment magnétique des électrons célibataires constitutifs du matériau analysé. Une réflexion s'opère à chaque fois qu'un nouveau matériau est rencontré et des interférences s'opèrent entre les faisceaux réfléchis. Généralement, lors d'une étude de réflectivité des neutrons, on cherche à représenter l'intensité réfléchie (relative au faisceau incident) comme une fonction du vecteur de diffusion (ou vecteur d'onde de transfert de moment)  $\mathbf{Q}_z$  dont la norme vaut :



$$\left| \vec{Q}_z \right| = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot |\sin \theta_i| = \left| \vec{k}_f - \vec{k}_i \right|$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde du flux de neutrons,  $\theta_i$  l'angle du faisceau incident, et  $\mathbf{k}_f$  et  $\mathbf{k}_i$  respectivement les vecteurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde réfléchi. Le mode TOF permet de mesurer rapidement et simultanément la résolution en  $Q_z$  et la variable  $Q_z$  très rapidement, ce qui permet d'effectuer des mesures de cinétique. La pulsation du faisceau est réalisée par un système composé de 2 hacheurs optiques évoluant dans le même sens de rotation à une vitesse de 1000 tr/min. [203]

Lorsque le faisceau de neutrons rencontre une interface, sous un angle  $\theta_i$  incident faible, ce dernier est partiellement ou totalement réfléchi sous un angle  $\theta_f$  ( $\theta_i = \theta_f$  en réflectivité des neutrons). Au-dessus d'un certain angle de réflexion totale  $\theta_c$  (défini tel que  $\cos \theta_c = n$ ;  $n$  étant l'indice de réfraction), une partie du faisceau est réfracté dans la couche mince (Figure 47). Dans le cas contraire, l'ensemble du faisceau est réfléchi. [203]

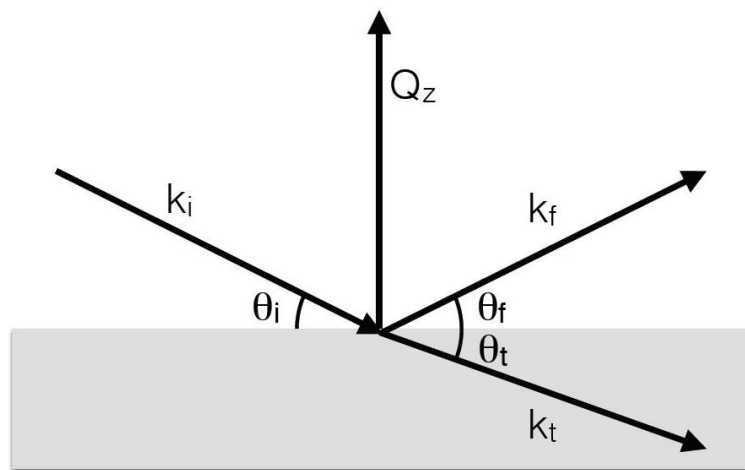


Figure 47 : Géométrie de diffusion d'une expérimentation de réflectivité [203]

L'indice de réfraction  $n$  peut alors être déterminé :

$$n = \frac{k_t}{k_i} = \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_t} = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot N \cdot b} = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot SLD}$$

Avec  $k_i = 2 \cdot \pi / \lambda$  la norme du vecteur d'onde du flux de neutron incident dans l'air et  $k_t$  la norme du vecteur d'onde au sein de la couche mince. La deuxième partie de la formule de l'indice de réfraction (partie droite) est obtenue en introduisant le potentiel de diffusion pour les neutrons. Il s'agit de calculs quantiques découlant de l'équation de Schrödinger que nous ne détaillerons pas ici. C'est ainsi qu'est introduit l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD (Scattering Length Density) de formule  $SLD = N \cdot b$ , dans laquelle  $N$  et  $b$  représentent respectivement la densité de noyaux isotopes présents (densité volumique) et la longueur de diffusion cohérente des noyaux isotopes correspondant. La longueur de diffusion cohérente d'un noyau représente en fait la capacité de ce dernier à diffuser les neutrons. [203]

Dès lors que les angles incidents sont très faibles, la réflexion totale a lieu et l'interaction des neutrons avec la matière ne s'opère que sur quelques nm sous la surface. Ainsi le potentiel d'interaction des neutrons est très faible et par voie de conséquence l'indice

de réfraction est proche de 1. Il est alors possible de développer en série de Taylor les fonctions cosinus et racine présentes dans la formule de l'indice  $n$  de réfraction, ce qui permet de déterminer une approximation de l'angle limite de réflexion totale  $\theta_c$  [203] :

$$\theta_c \approx \lambda \cdot \sqrt{\frac{N \cdot b}{\pi}}$$

Ainsi, le transfert de moment critique  $Q_c$  [203] peut être défini de la manière suivante :

$$Q_c = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin \theta_c \approx 4 \cdot \sqrt{\pi \cdot N \cdot b}$$

Dans le cas où le faisceau de neutrons n'est pas totalement réfléchi (i.e.  $\theta > \theta_c$  ou encore  $Q > Q_c$ ), La réflectivité  $R$  (i.e. l'intensité réfléchie) est décrite par les équations de Fresnel et s'écrit sous la forme :

$$R = \left| \frac{\sin \theta - n \cdot \sin \theta_t}{\sin \theta + n \cdot \sin \theta_t} \right|^2$$

Si désormais, le transfert de moment devient très élevé par rapport au transfert de moment critique ( $Q \gg Q_c$ ), alors la réflectivité suit une tendance en  $1/Q^4$ . [203] En ce qui concerne nos expérimentations sur des oxydes déposés dont on souhaite sonder la globalité du volume, cette dernière approximation sera toujours vraie et l'on obtiendra toujours des courbes de réflectivité  $R(Q)$  de cette tendance. Exposé ci-dessous en Figure 48, un exemple de mesure de réflectivité en fonction du transfert de moment pour une couche de 25 nm de  $\text{SiO}_2$  sur un wafer de silicium.

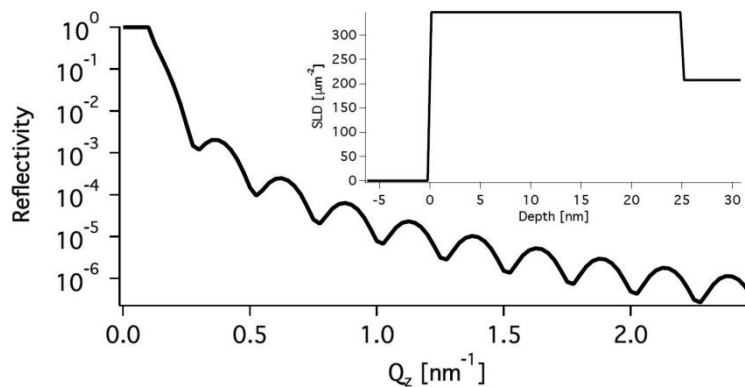


Figure 48 : Courbe de réflectivité selon le transfert de moment  $Q_z$  (exprimé en longueur d'onde variable : mode TOF) simulée d'un système composé d'une couche de 25 nm de  $\text{SiO}_2$  sur un wafer de silicium et mesure de densité de longueur de diffusion correspondante (SLD) selon la profondeur de pénétration du faisceau de neutrons dans la matière. [203]

Dans cet exemple, le faisceau de neutrons réfléchi par l'interface air- $\text{SiO}_2$  interfère avec celui réfléchi par l'interface Si- $\text{SiO}_2$  et une modulation des intensités réfléchies en résulte et devient finalement la grandeur mesurée. Les angles et longueurs d'ondes des interférences constructives peuvent être déduits de l'équation de Bragg (avec  $d_f$  l'épaisseur de la couche mince) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_f \cdot \sin \theta_{i/f}$$

Les oscillations visibles sur les courbes de réflectivités sont la conséquence des interférences et correspondent aux franges de Kiessig. La hauteur de ses franges est proportionnelle à la racine carrée du contraste de densité de longueur de diffusion entre deux couches de matériaux successives. Plus ce contraste d'indice SLD est important, plus la hauteur des franges de Kiessig est importante. [203]

Dès lors que la courbe de réflectivité en fonction du transfert de moment est obtenue, les données expérimentales sont fittées via un algorithme dans lequel les données d'entrées vont être la densité, l'épaisseur des couches, la rugosité de la couche supérieure, et enfin les densités de longueurs de diffusion des différents éléments constitutifs de la matière tels que l'eau, l'eau lourde, l'oxyde de silicium ou le silicium. Notre intérêt s'est porté sur la diffusion de l'eau dans la matière. Pour étudier cela, nous avons procédé à la diffusion accélérée de l'eau ou de l'eau lourde dans la matière. L'usage de l'eau lourde permet d'avoir un meilleur contraste dans la mesure puisque les densités de longueurs de diffusion de ses deux éléments sont assez éloignées l'une de l'autre. L'indice SLD global de la couche mince est obtenu après fitting et comptes tenus des indices SLD de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par exemple, il est possible de déterminer les proportions respectives de chacun de ces éléments constitutifs de la couche mince. Ensuite, pour déterminer si l'eau ou l'eau lourde est équirépartie dans la matière, nous considérons d'abord un modèle où c'est le cas afin de vérifier s'il y a un suffisamment bon fitting. Dans le cas contraire, on complexifie en rajoutant diverses couches supplémentaires.

L'utilisation de la réflectivité des neutrons est une technique puissante pour étudier les inhomogénéités à travers l'interface même, qu'elles soient dues à la composition ou à l'aimantation. En ce qui concerne les études aux interfaces, la technique de réflectivité des neutrons permet une meilleure résolution que d'autres techniques comme la réflectivité des rayons X, de par la longueur d'onde très faible des neutrons (de l'ordre de l'angström ou de quelques dizaines d'angström). De plus la réflectivité des neutrons n'endommage pas la matière, et peut être utilisée pour analyser des interfaces cachées. Enfin, la substitution isotopique permet d'obtenir un grand contraste en densité de longueurs de diffusion. La réflectivité des neutrons est donc sollicitée pour étudier la chimie de surface, le magnétisme des surfaces et des couches solides. [204]

## **2.2.2 Caractérisation des structures collées**

Dans cette dernière partie du chapitre, nous présenterons les différentes techniques de caractérisations ayant trait à l'interface de collage. Deux techniques macroscopiques ont été utilisées afin de réaliser une évaluation de l'état de l'interface de collage : Il s'agit de la mesure de l'énergie de collage par insertion de lame (aspect quantitatif) et de l'observation de défauts de collage par le biais de la microscopie acoustique. [205]

Enfin nous aborderons une technique de caractérisation de l'interface de collage à l'échelle nanométrique permettant l'analyse de la structure de l'interface ainsi qu'un suivi de l'évolution de cette dernière : la réflectivité des rayons X à haute énergie.

### **2.2.2.1 Mesure d'énergie de collage**

Comme expliqué dans le premier chapitre (partie 1.1.2), la fermeture de l'interface de collage s'intensifie après recuit de consolidation thermique au fur et à mesure que la densité de liaisons covalentes augmente. Pour évaluer la tenue mécanique du collage, plusieurs procédés existent telle que la flexion 4 points ou encore des méthodes de tractions. Mais ces dernières sont des méthodes peu précises et difficiles à mettre en œuvre.

La méthode utilisée dans cette thèse permettant la mesure de l'énergie de collage est la méthode du double levier à déplacement imposé ou autrement appelé méthode de Maszara (Figure 49) qui fut le premier à appliquer cette technique au collage direct de substrat de silicium. [206] Cette méthode est inspirée par les travaux de Gillis et Gilman à propos de la propagation des fissures au sein des matériaux monocristallins. [207] La méthode de Maszara consiste donc à insérer progressivement à vitesse maîtrisée une lame, d'épaisseur connue, à l'interface de collage (au niveau du chanfrein) et de mesurer la longueur de décollement résultante.

L'observation de la longueur de décollement (Figure 49 à droite) s'effectue par le biais d'une caméra infrarouge puisque le silicium devient transparent pour des longueurs d'onde supérieure à  $1\mu\text{m}$ . L'énergie de collage peut alors être calculée. Dans notre cas, la mesure d'énergie de collage s'effectue systématiquement sur des barrettes de 2 cm de largeur. En effet, les formules usuelles permettant de calculer l'énergie de collage à partir de la longueur décollée ne sont valides, en toute rigueur, qu'avec des échantillons en forme de poutre. En outre, il est ainsi très pratique de procéder à différents recuits de consolidation thermique sur des échantillons issus d'un même collage. Diverses études ont montré que l'énergie mesurée en barrettes était environ 20 % inférieure à celle mesurée en pleine plaque. [62]

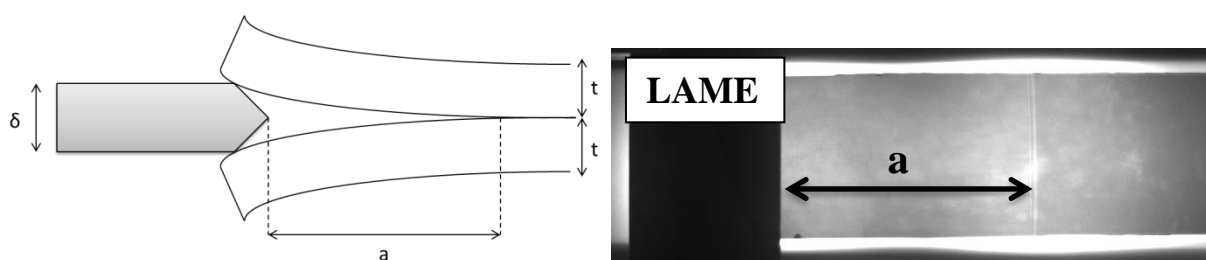


Figure 49 : Principe de la méthode de l'insertion de lame de Maszara (gauche) et photo de l'onde décollée sur un collage  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  (format barrette) (à droite)

L'énergie de collage  $G$  est calculée à l'aide d'un programme MatLab développé au sein du laboratoire et utilisant la formule d'El-Zein [208] suivante :

$$G = \frac{3\delta^2 t^3}{16\beta_{11} a^4} \frac{1}{1 - \frac{t^3 \beta_{26}}{8\beta_{11} a^4}} \quad \text{Avec} \quad \beta_{ij} = S_{ij} \frac{S_{i3} S_{j3}}{S_{33}}$$

Avec  $a$  la longueur décollée,  $t$  l'épaisseur des wafers,  $\delta$  l'épaisseur de la lame insérée et  $S_{ij}$  le terme général du tenseur de souplesse dans la direction de l'ouverture de la barrette [208]. L'intérêt majeur de l'utilisation de cette formule est la possibilité de prendre en compte l'anisotropie du silicium [209]. Dans notre cas, l'épaisseur des wafers est  $725\mu\text{m}$  pour des plaques de 200 mm de diamètre. On estime que l'erreur de la mesure d'énergie de collage est d'environ 10% en tenant compte des différentes erreurs possibles concernant l'épaisseur des wafers et la mesure de la longueur décollée.

La mesure d'énergie de collage peut s'effectuer en salle blanche, dans un environnement d'une humidité relative de 40%. [210] Mais ces conditions favorisent les phénomènes de corrosions sous contrainte de l'oxyde de silicium. Ce phénomène nécessite deux conditions pour apparaître : la présence d'eau à proximité de l'interface de collage et la présence de liaisons covalentes siloxanes (Si-O-Si) à l'interface de collage. L'apport d'humidité à l'interface de collage peut donc être le fait de l'humidité relative de la salle blanche (corrosion sous contrainte externe) ou encore de la présence d'eau en subsurface de l'oxyde déposé (corrosion sous contrainte interne). Le phénomène de corrosion sous

contrainte consiste en la mise en tension des liaisons siloxanes par le biais de l'avancée progressive de la lame à l'interface de collage, qui cèdent alors au contact de molécules d'eau pour former des groupements silanols Si-OH, ce qui a pour conséquence de minimiser l'énergie de collage mesurée en affectant la longueur de décollement. [63] Ce modèle a été conforté par de nombreuses autres études. [211] [212] Il a été notamment montré que la propagation de la fissure à l'interface de collage après une insertion de lame fixée était le fait d'absorption de molécules d'eau (corrosion sous contrainte) jusqu'à atteindre une longueur de décollement d'équilibre (phénomène de relaxation). D'autres travaux notamment, comme ceux d'Olivier Rayssac ont montré que cette relaxation de la mesure d'énergie de collage s'effectuait sur une durée de cinq minutes. [14] Enfin, en atmosphère humide, la vitesse d'insertion de la lame à l'interface de collage influence également l'estimation faite de l'énergie de collage, de même que la géométrie de l'échantillon. [210]

Afin de s'affranchir de la corrosion sous contrainte « externe » (dû à l'humidité de l'atmosphère salle blanche), une large majorité des mesures d'énergies de collage effectuées dans cette thèse ont été réalisées en environnement anhydre. Concrètement, la mesure est réalisée dans une boîte à gant dont le taux d'humidité est contrôlé et maintenu à un niveau inférieur à 0,1 ppm. [209] La lame est alors montée sur un robot et les images correspondant à l'insertion de lame sont enregistrées.

### 2.2.2.2 Microscopie Acoustique

La technique de microscopie acoustique à balayage (en Anglais Scanning Acoustic Microscopy : SAM) est une technique non destructive de visualisation de défauts de collage à l'interface de collage. Elle permet ainsi une évaluation qualitative de cette dernière. En effet, il se peut que le collage soit mal réalisé dès le départ ou alors que le recuit de consolidation de l'interface de collage amène un dégazage de H<sub>2</sub> se stockant à l'interface de collage, formant ainsi des « bulles ». Les termes de défektivité ou de défaillance sont couramment usités pour désigner la densité de défauts de collage.

L'intérêt de la microscopie acoustique par rapport à d'autres techniques d'observation de défauts d'interface de collage telles que la visualisation à l'aide d'une caméra infrarouge réside dans la résolution spatiale de la mesure. En effet, lors d'une observation à l'aide d'une caméra infrarouge, il est rigoureusement impossible, par interférence, de détecter des défauts de collage d'une hauteur inférieure à 0,5 µm, alors que les résolutions verticales et latérales de la microscopie acoustique sont respectivement de 30 nm et 30 µm.

Le principe de la technique de la microscopie acoustique repose sur la propagation d'une onde acoustique à travers le matériau sondé. Chaque milieu (eau, silicium, oxyde de silicium, dihydrogène) est caractérisé par une impédance acoustique intrinsèque  $Z$  déterminée par la formule suivante :

$$Z = \rho \cdot V$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du matériau traversé et  $V$  la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans ce même matériau. A chaque changement de milieu (interface), un changement d'impédance acoustique s'opère et un écho est réfléchi. Afin de faciliter la propagation de l'onde ultrasonore, les matériaux à analyser sont immergés dans l'eau. Un transducteur (matériau piézoélectrique) émet l'onde acoustique dans l'eau. L'onde acoustique traverse le silicium de l'échantillon (un 1<sup>er</sup> écho est renvoyé, caractéristique de l'interface eau/silicium), puis l'oxyde de silicium (presqu'aucun écho n'est renvoyé, les impédances

acoustiques du silicium et son oxyde étant très proches) et enfin l'interface de collage. Deux cas de figure se présentent. Soit l'interface est fermée et l'onde acoustique est intégralement transmise d'une plaque à l'autre, soit la présence d'un défaut produit un changement d'impédance acoustique et un 2<sup>ème</sup> écho est renvoyé (Figure 50). Enfin un 3<sup>ème</sup> et dernier écho correspond à la sortie de l'onde acoustique de l'échantillon. Tous ces échos reviennent à des temps différents dans le détecteur qui est le même transducteur utilisé en capteur). Un filtrage temporel permet donc de ne récupérer que le deuxième écho et d'obtenir une image de l'interface par un balayage de toute la surface de la structure.

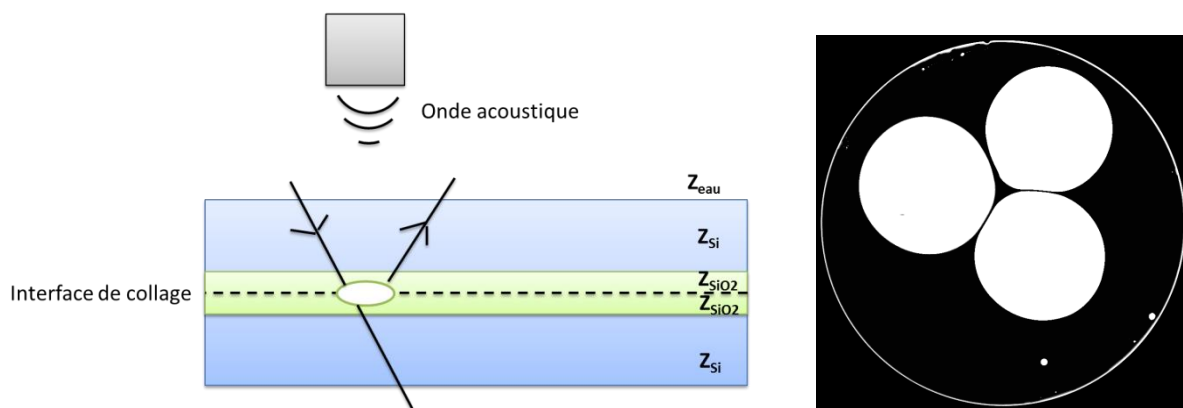


Figure 50 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du SAM (gauche) et exemple d'observation obtenue en microscopie acoustique de collage d'oxyde déposé après un recuit à 600°C-2h (droite)

Dans le cadre de cette thèse, deux types de microscope acoustique ont été utilisés : le SAM 450 (utilisation manuelle) et le SAMAUTO (utilisation automatique) de la société TEPLA.

### 2.2.2.3 Réflectivité des Rayons X

La réflectivité des rayons X est une technique de caractérisation dont le principe est assez similaire à la réflectivité des neutrons. Il s'agit d'une technique à faible incidence permettant la détermination de la densité électronique et de l'épaisseur des couches minces empilées. Cette technique a été utilisée pour caractériser des interfaces de collages, le but étant de définir le profil de densité électronique du collage au voisinage de l'interface de collage afin de mieux comprendre les mécanismes agissant sur la fermeture de l'interface de collage selon des conditions propres aux oxydes utilisés (nature, type de vieillissement).

Dans le cas de l'interaction rayonnement X – matière, l'indice optique des matériaux dépend directement de la densité électronique selon la formule suivante [213] :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2 \cdot \pi} \cdot r_e \cdot \rho_e$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction du matériau,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (RX),  $r_e$  le rayon classique, et  $\rho_e$  la densité électronique du matériau.

De la même façon qu'en réflectivité des neutrons, le faisceau incident (de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ ) traverse l'échantillon selon un angle  $\theta_i$ , une partie du rayonnement est transmise dans la matière tandis qu'une autre est réfléchi. Il se produit alors des réfractions et réflexions successives dès lors qu'une nouvelle interface est rencontrée (cf. Figure 51). La différence de phase entre les rayons réfléchis se traduit alors par des franges d'interférences :

les franges de Kiessig, dont l'intensité et la périodicité sont caractéristiques de la densité et l'épaisseur des couches.

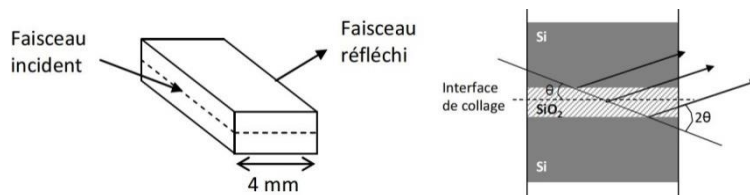


Figure 51 : Principe de la mesure de réflectivité des rayons X par la tranche (échantillons de 4 mm de largeur)

Puisque l'incidence est très faible, la distance à parcourir par le faisceau incident jusqu'à l'interface est importante. Il en est de même pour les faisceaux réfléchis. De plus le changement de densité des interfaces air/Si est élevé par rapport aux faibles variations de densité des interfaces Si/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/interface de collage, ce qui rendrait délicat la distinction des signaux issus de l'interface Si/air de la face arrière de ceux provenant de l'interface. Pour pallier à ce problème, l'incidence faible est utile mais elle est couplée à l'utilisation d'échantillons de largeurs réduites (barrette d'une largeur de 4 mm), ce qui élimine la réflexion en face arrière à l'interface silicium/air (l'échantillon étant seulement irradié sur le côté) ainsi que celle de la face avant. Le signal mesuré en  $2\theta$  provient donc uniquement des réflexions sur les interfaces internes. Cette configuration d'échantillon a été mise en place par Rieutord [52]. Cependant, il est nécessaire que l'énergie du faisceau incident soit suffisamment élevée afin de limiter l'absorption et que l'intensité réfléchi soit exploitable. Pour cette raison, les mesures sont réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) grâce à un flux à haute énergie concentré en un faisceau fin.

Les courbes de réflectivité mesurées représentent l'intensité du signal réfléchi en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  ou du vecteur d'onde de transfert (ou vecteur de diffusion)  $\mathbf{q}$  et sont de la même forme que celles observées en réflectivité des neutrons (courbes en  $1/q^4$  avec des franges de Kiessig : cf. Figure 48). La norme du vecteur de diffusion  $q$  est proportionnelle à l'angle d'incidence  $\theta_i$  en cas de faible incidence ( $\sin \theta_i \sim \theta_i$ ), dont l'expression générale est la suivante :

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

Concernant notre cas d'étude, le système étudié est un système multicouche dont l'empilement est Si/SiO<sub>2</sub>/Interface/SiO<sub>2</sub>/Si. L'expression générale du coefficient global de réflexion  $r$  d'un système à  $n$  couches, en fonction des coefficients de réflexion relatifs à chaque interface  $r_{0,1}, r_{1,2} \dots r_{n,n+1}$ , des épaisseurs de chaque couches  $d_1, d_2 \dots d_n$ , et de la norme du vecteur de diffusion  $q$  est la suivante :

$$r = r_{0,1} + \sum_{j=1}^n r_{j,j+1} \cdot e^{i \cdot q \cdot \sum_{k=1}^j d_k}$$

Les coefficients de réflexion  $r_{j,j+1}$  correspondent aux rapports des amplitudes des ondes incidentes et réfléchies à l'interface entre les milieux  $j/j+1$  et s'expriment de la manière suivante :

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

Le coefficient global de réflexion  $r$  s'obtient alors sous la forme :

$$r = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_e}{q^2} \cdot \sum_{j=1}^n (\rho_{j+1} - \rho_j) \cdot e^{i \cdot q \cdot \sum_{k=1}^j d_k}$$

La réflectivité selon la norme du vecteur de diffusion  $R(q)$  (grandeur mesurée lors de la réflectivité des rayons X) représentant le module au carré du coefficient global de réflexion  $r$  en amplitude s'exprime alors sous la forme :

$$R(q) = r \cdot r^* = \left| \frac{4 \cdot \pi \cdot r_e}{q^2} \cdot \sum_{j=1}^n (\rho_{j+1} - \rho_j) \cdot e^{i \cdot q \cdot \sum_{k=1}^j d_k} \right|^2 = \frac{(4 \cdot \pi \cdot r_e)^2}{q^4} \cdot \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} \cdot e^{i \cdot q \cdot z} \cdot dz \right|^2$$

Cette dernière équation montre que la réflectivité  $R(q)$  est la transformée de Fourier de la dérivée du profil de densité  $\rho(z)$ . Pour des facilités d'exploitations, on préférera utiliser la courbe  $q^4 \cdot R(q)$  pour déterminer le profil de densité électronique. Le profil de densité électronique du collage au voisinage de l'interface de collage peut donc aisément être obtenu par l'intermédiaire de cette caractérisation, en effectuant une transformée de Fourier inverse. Les différents paramètres tels que la densité et l'épaisseur des couches sont extraits par le biais d'une simulation de la courbe expérimentale à l'aide de fonctions appropriées (gaussienne, rectangulaire, ...). Ainsi cela nous permettra de mieux comprendre les mécanismes et phénomènes intervenant à l'interface de collage.

### 2.2.3 Conclusion

Tout au long de ce chapitre, les procédés liés à la fabrication des couches minces, leurs traitements avant collage et au collage lui-même ont été présentés ainsi que les différents procédés de caractérisation ayant eu lieu, que cela soit en surface libre ou sur des collages.

Le procédé de dépôt de type PECVD a tout d'abord été décrit. Son principe de fonctionnement a été explicité ainsi que les différents bâtis de dépôt utilisés durant cette thèse. Une petite étude des différents paramètres influents dans le cadre du collage a été exposée. Les conditions de préparation de ces couches minces avant collage ont été décrites : l'hydrolyse forcée, le recuit de séchage, le plasma  $N_2$  ou encore différentes chimies telles que la gravure HF ou le SC1. Enfin le procédé de CMP suivi du collage direct manuel a été explicité.

Dans le cadre de cette thèse, il fut important de bien cerner les propriétés des couches minces puisqu'elles expliquent exclusivement les observations faites à propos du collage telles que les énergies de collage, la densité de défauts observée à l'interface ou encore les mécanismes de fermeture de l'interface de collage. A cet effet, diverses caractérisations sur couche mince ont été entreprises. Certaines telles que la mesure de la contrainte ou de la signature infrarouge en transmission ont permis de mettre en exergue des phénomènes de diffusion d'eau. D'autres caractérisations telles la nanoindentation ou l'AFM ont eu pour objectifs d'étudier les propriétés mécaniques de l'oxyde déposé et de leurs subsurfaces. La technique de réflectivité des neutrons a permis d'étudier plus en profondeur les aspects



physicochimiques des oxydes déposés. Enfin l'ellipsométrie fut une technique de métrologie utilisée pour contrôler l'épaisseur des couches minces d'oxyde déposé.

Toutes ces caractérisations sur les couches minces avaient pour objectifs de comprendre les paramètres influents aboutissant à l'obtention de certaines propriétés, mais aussi de comprendre comment ces propriétés impactaient le mécanisme de fermeture de l'interface de collage. Pour étudier au mieux ce dernier, des caractérisations ont été entreprises sur des structures collées telles la mesure d'énergie de collage par insertion de lame, la mesure de densité de défauts par microscopie acoustique ou encore la caractérisation de réflectivité des rayons X permettant d'établir le profil de densité électronique de l'interface de collage et de comprendre comment est régit la fermeture de cette dernière.

# Chapitre 3 : Propriétés des couches minces d'oxydes de silicium et premières conséquences sur le collage direct

## 3.1 Préambule à l'étude

Le collage direct de couches minces de  $\text{SiO}_x$  déposées par PECVD est une technologie d'un intérêt croissant dans le domaine des microtechnologies pour des applications telles que des structures empilées, le transfert de couches minces ou encore l'assemblage d'hétérostructures de type MEMS, et dont le procédé de fabrication mérite encore d'être étudié. Cette technologie consiste à mettre en contact deux wafers polis. A température ambiante, les deux wafers sont maintenus l'un avec l'autre spontanément en majeure partie par des forces de type van der Waals, sans ajout de matière à l'interface. D'autres études ont par ailleurs montré l'existence de liaisons covalentes à température ambiante pour certains matériaux [66]. Une large variété de matériaux isolants peut être utilisée dans le domaine de la microélectronique mais les oxydes de silicium restent les matériaux les plus largement utilisés de nos jours. Les oxydes de silicium déposés peuvent être fabriqués à température relativement basse (de 200°C à 500°C en comparaison d'au moins 900°C pour les oxydes thermiques) et le scellement de l'interface de collage peut également être réalisé à basse température (inférieure à 500°C), ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour le collage direct de matériaux isolants, notamment pour des applications CMOS. Le collage direct d'oxydes de silicium obtenus par voie thermique a été d'ores et déjà largement étudié par le passé, ce qui n'est pas encore le cas du collage direct d'oxydes de silicium déposés qui semble être une technologie prometteuse.

Ainsi, c'est dans cette optique là que le collage direct d'oxydes de silicium obtenus par la voie PECVD fut étudié. Les principaux défis de cette étude, consistent tout d'abord en l'obtention d'un collage direct d'oxydes de silicium déposé efficace, à la fois en termes d'énergie de collage et de densité de défauts à l'interface de collage dans la gamme de température allant de la température ambiante à 500°C, mais aussi au développement d'une meilleure compréhension des différents phénomènes impliqués dans le collage direct d'oxydes de silicium déposés.

L'objectif principal sera de comprendre l'influence des espèces piégées dans les couches minces d'oxydes de silicium déposés. Plus particulièrement, ce chapitre traite de l'influence de la diffusion de l'eau dans les films de  $\text{SiO}_x$  déposés sur des wafers de silicium de 200 mm de diamètre, tant sur les propriétés des films eux-mêmes que sur leur adhérence en tant que surfaces hydrophiles lors de leur mise en contact. La diffusion de l'eau au sein de ces films déposés sera proprement démontrée. La nature de ces films déposés sera étudiée dans un premier temps. La nature du matériau qui compose le film déposé dépend de plusieurs facteurs tels que les paramètres de dépôt ou encore les préparations qui peuvent survenir après dépôt, et a un impact non négligeable sur la cinétique d'absorption de l'eau en son sein. Plus spécifiquement, il sera montré que la nature des films tout juste déposés (communément appelés films « asdep ») a un impact sur la contrainte résiduelle de la couche après dépôt. L'évolution de cette contrainte résiduelle dans le temps et la pénétration de l'eau dans la couche seront caractérisées et une corrélation sera faite entre la cinétique de la variation de la contrainte résiduelle d'une part et la cinétique de la diffusion de l'eau à travers l'épaisseur de l'oxyde déposé d'autre part. L'impact du stockage des plaques en environnement salle blanche avant le collage et des traitements thermiques appliqués permettant le renforcement du collage sera également démontré. Ainsi, la teneur en eau des couches minces peut être modifiée volontairement et pourrait avoir un impact, soit sur les propriétés mécaniques soit

sur les propriétés physicochimiques de surface de ces couches minces. Des modifications de ces propriétés ont montré un impact sensible sur le collage direct de wafer d'oxydes de silicium déposés. La corrélation entre le renforcement de l'interface de collage de ces collages directs d'oxydes de silicium déposés et les nombreux paramètres modifiables intrinsèques de ces couches seront l'objet principal de ce chapitre de thèse.

En effet, puisque le collage direct s'effectue via une déformation des aspérités en contact à l'interface de collage (cf. partie 1.2.2.2), les propriétés mécaniques ou physicochimiques spécifiques de telles aspérités pourraient mener à un collage de plus forte énergie en augmentant la surface collée [66] [12] [214] [61]. Comme les propriétés mécaniques ou physicochimiques des oxydes de silicium pourraient être grandement influencées par leurs concentrations en eau, le vieillissement et la diffusion de l'eau dans les aspérités auraient un impact non négligeable sur la mesure de l'énergie de collage direct. En effet, l'eau pourrait avoir un impact d'ordre mécanique sur les aspérités et faciliter leurs aptitudes à se déformer dans le domaine élastique voire plastique. Par ailleurs, il a également été observé précédemment (cf. partie 1.3.1) que la diffusion d'eau s'effectuait en deux temps : diffusion puis réaction selon le modèle de Doremus. Ce faisant, le mécanisme réactionnel impliqué conduisant la formation de silanols a pour conséquence la formation d'un champ de contrainte local et d'une expansion volumique tout en modifiant localement les propriétés mécaniques (cf. partie 1.3.5) de la silice (résistance à la fatigue). L'eau, s'introduisant dans les aspérités, pourrait en outre modifier grandement la densité de liaisons silanols en surface de couches d'oxyde de silicium déposé dites hydrophiles. L'ensemble de ces suppositions confirme l'idée selon laquelle l'eau joue un rôle fondamental dans le collage direct d'oxyde de silicium déposé. C'est pourquoi l'objet de ce chapitre de thèse est d'introduire l'influence de l'eau sur les couches minces d'oxyde de silicium déposé et leurs collages.

A cet effet, il sera par ailleurs observé dans ce chapitre, via la réflectivité des rayons X que le vieillissement des couches déposées d'oxydes de silicium avant collage aurait pour effet de réduire le volume libre à l'interface de collage, ce qui aboutirait à l'obtention d'une interface de collage de plus forte énergie d'adhérence. Ce résultat sera cohérent avec les augmentations d'énergies de collage mesurées pour ces matériaux vieillis. Tous ces résultats semblent faire état d'un lien entre la diffusion de l'eau d'une part et l'adhérence des surfaces hydrophiles d'oxydes de silicium déposés d'autre part.

Enfin, d'autres particularités en collage de films minces d'oxyde de silicium déposés seront étudiées. L'une des particularités étudiées sera le recuit de séchage après dépôt. En effet, l'oxyde de silicium déposé étant capable de piéger en son sein différentes espèces ou de voir diffuser l'eau en son sein, nous avons étudié la possibilité d'effectuer un recuit de séchage (450°C pendant 2 heures sous O<sub>2</sub>) directement après le dépôt de manière à observer si les espèces piégées pendant le procédé de dépôt en PECVD avaient un impact sur l'énergie de collage et la défektivité à l'interface de collage. L'idée étant de trouver un procédé permettant de s'affranchir de l'influence de ces espèces « parasites » provenant du dépôt afin de n'étudier uniquement l'impact du vieillissement en environnement salle blanche, et donc consécutivement de la diffusion de l'eau, sur le collage direct. Des parallèles seront ainsi régulièrement faits entre énergie de collage et densité de défauts à l'interface de collage. Dès lors qu'un paramètre sera étudié pour ses conséquences en collage, nous nous intéresserons à la fois à l'énergie de collage direct et à la densité de défauts de collage à l'interface de collage. Ce dernier paramètre étant révélateur de l'influence des espèces piégées dans l'oxyde sur la qualité du collage direct en termes de surface collée et pouvant par la même occasion nous donner des renseignements importants sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors des recuits de consolidation et de la fermeture de l'interface de collage.

La démonstration de la diffusion de l'eau au sein des couches d'oxydes de silicium déposés étant l'un des premiers objectifs clefs de ce chapitre, nous nous intéresserons également à l'influence de celle-ci sur l'interface de collage et notamment lors de l'ouverture de cette dernière afin de mesurer l'énergie de collage. C'est alors que le phénomène de corrosion sous contrainte « interne » (cf. Figure 20) sera particulièrement étudié. Pour rappel, la corrosion sous contrainte « interne » est celle parfois observée lors de la mesure d'énergie de collage en environnement anhydre par opposition à la corrosion sous contrainte globale observée lors de la mesure d'énergie de collage en environnement salle blanche. La corrosion sous contrainte « interne » n'implique donc dans son mécanisme uniquement l'eau disponible à l'interface de collage en environnement anhydre, c'est-à-dire l'eau « piégée » à l'interface de collage au moment du collage, ou l'éventuelle proportion d'eau qui serait relarguée par l'oxyde pendant un recuit. Nous observerons que les oxydes de silicium déposés sont très sensibles à la corrosion sous contrainte interne. Son étude nous permettra de mieux comprendre certains phénomènes en jeux lors de la fermeture de l'interface de collage : températures auxquelles l'eau est présente à l'interface de collage, rentrée et sortie d'eau dans l'oxyde, densité de liaisons covalentes à l'interface de collage pour des températures de consolidation données.

Un autre paramètre qui sera étudié dans ce chapitre est l'impact de l'épaisseur d'oxyde de silicium déposé sur la couche mince en elle-même et sur le collage direct également. En effet, contrairement à l'oxyde thermique ayant globalement une bonne homogénéité dans son volume mis à part la zone de surdensité présente à l'interface silicium-oxyde, il n'était initialement pas certain d'obtenir une homogénéité dans l'épaisseur de l'oxyde déposé par PECVD. De plus, certains éléments issus des précurseurs utilisés peuvent être piégés dans le film d'oxyde. L'homogénéité de ce piégeage n'est, lui non plus, pas certain. Les couches déposées de différentes épaisseurs étaient donc susceptibles de ne pas avoir un comportement identique en collage. C'est la raison initiale qui nous a poussés à étudier l'influence de l'épaisseur déposée sur la couche mince, l'évolution physicochimique de cette dernière dans le temps et de son collage. Une fois que la diffusion de l'eau au sein de l'oxyde de silicium déposé fut mise en exergue et son effet prouvé sur le collage direct, il est apparu nécessaire d'étudier la possibilité d'augmenter la concentration d'eau dans l'oxyde de silicium déposé afin d'en exacerber l'effet sur le collage direct.

Enfin, un élément notable des oxydes de silicium déposés par la voie PECVD est la très haute énergie de collage observée pour des températures de consolidation de l'ordre de 300°C à 500°C (recuit 2 heures). L'énergie de collage relevée fut parfois bien supérieure à l'énergie de fracture du silicium sous-jacent à la couche d'oxyde de silicium déposé, sans qu'il y ait nécessairement une casse de la barrette lors de la mesure de l'énergie de collage par insertion (la casse de la barrette intervenait de temps en temps). Si la rupture s'effectue bien au niveau de l'interface de collage, alors cela signifie qu'une partie de l'énergie de collage mesurée est susceptible de s'être dissipée au sein de l'oxyde de silicium déposé. Cela induit une certaine plasticité de ce matériau ce qui semble a priori contradictoire avec sa nature réputée plutôt « fragile ». Une petite investigation à ce sujet sera donc effectuée et sera présentée dans ce chapitre.

## 3.2 Considérations expérimentales

Cette étude fut réalisée sur des wafers de silicium de 200 mm diamètre, légèrement dopés p et d'orientation cristalline <100>. Deux types d'oxydes de silicium furent déposés par PECVD (cf. partie 2.1.1.3) à 400°C sur ces wafers de silicium avec le gaz porteur TEOS : l'un est basé sur une injection directe liquide et l'autre sur un système d'injection de type bulleur (cf. partie 2.1.1.4). Différentes épaisseurs allant de 150 nm à 1µm ont été déposées et

seront étudiées ici. Tout ceci nous permettra d'avoir une meilleure compréhension de l'influence de la densité d'espèces piégées dans ces couches minces pour des applications de collage direct.

Après l'étape de dépôt PECVD, les wafers obtenus subissent différents traitements avant collage. Par exemple, un traitement thermique (450°C, 2 heures sous O<sub>2</sub>) a été appliqué après dépôt sur une partie des échantillons dans le but d'étudier l'impact du séchage post-dépôt (cf. partie 2.1.2). De nombreux échantillons ont été ensuite conservés à température ambiante en environnement salle blanche avec une humidité relative de 45% afin d'observer l'influence du vieillissement sur les couches minces et le collage de celles-ci entre elles (cf. partie 2.1.2). L'étape de CMP (cf. partie 2.1.3) est ensuite réalisée, avec un enlèvement de matière de l'ordre de 50 nm, ce qui permet d'atteindre la rugosité nécessaire au collage direct à température ambiante ainsi que d'améliorer le comportement hydrophile des couches minces d'oxydes de silicium juste avant le collage en environnement salle blanche. Le comportement des échantillons ainsi obtenus est alors étudié après différents recuits de consolidation de l'interface de collage allant de la température ambiante à 500°C, et ce, deux heures durant (cf. partie 2.1.5.).

De nombreuses caractérisations furent entreprises sur les couches minces en tant que telles (c'est-à-dire avant CMP et collage) comme des mesures de variation de contrainte résiduelle au cours du temps après dépôt (avec stockage des wafers en environnement salle blanche à 45% d'humidité relative ; cf. partie 2.2.1.1). La mesure de la variation de la contrainte résiduelle fut également réalisée in-situ sur des films vieilli avec des cycles d'élévation-baisse de la température afin de mieux apprécier la désorption d'espèces et corrélérer cette dernière à la variation de la contrainte résiduelle (cf. partie 2.2.1.1). La composition chimique des couches minces est obtenue par spectroscopie FTIR en mode transmission (cf. partie 2.2.1.2). Ces différentes méthodes permettent de contrôler la reprise en eau lors du vieillissement des films d'oxydes de silicium déposés et l'impact sur la contrainte résiduelle.

Une fois que le collage est réalisé et consolidé à différentes températures dans la gamme de température allant de la température ambiante à 500°C, l'énergie de collage (cf. partie 2.2.2.1), la densité de défauts interfaciale (cf. partie 2.2.2.2) ainsi que la fermeture de l'interface de collage (cf. partie 2.2.2.3) sont étudiées. La mesure d'énergie de collage est réalisée via une mesure de type DCB avec un déplacement imposé et définie sur des échantillons découpés au format de barrette de 2 cm de largeur, et qui consiste en l'insertion d'une lame à l'interface de collage ainsi qu'à la mesure de la longueur d'échantillon décollée. Cette mesure est réalisée en atmosphère anhydre afin d'éviter toute influence d'une quelconque corrosion sous contrainte externe due à la présence d'humidité. L'énergie de collage  $G$  est calculée à partir de la longueur décollée précédemment mesurée en utilisant l'équation d'El-Zein, explicitée en partie 2.2.2.1. La densité de défauts à l'interface de collage résultant des recuits de consolidation fut étudiée notamment via des techniques de microscopie acoustique (cf. partie 2.2.2.2). Mis à part cela, l'XRR à haute énergie (cf. partie 2.2.2.3), qui donne le profil de densité électronique de l'interface de collage fut utilisée afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de fermeture de l'interface de collage.

### **3.3 Etude générale de couches déposées d'oxyde de silicium et de leur adhérence**

Cette partie a pour objet d'étude global le collage direct d'oxydes de silicium déposés par PECVD. Il s'agira principalement d'étudier l'évolution dans le temps des couches minces et les impacts de cette évolution sur le collage direct. Différents mécanismes et premières observations seront explicités, à propos des mouvements d'eau, l'influence de cette dernière, le scellement de l'interface de collage ou encore quelques spécificités observées dans le cas du collage direct d'oxyde de silicium déposé. Dans une première partie, l'influence de la nature du matériau ainsi que de la durée du vieillissement (c'est à dire, exposition à l'environnement salle blanche avant collage) sur la quantité d'eau présente dans la couche mince et son impact sur le collage direct sera exposé. Il s'agira de comprendre l'impact sur l'énergie de collage direct, le scellement de l'interface de collage via des mesures additionnelles en XRR ainsi que sur la défektivité générée à l'interface de collage après consolidation thermique. Puis dans une deuxième partie, les mécanismes de cinétique d'absorption d'eau seront abordés et un lien sera démontré entre les cinétiques d'évolutions des contraintes résiduelles des couches minces d'oxydes de silicium déposées et les cinétiques d'évolutions d'absorption d'eau. Une troisième partie s'attachera à étudier brièvement le conditionnement thermique des couches minces avant collage. Dans une partie qui suivra, l'étude de l'influence de l'épaisseur d'oxyde de silicium déposée sur l'absorption de l'eau et son impact sur le collage direct sera entreprise de manière à observer l'influence possible de ce paramètre sur l'eau et le collage direct. A la suite de cela, une partie sera consacrée à l'étude de la corrosion sous contrainte dite « interne » (sollicitant uniquement l'eau piégée à l'interface de collage ou contenue dans la couche mince) avec pour objectif de mieux appréhender les mouvements d'eau à proximité de l'interface de collage. Enfin, la dernière partie de ce chapitre consistera en une discussion à propos des phénomènes de plasticité parfois observés dans le cas d'oxydes de silicium déposés lors de l'ouverture de l'interface de collage.

#### **3.3.1 Influence de l'eau sur le collage direct de couches minces déposées**

A la différence des oxydes de silicium thermiques qui sont structurellement bien définis de façon homogène dans leur épaisseur et dont les natures sont presque toutes semblables, les oxydes de silicium de type PECVD peuvent avoir une grande variété de natures de matériaux déposées dépendant de plusieurs facteurs tels que la nature de technique de dépôt utilisée, la puissance RF utilisée pour réaliser le dépôt, les ratio de gaz porteurs  $O_2/TEOS$  choisis [156] ou encore d'autres paramètres de dépôts tels que la température de dépôt. De plus, les films d'oxydes de silicium de type PECVD pourraient avoir une évolution de leurs structures intrinsèques dans l'épaisseur du matériau. Tous ces paramètres, qui peuvent être personnalisés pour les oxydes de silicium déposés, pourraient avoir un impact conséquent sur la capacité d'absorption de l'eau, ce qui différencie particulièrement ces oxydes des oxydes thermiques. Cette capacité d'absorption de l'eau des oxydes de silicium déposés a des conséquences significatives sur l'énergie de collage direct puisque des valeurs plus importantes peuvent ainsi être obtenues (au-dessus de  $5 \text{ J/m}^2$  pour des températures de consolidation de l'interface de collage dans la gamme  $[200^\circ\text{C}; 500^\circ\text{C}]$ ) que celles classiquement mesurées pour les collages d'oxydes de silicium thermiques (énergies de collage correspondantes évoluant de  $0,8 \text{ J/m}^2$  à  $5 \text{ J/m}^2$  dans la gamme de température de consolidation de l'interface de collage  $[200^\circ\text{C}; 500^\circ\text{C}]$  [209]

### 3.3.1.1 Absorption d'eau dans les couches minces suivant la nature de l'oxyde

Dans l'objectif d'étudier l'influence de la nature du matériau en ce qui concerne les oxydes de silicium déposés par voie PECVD, la capacité d'absorption d'eau en fonction du temps passé en environnement salle blanche (humidité relative de 45%) après le dépôt a été étudiée pour deux films d'oxyde différents. Différents types de systèmes d'injection de gaz porteur TEOS ont été alors choisis tels que le système d'injection directe liquide dans lequel le débit d'injection de gaz TEOS dans le réacteur peut être parfaitement contrôlé ou encore le système d'injection de type Bulleur dans lequel le débit d'injection de gaz TEOS est dépendant de la pression de vapeur saturante et du flux du gaz porteur.

Des mesures de signatures infrarouge par FTIR ont été réalisées sur ces deux types de matériaux (ici 1  $\mu\text{m}$  déposé sur du Si bulk) pour différents temps d'exposition après dépôt à l'environnement salle blanche dans le but d'obtenir l'évolution dans le temps des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O. Les spectres FTIR, c'est-à-dire la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde, dans la gamme de longueur d'onde [3000  $\text{cm}^{-1}$  ; 3600  $\text{cm}^{-1}$ ] des deux matériaux étudiés sont tracés en Figure 52.

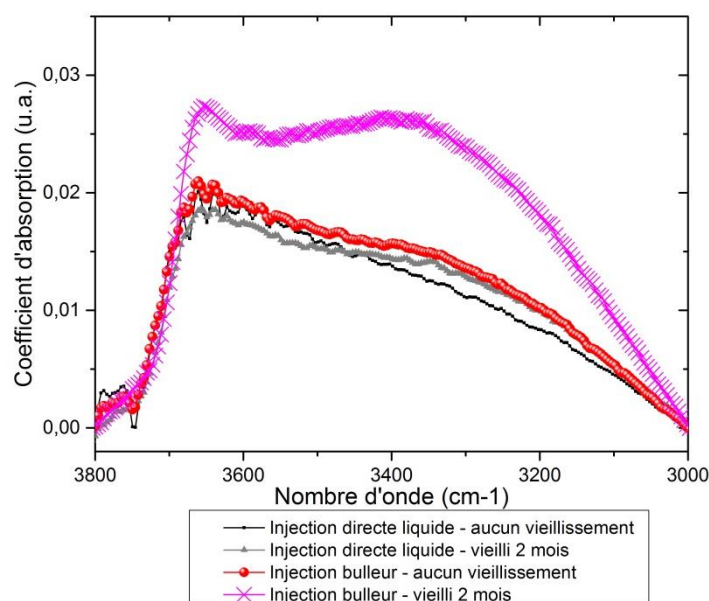


Figure 52 : Evolution des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O dans le temps, observées par FTIR pour différentes natures de couches minces (TEOS en injection directe liquide ou bulleur) et de temps de vieillissement après dépôt – épaisseur déposée à 400°C de SiO<sub>x</sub> TEOS de 1  $\mu\text{m}$

Les spectres FTIR de tous les films d'oxydes déposés (vieillis ou non) montrent la présence de groupements silanols Si-OH isolés vibrant à 3650  $\text{cm}^{-1}$ . Ils peuvent représenter des Si-OH de surface témoignant d'une certaine hydrophilie possible de ces oxydes. En ce qui concerne les films d'oxydes tout juste déposés (non vieillis), les deux types de couches minces d'oxydes de silicium de type PECVD ont déjà une certaine quantité d'eau juste après dépôt comme démontré ici par la détection d'une large bande d'absorption autour de 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être associée aux groupements Si-OH liés à la matrice ainsi qu'à l'eau libre. Toutes les couches minces vieillis furent stockées deux mois en environnement salle blanche avec une atmosphère contrôlée avec un taux d'humidité de 45%.

Il est notable que les couches minces d'oxydes de silicium déposés via le système d'injection de type bulleur (courbe rouge pour le matériau non vieilli issu de l'injection de type bulleur, et courbe rose pour le même matériau vieilli deux mois en environnement salle

blanche) ont une plus forte propension à absorber de l'eau en leur sein au cours du temps que les couches minces d'oxydes de silicium déposées via des systèmes d'injection directe liquide (courbe noire pour le matériau non vieilli issu de l'injection directe liquide et, courbe grise pour le même matériau vieilli deux mois en environnement salle blanche). Une différence de comportement très notable concernant l'absorption d'eau peut être ainsi observée en changeant seulement le type d'injection TEOS pour les équipements de dépôts PECVD.

De plus, même juste après avoir effectué le dépôt, les couches minces d'oxydes de silicium issues de systèmes d'injection de type bulleur ont des bandes d'absorption plus élevées dans la gamme [ $3300\text{ cm}^{-1}$  ;  $3400\text{ cm}^{-1}$ ] que les couches minces d'oxydes déposés issu du système d'injection directe liquide, et ce, qu'elles soient vieilles ou non. Ce fait souligne encore plus l'importance de la différence entre ces deux types de matériaux dans leurs natures intrinsèques ainsi que dans leurs compositions. Ces diverses caractéristiques observées devraient avoir des conséquences sur les propriétés physicochimiques ou mécaniques des subsurfaces et surfaces de ces oxydes respectifs et auraient donc une influence sur le scellement de l'interface de collage et par voie de conséquence sur l'énergie de collage. C'est ce que nous aborderons dans les sous-parties suivantes (cf. parties 3.3.1.2.1 et 3.3.1.3.1).

De plus, les couches minces issues de l'injection de type bulleur et âgées de deux mois ont une plus grande quantité de groupements silanols Si-OH isolés ( $3650\text{ cm}^{-1}$ ) que tous les autres types de matériaux (matériaux issus de l'injection directe liquide vieilli ou non et les matériaux issus de l'injection de type bulleur non vieillis). Ces groupements silanols Si-OH isolés sont probablement localisés à la surface de l'oxyde de silicium et devraient donc avoir une influence non négligeable sur les propriétés physicochimiques des subsurfaces correspondantes et consécutivement sur le collage direct de ces couches entre elles. Cet effet ne sera pas étudié dans un premier temps ici puisque l'étape de CMP qui enlève approximativement 50 nm de matière est réalisée juste avant le collage. Ce procédé permet une réduction de la rugosité RMS et a une action chimique sur la subsurface et la surface de l'oxyde facilitant le collage direct hydrophile. La surface ainsi collée est donc différente de celle analysée en FTIR.

### **3.3.1.2 Impact de la nature du matériau et de l'absorption d'eau sur l'énergie de collage direct**

Nous avons observé dans la sous-partie précédente (partie 3.3.1.1) que suivant la nature du matériau qui été déposé, il y avait différentes quantités d'eau et de silanols qui étaient constatées au sein du matériau, que cela soit directement après le dépôt ou bien entendu après une exposition prolongée à l'environnement salle blanche. Notamment, les matériaux issus d'un système d'injection de type bulleur détiennent juste après dépôt une plus grande quantité d'eau et de silanols que les matériaux issus d'un système d'injection directe liquide, que ces derniers soient tout juste déposés ou vieillis deux mois en environnement salle blanche. L'objectif est désormais d'observer l'impact de ces phénomènes sur l'énergie de collage direct, tout d'abord juste après dépôt, puis après vieillissement en environnement salle blanche.

#### ***3.3.1.2.1 Cas du collage de couches minces d'oxyde de silicium déposées non vieilles***

Ainsi, l'énergie de collage de couches minces non vieilles et de natures différentes furent étudiées dans l'optique de vérifier si les différences d'absorption d'eau et de silanols dans les couches tout juste déposées (dites « asdep ») avaient une influence sur l'adhérence des couches à température ambiante et sur la consolidation de l'interface de collage après traitement thermique.



Après collage, comme observé sur la Figure 53, les énergies de collage direct de collages symétriques de couches minces non vieilles de type injection liquide et de couches minces non vieilles de type bulleur sont mesurées pour différentes températures de consolidation de collage.

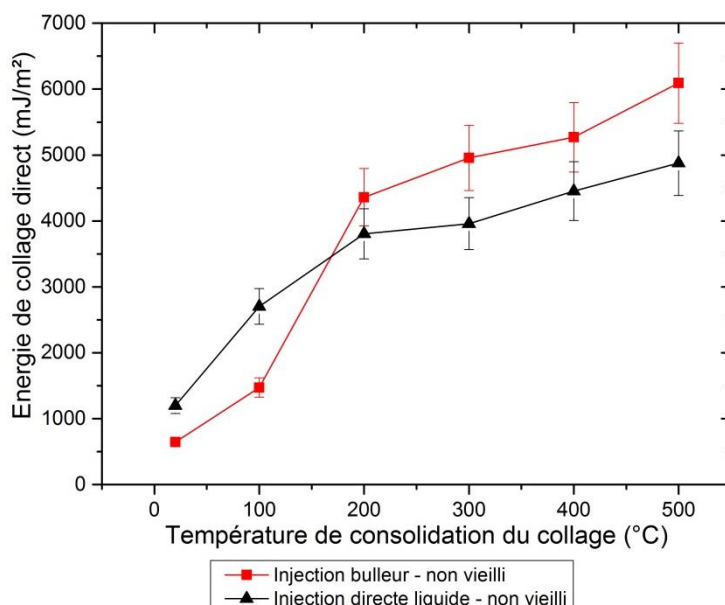


Figure 53 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation de collages de différentes natures (bulleur et injection directe liquide) de couches minces non vieilles d'oxydes déposés PECVD (épaisseur 1 µm, déposé à 400°C, CMP Touch 50 nm)

Au-dessus de 200°C, l'énergie de collage direct des collages d'oxydes de silicium non vieillis de type bulleur est plus élevée que l'énergie de collage correspondante des collages d'oxydes de silicium de type injection liquide. Cela est dû à une différence de structure globale de matériau. En effet, comme montré précédemment, les spectres FTIR des matériaux non vieillis de type bulleur ont une plus grande quantité de Si-OH et d'eau que les matériaux non vieillis issus d'injection directe liquide. De plus, une augmentation surprenante de l'énergie de collage direct entre 100°C et 200°C peut être observée pour les collages de couches minces de matériaux issus de systèmes d'injection de type bulleur. Ces couches minces ont absorbé une certaine quantité d'eau, et cette eau a été utilisée pour améliorer le scellement de l'interface de collage.

Comme démontré plus tard dans les Figure 61 et Figure 62, une température de 200°C est nécessaire pour permettre à l'eau de migrer à l'interface de collage et d'être utilisée pour le renforcement de celle-ci. Dès la température ambiante les deux collages présentent des énergies assez élevées. Ceci est un effet qui ne sera pas très étudié dans cette thèse mais il a été montré dans le laboratoire que même à température ambiante, le collage direct commence à évoluer. On en voit ici les effets exacerbés par la CMP et la présence d'oxyde déposé. L'étude de la corrosion sous contrainte à l'interface de collage (cf. partie 3.3.5) permettra d'explicitier la présence de liaisons covalentes dès la température ambiante, ce qui explique entre autres les fortes énergies de collage obtenues à température ambiante.

Finalement, les collages d'oxydes de silicium déposés issu de systèmes d'injection de type bulleur montrent une énergie de collage à 500°C bien supérieure à 5 J/m² qui est l'énergie connue comme étant l'énergie de fracture du silicium. Puisque les échantillons ne sont pas fracturés lors de l'insertion de lame et que ceux-ci sont bien ouverts à l'interface de collage, cela prouve qu'une partie de l'énergie est dissipée à travers le volume d'oxyde

déposé. Le système n'est donc pas purement élastique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'oxyde contient beaucoup d'eau. Une corrosion sous contrainte interne au sein même de l'oxyde doit permettre à ce dernier de se déformer et de dissiper une partie de l'énergie mécanique fournie par le DCB. Moins d'énergie est alors disponible pour ouvrir l'interface et l'on mesure une faible longueur décollée que le calcul mathématique (qui ne prend pas en compte cette dissipation supplémentaire d'énergie) traduit par une énergie de collage importante. Il est toutefois correct de parler d'énergie de collage car il faut bien fournir plus de 5 J/m<sup>2</sup> pour séparer les deux plaques. Il serait en revanche faux de diviser par deux cette énergie et de dire que l'on a ainsi des énergies de surface supérieure à 2,5 J/m<sup>2</sup>.

### 3.3.1.2.2 Comparaison avec les collages d'oxydes de silicium préalablement exposés à l'environnement salle blanche

Il a été observé en partie 3.3.1.1 que les oxydes de silicium déposés via un système d'injection de type bulleur présentaient une augmentation accrue des quantités d'eau et de silanols présentes en leur sein dès lors qu'ils avaient été exposés suffisamment longtemps à l'environnement salle blanche. Les oxydes de silicium déposés via un système d'injection liquide directe ont cette caractéristique moins exacerbée.

Il a par ailleurs été montré précédemment en partie 3.3.1.2.1 que le faible surplus d'eau emmagasiné tout juste après dépôt (remise à l'air en sortie d'équipement de dépôt PECVD) par les oxydes de type bulleur par rapport aux oxydes de type injection directe liquide était suffisant pour avoir un impact sur l'énergie de collage direct, et ce, principalement à des températures de consolidation de l'interface de collage supérieures à 200°C.

Il serait donc intéressant de vérifier si l'augmentation accrue d'eau et de silanols au sein des oxydes de type bulleur lors d'un temps d'exposition suffisamment long à l'environnement salle blanche confirme l'hypothèse d'une énergie de collage encore plus exacerbée.

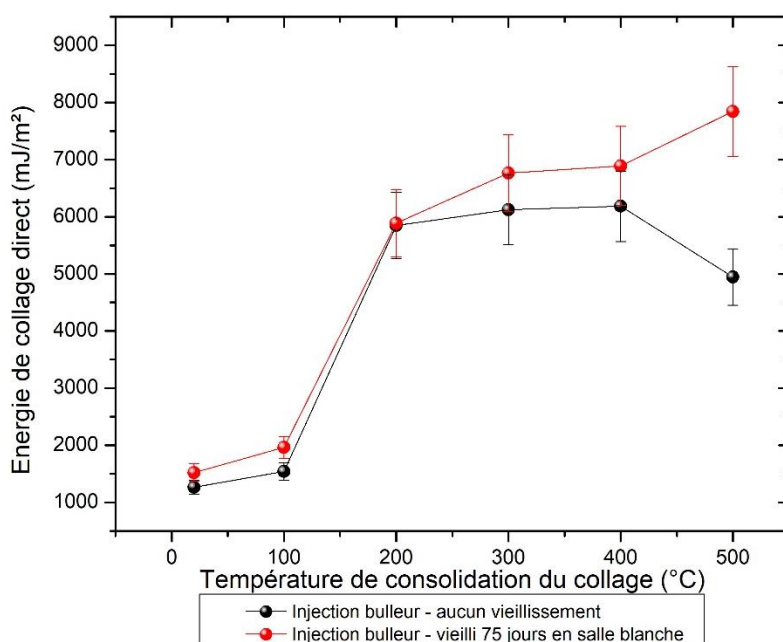


Figure 54 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation de collages de couches minces d'oxydes déposés PECVD – injection bulleur, avec et sans vieillissement en environnement salle blanche avant collage (épaisseur 150 nm, déposé à 400°C, CMP Touch 50 nm)

En Figure 54, nous pouvons observer l'évolution des énergies de collage de couches minces d'oxydes de silicium déposés via des systèmes d'injection de type bulleur pour des épaisseurs de l'ordre de 150 nm avant CMP. Le choix de montrer l'impact du vieillissement sur des couches plus fines, de l'ordre de 150 nm au lieu de 1  $\mu\text{m}$  a été fait dans le but de mieux expliciter l'impact du vieillissement sur les couches minces et le collage puisque la quantité relative d'eau et de silanols emmagasinée dans des couches plus minces serait exacerbée. On supposait donc que l'impact sur le collage sera exacerbé également.

Nous pouvons tout d'abord constater des énergies de collage très importantes, encore supérieures à celles relevées en Figure 53. Ceci est dû à effet spécifique aux couches déposées de moindre épaisseur dont les propriétés seront plus amplement exposées en partie 3.3.4. Ces couches, de par les propriétés qui leurs sont propres sont capables d'absorber plus rapidement, en relatif des quantités d'eau et de silanols données, ce qui semble avoir un impact sur l'énergie de collage.

En ce qui concerne les énergies de collage relevées ici, nous pouvons constater que les collages non vieillis de type bulleur suivent la même tendance que celle observée précédemment en Figure 53, avec l'observation d'une augmentation drastique de l'énergie de collage entre 100°C et 200°C puis un plateau de haute énergie dans la gamme de température de consolidation du collage allant de 300°C à 500°C. Ce dernier plateau se situe ici à une énergie de collage mesurée aux alentours de 6 J/m<sup>2</sup>. La hausse accrue de l'énergie de collage à 200°C symbolisant là encore l'utilisation de l'eau emmagasinée dans la couche mince pour améliorer le scellement de l'interface de collage. L'exposition prolongée à l'environnement salle blanche préalablement au collage permet l'augmentation de la teneur en eau et en silanols au sein de la couche déposée (cf. Figure 52) et donc consécutivement comme observé ici une augmentation substantielle de l'énergie de collage avec des énergies de collage allant de 6 J/m<sup>2</sup> à 8 J/m<sup>2</sup>.

Comme explicité précédemment en partie 3.3.1.2.1, les très fortes énergies de collage relevées (8 J/m<sup>2</sup>), bien supérieures à l'énergie de fracture du silicium (5 J/m<sup>2</sup>) sous-jacent à la couche d'oxyde déposé sans occasionner la rupture du silicium (se matérialisant par la casse de la barrette) sont probablement le fait d'une énergie dissipée dans le volume d'oxyde déposé. Cette dissipation s'opérant vraisemblablement par le biais d'une corrosion sous contrainte dans le volume de l'oxyde lors de la formation de paires de silanols sous l'effet de l'eau. Ce phénomène a été explicité dans la partie bibliographique à propos de la diffusion de l'eau dans les silices (cf. partie 1.3.1.1 et partie 1.3.5).

La capacité d'absorption d'eau des couches minces d'oxydes de silicium déposés étant clairement établie, de même que l'impact de celle-ci sur l'énergie de collage direct, il serait désormais intéressant de comprendre plus finement le scellement de l'interface de collage et le rôle de la nature du matériau et de l'absorption d'eau lors de la fermeture de l'interface de collage.

### **3.3.1.3 Etude du scellement de l'interface de collage**

Dans l'objectif de comprendre de manière plus approfondie les mécanismes impliqués dans la fermeture de l'interface de collage pour les collages de couches minces d'oxydes de silicium déposées par PECVD en fonction de la nature de ces dernières, du vieillissement et de l'épaisseur déposée d'oxyde de silicium, des études complémentaires ont ainsi été réalisées. Plusieurs collages ont ainsi été caractérisés par la méthode de réflectivité des rayons X à haute énergie.

Cette expérimentation permet de mesurer le profil de densité électronique du collage (cf. partie 2.2.2.3). Le profil de densité électronique se déduit de la courbe  $q^4 \cdot R(q)$  où  $R(q)$  représente la réflectivité mesurée (courbe en  $1/q^4$  comportant des franges de Kiessig) selon la norme du vecteur d'onde incident  $q$ . Cette réflectivité  $R(q)$  correspond à la transformée de Fourier de la dérivée du profil de densité électronique  $\rho(z)$ .

### 3.3.1.3.1 Première expérimentation : étude de l'influence de la nature de l'oxyde déposé sur le scellement de l'interface de collage

Une première expérimentation fut réalisée en XRR à haute énergie sur divers collages d'oxydes de silicium déposés par PECVD de différentes natures (injection de type bulleur et injection directe liquide) n'ayant subi aucun vieillissement en salle blanche. Les courbes de réflectivité en  $q^4 \cdot R(q)$  et les profils de densité à l'interface de collage correspondants sont représentés dans le Tableau 6.

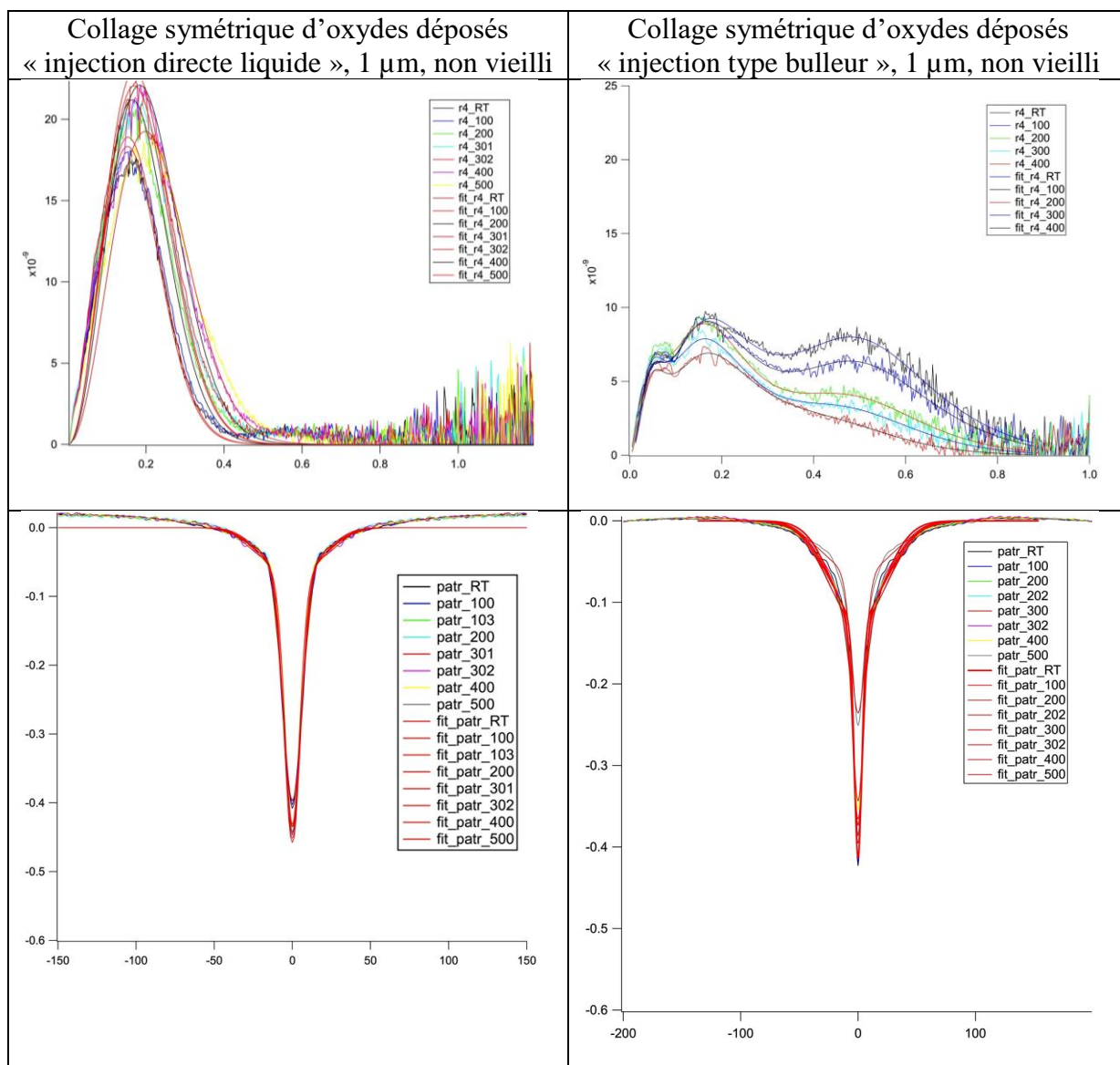


Tableau 6 : Courbes de réflectométrie (sous forme  $q^4 \cdot R(q)$ ) (ligne 2) et profils de densité électronique à l'interface de collage correspondants (ligne 3) pour des collages symétriques d'oxydes de silicium déposés de 1 µm d'épaisseur, non préalablement vieillis, et issus de système d'injection directe liquide (colonne de gauche) et de système d'injection de type bulleur (colonne de droite).

Ces premières expérimentations en XRR nous permettent de nous rendre compte des différences de comportement en collage des deux types de matériaux lorsqu'ils sont tout juste déposés. En ce qui concerne les courbes de réflectivité, on remarque peu d'évolutions avec l'augmentation de la température de consolidation du collage. Cela se confirme après déconvolution lorsque le profil de densité électronique à l'interface de collage est déterminé. Ce dernier montre peu d'évolution lorsque la température de consolidation de l'interface augmente. L'interface de collage ne se referme que peu, ce qui semble a priori contradictoire avec les résultats d'énergie de collage correspondants (cf. Figure 53) qui révélaient une augmentation continue de l'énergie de collage direct avec l'augmentation de la température de consolidation de collage.

Néanmoins, il semble y avoir une réelle différenciation entre les deux natures de matériaux en ce qui concerne leurs comportements respectifs à l'interface de collage. En effet, les courbes de réflectivité des collages symétriques de couches minces d'oxydes déposés issus de système bulleur demeurent très différentes, avec une composante très étroite, de celles observées précédemment concernant les collages de matériaux de type injection liquide. La différenciation se confirme ensuite au niveau du profil de densité électronique dévoilant une fermeture accrue de l'interface de collage à 400°C et 500°C. Cette différenciation entre les deux matériaux, non vieillis, est en accord avec les résultats d'énergie de collage obtenus en Figure 53 concernant les collages de matériaux non préalablement vieillis. En effet, il était montré qu'au-dessus d'une température de consolidation de 200°C, les matériaux issus de systèmes d'injection de type bulleur avaient une meilleure énergie de collage. Ce dernier fait étant dû à la plus large quantité d'eau et de silanols présents dans l'oxyde bulleur non modifié après dépôt (cf. Figure 52).

Il convient désormais d'étudier plus finement les résultats afin de vérifier la possibilité de faire émerger des tendances plus fines (évolution de la largeur d'interface et de la profondeur d'interface de façon différenciée) concernant l'évolution de l'interface de collage, et ce, notamment pour les collages d'oxydes déposés issus de systèmes d'injection directe liquide dont l'interface montrait peu d'évolution lors d'une analyse globale. Pour ce faire, nous avons retracé l'évolution, en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage, des profondeurs d'interface de collage (i.e. plus précisément la profondeur du pic de déficit de densité électronique) et des largeurs à mi-hauteur de l'interface de collage (i.e. du pic de déficit de densité électronique correspondant) pour les deux types de matériaux. Ces résultats sont référencés en Figure 55.

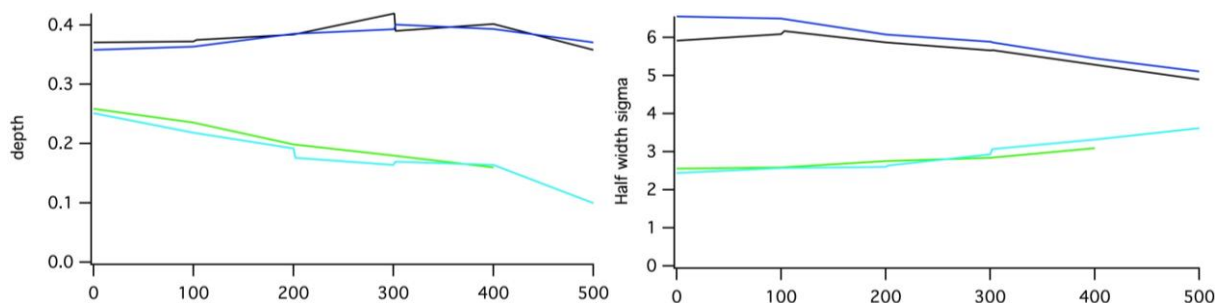


Figure 55 : Représentations, selon la température de consolidation de l'interface de collage (°C), des profondeurs d'interface de collage (i.e. profondeur du pic de déficit de densité électronique) à gauche et des largeurs à mi-hauteur de l'interface de collage (i.e. du pic de déficit de densité électronique correspondant) à droite des collages symétriques d'oxydes de type injection directe liquide (courbes bleue foncées et noire) et des collages symétriques d'oxydes de type injection bulleur (courbes bleu azur et vert clair)

Comme le montrent ces analyses plus fines, la profondeur d'interface de collage des collages de matériaux type « injection directe liquide » semble rester constante alors que la

température de consolidation de l'interface de collage augmente. En plus de rester constante, elle demeure supérieure à la profondeur d'interface de collage des collages de matériaux de type « injection bulleur ». Cette dernière, d'ailleurs, décroît continuellement avec l'augmentation de la température de consolidation du collage donc avec l'augmentation de l'énergie de collage direct (cf. Figure 53). L'augmentation de l'énergie de collage direct des matériaux de type « bulleur » avec l'augmentation de la température de consolidation du collage se traduit ainsi par une diminution de la profondeur de l'interface de collage lorsque l'eau emmagasinée initialement dans l'oxyde de type bulleur est progressivement sollicitée à l'interface de collage au fur et à mesure que la température de consolidation du collage augmente. La réduction de la profondeur de l'interface de collage observée en XRR lors de la consolidation thermique montre le rapprochement des surfaces d'oxydes (scellement du collage) par le biais de la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. La consommation de l'eau contenue dans l'oxyde de type bulleur pendant le recuit de consolidation de l'interface de collage facilite le rapprochement des surfaces d'oxydes.

En revanche, concernant l'évolution de la largeur d'interface de collage avec l'augmentation de la température de consolidation de l'interface de collage, nous pouvons noter une légère et surprenante augmentation de cette dernière en ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium issus de systèmes d'injection de type bulleur. Ceci pourrait être dû à la formation de cavités au niveau de l'interface de collage. Ces cavités peuvent au choix se remplir en dihydrogène ou en eau. L'eau contenue dans l'oxyde ou en provenance de la formation des liaisons siloxanes à l'interface de collage, pourrait migrer vers le silicium pour former du dihydrogène qui serait expulsé à l'interface de collage, et remplir ainsi les cavités. Cette hypothèse ne semble toutefois pas cohérente avec l'augmentation de densité constatée à l'interface de collage pour les collages d'oxydes de type bulleur lorsque la consolidation thermique s'effectue. Une étude de microscopie acoustique sur ces collages permettra de valider ou non cette hypothèse. En revanche, si les cavités se remplissent d'eau, cette dernière pourrait provenir de la consommation des silanols initialement présents à la surface de l'oxyde déposé. La formation des liaisons Si-O-Si s'effectue par réaction de paires de groupements silanols Si-OH l'un avec l'autre et conduit à la formation d'eau qui sera éconduite inéluctablement dans les cavités à l'interface de collage.

Nous pouvons faire émerger ainsi un premier mécanisme de collage pour les oxydes de silicium déposés. Les oxydes ont emmagasiné de l'eau et leurs surfaces sont saturées en groupements silanols. Lors de la mise en contact des oxydes, et au fur et à mesure que la température augmente, l'eau est utilisée pour favoriser le rapprochement des surfaces. On ne sait encore de quelle manière cela s'effectue (effet mécanique ou physicochimique). On sait que l'eau quitte le volume de l'oxyde entre 150°C et 200°C (cf. Figure 61), elle serait dès lors sollicitée pour favoriser le contact entre les surfaces, par exemple en déformant les aspérités en contact. Des liaisons Si-O-Si se forment au fur et à mesure et leur densité augmente drastiquement à 200°C (grande élévation de l'énergie de collage pour les collages d'oxydes de type bulleur). Cette assertion pourra se vérifier via une étude de la corrosion sous contrainte ayant lieu à l'interface de collage lors de la mesure d'énergie de collage direct par insertion de lame. Puis, à mesure que la température de consolidation s'élève encore, des cavités se forment et se rempliraient peut-être d'eau, ce qui sera en accord avec l'augmentation de densité constatée à l'interface de collage vers 400°C et 500°C. Cette eau serait issue de la formation des liaisons Si-O-Si.

Néanmoins, concernant l'évolution de la largeur d'interface avec la température de consolidation, un effet contraire semble se produire pour les collages d'oxydes de silicium issus de systèmes d'injection directe liquide, puisque l'on constate une diminution de la largeur d'interface avec l'augmentation de la température de consolidation. Ce dernier fait



souligne la façon dont s'effectue l'augmentation de l'énergie de collage direct des collages d'oxydes de silicium type « injection directe liquide », i.e. par une réduction de la largeur de l'interface de collage.

### 3.3.1.3.2 Deuxième expérimentation : étude approfondie de l'influence de l'eau (exposition à l'environnement salle blanche avant collage) sur le scellement de l'interface de collage

Afin d'étudier plus en détails l'impact de l'eau sur le scellement de l'interface de collage, une deuxième étude fut réalisée en intégrant des échantillons d'épaisseurs plus fines (permettant potentiellement une plus grande concentration en leur sein) mais aussi en intégrant des échantillons ayant subi un vieillissement en environnement salle blanche avant collage. Le nombre d'échantillon étant relativement important, la nomenclature est définie dans le Tableau 7.

Echantillons	P1	P3	P5	P7
Type de dépôt	TEOS injection liquide	TEOS injection liquide	TEOS injection liquide	TEOS injection liquide
Recuit de séchage post-dépôt ?	Non	Non	Oui	Oui
Vieillissement 60 jours ?	Non	Non	Non	Non
Epaisseur post-CMP	1 $\mu\text{m}$	100 nm	1 $\mu\text{m}$	100 nm
Echantillons	P9	P11	P13	P15
Type de dépôt	TEOS injection liquide	TEOS injection bulleur	TEOS injection liquide	TEOS injection bulleur
Recuit de séchage post-dépôt ?	Non	Non	Oui	Oui
Vieillissement 60 jours ?	Oui	Oui	Oui	Oui
Epaisseur post-CMP	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm

Tableau 7 : Tableau récapitulatif de la nomenclature des échantillons traités lors de la seconde expérimentation d'XRR à haute énergie sur les collages d'oxydes de silicium déposés. En vert, les éléments favorisant a priori la quantité relative d'eau et en orange les conditions opposées.

Un autre objectif de cette deuxième série d'expérimentation consistait à vérifier à nouveau les résultats obtenus concernant les collages d'oxydes « injection liquide » de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur non vieilli, pour lesquels il nous apparaissait surprenant de ne pas constater une nette fermeture de l'interface de collage qui aurait dû se matérialiser par une réduction de la profondeur du pic de déficit de densité électronique. Ces collages correspondent donc aux échantillons P1 et P5.

Ainsi, on remarque désormais une évolution de la réflectivité selon la température, alors que cela n'était pas le cas auparavant. On peut observer dans la Figure 56 ci-dessous la courbe de réflectivité  $q^4 \cdot R(q)$  de l'échantillon P1 à titre d'information, ainsi que le profil de densité électronique à l'interface de collage correspondant. Puisque les collages en question sont parfaitement symétriques, il est possible de procéder à une inversion des mesures de réflectométrie pour déterminer le profil de densité (courbe rouge). Il est en outre possible de décrire le profil comme étant une somme de Gaussienne et d'ajuster les paramètres à la réflectivité pour reconstituer le profil par la suite (courbe bleue).

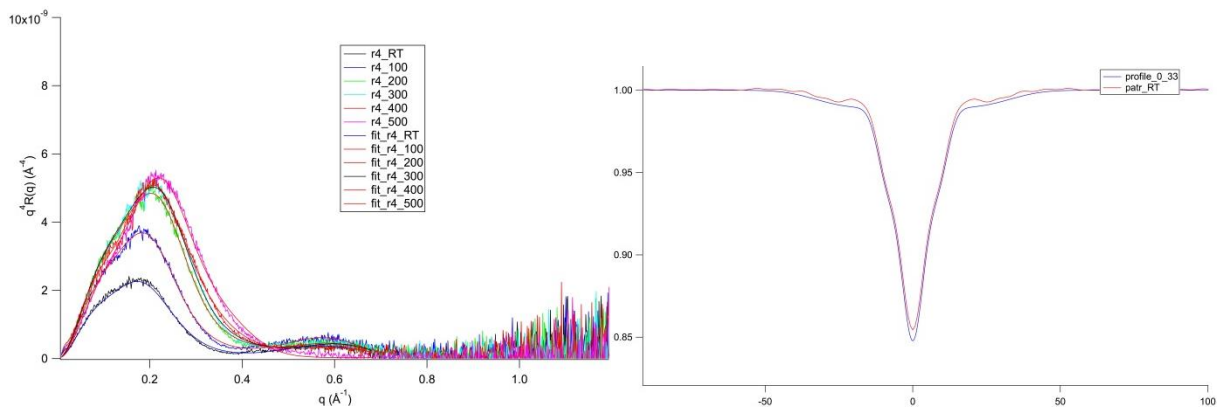


Figure 56 : Courbes de réflectivité  $q^4 \cdot R(q)$  de l'échantillon P1 pour différentes températures de consolidation du collage (à gauche) et profil de densité électronique correspondant à température ambiante (à droite)

En revanche, en ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium déposés de 100 nm d'épaisseur post-CMP, on constate l'apparition flagrante de franges d'épaisseur (cf. Figure 57). Les calculs de l'épaisseur et de la densité sont alors grandement facilités par les mesures respectives de l'interfrange et du contraste obtenues par rapport au silicium.

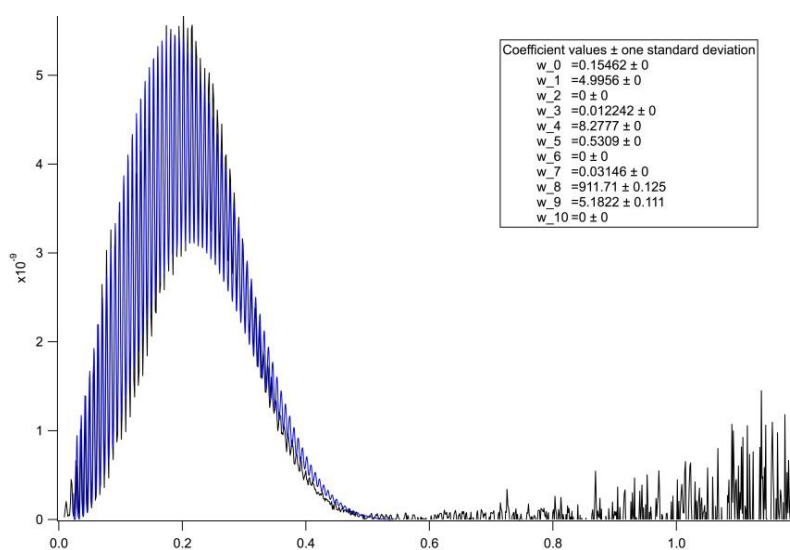


Figure 57 : Exemple de courbe de réflectivité en  $q^4 \cdot R(q)$  pour un collage d'oxydes de silicium déposés de 100 nm d'épaisseur post-CMP

Par ailleurs, on remarque notamment que le profil de densité électronique obtenu à l'interface de collage n'est pas un simple trou « gaussien » (cf. Figure 56, courbe de droite). Il y a en effet plusieurs composantes qui décrivent le profil, on repère ainsi deux composantes assez étroites et une composante plus large. Cela témoigne sans doute de la présence de parties superficielles moins denses de l'oxyde.

Puisque la séparation des deux composantes étroites est relativement arbitraire, notamment si leurs largeurs sont proches, il est intéressant de représenter dans la Figure 58 ci-dessous la somme des profondeurs et une largeur moyenne, ce qui revient à fitter le profil de densité de l'interface par le biais d'une gaussienne dont on donne les profondeurs et largeurs à mi-hauteur.



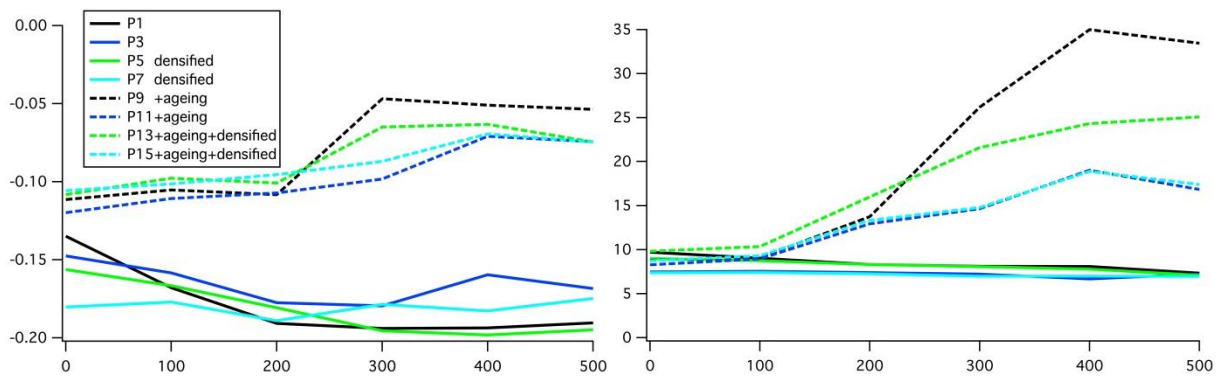


Figure 58 : Illustrations respectives de l'évolution de la profondeur d'interface de collage (à gauche) et de la largeur d'interface à mi-hauteur correspondante (à droite) selon la température de consolidation du collage pour différents collages d'oxydes de silicium déposés (nature, épaisseur, vieillissement)

Ces expérimentations nous permettent de vérifier l'influence de différents paramètres : nature du matériau, vieillissement, épaisseur, recuit de séchage post-dépôt ; sur le scellement de l'interface de collage.

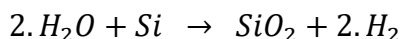
Concernant l'influence la nature du matériau, seuls les échantillons P11 et P15 sont des collages de matériaux issus de systèmes d'injection de type bulleur. Cependant, ils ont tous deux subis un vieillissement en environnement salle blanche avant le collage. Aucune tendance forte ne se dégage clairement ici concernant l'influence de la nature du matériau. Les collages de matériaux de type bulleur montrent tous une interface de collage se refermant (i.e. une profondeur d'interface qui se réduit : les surfaces en contact se rapprochent) avec l'augmentation de la température de consolidation du collage. Ce qui est conforme aux résultats obtenus lors de la première série d'expérimentation en XRR (cf. Figure 55). Les collages de matériaux issus de systèmes d'injection directe liquide ne montrent pas systématiquement une réduction de la profondeur de l'interface de collage avec l'augmentation de la température de consolidation. Ce dernier fait correspondant en réalité à la fermeture de l'interface de collage par le biais d'un rapprochement des surfaces d'oxydes via la formation de liaisons covalentes de types siloxanes Si-O-Si.

Les matériaux issus d'un système d'injection de type bulleur (P11 et P15) ayant tous reçus un procédé de vieillissement comme c'est le cas également pour une partie, seulement, des matériaux issus de système d'injection liquide (P9 et P13), on ne peut différencier, selon la nature du matériau, les deux tendances observables graphiquement concernant l'évolution de l'interface de collage à savoir :

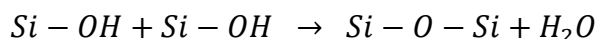
- La fermeture progressive de l'interface de collage et augmentation conjointe de la largeur moyenne à mi-hauteur de l'interface de collage avec l'augmentation de la température de consolidation du collage.
- Ou la non-évolution de l'interface de collage que ce soit en termes de profondeur d'interface de collage ou de largeur d'interface de collage à mi-hauteur.

On s'aperçoit, dès lors, que le vieillissement est dans ce cas l'élément différenciant entre un collage qui voit son interface se sceller fortement et un autre dont ce mécanisme n'est pas flagrant en réflectivité des rayons X. Si l'on observe l'évolution de la largeur d'interface de collage pour les collages de matériaux issus de systèmes d'injection de type bulleur, on peut remarquer une augmentation de cette dernière avec l'augmentation de la température de consolidation du collage. Ce qui n'est pas le cas de l'ensemble des collages de matériaux issus de systèmes d'injection liquide directe référencés dans cette dernière étude.

Cette augmentation de la largeur d'interface alors que l'interface de collage est en train de se refermer signifierait l'apparition de cavités à l'interface de collage. Ces cavités pourraient se remplir progressivement de gaz (H<sub>2</sub> notamment) ou d'eau. Le dihydrogène serait issu de l'oxyde lui-même. En effet, l'eau contenue dans ce dernier, sous l'effet d'un budget thermique (recuit de consolidation de l'interface de collage) serait susceptible de migrer en direction du silicium sous-jacent à l'oxyde déposé, et formerait à son contact du dihydrogène qui diffuserait en direction de l'interface de collage avec la réaction suivante :



L'eau, dans ce scénario de formation du dihydrogène par consommation du silicium sous-jacent, n'est pas nécessairement celle initialement présente dans l'oxyde. Elle pourrait tout aussi bien provenir de la formation des liaisons Si-O-Si (cf. réaction plus bas et scénario dans lequel les cavités se remplissent d'eau). Les mesures à venir de microscopie acoustique à l'interface de collage nous permettront de valider ou non cette hypothèse. Une autre suggestion serait que les cavités formées se remplissent progressivement d'eau. En effet, cette assertion est plausible puisqu'il est observé, conjointement avec la formation des cavités, une augmentation de la densité électronique à l'interface de collage. L'eau pourrait être issue de la formation des liaisons siloxanes Si-O-Si à l'interface du collage lors du scellement de cette dernière. En effet, les oxydes déposés étant hydrophiles, leurs surfaces demeurent donc, à température ambiante, saturées en groupement silanols Si-OH. Ainsi, dès lors que l'interface de collage se scelle, les liaisons siloxanes se forment progressivement (avec l'augmentation de la température de consolidation du collage donc) et de l'eau est ainsi produite par le biais de la réaction suivante :



L'eau serait alors susceptible d'être stockée dans les cavités à l'interface de collage si tant est qu'elle ne diffuse pas le volume d'oxyde. On observe d'ailleurs, à ce sujet une différenciation suivant la nature du matériau en ce qui concerne l'évolution de la largeur d'interface de collage pour les collages de matériaux vieillis. En effet, les collages de matériaux vieillis de type bulleur ont des interfaces moins larges (poches d'eau moins importantes) que les collages de matériaux vieillis de type injection liquide. Cela pourrait être dû au fait qu'une partie de l'eau diffuse dans l'oxyde de type bulleur, plus prompt à absorber de l'eau, ce qui induirait la présence de cavités d'eau de taille plus contenue à l'interface de collage. Si une partie de l'eau diffuse dans l'oxyde de type bulleur dans ces gammes de températures (300°C à 500°C), on peut se demander quelle serait sa contribution relative aux propriétés mécaniques de la silice (baisse de la raideur de la silice) de manière à augmenter l'énergie de collage des collages d'oxydes de type bulleur.

Encore une fois, il est impossible d'affirmer que cette différenciation de tendance de formation de cavités est propre aux matériaux de type bulleur. En revanche tous les collages de matériaux vieillis sont concernés par ce phénomène de création de cavité, ce qui n'est aucunement le cas des collages de matériaux issus de systèmes d'injection directe liquide. Si l'on observe conjointement l'évolution de la profondeur d'interface et de la largeur d'interface en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage pour les collages d'oxydes de silicium déposés non vieillis, il semblerait que ces derniers ne voient leurs interfaces de collage évoluer, ce qui semble toujours paradoxal au vu de l'augmentation de l'énergie de collage constatée pour ces collages avec l'augmentation de la température de consolidation du collage. En tout cas, l'écart de comportement en collage, entre les oxydes vieillis d'une part et les oxydes non vieillis d'autre part, est confirmé. Par la même occasion,

l'impact d'une grande quantité d'eau emmagasinée en subsurface de l'oxyde de silicium déposé avant collage sur le scellement de l'interface de collage est a fortiori démontré.

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur d'oxyde déposé sur la fermeture de l'interface de collage, celle-ci ne semble pas évidente. En effet, les profondeurs d'interface de collage et largeurs d'interface de collage à mi-hauteur n'évoluent que très peu quelques soient les épaisseurs déposées si l'on compare entre eux les collages ayant pour seul élément différenciant l'épaisseur (i.e. P1 comparé à P3 ou P5 comparé à P7). Certes, certains collages d'oxydes déposés de faible épaisseur (100 nm post-CMP) montrent une flagrante fermeture de l'interface de collage avec l'augmentation de la température de consolidation du collage, mais il s'agit des collages d'oxydes minces vieillis. Ainsi, cette différenciation de comportement nous semble plutôt attribuée à la longue exposition des oxydes déposés à l'environnement salle blanche avant collage.

Concernant l'effet du recuit de séchage effectué après dépôt, dont une étude plus approfondie lui sera consacré dans une autre sous-partie à venir. Les oxydes ayant subis après dépôt un recuit de séchage (450°C, 2 heures sous O<sub>2</sub>) ne semblent pas se démarquer en collage que cela soit pour les collages d'oxydes vieillis vis-à-vis des autres collages d'oxydes vieillis ou des collages d'oxydes non vieillis vis à vis des autres collages d'oxydes non vieillis.

Afin d'obtenir une vision un peu plus globale des effets intervenants à l'interface de de collage, il est possible d'observer l'évolution du profil d'interface ou aire de l'interface. L'aire de l'interface de collage (produit de la largeur à mi-hauteur du pic de déficit de densité électronique de l'interface de collage par la profondeur du pic de déficit de densité électronique) de ces collages en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage est tracée en Figure 59.

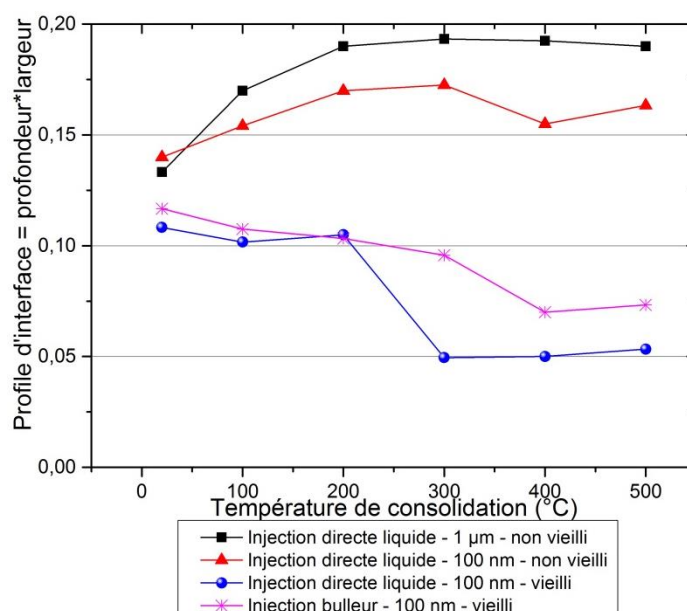


Figure 59 : Profil d'interface de différents collages de films SiO<sub>2</sub> vieillis et non vieillis PECVD en fonction de la température de consolidation du collage

Il apparaît que les collages de couches minces SiO<sub>2</sub> PECVD non vieilles ont un volume libre à l'interface de collage plus important que tous les collages de couches minces de SiO<sub>2</sub> PECVD vieilles et ce, même à température ambiante. Cela souligne particulièrement les conséquences d'un vieillissement en environnement salle blanche ou humide des couches

minces d'oxydes de silicium déposées avant le collage, et ce même pour des collages non consolidés via un traitement thermique. Cela signifie donc que le vieillissement a un impact sur les propriétés physicochimiques des surfaces ou subsurfaces d'oxydes de silicium.

Si le vieillissement a un impact sur la physicochimie de l'oxyde de silicium déposé dès la température ambiante, il peut par exemple s'agir de la présence d'une plus grande quantité de groupements silanols Si-OH à la surface de l'oxyde. Par ailleurs, il a été montré que les couches d'oxydes de silicium thermiques (on peut, peut-être supposer une extrapolation aux oxydes déposés) à température ambiante, étaient susceptibles de se lier par le biais de liaisons covalentes lors d'un procédé de collage direct hydrophile [66]. Ce point fut démontré par l'observation de phénomènes de corrosion sous contrainte à température ambiante pour ces collages d'oxydes lors de la mesure d'énergie de collage par la méthode d'insertion de lame à l'interface de collage, ce qui suppose en outre la présence de liaisons covalentes à rompre à l'interface de collage dès la température ambiante [66]. Dès lors, on peut supposer que le vieillissement, puisqu'il permettrait à la surface libre d'oxyde de bénéficier d'une plus grande quantité de liaisons silanols, il permettrait à l'interface de collage d'avoir une plus grande quantité de liaisons covalentes, et ce, dès la température ambiante, d'où une meilleure fermeture de l'interface de collage à température ambiante (comme observé ici en XRR).

Le vieillissement permet donc une meilleure fermeture de l'interface de collage, ce qui signifie une plus grande surface collée. Pour les collages de couches minces vieilles, une nette baisse du profil de l'interface s'opère entre 200°C et 300°C, ce qui correspond à une fermeture encore plus importante de l'interface de collage avec une migration de l'eau du volume de l'oxyde de silicium vers l'interface de collage. Cela sera démontré plus tard dans les Figure 61 et Figure 62. De plus, les collages de couches d'oxydes PECVD issues de systèmes d'injection directe liquide de 100 nm d'épaisseur non vieilles montrent moins de fermeture de l'interface que les mêmes collages de couches plus épaisses (1 µm). Cela confirmera les résultats à venir (Figure 68) relatifs aux énergies de collage de couches très minces.

#### **3.3.1.4 Etude à propos de la défektivité à l'interface de collage**

L'étude de la défektivité à l'interface de collage fait partie intégrante des caractérisations classiques (avec la mesure de l'énergie de collage) de l'interface de collage. En effet, la qualité d'un collage direct en microélectronique ne se mesure pas seulement à la « force » du collage, symbolisée par l'énergie de collage direct. Il s'agit également d'obtenir une large surface collée. Dans cette optique, la technique de microscopie acoustique permet l'évaluation de cette surface collée (cf. partie 2.2.2.2).

Nous avons observé dans les parties précédentes que les oxydes de silicium déposés avaient une capacité certaine à absorber en leur sein de l'eau ou des groupements silanols (cf. Figure 52). Par ailleurs, comme expliqué précédemment dans la partie 3.3.1.3, le scellement de l'interface, transformant des groupements silanols en liaisons siloxanes, produit une certaine quantité d'eau, susceptible au choix d'être stockée partiellement ou en totalité dans des cavités à l'interface de collage ou de diffuser dans le volume de l'oxyde de silicium déposé. Ce faisant, une fois que l'eau diffuse dans l'oxyde, elle est capable par le biais de l'application d'un budget thermique (recuit de consolidation du collage par exemple) de migrer jusqu'à atteindre le silicium sous-jacent. Ce dernier est alors consommé de manière à former de l'oxyde de silicium et du dihydrogène. Le dihydrogène est alors susceptible de rejoindre l'interface de collage formant ainsi une « bulle » de défektivité (i.e. de zone non collée).

Les objectifs de cette sous-partie sont multiples. Il s'agira, dans un premier temps d'observer s'il y a présence ou non de défautivité à l'interface de collage en ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium déposés. Dans le cas où cette présence serait avérée, il est intéressant de déterminer le budget thermique ou la température de consolidation de l'interface de collage nécessaire à l'apparition de cette défautivité. Cette étude nous permet d'améliorer la compréhension des mécanismes ou cinétiques de diffusion de gaz et d'eau au sein de l'oxyde ainsi que les mécanismes se déroulant à l'interface de collage (présence ou non de cavités remplies de dihydrogène, température d'apparition de ces cavités).

A cet effet, plusieurs distinctions furent réalisées concernant les collages étudiés. Cette partie 3.3.1 s'intéressant principalement à l'influence de l'eau et de la nature du matériau sur le collage direct, nous étudierons ici spécifiquement l'influence de la nature du matériau collé ainsi que d'une exposition prolongée à l'environnement salle blanche avant collage sur la défautivité observée à l'interface de collage. Les oxydes de silicium déposés ont une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , leurs natures (collage d'oxydes de type injection directe liquide, et collage d'oxyde de type injection bulleur) et vieillissements (collage juste après dépôt ou collage effectué après une exposition de 2 mois à l'environnement salle blanche) sont donc variables. Pour cette étude, les recuits de consolidation de l'interface de collage sont successifs, c'est-à-dire qu'une image SAM (microscopie acoustique) fut d'abord réalisée à température ambiante pour chaque collage en pleine plaque, puis un recuit de consolidation à 100°C en environnement salle blanche fut réalisé pendant 2 heures avant d'effectuer une nouvelle caractérisation en microscopie acoustique. Le même collage subit ensuite un recuit à 200°C – 2 heures avant une nouvelle caractérisation SAM et ainsi de suite : une nouvelle caractérisation SAM est effectuée sur le même collage qui subit des recuits de consolidation successifs en augmentant la température à chaque fois de 100°C. Les résultats obtenus concernant les collages de matériaux non vieillis sont répertoriés dans le Tableau 8.

Sur ces clichés de l'interface de collage obtenus en microscopie acoustique, les zones blanches correspondent aux zones non collées et les zones noires aux zones collées. Les zones non collées correspondent ainsi à des poches de dihydrogène. Comme nous pouvons l'observer ici, quel que soit la nature de l'oxyde déposé collé, la formation de poche de dihydrogène à l'interface de collage s'effectue à 600°C. En revanche, les collages d'oxydes de type bulleur semblent fournir de plus larges poches de dihydrogène à l'interface de collage que les collages non vieillis de matériaux issus de système d'injection directe liquide. La quantité de dihydrogène fournie par l'eau contenue dans les oxydes de type bulleur est telle qu'elle occasionne une fracture du silicium et du collage dès 600°C. Ce résultat semble cohérent avec les différences de quantité d'eau et de silanols relevées pour les différents matériaux correspondants.

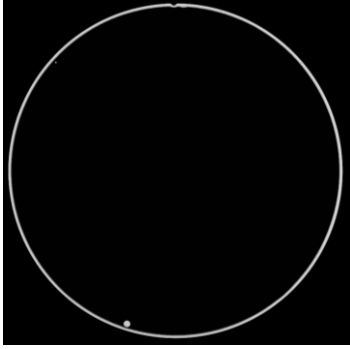
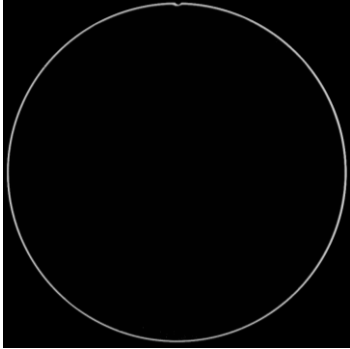
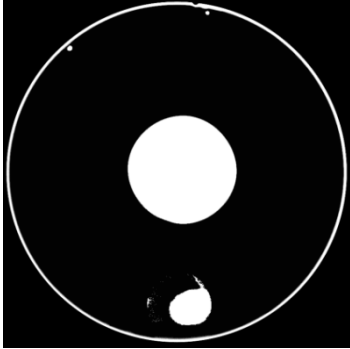
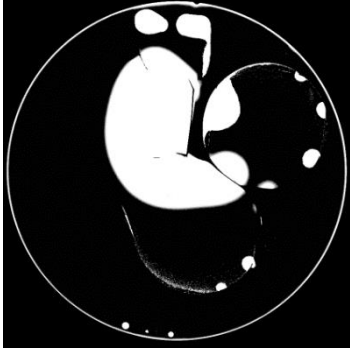


Température de consolidation du collage	Collage d'oxyde déposé de type injection directe liquide, 1 $\mu\text{m}$ déposé, non vieilli	Collage d'oxyde déposé de type injection bulleur, 1 $\mu\text{m}$ déposé, non vieilli
500°C – 2 heures		
600°C – 2 heures		
700°C – 2 heures		

Tableau 8 : Comparatif de la densité de défauts obtenue à l'interface de collage selon la nature du matériau déposé – sans vieillissement préalable en environnement salle blanche

Il serait désormais intéressant d'observer l'impact d'une grande quantité d'eau absorbée dans les couches minces d'oxyde de silicium déposé sur le collage direct de ces dernières. La consolidation thermique du collage permettrait-il l'apparition d'une plus grande quantité de dihydrogène dégazée à l'interface de collage ? La plus grande quantité d'eau absorbée avant collage conduirait-elle à un abaissement du budget thermique nécessaire à l'apparition de la défektivité ? Les résultats obtenus seront-ils cohérents avec les mécanismes mis en place pour le moment, c'est à dire avec les résultats déterminés par les caractérisations réalisées jusqu'ici en XRR, mesure d'énergie de collage et FTIR ? La différenciation observée jusqu'à présent selon la nature du matériau et la quantité d'eau sera-t-elle conservée ? Autant de questions auxquelles il convient de répondre dès à présent.

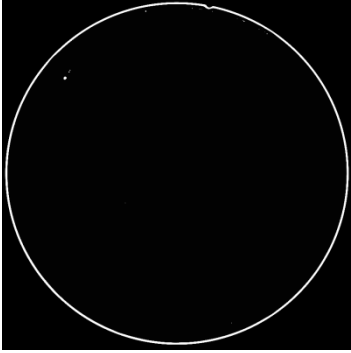
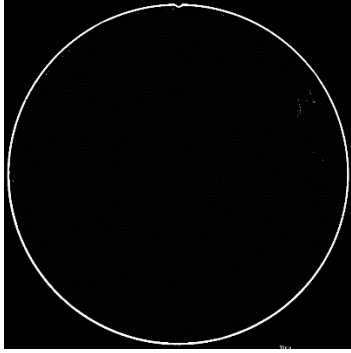
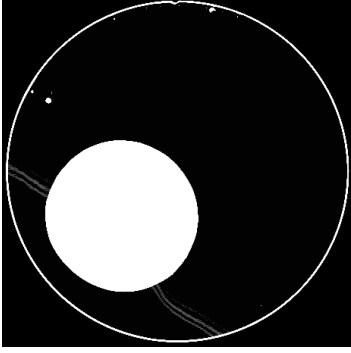

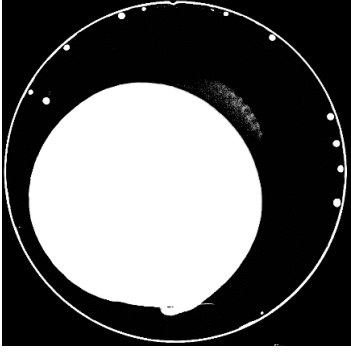
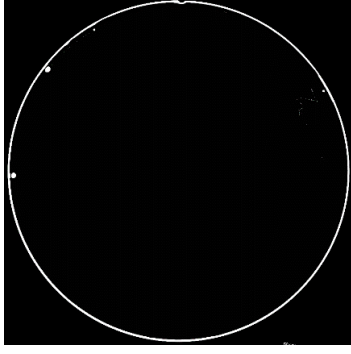
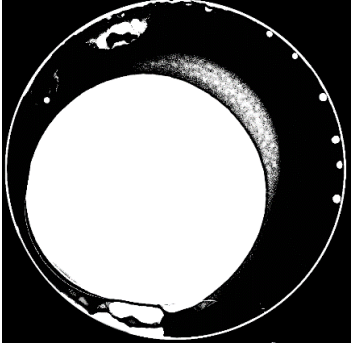
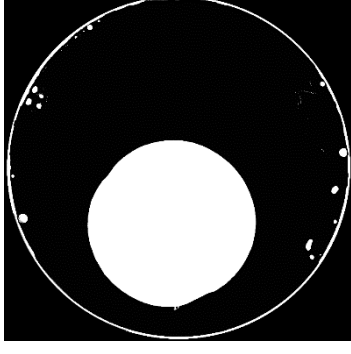
Température de consolidation du collage	Collage d'oxyde déposé de type injection directe liquide, 1 µm déposé, recuit de séchage post-dépôt, vieilli 60 jours avant collage	Collage d'oxyde déposé de type injection bulleur, 1 µm déposé, recuit de séchage post-dépôt, vieilli 60 jours avant collage
300°C – 2 heures		
400°C – 2 heures		
500°C – 2 heures		
600°C – 2 heures		

Tableau 9 : Comparatif de la densité de défauts obtenue à l'interface de collage selon la nature du matériau déposé - avec un recuit de séchage post-dépôt (450°C - 2 heures sous O<sub>2</sub>) et avec un vieillissement préalable de 60 jours en environnement salle blanche



En ce qui concerne les collages d'oxydes de silicium vieillis, nous pouvons constater une apparition plus précoce de la défektivité de collage, en particulier pour les collages d'oxyde de silicium de type injection directe liquide. Il semblerait que le vieillissement, à l'origine d'une plus grande quantité d'eau au sein de l'oxyde de silicium, soit responsable d'une apparition précoce de la défektivité. S'il était possible de supposer l'existence d'une barrière à la diffusion d'eau entre l'oxyde et le silicium concernant les collages non vieillis puisque la défektivité de collage apparaissait systématiquement à 600°C. Cette hypothèse semble désormais révoquée. L'origine de la précocité de l'apparition de la défektivité de collage semble donc être le fait de considérations purement cinétiques. En effet, l'oxyde de silicium vieilli étant plus riche en eau, cette dernière, sous l'effet d'une sollicitation thermique est plus apte à rejoindre rapidement le silicium sous-jacent (puisque plus proche de celui-ci) pour dégazer du dihydrogène qui sera ensuite visible à l'interface de collage.

En revanche, les résultats de défektivité de collage obtenus à propos des collages d'oxydes de silicium vieillis de type bulleur semblent paradoxal au regard de ceux obtenus pour les collages d'oxydes vieillis de type injection directe liquide. Au vu des conclusions précédemment tirées, on s'attendrait plutôt à retrouver une défektivité de collage encore plus importante concernant les collages d'oxydes de type bulleur vieillis. Nous ne sommes malheureusement pas en mesure d'expliquer ce résultat de tendance contraire, et ce, d'autant plus que ce comportement ne sera plus observé sur d'autres mesures de défektivité à venir concernant les mêmes types de collage, mais sur des matériaux déposés d'épaisseur plus faible (150 nm, cf. partie 3.3.4).

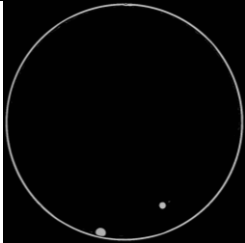
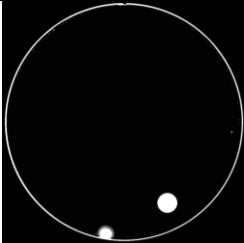
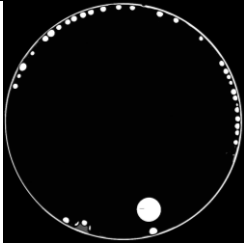
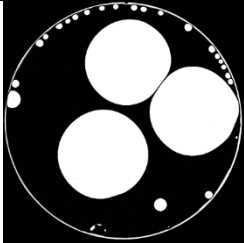
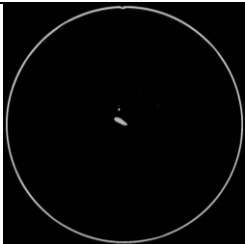
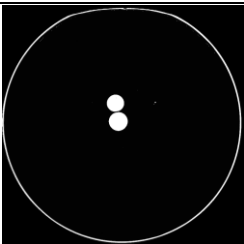
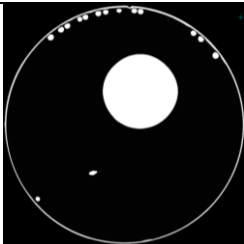
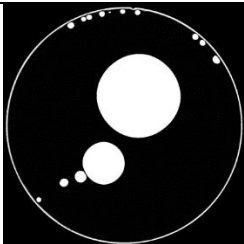
Budget thermique	300°C – 2 heures	500°C – 2 heures	600°C – 2 heures	600°C – 10 heures
Collage d'oxydes type injection directe liquide – 1 µm – sans vieillissement nettoyage hydrophile avant dépôt				
Collage d'oxydes type injection directe liquide – 1 µm – sans vieillissement nettoyage hydrophobe avant dépôt				

Tableau 10 : Tests de différents budgets thermiques consécutifs sur des collages d'oxydes de silicium déposés de type injection directe liquide précédés de différents traitements de nature hydrophobe ou hydrophile.

Suite à ces premières études de défektivité à l'interface de collage, il nous est apparu important de mesurer au mieux l'importance de cette notion de budget thermique, mais également le potentiel impact de la nature (hydrophile ou hydrophobe) de la surface de silicium sur laquelle l'oxyde de silicium était déposé à propos de la défektivité à l'interface de collage. C'est dans ce sens que furent réalisées des expérimentations additionnelles sur des collages d'oxydes de silicium déposés sans vieillissement avant collage et avec un nettoyage au choix hydrophile ou hydrophobe avant le dépôt. Ces différents collages subirent des



traitements thermiques consécutifs d'une durée de 2 heures chacun de 100°C à 600°C par palier de 100°C. Un dernier traitement thermique à 600°C d'une durée de 10 heures fut entrepris.

Il apparaît clairement que la durée du traitement de consolidation du collage joue un rôle important, au même titre que la température, dans la génération de poches de dihydrogène à l'interface de collage. Cet aspect souligne une fois de plus, l'importance des considérations cinétiques dans l'apparition de la défektivité et de l'importance de cette dernière à l'interface de collage. En revanche, il demeure difficile de conclure à propos de l'influence de la nature hydrophile ou hydrophobe du silicium avant dépôt sur la défektivité observée par la suite. En effet, pour un budget thermique de 600°C – 2 heures, le traitement hydrophile avant dépôt semble minimiser la densité de défauts par rapport à un collage d'oxyde dont le silicium sous-jacent avait reçu un traitement hydrophobe alors que le contraire est observé par la suite lorsqu'un second recuit de consolidation de 600°C – 10 heures est appliqué au collage.

Au cours de cette sous-partie 3.3.1, nous avons montré que les oxydes de silicium déposés étaient des entités capables d'absorption d'eau. Nous avons, suite à cela, explicité l'influence de l'eau sur le collage direct, que cela soit en termes d'énergie de collage tout d'abord, ou de fermeture de l'interface de collage et de densité de défauts relevée à l'interface de collage après consolidation. L'objectif de la sous-partie suivante sera d'essayer d'établir un mécanisme ou un moteur pour cette diffusion d'eau au sein des couches d'oxyde déposées.

### **3.3.2 Mécanismes de cinétique d'absorption d'eau**

Il a ainsi été démontré que les couches minces d'oxydes de silicium déposés étaient capables d'absorber de l'eau dans une mesure plus ou moins large selon la technique de dépôt (injection liquide ou de type bulleur) utilisée et il semble que cette eau absorbée au sein de la matrice ait un impact sur le scellement de l'interface de collage. Dès lors, il apparaît intéressant d'étudier plus profondément l'influence du vieillissement de ces couches minces d'oxydes déposés à leur endroit. A cet effet, la variation de la contrainte résiduelle dans le temps de ces différentes couches minces a été mesurée. Comme explicitée sur la Figure 60, il peut encore être observé une différence importante de comportement entre ces deux types de matériaux.

Les oxydes de silicium issus de systèmes d'injection de type bulleur sont en tension avec une contrainte résiduelle juste après dépôt de 40 MPa et deviennent de plus en plus compressifs au fur et mesure du temps d'exposition à l'environnement salle blanche. A l'inverse, les oxydes de silicium issus de systèmes d'injection liquide sont compressifs juste après dépôt avec une contrainte résiduelle située autour de -70 MPa et deviennent légèrement plus compressifs selon le temps d'exposition à l'environnement salle blanche subi mais leurs dynamiques d'évolution de contrainte dans le temps est plus faible que celle observée pour les couches minces d'oxydes de silicium issus de systèmes d'injection de type buller. Ce phénomène de variation de contrainte à la suite d'une diffusion d'eau fut déjà observé par le passé au sein de silices (cf. partie 1.3.5). Il avait notamment été expliqué que l'eau provoquait une relaxation de la silice (cassure de liaisons) engendrant une modification de la contrainte. En effet, il fut explicité, dans cette partie bibliographique, que la transformation de l'eau ayant diffusé en silanols suite à la cassure des liaisons de la matrice d'oxyde engendrait un phénomène de gonflement, modifiant ainsi la courbure de la couche mince et par la même occasion la contrainte résiduelle.

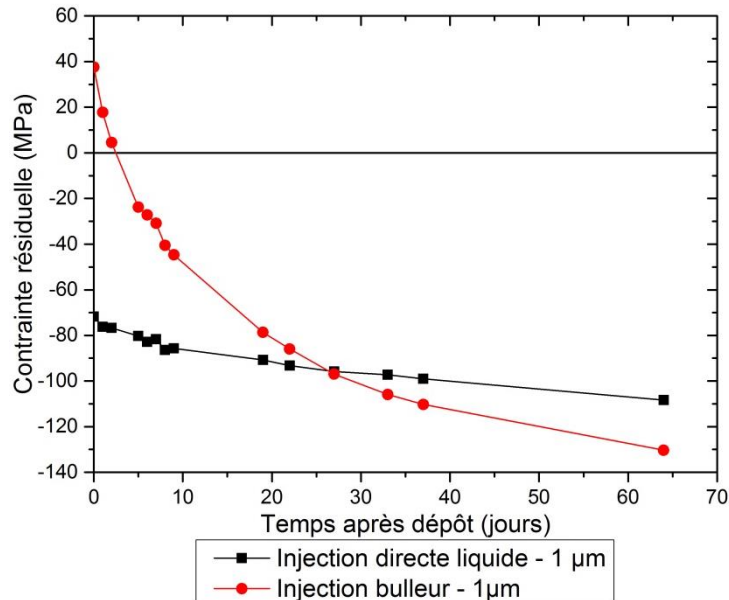


Figure 60 : Evolution au cours du temps de contraintes résiduelles pour différentes natures de couches minces  $\text{SiO}_2$  de type PECVD

Il y a donc une forte corrélation entre la cinétique de variation de contrainte résiduelle des couches minces d'oxydes de silicium de type PECVD d'une part, et la cinétique de diffusion de l'eau montrée par les spectres FTIR d'autre part (cf. Figure 52). Des matériaux ayant des cinétiques de contraintes différentes induisent des cinétiques d'absorption d'eau différentes. De par leurs contraintes en tension après dépôt, les oxydes de type bulleur ont une capacité à faciliter l'absorption d'eau en leur sein et deviennent ainsi de plus en plus compressifs.

Il a ainsi été démontré que la diffusion de l'eau dans les couches minces déposées  $\text{SiO}_2$  PECVD était un phénomène très intéressant concernant l'énergie de collage direct (cf. Figure 53 et Figure 54). Dans le but d'approfondir ces phénomènes d'absorption, des expérimentations additionnelles relatives à la variation de contrainte ont été réalisées. Un oxyde de silicium issu d'un système d'injection de type bulleur, puis vieilli en environnement salle blanche été étudié et a subi consécutivement deux cycles de variation de températures allant de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$  avec retour à la température ambiante couplé à une mesure in-situ de la contrainte résiduelle. Ces mesures d'évolution de la contrainte in-situ en fonction de la température lors de ces deux cycles thermiques sont tracées ici en Figure 61.

Comme on peut le remarquer sur cette Figure 61, les couches minces vieilles d'oxyde de type bulleur ont une contrainte résiduelle initiale de  $-150$  MPa et ces couches minces deviennent de moins en moins compressives au fur et à mesure qu'elles subissent une augmentation de leur température. Entre  $200^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , la désorption de l'eau au sein de la couche d'oxyde s'opère. Après cette première rampe de montée en température, la chauffe de l'échantillon est arrêtée permettant ainsi la descente naturelle en température de celui-ci jusqu'à la température ambiante à laquelle on remarque que l'échantillon a ainsi retrouvé sa contrainte résiduelle initiale obtenue juste après dépôt i.e. sans vieillissement (cf. Figure 60). Un cycle thermique additionnel est ensuite réalisé et la variation de contrainte observée correspondant à cette deuxième montée en température correspond parfaitement à la différence de CTE de l'oxyde de silicium avec son substrat (i.e. le wafer de silicium sous-jacent), ce qui signifie qu'il n'y a plus d'impact de l'eau sur l'évolution de la contrainte résiduelle et donc que l'eau a été entièrement évacuée lors du premier cycle thermique. La contrainte finale obtenue (après la deuxième descente en température de l'échantillon) se

superpose parfaitement à la contrainte intermédiaire obtenue après le premier cycle en température, ce qui implique que la structure de l'oxyde déposé ne semble pas avoir été modifiée par ces cycles en températures jusqu'à 500°C. Nous vérifierons par la suite si ces traitements thermiques modifient ou non la capacité du matériau à réabsorber de l'eau en son sein (cf. Figure 63).

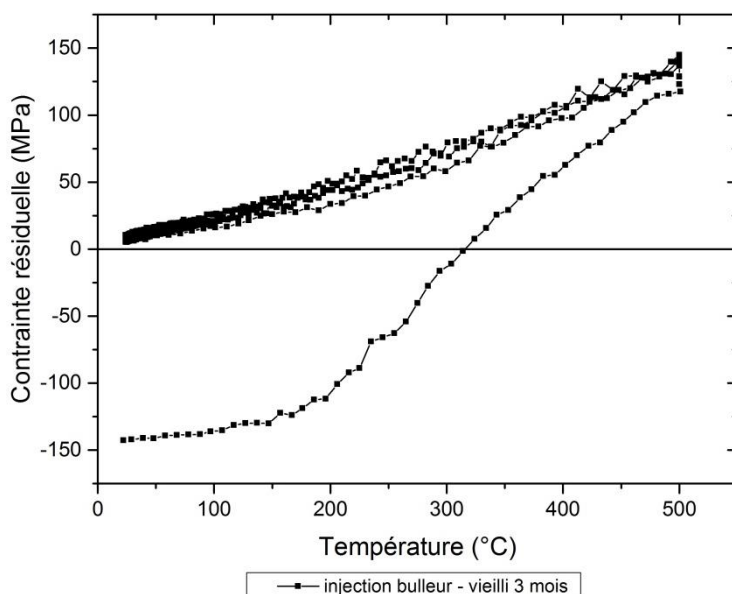


Figure 61 : Deux cycles in-situ consécutifs de mesures d'évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la température (celle-ci évoluant de la température ambiante à 500°C) d'une couche mince SiO<sub>2</sub> vieillie 3 mois issue de système d'injection bulleur

En ce qui concerne la mesure de la variation de la contrainte résiduelle suivant les cycles en température précédemment décrits (de la température ambiante à 500°C), une modification de la nature du matériau caractérisé ou du vieillissement réalisé, ne modifie en rien l'allure de la courbe obtenue. Seules la contrainte initiale (avant le premier cycle thermique) et la contrainte finale (après le deuxième cycle thermique) s'en retrouvent modifiés puisque ces deux paramètres sont caractéristiques respectivement du vieillissement subi et de la nature du matériau.

Les mesures des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O correspondantes aux cycles thermiques précédemment effectués (cf. Figure 61) sur les mêmes matériaux de type bulleur juste après dépôt, 3 mois après dépôt, ainsi qu'après un premier et un deuxième cycle thermique (effectués après ce vieillissement de 3 mois) sont tracées en Figure 62.

Comme on peut l'observer sur cette Figure 62, après un premier cycle thermique, il n'y a plus d'eau présente au sein de la couche mince d'oxyde de silicium déposée ce qui est cohérent avec un retour à la contrainte résiduelle initiale mesurée juste après dépôt comme indiqué sur la Figure 61. Cependant, après ces traitements thermiques, les films d'oxydes sont de nouveaux capables d'absorber de l'humidité. La variation de contrainte résiduelle au cours du temps de ces couches minces après dépôt ainsi qu'après ces deux traitements thermiques consécutifs est visible en Figure 63.

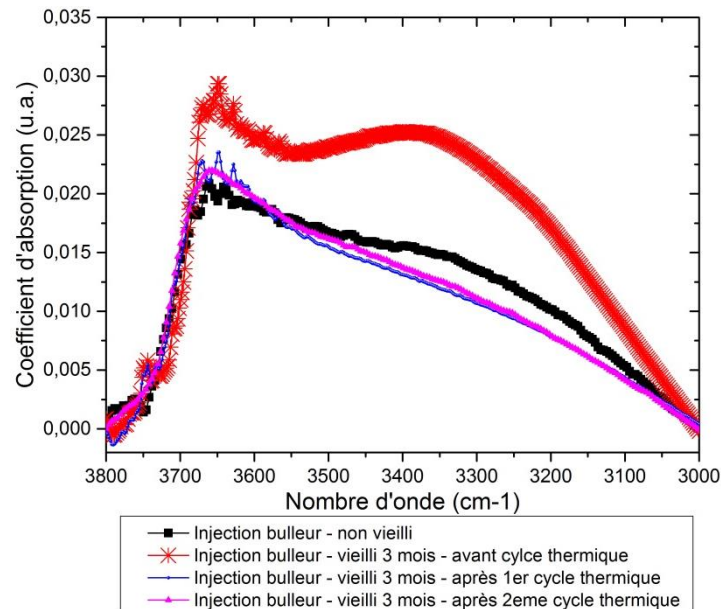


Figure 62 : Mesure des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O observées par FTIR d'une couche mince de type bulleur après dépôt (courbe noire), 3 mois après dépôt (courbe rouge), après un premier (courbe bleue) et deuxième cycle thermique (courbe mauve)

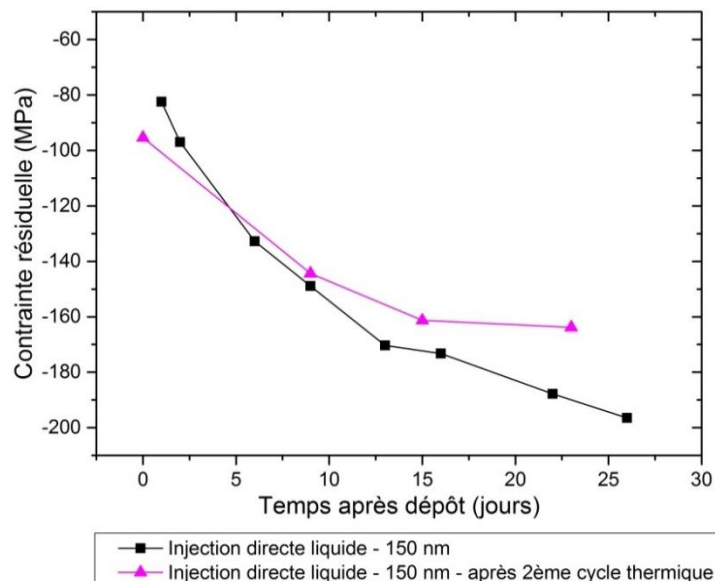


Figure 63 : Variation de contrainte résiduelle au cours du temps d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> PECVD sans aucun cycle thermique et après deux cycles thermiques

Après « séchage » de la couche mince et de l'eau qu'elle contenait, les couches minces d'oxydes de silicium PECVD ont une variation de contrainte résiduelle au cours du temps qui suit globalement l'allure de la variation de contrainte résiduelle initiale après dépôt au cours du temps. Comme démontré précédemment, une cinétique de variation de contrainte similaire entre deux couches implique une cinétique d'absorption d'eau similaire entre ces deux couches. Les traitements thermiques effectués ici (i.e. les deux cycles thermiques consécutifs) n'influencent que très peu la capacité du matériau à se recharger à nouveau en eau au cours du temps. Ils ne modifient donc pas structurellement les oxydes mais permettent simplement de les sécher.

### 3.3.3 Etude de l'influence de traitements thermiques consécutifs à un dépôt d'oxyde de silicium

Dans le cadre de cette thèse, l'influence des recuits de séchage consécutifs à un dépôt a été étudiée. Initialement, il s'agissait d'observer l'impact de ce type de recuit sur les couches d'oxydes de silicium déposées et le collage de ces dernières. L'intérêt de l'étude du recuit de séchage post-dépôt fut exposé dans la partie 2.1.2. Pour rappel, ce type de recuit fut étudié initialement au Leti par F. Chouchane [176] et avait pour objectif de réduire la présence de défautivité de collage à l'interface de collage, notamment pour les collages d'oxydes de silicium déposés par voie silane ( $\text{SiH}_4$ ). Nous verrons donc, si les résultats obtenus sont transposables aux collages d'oxydes obtenus par voie TEOS. Dans le cas des oxydes obtenus par voie silane, le recuit visait à réduire la quantité de silanols présents dans les couches déposées (cf. partie 2.1.2 pour les températures correspondantes aux désorptions des éléments considérés). Notons toutefois que les couches d'oxydes obtenues par voie silane sont très riches en silanols. Le recuit étudié était initialement de  $400^\circ\text{C}$ , pendant une durée d'une heure. Il avait été constaté l'élimination de toute défautivité à l'interface de collage à la condition que la température de consolidation de l'interface de collage n'excédait pas celle du recuit de séchage post-dépôt (cf. partie 2.1.2). Dans le cas contraire, une reprise de défautivité était observée.

Dans le cadre de la thèse, le recuit de séchage sera en outre également utilisé plus tard lorsque seront étudiés les matériaux bicouches (cf. partie 4.4). Le recuit de séchage étudié dans cette partie consiste en un recuit d'une durée de 2 heures, effectué sous un flux  $\text{O}_2$  à  $450^\circ\text{C}$ . Nous avons déjà pu observer en partie 3.3.1.2.2 que ce type de recuit de séchage post-dépôt ne modifiait pas particulièrement les mécanismes de fermeture de l'interface de collage établis par le biais des mesures de réflectivité des rayons X à l'interface de collage. Ainsi, il serait surprenant que le recuit de séchage post-dépôt impacte significativement l'énergie de collage direct. Par ailleurs, nous avons déjà introduit des résultats de défautivité à l'interface de collage concernant les collages d'oxydes de silicium vieillis (cf. Tableau 9). Il a ainsi été montré que le recuit de séchage n'impactait pas la cinétique d'apparition de la défautivité, c'est-à-dire qu'un même budget thermique soit nécessaire pour faire apparaître la défautivité à l'interface de collage que les oxydes aient été séchés ou non après leurs dépôts. Nous verrons cependant dans cette partie s'il résulte un impact concernant la densité de défauts visible pour un budget thermique et un collage donné.

En ce qui concerne l'influence du recuit de séchage sur l'énergie de collage direct, nous avons représenté ici les résultats d'énergie de collage en fonction de la température de consolidation du collage pour des collages d'oxyde non vieillis ( $1\ \mu\text{m}$ ) de type injection bulleur et des collages homologues pour les matériaux de type injection liquide (cf. Figure 64). Les courbes relevées en rouge représentent le collage direct de couches ayant subi le recuit de séchage post-dépôt. Comme attendu par les résultats déjà observés en XRR à propos de la fermeture de l'interface de collage, il ne semble pas que le recuit de séchage impacte d'une quelconque mesure l'énergie de collage obtenue. Il est tout à fait possible que le recuit de séchage ait eu pour conséquence de modifier la teneur en eau et silanols de l'oxyde déposé en lui-même (i.e. dans son épaisseur) sans avoir modifié la physicochimie à la surface (i.e. les silanols adsorbés). Si tel est le cas, le recuit de séchage serait une option intéressante pour obtenir un collage d'énergie élevé avec une défautivité à l'interface de collage contenue voire même une absence de défautivité de collage (en essayant des recuits de séchage au budget thermique plus conséquent).

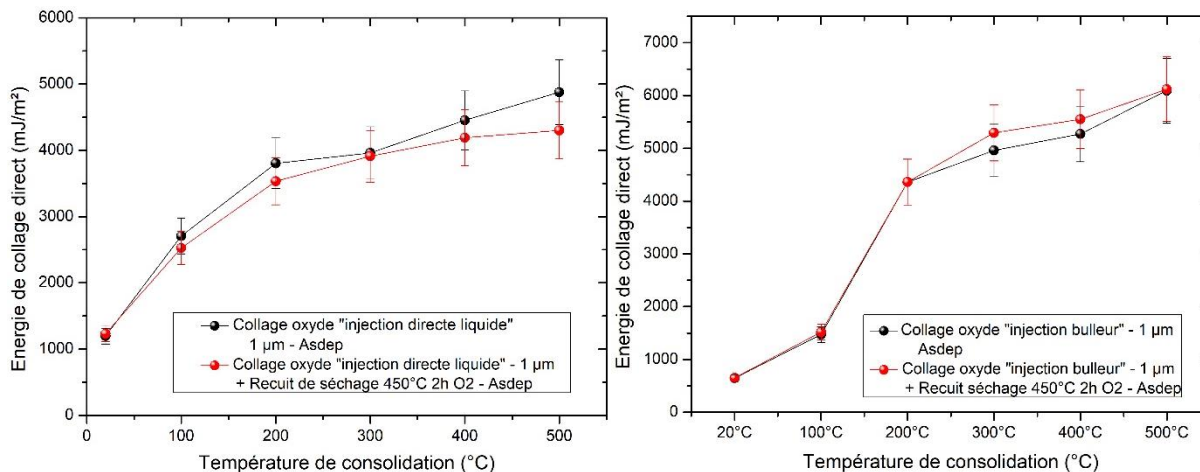


Figure 64 : Impact du recuit de séchage post-dépôt sur l'énergie de collage direct dans le cas du collage d'oxyde type « injection directe liquide » (à gauche) et du collage d'oxyde type « injection bulleur » (à droite)

Sans recuit de séchage	Type de collage	Avec recuit de séchage 450°C 2h sous O <sub>2</sub>
	<b>Collage d'oxyde injection liquide 100 nm - sans vieillissement - consolidation à 600°C - 2 h</b>	
	<b>Collage d'oxyde injection bulleur 100 nm - sans vieillissement - consolidation à 400°C - 2 h</b>	

Tableau 11 : Impact du recuit de séchage sur la défektivité observée à l'interface de collage : illustration ici sur des collages d'oxydes de silicium de faible épaisseur, sans vieillissement préalable au collage

En revanche, l'utilisation de recuit de séchage ne permet pas une élimination totale de la défektivité observée à l'interface de collage (cf. Tableau 11). Cependant, bien que le budget thermique nécessaire à une première apparition de défektivité ne soit pas modifié, le recuit de séchage permet bel et bien de réduire la densité de défauts observable à l'interface de collage. Cela semble logique si l'on considère que l'on a, par l'utilisation de ce procédé évacué une partie ou la totalité de l'eau ou des silanols qui se sont introduit lors du dépôt de l'oxyde par voie TEOS. L'eau évacuée peut tout aussi bien correspondre à l'eau ayant diffusé dans l'oxyde lors de la remise à l'air de ce dernier en sortie de dépôt. Ce type de recuit sera donc



intéressant lorsque nous envisagerons dans le chapitre 4 les oxydes de type bicouche avec pour objectif de conserver une bonne énergie de collage en éliminant totalement la défektivité.

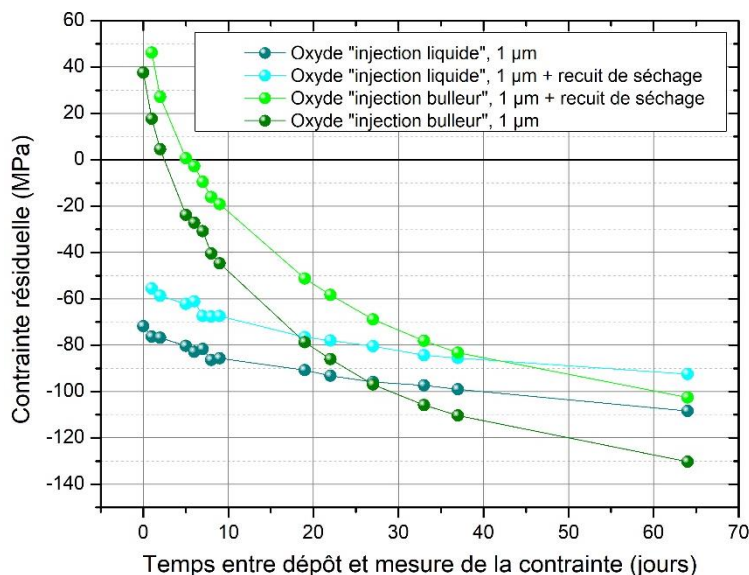


Figure 65 : Influence du recuit de séchage à 450°C - 2 heures sous O<sub>2</sub> sur la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle des couches minces d'oxydes de silicium déposées selon la nature (injection liquide ou injection bulleur) du matériau déposé

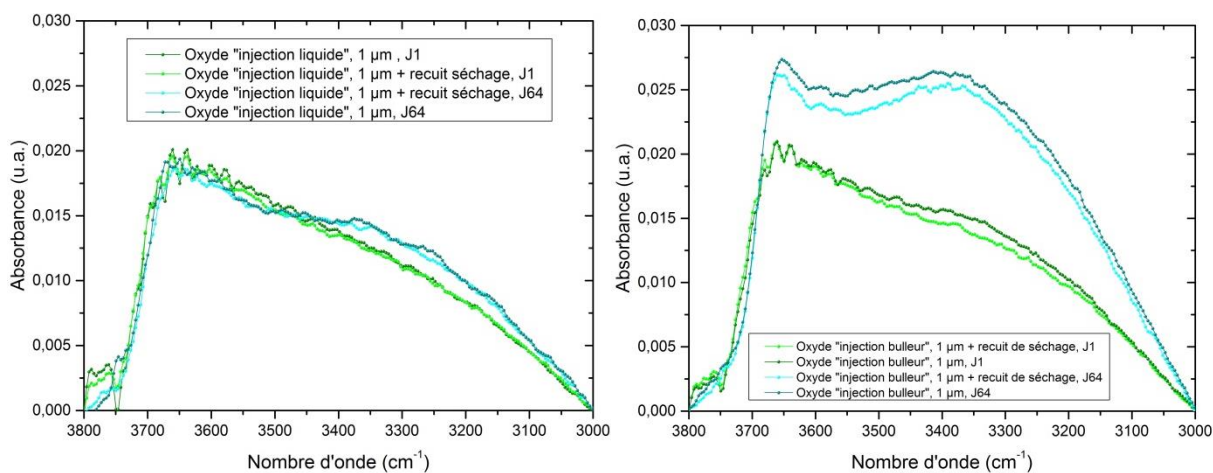


Figure 66 : Influence du recuit de séchage à 450°C - 2 heures sous O<sub>2</sub> sur l'évolution des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O dans le temps, observées par FTIR pour différentes natures de couches minces : couches minces issues de système d'injection liquide à gauche et couches minces issues de système d'injection bulleur à droite

Les oxydes ayant reçu un recuit de séchage, ont donc, a priori une quantité d'eau et de silanols moindre en leur sein. Il est également possible que le recuit ait modifié à la hausse la densité de l'oxyde, réduisant ainsi l'émission de dihydrogène pouvant former des poches à l'interface de collage. L'impact du recuit de séchage se ressent notamment sur la contrainte résiduelle. Cette dernière se retrouve augmentée de 20 à 30 MPa selon la nature de l'oxyde déposé (cf. Figure 65). Cette différenciation peut être le fait d'une différence de quantité de silanol au sein de la couche. On avait précédemment observé que la création de silanols impactait la courbure de l'oxyde (cf. partie 1.3.5) et donc la contrainte. En revanche, le recuit de séchage ne semble pas altérer la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle de l'oxyde déposé et donc sa recharge en eau. En ce qui concerne la recharge en eau suite à un vieillissement en environnement salle blanche, le recuit de séchage ne la modifie pas (cf.

Figure 66). L'écart constaté entre l'oxyde ayant subi le recuit de séchage et son homologue non séché est dû uniquement à la quantité d'eau et de silanols évacuée initialement. Par ailleurs, on remarque également que le recuit de séchage semble plus impactant sur le matériau de type injection bulleur plutôt que sur le matériau de type injection liquide. Mais cela semble cohérent, puisque ces derniers ont des teneurs en eau et silanols initialement plus contenues.

### 3.3.4 Influence de l'épaisseur de l'oxyde déposé sur le collage direct

Dans le but d'observer l'impact de l'épaisseur d'oxyde de silicium déposée sur l'absorption d'eau et sur le collage direct, des couches minces déposées de 150 nm d'épaisseur ont été comparées à leurs homologues d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ .

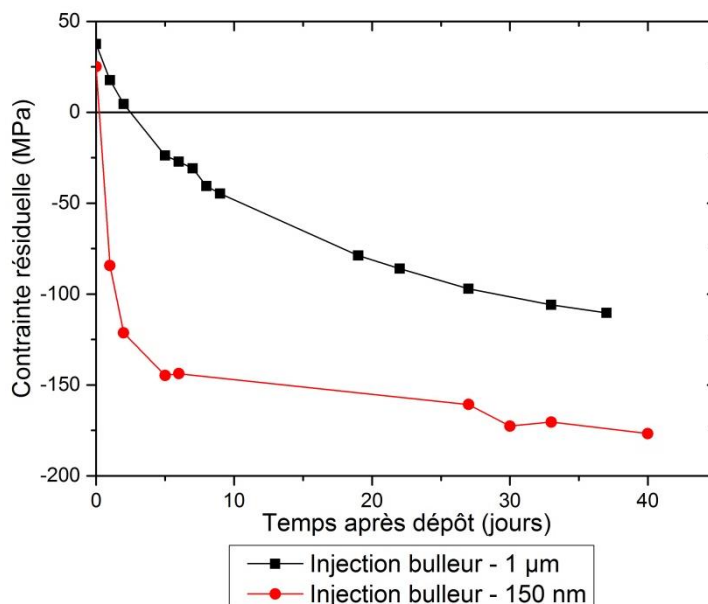


Figure 67 : Evolution au cours du temps de contraintes résiduelles d'une couche de 150 nm d'épaisseur et d'une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> PECVD issus de systèmes d'injection de type bulleur

Comme observé sur la Figure 67, les matériaux avec une couche déposée plus fine montrent une plus grande cinétique d'évolution de contrainte résiduelle au cours du temps que les matériaux homologues plus épais. Cela signifie que les matériaux de type bulleur plus fins ont une meilleure capacité d'absorption d'eau au cours du temps que leurs homologues plus épais et cela pourrait donc avoir un impact sur l'énergie de collage direct. En effet, comme observé sur la Figure 68, les énergies de collage direct correspondantes aux deux épaisseurs de matériaux sont très différentes, et ce même pour des couches minces non vieilles.

Les couches minces non vieilles d'oxydes de silicium de type bulleur de 100 nm d'épaisseur (après CMP) montrent une très forte énergie de collage, proche de 7 J/m<sup>2</sup> avec un traitement thermique de consolidation de l'interface de collage de 400°C-2 heures en comparaison des oxydes homologues non vieillis de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur qui ont une énergie de collage située autour de 5 J/m<sup>2</sup> dans les mêmes conditions. Ces résultats relatifs à une meilleure énergie de collage des couches plus minces d'oxydes déposés est confirmé par des mesures d'XRR à haute énergie qui ont démontré que les collages de couches déposées les plus minces entre elles ont un volume libre à l'interface de collage plus faible (cf. Figure 59).



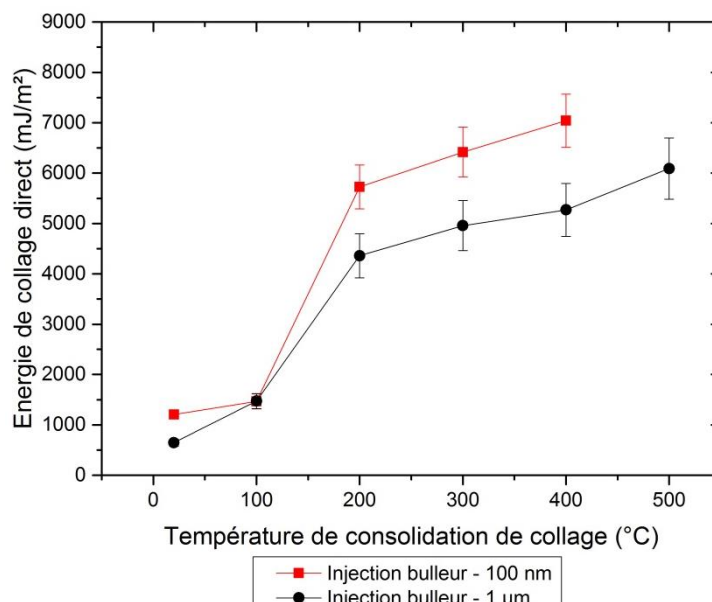


Figure 68 : Evolution des énergies de collage direct en fonction de la température de consolidation du collage de structures collées de couches minces de SiO<sub>2</sub> PECVD de type bulleur non vieilles d'épaisseurs déposées variables

L'interprétation de ces résultats ne tend pas à dire que la concentration de l'eau est plus importante dans les oxydes minces que dans les oxydes épais. En effet, il semble, même si cela n'ait pas été démontré, qu'asymptotiquement les valeurs de contrainte après vieillissement soient les mêmes. Les oxydes minces seaturent en revanche beaucoup plus rapidement permettant à plus d'eau d'être mobilisable à l'interface de collage. Il est en effet tout à fait probable que plus le système soit proche de la saturation, plus il sera susceptible de laisser une certaine quantité d'eau réagir à l'interface de collage facilement.

La même influence de l'épaisseur d'oxyde déposé est observée pour les matériaux issus de systèmes d'injection directe liquide. La variation de contrainte résiduelle au cours du temps d'une couche mince de 150 nm d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> de type PECVD obtenue par injection liquide comparée à la variation de contrainte résiduelle au cours du temps relative à la couche mince de même nature et d'une épaisseur de 1 µm est tracée en Figure 69.

Comme observé sur la Figure 69, les couches de SiO<sub>2</sub> PECVD épaisses (1 µm) et fines (150 nm) ont la même contrainte résiduelle juste après dépôt, située autour de -80 MPa. Cela est tout à fait normal puisque cette valeur dépend uniquement de la nature du matériau déposé et des paramètres de dépôt. Alors que les couches minces de 1 µm d'épaisseur ont une faible diminution de leur contrainte résiduelle au cours du temps, les films d'oxydes déposés d'épaisseur plus fine (150 nm) ont une large diminution, sans commune mesure avec les oxydes plus épais, de leur contrainte résiduelle au cours du temps, ce qui signifie que ces couches plus minces sont capables d'absorber plus rapidement de l'eau en leur sein.

Pour confirmer ces hypothèses, ces couches minces ont subi des mesures de type FTIR en transmission. L'évolution dans le temps des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O des couches minces de 1 µm d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> PECVD issues de systèmes d'injection liquide est explicité dans la Figure 70. De la même manière, l'évolution correspondante dans le temps des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O pour les couches minces PECVD SiO<sub>2</sub> de 150 nm d'épaisseur obtenues par injection liquide sont tracées dans la Figure 71.

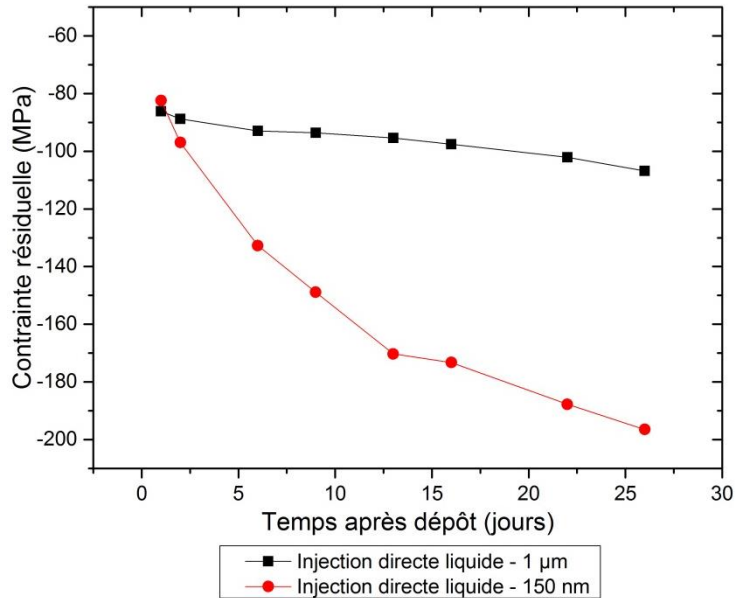


Figure 69 : Variation de contraintes résiduelles au cours du temps de couches minces SiO<sub>2</sub> PECVD de 150 nm (courbe rouge) et 1 µm (courbe noire) d'épaisseurs obtenues par injection directe liquide

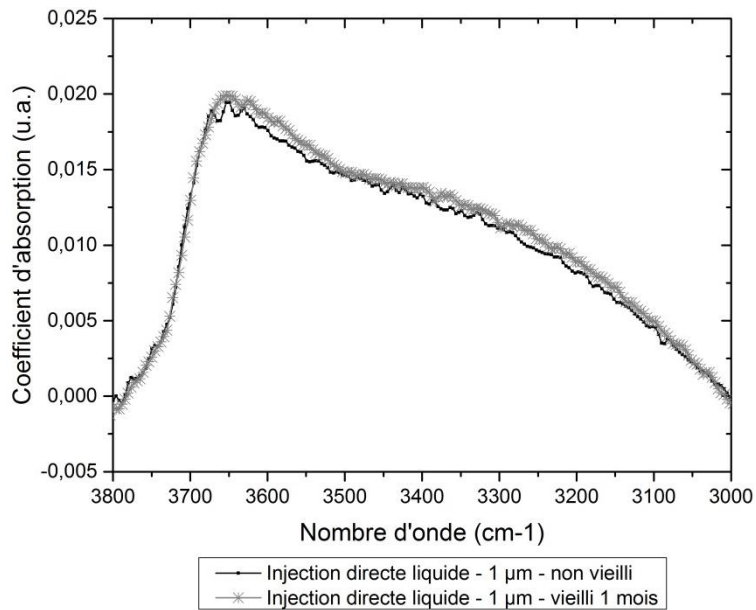


Figure 70 : Evolution au cours du temps des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O d'une couche mince SiO<sub>2</sub> PECVD de 1 µm d'épaisseur obtenue par injection directe liquide

Comme observé précédemment, les couches déposées d'oxydes de silicium avec une forte cinétique de variation de contrainte résiduelle au cours du temps ont aussi une grande capacité d'absorption d'eau, et absorbent celle-ci rapidement comme observé ici pour les couches minces SiO<sub>2</sub> PECVD de 150 nm d'épaisseur par rapport aux mêmes couches minces de 1 µm d'épaisseur.

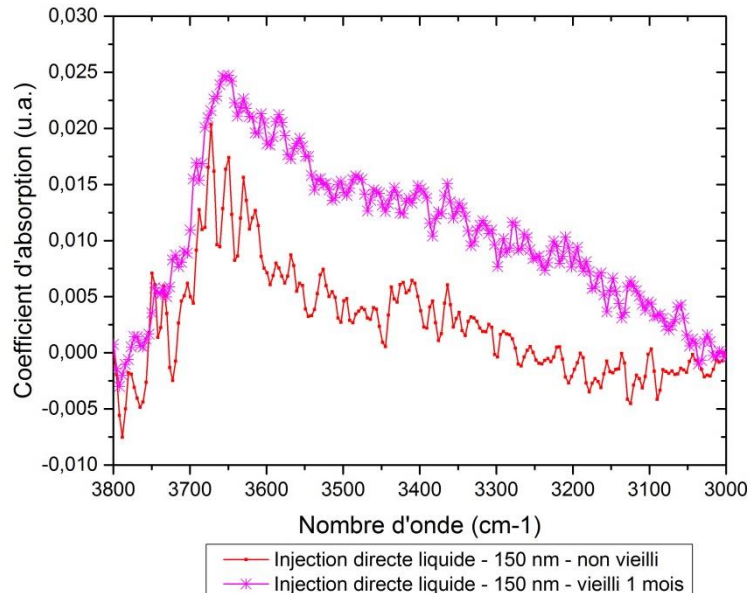


Figure 71 : Evolution au cours du temps des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O d'une couche mince SiO<sub>2</sub> PECVD de 150 nm d'épaisseur obtenue par injection directe liquide

Il est ainsi très intéressant de noter qu'une épaisseur déposée beaucoup plus fine améliore grandement les cinétiques d'absorption d'eau. Cela nous permet de réaliser des structures collées avec une énergie très élevée, et ce même avec des couches minces issues de systèmes d'injection liquide. Après une étape de CMP, le collage est réalisé avec des couches minces non vieilles de 150 nm entre elles ainsi qu'avec des couches minces de même épaisseur exposées pendant 2 mois à l'environnement salle blanche entre elles. L'évolution de l'énergie de collage direct pour ces couches minces est tracée en Figure 72.

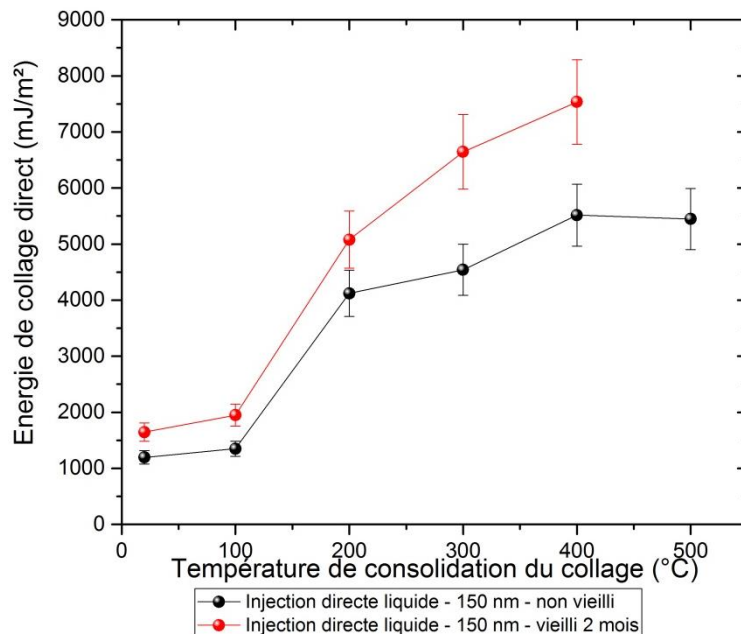


Figure 72 : Energies de collage direct de couches minces de SiO<sub>2</sub> PECVD non vieilles et vieilles 2 mois de 150 nm d'épaisseur

Les collages d'oxydes de silicium déposés vieillis de 150 nm d'épaisseur issus de systèmes d'injection liquide ont une énergie de collage de 7,5 J/m<sup>2</sup> après une consolidation thermique à 400°C pendant 2 heures contre seulement 5,5 J/m<sup>2</sup> pour le collage correspondant

avec les mêmes matériaux sans vieillissement. Ce résultat souligne plus encore le rôle significatif de l'eau dans les procédés de scellement d'interface de collage. Il y a aussi un impact de l'eau dès la température ambiante i.e. sans consolidation thermique sur le collage direct et cet effet de l'eau sur le collage direct augmente significativement au-delà d'une consolidation thermique de 200°C de l'interface de collage. La raison de cette augmentation significative d'énergie de collage à 200°C est très certainement due à une importante corrosion sous contrainte des aspérités, survenant grâce à l'importante quantité d'eau pouvant être mobilisée l'interface de collage (évacuation de l'eau contenue dans l'oxyde à 200°C, cf. Figure 61). Cette corrosion sous contrainte induit une modification des propriétés mécaniques de la subsurface des couches d'oxydes (cf. partie 1.3.5) permettant l'obtention d'une plus grande surface collée durant la consolidation du collage et donc à une plus forte énergie de collage.

Dans le cas des oxydes obtenus par injection directe liquide, il est tout de même intéressant de noter que notre hypothèse selon laquelle une même concentration d'eau était obtenue quelle que soit l'épaisseur d'oxyde déposé n'est peut-être pas valable. En effet, sur la Figure 69, il est possible légitimement, de se demander si, même asymptotiquement, les valeurs de contrainte puissent s'égaliser au bout d'un temps d'exposition à l'environnement salle blanche suffisamment long. Cela pourrait vouloir dire que ces couches minces peuvent alors intrinsèquement contenir plus d'eau, en plus de présenter une cinétique d'hydrolyse très rapide. La structure même de l'oxyde pourrait effectivement être différente en début de dépôt. Nous verrons plus tard que l'on peut tirer profit de cet effet.

Par ailleurs, cette donnée n'est pas explicitée en Figure 72, mais nous avons noté qu'en ce qui concernait les collages d'oxydes vieillis d'une épaisseur déposée de 150 nm une convergence des énergies de collages pouvait être relevées entre 7 J/m<sup>2</sup> et 8 J/m<sup>2</sup> pour des températures de consolidation de 400°C à 500°C quelque soit la nature du matériau déposé. La conclusion semble donc que ces oxydes soient saturés en eau et que leur nature soient ainsi très proches ce qui donnent des comportements en collages très convergents.

Nous avons pu observer que les couches plus minces d'oxydes de silicium déposées étaient sujettes, à la fois à présenter une meilleure énergie de collage directe, mais aussi à contenir une plus grande proportion relative d'eau en leur sein. C'est en tout cas ce qui est supposé par les cinétiques d'évolution de contrainte résiduelle observée pour ces matériaux. Etant donné que la défektivité présente à l'interface de collage est le fait de l'utilisation d'eau contenue dans la couche d'oxyde pour oxyder le silicium sous-jacent en émettant du dihydrogène, stocké à l'interface de collage, il est légitime de penser que dans le cas des couches plus minces d'oxyde de silicium déposé. D'autant plus que nous avons explicité précédemment que la création de défektivité à l'interface de collage était un phénomène lié au budget thermique et à la cinétique de déplacement de l'eau et du dihydrogène. Avec une épaisseur d'oxyde amoindrie et considérant une vitesse de déplacement identique de l'eau et du dihydrogène dans les couches minces par rapport aux couches plus épaisses, il semble logique qu'un moindre budget thermique de consolidation de l'interface de collage soit nécessaire à l'apparition de défektivité à l'interface de collage.

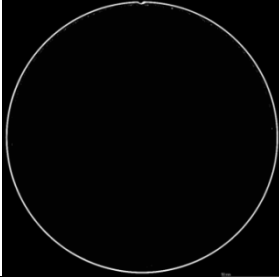
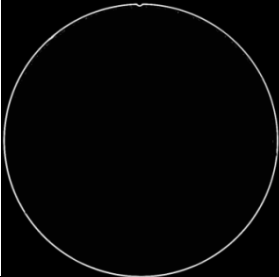
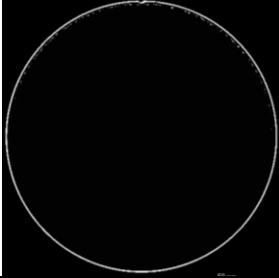
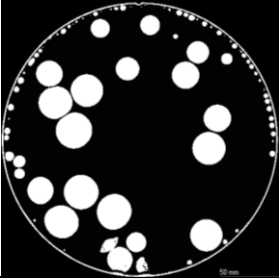
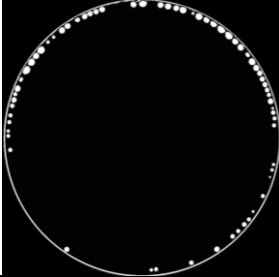
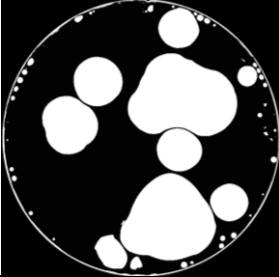
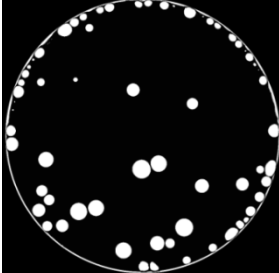
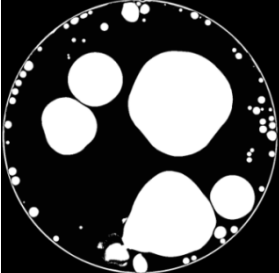
Budget thermique	Collage d'oxydes « injection directe liquide » 150 nm - non vieilli	Collage d'oxydes « injection bulleur » 150 nm - non vieilli
300°C – 2 heures		
400°C – 2 heures		
500°C – 2 heures		
600°C – 2 heures		

Tableau 12 : Evolution de la défektivité observée à l'interface de collage pour des collages d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur non vieilli, et différentes natures d'oxyde

Comme attendu, l'apparition de la défektivité à l'interface de collage pour les collages d'oxyde de plus faible épaisseur nécessite un budget thermique de moindre importance, en particulier pour les collages d'oxydes de type « injection bulleur ». Ce qui est d'autant moins surprenant puisqu'il s'agit d'un oxyde capable d'emmagasiner beaucoup d'eau. En revanche, concernant la défektivité des collages de matériaux de type « injection directe liquide » de faible épaisseur, il est surprenant de constater que ce matériau ne relâche pas du dihydrogène à l'interface de collage plus tôt : la défektivité apparaissant principalement à 600°C comme sur les oxydes plus épais. Cela confirme le fait que ces matériaux contiennent peu d'eau par rapport aux oxydes bulleur.

Le fait que la défektivité apparaisse dès 400°C pour les matériaux de 150 nm (déposé) non vieillis de type « injection bulleur » au lieu de 600°C pour son homologue d'une épaisseur de 1 µm confirme l'idée selon laquelle l'apparition de la défektivité est limitée par des considérations cinétiques.

Un autre phénomène curieux à noter concernant la défektivité dans les collages d'oxydes déposés de plus faible épaisseur est que les poches de dihydrogène sont plus nombreuses et des plus petites tailles alors que pour les collages de matériaux plus épais, nous avons tendance à observer des poches de dihydrogène bien plus larges et bien moins nombreuses. Nous n'avons malheureusement pas d'explications particulières pour le moment à ce sujet.

### **3.3.5 Etude de la corrosion sous contrainte interne à l'interface de collage**

L'étude de la variation de la densité électronique de l'interface de collage en fonction de la température de consolidation du collage par le biais de la réflectivité des rayons X a permis de mettre en exergue quelques phénomènes relatifs à la fermeture de l'interface de collage. Un mécanisme, se produisant à l'interface de collage, notamment lors de la mesure d'énergie de collage par la méthode d'insertion de lame permet de compléter l'étude réalisée jusqu'ici et de mieux appréhender les phénomènes se déroulant à l'interface de collage.

Ce mécanisme est la corrosion sous contrainte. Ce phénomène a été maintes fois décrit dans cette thèse et ne sera pas explicité à nouveau ici (cf. parties 1.3.1.1, 2.1.3 et 2.2.2.1). Rappelons toutefois que, pour que ce phénomène ait lieu dans le cadre des collages d'oxydes de silicium déposés, trois conditions sont nécessaires : la présence d'une force ou contrainte (insertion d'une lame), la présence d'une entité à « corroder » ou à défaire (liaisons covalentes Si-O-Si), et enfin la présence d'un environnement corrosif ou du moins favorable au phénomène (présence d'eau). A ce titre, la présence de ce phénomène de corrosion sous contrainte peut nous renseigner au sujet de deux données propres à l'interface de collage que sont la présence d'eau et la présence de liaisons covalentes de type Si-O-Si. La présence de corrosion sous contrainte lors de la mesure de l'énergie de collage en environnement salle blanche nous donnera des informations à propos de la présence de liaisons covalentes à l'interface de collage. A ce propos, on considérera de manière générale, qu'au plus la température de consolidation de collage augmente, au plus il y a de liaisons covalentes à l'interface de collage. La présence de corrosion sous contrainte lors de la mesure d'énergie de collage en environnement anhydre (nommée ici « corrosion sous contrainte interne ») nous donnera des informations concernant à la fois la présence de liaisons covalentes à l'interface de collage, mais aussi concernant la présence d'eau confinée à l'interface de collage. La mesure peut également nous permettre de qualifier la nature de cette présence d'eau (sous forme libre ou matricielle).

Suivant la corrosion sous contrainte mesurée de manière absolue à l'interface de collage (mesure d'énergie de collage en environnement anhydre), il est possible de schématiser la présence d'eau à l'interface de collage et/ou sa nature (cf. Figure 73).

La corrosion sous contrainte due à l'environnement salle blanche a été mesurée, mais les résultats ne seront pas présentés ici. La corrosion sous contrainte est évaluée en tenant compte d'un temps de relaxation de 5 minutes après l'arrêt du mouvement de la lame lors de la mesure d'énergie de collage. La perte d'énergie (poursuite de l'onde de décollement : poursuite de la rupture des liaisons siloxanes sous l'effet de l'humidité) alors enregistrée pendant ce temps correspondant ainsi à la corrosion sous contrainte. De manière générale, celle-ci est soit continuellement croissante avec la température de consolidation du collage, soit croissante jusqu'à 200°C-300°C avant d'atteindre un plateau entre 300°C et 500°C. Ce plateau est principalement dû au fait que la quantité de liaisons siloxanes présente à l'interface de collage n'évolue plus vraiment dans la gamme de température 300°C-500°C, et ce, en particulier pour les collages exhibant une très haute énergie de collage.

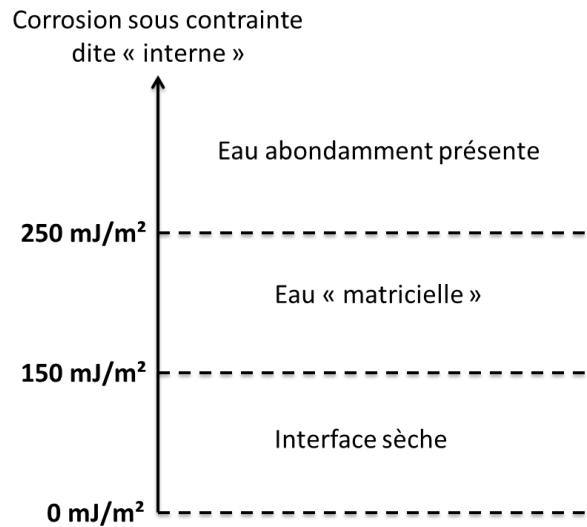


Figure 73 : Schématisation de la forme d'eau présente à l'interface de collage selon l'intensité de la corrosion sous contrainte « interne »

L'étude de la corrosion sous contrainte interne s'effectue de la même manière, mais lors d'une mesure d'énergie de collage en environnement anhydre cette fois-ci. Nous avons représenté dans le Tableau 13 les mesures de corrosion sous contrainte relatives à des collages d'oxydes sans vieillissement de 1  $\mu\text{m}$  et 150 nm d'épaisseurs, et des collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseurs préalablement exposés à l'environnement salle blanche lors d'une durée de deux mois et demi.

Lorsque nous nous intéressons aux valeurs de corrosions sous contrainte internes observées en valeur absolue (colonne de gauche du Tableau 13) et si l'on se réfère au diagramme exposé ci-dessus (cf. Figure 73), nous nous apercevons en premier lieu qu'il n'existe que très peu de cas de figure dans lequel l'interface de collage serait totalement sèche. En réalité, les seuls cas observés d'interfaces de collage sèches correspondent à certains collages d'oxydes sans consolidation thermique de l'interface de collage. Il s'agit en particulier, de l'ensemble des collages sans consolidation thermique d'oxydes d'une épaisseur déposée de 1  $\mu\text{m}$ , de l'ensemble des collages sans consolidation thermique d'oxyde de type « injection bulleur » non vieilli et d'une épaisseur déposée de 150 nm ainsi que de l'ensemble des collages sans consolidation thermiques d'oxydes déposés de 150 nm ayant subi un recuit de séchage préalablement à une exposition à l'environnement salle blanche pendant deux mois et demi avant collage direct.

Hormis cela, quelle que soit la température de consolidation ou le type d'oxyde considéré (épais, mince, mince et vieilli, l'un des paramètres précédents avec un recuit de séchage post-dépôt additionnel), l'eau est a minima présente à l'interface de collage sous forme matricielle, si ce n'est abondamment présente. Lorsque nous évoquons la présence d'eau sous forme « matricielle », il s'agirait probablement d'eau présente en subsurface de l'oxyde, ce dernier étant dans un état partiellement dissolu du fait d'une corrosion sous contrainte s'exerçant au sein des aspérités d'oxydes en contact. La désorganisation du réseau de la silice (cf. Figure 22) conduirait certainement à une augmentation de la surface collée i.e. de la surface en contact entre les deux plaques collées. La silice, en subsurface, contenant de l'eau matricielle, serait ainsi composée de diverses zones de densité variable (cf. en XRR Figure 56) correspondant au choix à des zones où la matrice d'oxyde contient de l'eau sous forme physique en son sein (état B de Figure 22) ou à des zones plus complexes dans lesquelles l'eau serait reliée à la matrice par ponts hydrogène ou sous forme de groupements

silanols plus ou moins relié entre eux et/ou à la silice (états C, D et E de Figure 22) et commençant à dissocier cette dernière (abaissant ainsi la densité électronique).

Cette zone d'eau, présente sous forme matricielle, s'observe pour certains collages généralement soit à basse température (température ambiante voire 100°C dans certains cas) soit à 300°C-400°C lorsque l'interface est plus fortement scellée et que l'eau quitte l'interface de collage pour rejoindre la matrice de l'oxyde dans certains cas spécifiques où il n'y a pas assez d'eau dans le système (non valable pour les oxydes minces bulleux et les oxydes minces vieillis). Plus précisément, tous les collages épais (1 µm) de matériau « bulleur » non vieilli disposent d'eau sous forme matricielle en subsurface lorsque l'interface de collage est consolidée à 300°C-400°C. Cette eau correspond à l'eau présente antérieurement abondamment à l'interface de collage (100°C-200°C) qui rediffuse progressivement dans la matrice de l'oxyde à des températures plus élevées lorsque l'interface se scelle de façon plus prononcée. Nous savons que cette eau pénètre bien à nouveau dans l'oxyde par le biais des mesures de réflectivité des rayons X, lesquelles ont démontré qu'il n'y avait pas de formation de cavités remplies d'eau à l'interface de collage pour ce type de collage. Seuls les collages vieillis voient leurs interfaces évoluer progressivement avec la formation de cavités se remplissant d'eau (cf. Figure 58). En ce qui concerne les collages d'oxydes fins (150 nm d'oxyde déposé) non vieilli, l'eau présente sous forme matricielle existe à température ambiante et à 300°C concernant les matériaux issus de système d'injection liquide et sur les matériaux non séchés de type bulleur. A température ambiante, cela souligne le caractère très hydrolysé de la subsurface pour les oxydes de plus faible épaisseur. A 300°C, il s'agit du même phénomène qu'expliqué plus haut et à 100°C pour les oxydes « bulleur » non séchés, il s'agit juste d'un état de transition entre une interface totalement sèche à température ambiante et une interface dans laquelle l'eau sera abondamment présente à 200°C à l'interface de collage. En effet, comme nous l'avons montré par des mesures de cycles de mesures de contraintes in-situ en température (cf. Figure 61), une température de 200°C correspond à la désorption de l'eau physiquement contenue dans l'oxyde (état B de Figure 22), mais probablement qu'à 100°C, une partie de l'eau commence à rejoindre la subsurface et/ou que l'eau présente en subsurface impacte celle-ci de manière à initier un changement d'état en passant à une forme plus complexe de silice hydrolysée (état C,D, et E de Figure 22), ce qui nous permet de considérer une corrosion sous contrainte interne plus importante à l'interface de collage témoignant la présence d'eau sous forme matricielle. De la même manière, tous les collages d'oxydes fins (150 nm déposé) vieillis (2,5 mois) recèlent une eau sous forme matricielle à l'interface de collage lorsque le collage n'est pas encore consolidé ou consolidé à 100°C.



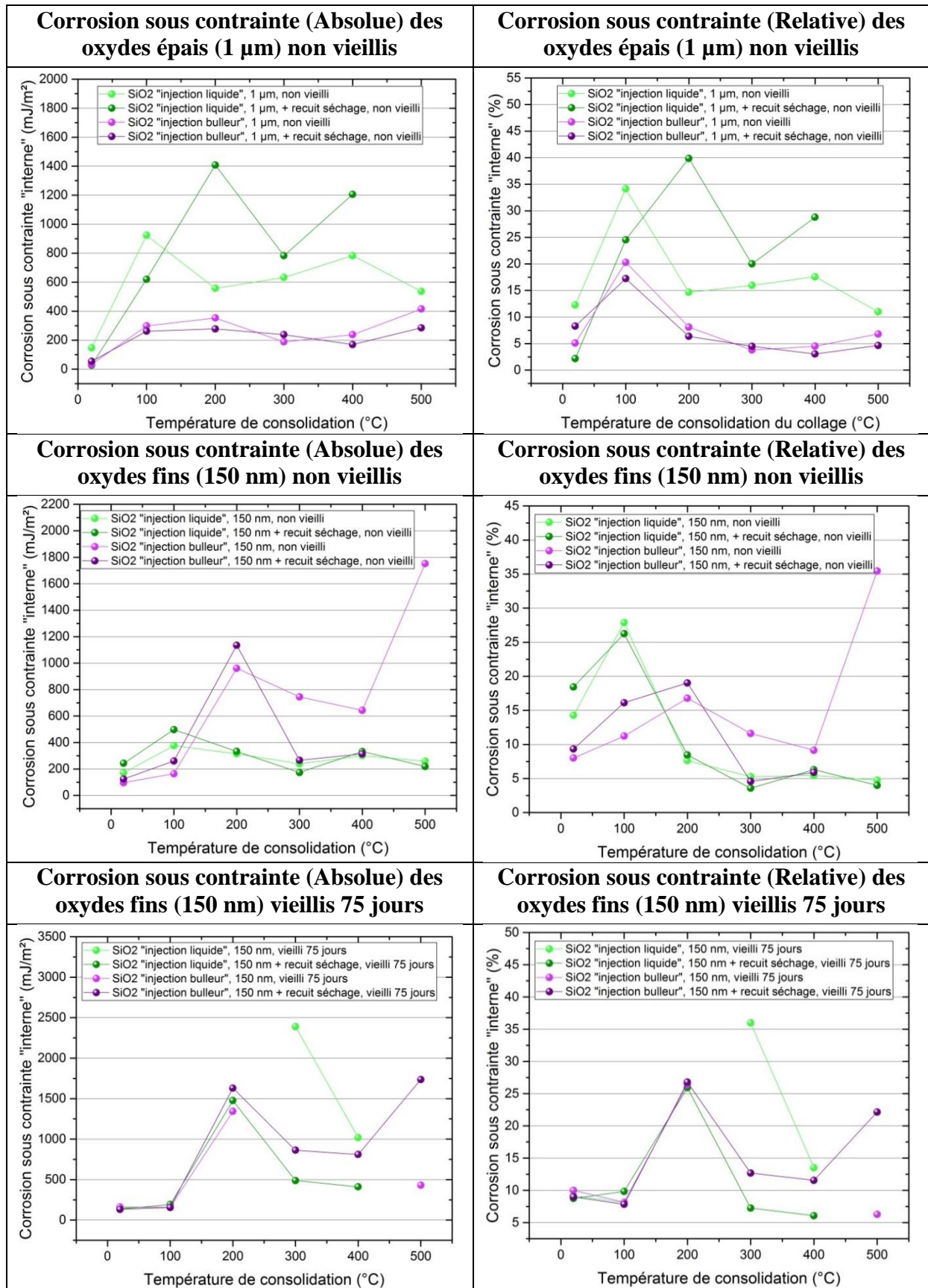


Tableau 13 : Représentation de la corrosion sous contrainte "interne" (i.e. due uniquement à l'eau présente dans le collage) en valeur absolue (i.e.  $\text{mJ}/\text{m}^2$ , colonne de gauche) et en valeur relative (en % de l'énergie de collage mesurée) pour des collages de différentes natures de matériau, épaisseur et vieillissement

Dans tous les autres cas de figures que ceux présentés plus haut, l'eau est abondamment présente à l'interface de collage. On peut dénoter 3 cas de figures particuliers dans lequel l'eau demeure abondamment présente à l'interface de collage. Dans le premier cas de figure, il s'agit du pic de corrosion sous contrainte interne observée communément à 200°C, parfois 100°C. Il s'agit de manière générale de l'eau quittant le volume de l'oxyde sous l'effet de la température. A cette température de 200°C, l'interface amorce un scellement conséquent se caractérisant aussi par la formation d'un grand nombre de liaisons siloxanes, d'où une corrosion sous contrainte interne très élevée. Le deuxième cas de figure concerne les oxydes minces (150 nm) vieillis (2,5 mois). Ces oxydes sont saturés en eau. Lorsqu'à 200°C cette eau est sollicitée à l'interface de collage, elle ne retourne qu'en partie dans l'oxyde à plus haute température. En réalité, ce qui se passe, c'est qu'il y a formations de cavités importantes à l'interface de collage. Par ailleurs, la fermeture importante de l'interface de collage engendre une importante génération de liaisons siloxanes dont la formation crée à nouveau de l'eau. L'oxyde étant saturé d'eau, l'eau à nouveau formée ira se loger préférentiellement dans les cavités à l'interface de collage. L'augmentation de corrosion sous contrainte interne constatée parfois à 500°C pour les collages d'oxydes vieillis pourrait ainsi correspondre à la croissance (en volume ou en nombre) des cavités remplies d'eau. Enfin, le troisième cas de figure concerne les collages d'oxydes épais de matériaux issus de systèmes d'injection de type « injection directe liquide ». Lorsque l'eau quitte l'oxyde à 100°C-200°C, celle-ci a des difficultés à diffuser à nouveau dans l'oxyde. Rappelons que cet oxyde a, de par sa nature et sa contrainte résiduelle, une propension beaucoup moins forte à emmagasiner de l'eau en son sein au fil du temps. On pourrait donc imaginer, qu'une fois que l'eau a quitté l'oxyde, elle demeure ensuite plus ou moins bloquée à l'interface de collage. Précisons toutefois que cela n'engendre pas de problèmes pour la fermeture de l'interface de collage, puisque ces oxydes génèrent très peu d'eau, la quantité d'eau bloquée à l'interface de collage n'étant ainsi pas si élevée.

Pour résumer, de manière générale, analysons la variation de la corrosion sous contrainte interne en fonction de la température de consolidation de l'interface de collage. A température ambiante, l'interface est généralement sèche voire partiellement hydrolysée. Lorsque la température augmente (~100°C), l'interface commence à s'hydrolyser sous forme matricielle tout d'abord. Sous l'effet de la température, l'eau commence à migrer du volume de l'oxyde vers la subsurface et/ou cette subsurface change progressivement d'état avec des parties plus ou moins denses et des paires de silanols plus ou moins reliées au réseau de la silice. Au fur et à mesure que la température augmente encore (~200°C), il se produit une désorption massive de l'eau à l'interface de collage et le scellement de l'interface de collage s'intensifie. De plus le scellement de l'interface de collage engendre elle aussi de l'eau. Lorsque la température continue d'augmenter, plusieurs cas de figures peuvent se produire :

- Si la nature de l'oxyde le permet (oxyde bulleur par exemple), l'eau diffusera à nouveau dans l'oxyde conduisant à le dissoudre partiellement par le biais d'une corrosion sous contrainte s'exerçant au sein même de la silice. Cette dissolution conduit probablement au rapprochement des surfaces d'oxydes et participant ainsi au scellement de l'interface de collage.
- Dans le cas contraire et si peu d'eau est présente dans le système (comprendre par-là interface de collage et oxyde), l'eau est présente en faible quantité à l'interface de collage et y demeure plus ou moins par la suite car l'oxyde sous-jacent n'a pas les propriétés nécessaires (contrainte résiduelle) pour l'absorber rapidement.

- Enfin, le dernier cas de figures, concerne les oxydes vieillis et mince, c'est-à-dire de manière générale, les oxydes complètement saturés en eau. Dans ce cas de figure là, l'eau ne pourra que très faiblement diffuser dans l'oxyde. Cela dépendra de la nature de l'oxyde (cf. cas 2) et de son état de saturation. Mais puisque l'eau est présente en quantité très abondante à l'interface de collage et dans le système, elle se stockera préférentiellement dans des cavités à l'interface de collage. Les oxydes « bulleur » auront la capacité d'en absorber encore une partie, raison pour laquelle ils ont des cavités en eau plus petites.

Enfin, si l'on analyse de façon globale désormais l'importance générale de la corrosion sous contrainte interne suivant la nature du matériau et de son épaisseur, on peut constater un fait intéressant. En effet, on note une corrosion sous contrainte interne plus importante en ce qui concerne les collages d'oxydes « injection liquide » épais par rapport aux collages de leurs homologues plus fins. Cela tient sûrement au fait, que puisque la subsurface de ces oxydes est peu hydrolysée, l'eau présente en profondeur sera préférentiellement utilisée. L'interface de collage considérant l'oxyde sous-jacent comme un « réservoir d'eau ». En revanche, dans le cas des collages d'oxyde de type « injection bulleur », le phénomène contraire est observé : à savoir une corrosion sous contrainte plus importante pour les collages d'oxydes fins par rapport aux collages de leurs homologues plus épais. Cela est sûrement dû au fait que l'interface est suffisamment hydrolysée en ce qui concerne ces matériaux, il y a nul besoin d'utiliser de l'eau en profondeur. Dans ce cas de figure, c'est l'aspect « concentration d'eau » qui aura un impact important sur la corrosion sous contrainte interne et sur la fermeture de l'interface de collage.

### 3.3.6 Fracture et plasticité de l'oxyde de silicium déposé

Nous avons vu précédemment, que le collage d'oxydes de silicium déposés nécessitait une énergie exercée à l'interface de collage très importante afin de provoquer l'ouverture de l'interface de collage. Bien souvent, dans le cas de collages consolidés à haute température (400°C-500°C), cette énergie était amenée à dépasser largement l'énergie de rupture du silicium (5 J/m<sup>2</sup>). Nous pouvons citer à titre d'exemple, les collages d'oxydes de silicium de 150 nm d'épaisseur déposée et vieillis deux mois et demi durant en environnement salle blanche préalablement au collage présentant des énergies collage de l'ordre de 7 à 8 J/m<sup>2</sup> (cf. partie 3.3.4). Dès lors, il peut être considéré que dans ce dernier cas de figure, 2 à 3 J/m<sup>2</sup> sont alors « dissipé » dans le volume de l'oxyde de silicium déposé. Ce résultat peut sembler paradoxal de par la nature considérée comme « fragile » du verre et des silices en général.

Cependant, nous avons vu, dans la partie sur la diffusion de l'eau (partie 1.3.5) que les silicates sont susceptibles d'avoir un comportement mécanique modifié localement lors d'une fracture. Une telle modification résulte de l'entrée d'eau dans le système. L'eau, une fois entrée dans le système, effectue de la corrosion sous contrainte menant à la formation de paires de silanols. Ce faisant la structure de la silice gonfle localement. On peut alors émettre l'hypothèse selon laquelle ce gonflement de la structure par la corrosion sous contrainte, due à la diffusion d'eau dans la structure facilitée par l'initiation d'une fissure, est le phénomène principal permettant d'emmagasiner les 2 à 3 J/m<sup>2</sup> qui sont dissipé dans la matrice de l'oxyde lors de la mesure d'énergie de collage, évitant ainsi la fracture du silicium sous-jacent.

Nous avons ainsi souhaité dans cette partie, caractériser un peu plus ce phénomène de rupture de la silice (du collage d'oxyde). L'idée étant de caractériser un collage d'oxyde de 150 nm d'épaisseur ayant subi un vieillissement prononcé avant collage ayant subi une consolidation thermique à 1050°C pendant 10 heures, en environnement anhydre. Deux cas de figures sont observables lors de la mesure d'énergie de collage : soit la rupture s'effectue lors

de la mesure d'énergie de collage et l'expérimentation donnera accès à l'énergie de fracture globale du système (silicium + oxyde déposé), soit la mesure d'énergie donnera accès à l'énergie maximale mesurable sur cette structure et donc à la mesure de la dissipation d'énergie.

Dans le cas de ce collage, nous n'avons pas relevé de fracture du système, l'énergie de collage était de 7,5 J/m<sup>2</sup>. Cette énergie est conforme aux énergies de collage maximales précédemment relevées sur les collages d'oxydes de silicium déposés de faible épaisseur et vieillis (cf. Figure 72). Notre raisonnement précédemment évoqué à propos du mécanisme physicochimique permettant l'absorption de 2,5 J/m<sup>2</sup> dans le volume d'oxyde demeure inchangé. Cela souligne la part de plasticité de l'oxyde de silicium déposé riche en eau. Nous constaterons à nouveau dans le chapitre 5 (cf. partie 5.2) le comportement « plastique » ou viscoplastique de la surface d'oxyde de silicium déposé lors de la réalisation d'indentation à l'aide d'une pointe diamant en AFM sur les oxydes déposés. Lors de ces mesures, une empreinte fut observable, mais la profondeur de cette dernière était plus réduite que le déplacement imposé en Z à la pointe.

### 3.4 Conclusions

Une étude globale des couches minces d'oxydes de silicium PECVD a été réalisée dans le but d'étudier l'impact des propriétés intrinsèques de ces couches minces sur le collage direct. Il a été observé que les oxydes de silicium déposés ont de nombreux paramètres de dépôt qui peuvent être modifiés. En fonction des paramètres de dépôt choisis et comment ces différents paramètres ont été modifiés, différentes cinétiques de variation de contraintes résiduelles au cours du temps peuvent être induites. Il a été démontré également une relation particulière entre la cinétique de variation de contrainte au cours du temps et la cinétique d'absorption de l'eau qui a un impact non négligeable sur le collage direct.

La gestion de l'eau à l'intérieur d'une couche d'oxyde de silicium déposée est donc un élément clef à maîtriser dans le but d'améliorer le collage direct de ces oxydes. La présence de l'eau et sa concentration dans l'oxyde induit des propriétés mécaniques ou physicochimiques particulières sur les aspérités en contact à l'interface de collage, ce qui peut avoir pour conséquence d'augmenter l'énergie de collage. L'eau pourrait ainsi réduire la raideur des aspérités en contact à l'interface de collage et augmenter ainsi la surface collée aboutissant à la hausse de l'énergie de collage direct. L'étude concernant les propriétés mécaniques des couches minces sera l'objet du chapitre 5.



## Chapitre 4 : Mécanismes de diffusion de l'eau dans les oxydes de silicium déposés

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit les premiers résultats à propos du collage direct d'oxydes de silicium déposés par le procédé de PECVD. De manière générale, l'impact de l'eau fut globalement étudié, que cela soit sur les couches minces d'oxyde de silicium déposé ou sur le collage direct c'est-à-dire le scellement de l'interface de collage. Il a été observé que la nature du matériau déposé pouvait facilement être modifiée en jouant sur certains paramètres de dépôt. La méthode d'injection fut particulièrement étudiée. Globalement, il a été montré que ces matériaux déposés montraient des cinétiques d'absorption d'eau. En particulier, ces cinétiques d'absorption d'eau varient suivant la nature du matériau déposé. Un lien fut par ailleurs établi entre la cinétique de variation de la contrainte résiduelle de la couche mince déposée d'une part et la cinétique d'absorption d'eau d'autre part.

Plus spécifiquement, la diffusion de l'eau au sein des couches déposées suit le modèle de Doremus i.e. un modèle de diffusion-réaction. Dans un premier temps, l'eau diffuse sous forme moléculaire complète au sein de l'oxyde, puis réagit avec la matrice d'oxyde. Cette réaction avec la matrice d'oxyde est à l'origine de la modification de la courbure du matériau et donc de la contrainte.

L'influence de l'absorption d'eau sur le collage direct fut étudiée plus en profondeur par le biais d'études à propos du scellement de l'interface de collage en réflectivité des rayons X à haute énergie ainsi que par l'étude du phénomène de corrosion sous contrainte dite « interne » s'effectuant à l'interface de collage lors de la mesure en environnement anhydre de l'énergie de collage direct. Ce faisant, nous avons mis au jour des phénomènes de migration d'eau réguliers entre l'interface de collage et l'oxyde de silicium déposé. Ces migrations sont plus ou moins réversibles suivant la température de consolidation de collage appliquée. Ainsi, l'eau a tendance à impacter la subsurface de l'oxyde dès 100°C et à quitter ce dernier à 200°C. Au-delà de 200°C, l'eau est susceptible d'être stockée à l'interface de collage, de migrer partiellement à nouveau dans l'oxyde, ou encore se stocker dans de larges cavités interfaciales. Par ailleurs, l'eau facilite les réarrangements au sein de la silice, ce qui semble participer au scellement de l'interface de collage. En somme, l'eau joue un rôle majeur dans le collage direct de couches minces d'oxydes de silicium déposés par PECVD.

Puisque l'eau joue un rôle majeur dans le collage direct d'oxyde déposé, nous avons décidé d'étudier un peu plus la diffusion de celle-ci au sein de l'oxyde déposé. Nous nous sommes notamment demandé de quelle manière l'eau était distribuée dans le volume de l'oxyde. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé deux types d'investigation. La première et la plus simple à mettre en œuvre consiste en une mesure de l'homogénéité de contrainte. Ce point fera l'objet de la première sous-partie (cf. partie 4.1) de ce chapitre 4.

La deuxième méthode utilisée pour étudier la répartition et la diffusion de l'eau dans l'oxyde de silicium déposé fut la réflectivité des neutrons appliquée aux couches minces d'oxydes de silicium déposés. Cette méthode est axée sur l'analyse du contraste de la densité SLD (Scattering Length Density) et permet de déterminer la longueur de diffusion de l'eau en supposant différents modèles expérimentaux. Le volume de l'oxyde pouvant être schématiquement séparé en diverses couches de différentes densités SLD et épaisseurs données (cf. partie 2.2.1.6). Chaque modèle, allant du plus simple au plus complexe est analysé l'un après l'autre, de manière à observer s'il correspond aux mesures expérimentales jusqu'à ce qu'une correspondance soit déterminée. Cette étude permet d'étudier la répartition

de l'eau dans la silice mais pas seulement. Evidemment, nous avons alors accès à la longueur de diffusion de l'eau dans l'oxyde, mais aussi à la solubilité de cette dernière dans l'oxyde. Par ailleurs, il est également possible de remonter aux coefficients de diffusion de l'eau dans l'oxyde par le biais de cette mesure. Cette deuxième méthode d'investigation, un peu plus poussée et complète fera l'objet de la deuxième sous-partie (cf. partie 4.2) de ce chapitre 4.

Une troisième sous-partie (cf. sous-partie 4.3) complètera les résultats précédemment obtenus dans la sous-partie 4.2 concernant la quantité d'eau emmagasinée dans l'oxyde de silicium déposé. Initialement il s'agissait de déterminer selon un autre moyen la quantité d'eau emmagasinée dans l'oxyde de silicium déposé. L'expérimentation envisagée étant alors la suivante. Il s'agit de réaliser un collage direct sur une couche mince « saturée en eau », typiquement un oxyde déposé de faible épaisseur et vieilli. Une très forte consolidation thermique de l'interface de collage est alors réalisée de manière à consommer au maximum l'eau disponible. A l'ouverture, une mesure de l'épaisseur de l'oxyde généré par la consommation d'eau permet d'avoir accès à la quantité d'eau consommée. En réalité cette expérimentation ne donne pas vraiment la quantité d'eau contenue dans l'oxyde, car il est toujours susceptible d'en rester dans le volume de l'oxyde qui n'aurait pas encore été consommée. En revanche, cela donne une quantité minimale d'eau contenue dans l'oxyde pour un oxyde donné.

Toutes ces investigations nous permettront de mieux comprendre comment l'eau peut ainsi être sollicitée à l'interface de collage. Nous pourrions dès lors envisager une optimisation de la structure de l'oxyde afin de conditionner celui-ci pour le collage direct. Concrètement, il s'agira d'envisager une structure permettant l'obtention de l'énergie de collage maximale observée pour les oxydes de silicium déposés (environ  $7 \text{ J/m}^2$  à  $8 \text{ J/m}^2$ ) et ce, sans aucune défektivité observée à l'interface de collage. Le chapitre précédent fut également l'occasion d'étudier des paramètres annexes tels que le recuit de séchage post-dépôt ou encore l'influence de l'épaisseur déposée d'oxyde de silicium. Ces résultats préliminaires seront utiles dans la conception de ces structures optimisées. La conception et l'étude de ces structures optimisées feront l'objet de la quatrième sous-partie de ce chapitre (cf. sous-partie 4.4).

## **4.1 Homogénéité de la contrainte résiduelles dans les oxydes de silicium déposés**

Nous avons observé précédemment qu'un lien avait été réalisé entre la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle des couches minces d'oxyde de silicium déposé d'une part et la cinétique d'absorption d'eau (cf. partie 3.3.2). Ainsi, il a également été démontré que les oxydes déposés sous contrainte moins compressive ou plus en tension tout juste après avoir été déposés étaient plus susceptibles, par rapport des oxydes par nature plus compressifs, de voir leurs contraintes résiduelles évoluer plus rapidement vers des contraintes de compression plus en plus grandes et/ou de tension de plus en plus faibles au fur et à mesure que leurs temps d'exposition à l'humidité ou à l'environnement salle blanche augmente. Ce faisant, ces oxydes, initialement moins compressifs ou plus en tension, sont susceptibles d'absorber une plus grande quantité d'eau et de silanols en leur sein au cours du temps, ce qui joue un rôle considérable au niveau du collage direct. L'absorption d'eau, et en particulier, la réaction de l'eau absorbée dans l'oxyde avec la matrice de l'oxyde visant à former des groupements silanols est responsable de la cinétique d'évolution de la contrainte résiduelle vers des valeurs dites plus compressives (phénomène de gonflement de la silice, cf. partie 1.3.5).

On peut donc raisonnablement supposer que trouver un moyen de mesurer l'homogénéité de la contrainte résiduelle dans l'épaisseur de l'oxyde donnerait accès à l'homogénéité des propriétés d'absorption de l'eau au sein du volume d'oxyde. Cela constitue donc un premier pas dans l'étude de l'homogénéité de la nature de l'oxyde déposé dans son épaisseur et donc dans l'étude de l'homogénéité de la potentielle répartition de l'eau dans volume d'oxyde. On pourra légitimement se demander si l'eau est préférentiellement logée en subsurface ou si elle demeure répartie de façon homogène dans l'épaisseur par exemple. La réponse à cette question constitue un atout important pour comprendre comment l'eau est sollicitée pour le collage.

Ce faisant, plusieurs expérimentations ont été menées sur des oxydes déposés. De manière générale la démarche expérimentale fut la suivante. On dépose des oxydes de silicium par voie PECVD sur des substrats silicium. L'épaisseur déposée peut être variable, de 150 nm à 1 µm. Suite à un incident en salle blanche (incendie), l'équipement de dépôt utilisé n'est plus un équipement de type Precision 5000 de chez Applied Materials, mais un équipement de type Centura E. Cet équipement est analogue à l'équipement précédemment utilisé « precision 5000 B » car le système d'injection est un système d'injection directe liquide. Initialement, l'épaisseur fut mesurée ainsi que la contrainte (calculée à partir de la flèche avant dépôt et après dépôt). Les spectres d'absorption IR furent également réalisés juste après dépôt. Un vieillissement peut ensuite être effectué ou non après le dépôt de manière à laisser diffuser l'eau au sein du volume d'oxyde. Si vieillissement il y a, celui-ci peut être effectué de deux manières : soit en environnement salle blanche comme effectué jusqu'à présent ici dans cette thèse, soit de manière « accélérée » i.e. en paillasse de chimie dans un bain d'eau chaude stabilisé à la température de 70°C. Après chaque modification apportée à la plaque : vieillissement, gravure HF, ou recuits de séchage sont mesurés un ou plusieurs des trois paramètres suivants : épaisseur en ellipsométrie, signature IR en spectroscopie IR et mesure de bow (courbure) sur le Flexus ou le FRT. Cette dernière mesure donne lieu au calcul de la contrainte par le biais de la formule de Stoney (cf. partie 2.2.1.1). Ainsi, des gravures successives en paillasse de chimie à l'aide de HF10% ou en paillasse automatisée « FSI Magellan » avec la recette « SDOT\_DDCSET5\_FDSOI » nous permettront de déterminer une relation entre la contrainte résiduelle la concentration en eau et en silanols selon la profondeur au sein de l'oxyde déposé.

#### **4.1.1 Expérimentation préliminaire des oxydes minces (150 nm) « injection directe liquide » vieillis**

Durant cette première expérimentation, nous nous sommes intéressés à la variation de contrainte résiduelle au sein de couches minces déposées d'oxydes de silicium vieillis de 150 nm d'épaisseur (épaisseur déposée cible en PECVD). Au cours de cette petite étude, nous n'avons pas réalisé un profil de contrainte précise au cours de l'épaisseur d'oxyde de silicium déposé. Il s'agissait juste d'observer si une variation de contrainte était envisageable. C'est pourquoi, nous avons dans un premier temps retiré environ 2/3 à 3/4 du volume d'oxyde.

Cette manipulation fut réalisée sur deux plaques. La première plaque a été exposée à l'environnement salle blanche pendant trois semaines environ. Parmi cette exposition, quelques hydrolyses furent réalisées en paillasse de chimie dans un bain d'eau chaude dont la température était stabilisée à 70°C. L'objectif étant d'obtenir au final un oxyde de silicium avec une solubilité d'eau maximale. Suite à ce vieillissement dit « accéléré », une gravure en HF10% fut réalisée pendant une durée d'environ 35 secondes, ce qui permis de laisser 44 nm d'oxyde sur la plaque. L'objectif fut d'observer une variation de contrainte sur un oxyde supposé « saturé » en eau. Cet oxyde a ensuite subi un nouveau vieillissement, en



environnement salle blanche cette fois-ci afin d'observer sa potentielle reprise en eau. Ce vieillissement fut suivi d'un cycle thermique de séchage de l'oxyde. Les paramètres utilisés pour ce cycle thermique de séchage de l'oxyde furent les mêmes que ceux utilisés pour mettre en évidence le lien entre la cinétique de variation de la contrainte et la cinétique de variation de recharge en eau de l'oxyde de silicium déposé (cf. Figure 61) à savoir une montée en température avec une rampe à 5°C/min jusqu'à 500°C, température à laquelle l'oxyde est maintenu 30 minutes durant, puis une redescente libre en température. Le processus expérimental décrit ci-dessus est explicité dans le diagramme en Figure 74 dans lequel sont explicité les contraintes résiduelles mesurées après chaque étape du processus expérimental. Les signature infrarouges correspondantes sont répertoriées en Figure 76.

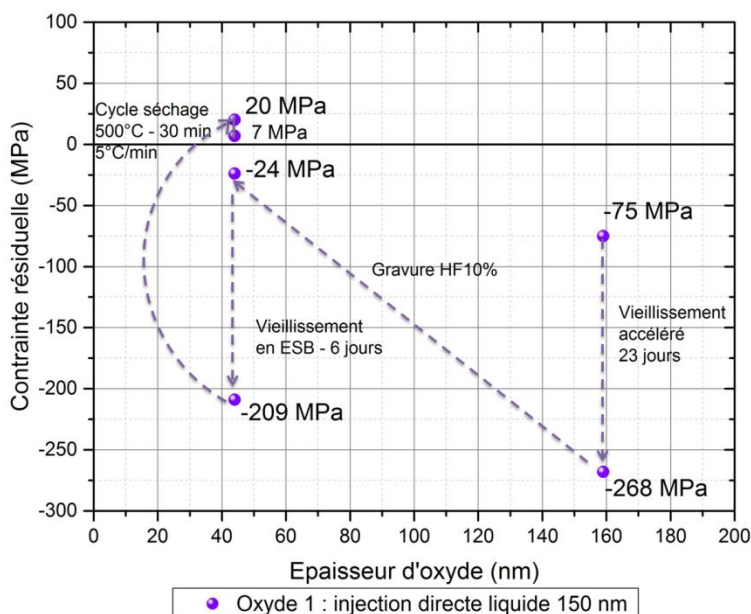


Figure 74 : Diagramme schématisant les expérimentations réalisées sur une plaque d'oxyde de silicium déposé : (1) vieillissement accéléré, (2) gravure HF10%, (3) vieillissement en environnement salle blanche et (4) cycle de séchage

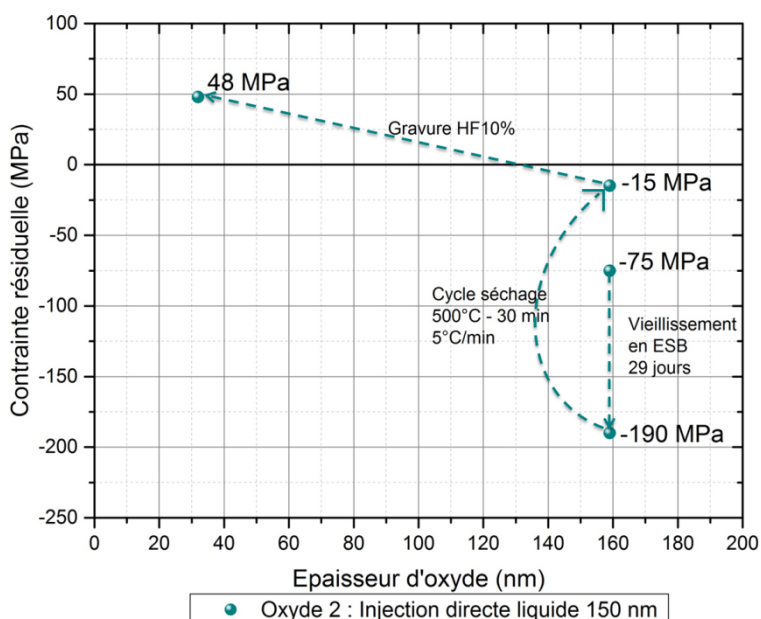


Figure 75 : Diagramme schématisant les expérimentations réalisées sur une 2ème plaque d'oxyde de silicium déposé : (1) vieillissement en environnement salle blanche, (2) cycle de séchage, (3) gravure HF10%

Une manipulation complémentaire fut réalisée sur un deuxième oxyde de manière à observer si une inhomogénéité de contrainte était valable également dans le cas d'un oxyde sec, indépendamment de la teneur en eau. L'objectif étant de vérifier si par nature, l'oxyde a ou non une inhomogénéité de sa contrainte résiduelle dans son volume. Dans ce cadre-là, un deuxième oxyde déposé par un système d'injection liquide (Centura E) d'une épaisseur cible déposée de 150 nm a subi un vieillissement en environnement salle blanche pendant environ un mois. Suite à cela, le même cycle de séchage appliqué sur le premier oxyde fut également entrepris avant que la gravure HF10% ne soit effectuée. La gravure HF10% permis de garder les 32 premiers nm d'oxyde déposé. Comme précédemment, les contraintes résiduelles furent mesurées après chaque étape du processus expérimental et figurent sur le diagramme schématique du processus expérimental en Figure 75. Les signatures infrarouges correspondantes sont répertoriées en Figure 77.

La première expérimentation révèle a priori une inhomogénéité de la contrainte résiduelle au sein de l'épaisseur d'oxyde. En effet, après vieillissement l'oxyde a une contrainte résiduelle d'environ -268 MPa (cf. Figure 74), ce qui semble témoigner que dans la globalité, l'oxyde n'a plus tellement la capacité de se charger davantage en eau. On observe en spectroscopie IR (cf. Figure 76) le chargement en eau correspondant (écart entre courbe noire et courbe rouge). Pourtant, après un retrait partiel d'oxyde, la couche d'oxyde restante d'une épaisseur de 44 nm dispose d'une contrainte résiduelle de -24 MPa (cf. Figure 74), ce qui laisse suggérer que les 44 premiers nanomètres déposés avaient encore la possibilité de se charger en eau. Et, en effet, lorsque la surface d'oxyde restante est laissée exposée à l'environnement salle blanche pendant quelques jours, on constate une évolution de la contrainte résiduelle vers des valeurs plus compressives (Figure 74), ce qui témoignerait a priori d'un rechargement prononcé en eau. Ce chargement semble relativement rapide si l'on se réfère à la cinétique de variation de contrainte résiduelle. Ceci est dû à la faible épaisseur de l'oxyde déposé. En effet, nous avons observé auparavant que les oxydes déposés plus minces voyaient leurs contraintes résiduelles évoluer plus rapidement dans le temps au fur et à mesure que la couche mince était exposée à l'environnement salle blanche (cf. Figure 69). Cette plus grande cinétique de variation de la contrainte résiduelle était liée à une plus grande cinétique d'absorption d'eau (cf. partie 3.3.4).

Pourtant, lorsque l'on observe la signature IR correspondante après gravure (cf. Figure 76), on constate que les 44 « premiers » nm d'oxydes avaient emmagasinés initialement de l'eau et des silanols, un peu moins certes lorsque l'on rapporte cela aux 160 nm initiaux d'oxyde déposé, mais l'écart semble marginal. Après vieillissement, les bandes d'absorption – OH et H<sub>2</sub>O observables en IR ne témoignent pas spécifiquement d'un rechargement plus prononcé en eau, bien que la contrainte ait évolué. Peut-être que ce phénomène est attribuable à une réaction de l'eau avec la matrice d'oxyde au cours de la période concernée ayant eu pour conséquence la formation de paires de silanols et donc consécutivement l'évolution de la contrainte résiduelle. Après un recuit de séchage, on constate un retour de la contrainte de l'oxyde déposé à des valeurs en tension, ce qui témoigne de sa capacité à se recharger à nouveau en eau ou à transformer de l'eau emmagasinée à proximité du silicium ou présente dans la partie supérieure de l'oxyde en silanols plus ou moins liés avec la matrice de l'oxyde. Cependant, comme on le constate en FTIR, ce recuit de séchage a bien contribué à évacuer l'eau et les silanols contenus dans la couche d'oxyde déposé résultante après gravure.

En définitive, on constate bien une non-homogénéité de la contrainte résiduelle de l'oxyde déposé dans son épaisseur. Cette non-homogénéité suggère que l'oxyde à proximité du silicium sous-jacent a encore la capacité d'absorber plus d'eau ou que l'eau absorbée n'a pas encore effectué sa transition vers un état comportant plus de silanols liés à la matrice d'oxyde. Pour autant, l'eau semble avoir diffusé dans la totalité de l'oxyde déposé, comme le

suggère les signatures infrarouges observées en Figure 76. Compte-tenu de la faible résolution obtenue pour cette dernière mesure concernant les très faibles épaisseurs d'oxyde déposé, il semble malheureusement très délicat de distinguer les bandes d'absorption –OH des bandes d'absorption d'eau.

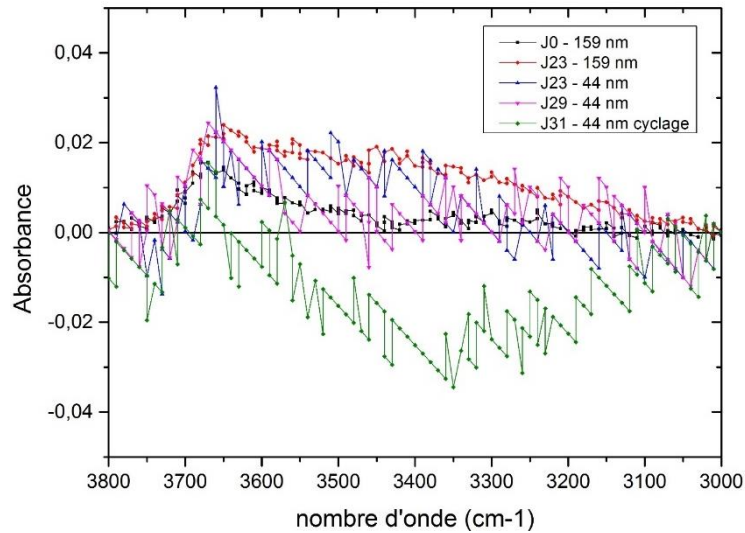


Figure 76 : Evolution progressive des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O d'un oxyde de silicium déposé de 150 nm d'épaisseur cible et issu d'un système d'injection directe liquide, lequel a subi les étapes du processus explicité en Figure 74

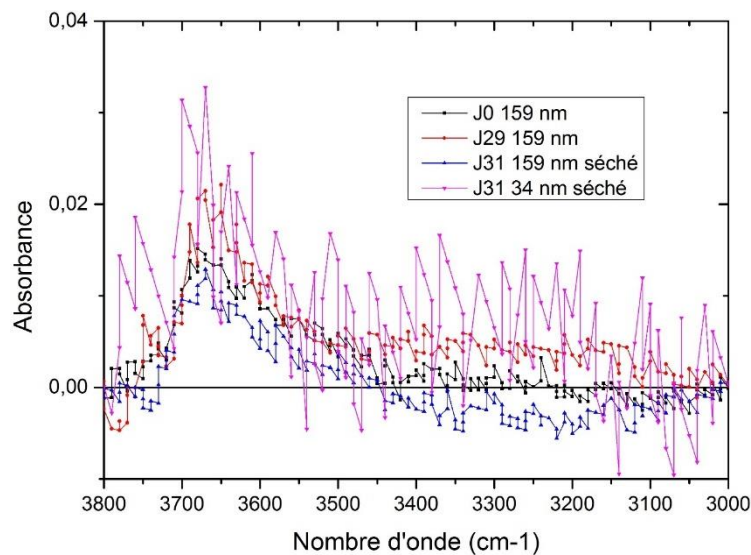


Figure 77 : Evolution progressive des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O d'un oxyde de silicium déposé de 150 nm d'épaisseur cible et issu d'un système d'injection directe liquide, lequel a subi les étapes du processus explicité en Figure 75

L'analyse des résultats obtenus concernant l'oxyde ayant été séché avant d'avoir subi la gravure HF10% semble révéler que la non-homogénéité de la contrainte résiduelle dans l'épaisseur du matériau déposé est en partie intrinsèque à la nature même de l'oxyde. En effet, après séchage de l'oxyde déposé vieilli, on mesure une contrainte résiduelle légèrement compressive de -15 MPa. Pourtant, après une gravure partielle de l'oxyde séché, on remarque que la contrainte résiduelle mesurée sur les 32 nm d'oxyde restant demeure extensive à 48 MPa. Ceci témoigne là encore la plus grande capacité qu'a l'oxyde déposé en profondeur à se recharger en eau ou silanols. Cette contrainte, plus en tension, en profondeur pourrait être due au fait que le cycle thermique de séchage ne soit pas suffisant pour retirer intégralement les

silanols de la partie supérieure de l'oxyde, et que la partie inférieure n'en contienne pas encore. Mais cette dernière hypothèse semble invalidée par les résultats obtenus en FTIR (cf. Figure 77) qui montrent clairement que l'oxyde non aminci séché (courbe bleue) a bien subi une désorption, à la fois de groupements silanols et d'eau. Le matériau ne semble donc pas tout à fait homogène dans son épaisseur en termes de contrainte. En analysant les graphes de signatures infrarouges (cf. Figure 77), on ne constate pas d'écarts significatifs entre les bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O pour le matériau séché puis aminci par rapport aux mêmes bandes d'absorption pour le matériau avant gravure, et ce qu'il soit séché ou parfaitement hydrolysé. Là encore, la faible résolution liée à la très faible épaisseur d'oxyde nous empêche de conclure réellement sur ce point.

Suite à cette première analyse de l'homogénéité de l'oxyde déposé dans son épaisseur, il est nécessaire d'approfondir plus en détails cette étude, notamment en raison des spectres FTIR dont les mauvaises résolutions obtenues à très faibles épaisseur ne nous permettent pas de mettre en corrélation correctement les bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O avec les inhomogénéités de contraintes observées dans l'épaisseur de l'oxyde déposé. De plus, il est délicat d'observer correctement la distinction entre les bandes -OH et H<sub>2</sub>O pour les très faibles épaisseurs d'oxydes. Pour ce faire, nous réalisons une petite étude additionnelle de manière à obtenir une évolution plus fine de la contrainte et des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O dans l'épaisseur de l'oxyde déposé.

#### **4.1.2 Filiation de contrainte et de bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O au sein d'oxydes déposés minces vieillis**

Dans cet optique de mesurer plus finement l'évolution conjointe de la contrainte résiduelle et de la quantité d'eau/silanols dans l'épaisseur de la couche mince d'oxyde de silicium déposé, il a été entrepris de réaliser une campagne de mesure plus rigoureuse en termes de temps écoulé entre chaque mesure pour limiter l'impact de l'absorption d'eau qui pourrait avoir lieu entre deux mesures. C'est pourquoi, dans cette nouvelle campagne, les procédés de gravure furent automatisés. Parallèlement à cela, les mesures ont été effectuées sur plusieurs plaques séparément plutôt qu'une seule, de manière à limiter le temps de manipulation par plaque et donc le temps de recharge en eau potentiel entre deux mesures.

Pour ce faire, une dizaine de substrat silicium ont subi un dépôt d'oxyde de silicium sur l'équipement de dépôt PECVD Centura E (injection directe liquide) d'une épaisseur de 150 nm. Ces oxydes déposés ont alors subi une hydrolyse forcée en paillasse chimique pendant une semaine environ (eau stabilisée à 70°C). Des études de variation de contrainte sur ces oxydes déposés ont montré que réaliser une hydrolyse à 70°C en milieux aqueux équivalait à une dizaine de journées d'exposition de l'oxyde en environnement salle blanche en termes de recharge en eau. Suite à cette hydrolyse, les plaques furent toutes traitées par une paillasse automatique (FSI Magellan) permettant via une recette prédéfinie comportant notamment une étape de gravure HF et un nettoyage de type RCA hydrophile permettant de se rapprocher de la typologie de surface initiale, et calibrée pour l'occasion en ajustant le temps de traitement HF à 5 minutes de manière à obtenir le retrait de 20 nm d'oxyde déposé souhaité. Sur n plaques traitées via ce procédé, une plaque est retirée et les n-1 plaques restantes sont à nouveau traitées de cette manière. On réitère cette opération jusqu'à ce que la dernière plaque n'ait plus d'oxyde à la surface, ou seulement l'oxyde natif consécutif à la remise à l'air de la plaque après traitement. Le lot se retrouve alors avec des plaques dont l'épaisseur d'oxyde varie graduellement entre quelques nm et 150 nm. Ce lot est ensuite traité en FTIR pour obtenir les signatures infrarouges, puis au FRT pour mesures de déflexion en FAV et FAR afin de calculer la contrainte résiduelle de la couche d'oxyde restante, et enfin en ellipsométrie afin de quantifier précisément l'épaisseur d'oxyde de silicium. De cette

manière-ci, nous obtenons un profil de la contrainte résiduelle et de quantité d'eau observable en IR dans la couche mince d'oxyde restante.

Les résultats obtenus concernant cette campagne de mesure sont présentés en Figure 78 pour le profil de contrainte et en Figure 79 pour l'évolution des bandes d'absorption. Lors de cette campagne de mesure, nous remarquons curieusement que les oxydes de silicium ont la même contrainte résiduelle dans leur épaisseur (cf. Figure 78). Cette contrainte résiduelle mesurée correspond à une contrainte fortement compressive (gamme de contrainte allant de -225 MPa à -270 MPa) témoignant que de l'eau a bien été emmagasinée et/ou transformée dans un état plus complexe comportant des silanols bien intégrés à la matrice d'oxyde. Cette mesure souligne que l'oxyde n'a plus de capacité d'absorption d'eau en son sein, et ce, à quelque profondeur que ce soit.

Parallèlement à ces résultats d'homogénéité de contrainte dans le volume d'oxyde, les résultats de FTIR (cf. Figure 79) semblent montrer une légère diminution de la concentration d'eau/silanol contenue dans l'oxyde déposé au fur et à mesure que celui-ci est aminci. Bien que cette dernière observation ne soit pas si évidente étant donné l'intensité du bruit obtenu par des mesures FTIR sur des échantillons d'épaisseur très faible.

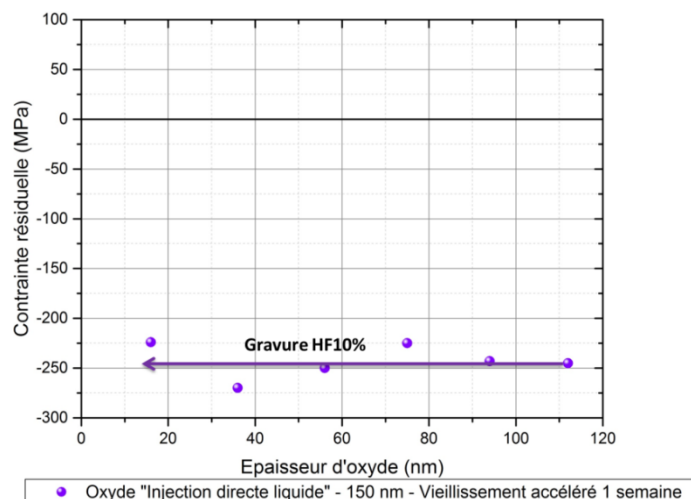


Figure 78 : Filiation de contrainte résiduelle (MPa) dans l'épaisseur d'un oxyde déposé vieilli et d'une épaisseur initiale de 150 nm

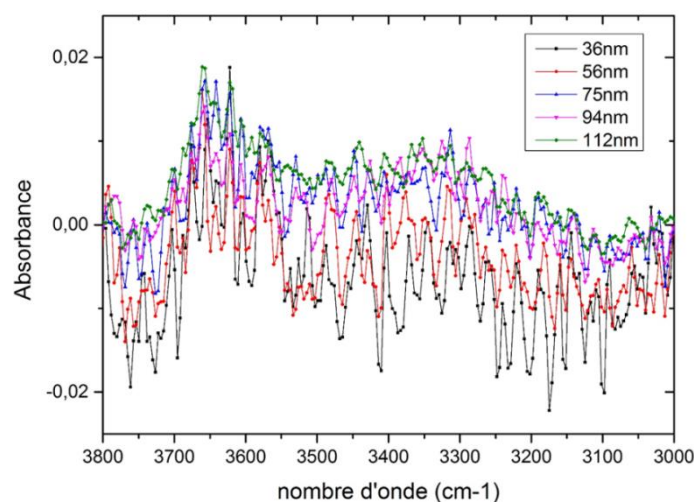


Figure 79 : Evolution des bandes d'absorption -OH et H<sub>2</sub>O dans l'épaisseur d'un oxyde déposé vieilli et d'une épaisseur initiale de 150 nm

Ce dernier résultat peut sembler légèrement contradictoire avec les mesures de profil de contrainte précédemment mesurées. On aurait alors légitimement attendu des valeurs de contraintes légèrement moins compressives au fur et à mesure des gravures successives afin que cela corresponde aux bandes d'absorption –OH et H<sub>2</sub>O obtenues.

### 4.1.3 Expérimentations complémentaires à propos du profil de contrainte dans le volume d'oxyde déposé

Si l'on suppose que la contrainte est homogène dans l'épaisseur de l'oxyde du fait d'un vieillissement suffisamment long, c'est-à-dire que l'oxyde serait presque saturé en eau/silanols, alors il devrait être possible d'observer une inhomogénéité de la contrainte dans l'épaisseur de l'oxyde lorsque celui-ci est peu vieilli. On devrait logiquement observer alors un volume proche de la surface plus compressif si l'on considère une rentrée d'eau dans la matrice d'oxyde déjà amorcée. En revanche, les couches d'oxyde situées plus en profondeur devraient être plus en tension, ce qui montrerait la capacité de l'oxyde en profondeur à absorber encore un peu d'eau.

Afin d'étudier cela, nous avons dans un premier temps réduit la durée de vieillissement des couches minces d'oxyde à une semaine en environnement salle blanche (sans hydrolyse forcée). Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 14 ci-dessous. On peut considérer que la contrainte résiduelle est à peu près constante dans l'épaisseur de l'oxyde compte tenu des incertitudes grandissantes de la mesure de la contrainte résiduelle au fur et à mesure que l'épaisseur de l'oxyde s'amointrit. On ne peut pas vraiment dire que la contrainte augmente après des gravures successives. On considèrera alors les valeurs de contraintes résiduelles comme étant constantes dans l'épaisseur de l'oxyde déposé et comprises dans la gamme de contrainte [-200 MPa ; -250 MPa].

<b>Epaisseur (nm)</b>	151	125	101	84	64
<b>Contrainte (MPa)</b>	-196	-201	-209	-224	-243

Tableau 14 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type « injection directe liquide » de 150 nm d'épaisseur déposée initiale et vieilli une semaine en environnement salle blanche

Si l'on se réfère à ces résultats obtenus, nous pouvons remarquer qu'un temps d'exposition à l'environnement salle blanche d'une semaine est trop important pour distinguer réellement une inhomogénéité de la contrainte dans l'épaisseur de l'oxyde déposé. Il semblerait que la quantité d'eau présente dans le film déposé soit relativement stabilisée et qu'il n'y ait plus réellement de cinétique de diffusion-réaction dans l'épaisseur de l'oxyde déposé.

Lorsque nous avons réitérer cette expérimentation sur des oxydes de même nature et épaisseur, directement en sortie d'équipement de dépôt PECVD, nous avons pu remarquer cette fois-ci une inhomogénéité de contrainte résiduelle dans l'épaisseur de l'oxyde de silicium déposé. Les résultats correspondants sont représentés dans le Tableau 15. En effet, l'oxyde est plus compressif en surface et demeure en tension en profondeur. Cela témoigne de la capacité qu'a encore le film à absorber de l'eau. En ce qui concerne le volume global d'oxyde, une contrainte mesurée juste après dépôt de -53 MPa montre d'ores et déjà une bonne capacité de l'oxyde à se recharger en eau. On observe que la contrainte résiduelle



devient de plus en plus de tension et moins en moins de compression au fur et à mesure que l'on grave l'oxyde déposé. De l'eau a déjà réagi partiellement avec la matrice de l'oxyde en surface par rapport à l'oxyde situé plus en profondeur. A fortiori, l'eau a donc déjà commencé à diffuser dans la matrice d'oxyde. En réalité la variation de contrainte que l'on observe dans le matériau tel que déposé montre la recharge en eau de l'oxyde. L'oxyde se remplit peu en peu en eau et celle-ci réagit avec la matrice de l'oxyde, en commençant par le volume proche de la surface. Notons que la contrainte résiduelle de -53 MPa sur l'oxyde non vieilli et non gravé représente une moyenne sur le volume total d'oxyde déposé. Si l'on devait considérer uniquement la contrainte résiduelle des 34 nm d'oxyde en subsurface, on aurait une contrainte résiduelle de l'ordre de -231 MPa, ce qui représente la contrainte résiduelle d'un oxyde ayant absorbé une quantité d'eau substantielle.

<b>Epaisseur (nm)</b>	153	119	94	74	59	40
<b>Contrainte (MPa)</b>	-53	-2	1	40	71	101

Tableau 15 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type "injection directe liquide" de 150 nm d'épaisseur déposée initiale - sans aucun vieillissement en environnement salle blanche

Les mêmes mesures sur les mêmes oxydes, vieillis trois jours en environnement salle blanche avant gravure, ont révélés que l'oxyde était toujours en cours de remplissage d'eau. En effet, le même type d'inhomogénéité de la contrainte résiduelle était constaté. Toutefois, la reproductibilité des résultats d'homogénéité de contrainte pour des oxydes vieillis entre 3 jours et une semaine en environnement salle blanche pour des épaisseurs déposées de 150 nm laissait parfois à désirer. On obtenait parfois un oxyde dans son processus d'absorption d'eau (résultats similaires à ceux référencés dans le Tableau 15) ou tantôt un oxyde relativement contraint (-200 MPa) et dont la contrainte était à peu près constante dans l'épaisseur d'oxyde (surtout dans les 100 nm d'oxyde les plus proche de la surface), démontrant que l'absorption d'eau était déjà parvenue à saturation. Ce dernier résultat (contrainte très compressive et constante entre 150 nm d'épaisseur et 50 nm d'épaisseur) est valable si l'on ne considère pas la contrainte résiduelle mesurée dans les 50 nm les plus profonds pour lesquelles nous avons parfois obtenu des valeurs de contraintes très fortement compressives (-350 MPa pour 30 nm d'oxyde restant ou encore -700 MPa pour 15 nm d'oxyde restant). Un exemple est référencé dans le Tableau 16 ci-dessous.

<b>Epaisseur (nm)</b>	148	115	95	77	68	52	30	14
<b>Contrainte (MPa)</b>	-181	-151	-176	-187	-202	-261	-356	-724

Tableau 16 : Contrainte résiduelle selon l'épaisseur d'oxyde restante après gravure HF10% - Oxydes de type "injection directe liquide" de 150 nm d'épaisseur déposée initiale – Exemple avec un vieillissement de 3 jours en environnements salle blanche, d'autres mesures sur des oxydes de même nature, épaisseur et vieillissement ont révélées des filiations de contraintes toutes autres dévoilant un remplissage encore en cours de l'oxyde en eau, commençant par la surface et avec un oxyde en profondeur plutôt sec

En réalité, ces valeurs de contrainte signifieraient que la majeure partie de l'eau soit stockée en profondeur (i.e. à proximité de l'interface Oxyde-Silicium), ce qui nous semble paradoxal au premier abord car ces données ne correspondent pas aux profils de

concentrations d'eau classiquement obtenus dans les silices, de forme exponentielle décroissante avec une grande quantité d'eau en subsurface (cf. partie 1.3.1.2).

Enfin, en ce qui concerne les oxydes déposés plus épais (800 nm) qui avaient subi un vieillissement en environnement salle blanche pendant une durée d'environ 1 mois, la contrainte résiduelle constatée était de l'ordre de -100 MPa et cette dernière demeurait constante dans l'épaisseur d'oxyde déposé.

De manière générale, la cinétique d'absorption d'eau et de réaction de cette eau avec la matrice d'oxyde semble relativement rapide, tout au plus une semaine en ce qui concerne les couches minces déposées de 150 nm d'épaisseur. Il semblerait qu'un équilibre réactionnel soit relativement rapidement trouvé. La subsurface devient très rapidement compressive, et, au fur et à mesure que la diffusion d'eau s'effectue la contrainte évolue vers des valeurs de plus en plus compressives. Certaines mesures montrent même qu'une fois que la diffusion d'eau est révolue, des contraintes très compressives sont obtenues à la frontière Oxyde-Silicium. Les FTIR confirment que la diffusion d'eau est progressive mais assez rapide car les écarts de profils de concentrations d'eau/silanols demeurent assez faibles dans l'épaisseur de l'oxyde (cf. Figure 79). Cependant, on constate parfois une inhomogénéité de la contrainte alors que les spectres IR se superposent, ou parfois le contraire avec des spectres FTIR légèrement différenciés (avec plus d'eau en surface) et des contraintes très compressives (-250 MPa) constantes dans l'épaisseur de l'oxyde. Certaines imprécisions pourraient être le fait des faibles épaisseurs d'oxyde restantes, ce qui engendre une incertitude notable au niveau des mesures de FTIR et de contraintes résiduelles après de fortes gravures.

Afin de confirmer les débuts de résultats obtenus dans cette partie à propos de la diffusion de l'eau au sein de l'oxyde déposé, nous avons entrepris des mesures de réflectivité des neutrons. Ces mesures permettront d'avoir accès à des profils de concentrations d'eau. Cette étude constituera l'objet de la sous-partie suivante.

## **4.2 Réflectivité des neutrons et localisation de l'eau dans les couches minces d'oxydes de silicium**

Afin de mieux comprendre la diffusion de l'eau au sein de l'oxyde de silicium déposé, la réflectivité des neutrons a été utilisée au sein de couches minces libres d'oxydes de silicium déposés, de différentes natures, épaisseurs, et temps d'exposition à l'eau ou à l'eau lourde. En effet, comme explicité dans la partie 2.2.1.6, la réflexion d'un faisceau de neutrons suivant une incidence donnée, c'est-à-dire en modifiant la longueur d'onde du flux de neutrons incident (mode TOF), à la surface d'une couche d'oxyde de silicium permet la détermination de paramètres de la couche, tels que la densité, la rugosité, ou encore l'épaisseur. À partir des différents paramètres récoltés par la mesure, il est possible, connaissant la densité de l'eau, du silicium et de l'oxyde de silicium respectivement d'obtenir un profil de concentration de l'eau au sein de la couche d'oxyde de silicium déposée. Il est ainsi possible par ce biais de déterminer la répartition de l'eau dans la couche d'oxyde ainsi que sa fraction massique dans l'épaisseur de l'oxyde.

La réflectivité des neutrons fut tout d'abord employée sur des couches minces d'oxyde de silicium déposé de type « injection bulleur » d'une épaisseur déposée de 150 nm. En effet, comme nous l'avons vu précédemment au chapitre 3 (cf. figure FTIR nature matériau), ces oxydes ont une forte capacité à se charger en eau. Cette forte propension à absorber une grande quantité d'eau nous est utile à deux égards. D'une part, cela nous permettra de faciliter la mesure de réflectivité des neutrons puisque nous obtiendrons ainsi un plus grand contraste



entre la mesure de l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD pour une couche d'oxyde relativement sec et pour une couche d'oxyde hydrolysée. D'autre part, cela nous permettra de déterminer un ordre de grandeur d'une solubilité importante d'eau au sein d'un oxyde de silicium déposé.

#### 4.2.1 Etude de la diffusion d'eau au sein de couches minces d'oxyde de silicium déposé issues de système d'injection de type « bulleur »

Pour cette étude, trois oxydes déposés issus de systèmes d'injection « bulleur » de 150 nm d'épaisseur furent analysés : un oxyde « séché », un oxyde stocké quatre mois dans de l'eau, et un dernier oxyde stocké quatre mois dans de l'eau lourde. Les échantillons furent analysés une première fois en réflectivité des neutrons, avant de subir le vieillissement pendant une période de quatre mois, suivi d'une deuxième analyse en réflectivité des neutrons après diffusion de l'eau ou de l'eau lourde dans l'oxyde. L'oxyde « séché » fut obtenu après l'application d'un cycle thermique allant de la température ambiante à 500°C avec une rampe de 5°C/min, un maintien en température à 500°C pendant une durée de 30 minutes, et enfin une descente naturelle en température. Ce même cycle fut utilisé initialement pour les mesures de contraintes in-situ afin de vérifier l'évacuation de l'eau et son impact sur la variation de la contrainte résiduelle (cf. Figure 61).

Les courbes de réflectivité des neutrons pour ces trois échantillons en fonction de la longueur d'onde du flux de neutrons incident sont représentés Figure 80 ci-dessous. En utilisant un modèle d'ajustement aux données ne comportant qu'une seule couche (d'une épaisseur, densité, et rugosité données), les courbes ajustées aux données de réflectivité des neutrons s'ajustent parfaitement aux données (faible valeur de  $\chi^2$ ) pour l'oxyde séché. L'ajustement aux données expérimentales n'est pas aussi bon pour les oxydes hydrolysés (D<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O) (valeurs plus élevées de  $\chi^2$ ). Ceci semble indiquer que la répartition de l'eau ou de l'eau lourde n'est vraisemblablement pas homogène dans la couche de l'oxyde déposé. Il semblerait qu'il soit nécessaire d'inclure une couche supplémentaire ou un gradient d'indice de densité des longueurs de diffusion dans le modèle afin que celui-ci s'ajuste plus proprement aux données expérimentales.

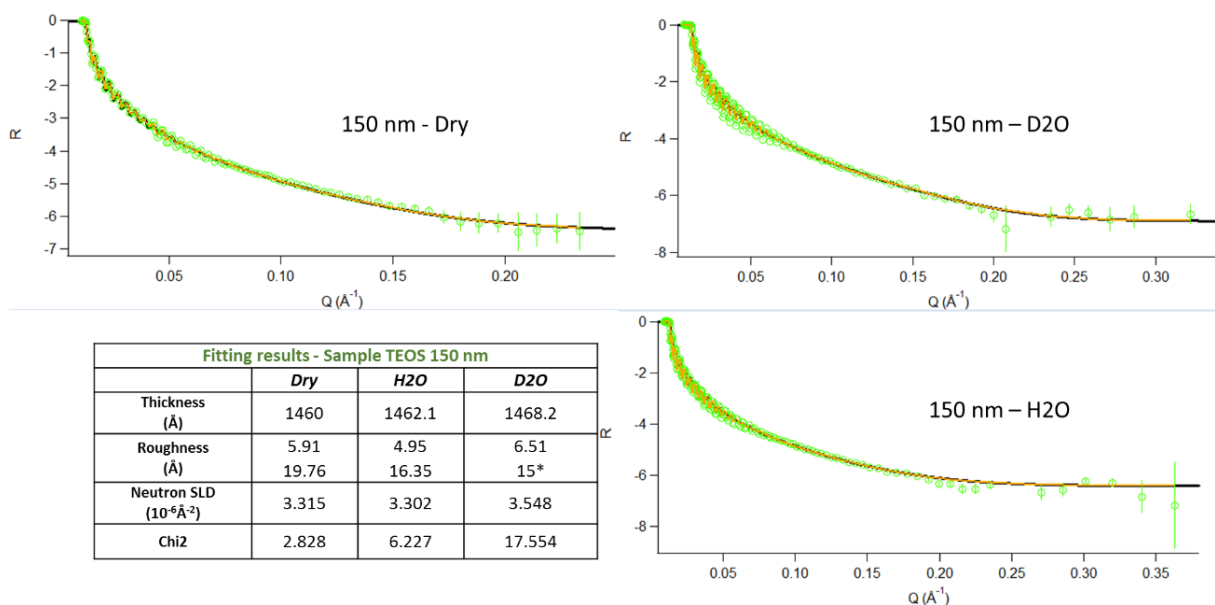


Figure 80 : Courbes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident pour les oxydes de silicium déposés de type injection « bulleur » de 150 nm d'épaisseur déposée, séché (en haut à gauche), immergé 4 mois dans D<sub>2</sub>O (en haut à droite) et immergé 4 mois dans H<sub>2</sub>O (en bas à droite)

L'ajustement aux données expérimentales de réflectivité des neutrons sur les couches minces hydrolysées fut nettement amélioré par l'ajout au modèle d'un gradient de densité des longueurs de diffusion SLD comportant un profil avec une quantité d'eau plus importante à l'interface Silicium/Oxyde de silicium plutôt qu'à l'interface Silicium/Air. Afin de confirmer ce résultat, une inversion du gradient de l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD fut réalisé, c'est à dire avec une plus grande présence d'eau supposée à la subsurface de l'oxyde de silicium déposé, mais il s'est avéré que le modèle résultant s'ajustait moins bien aux données brutes de réflectivité des neutrons. Il semblerait donc que ce résultat soit réel et que nous puissions conclure qu'il y ait dans ce type d'oxyde une plus grande quantité d'eau présente dans la profondeur de l'oxyde déposé. Le gradient d'indice SLD relevé dans l'épaisseur des oxydes de silicium déposé et hydrolysés est représenté dans la Figure 81 ci-dessous.

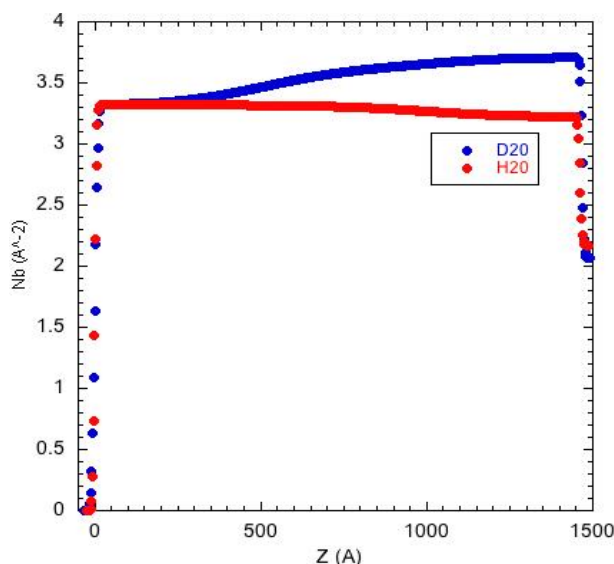


Figure 81 : Représentation du gradient d'indice de densité des longueurs de diffusion SLD au sein de l'épaisseur de l'oxyde déposé selon la nature de l'hydrolyse perçue : D<sub>2</sub>O (courbe bleue) ou H<sub>2</sub>O (courbe rouge). L'eau lourde impactant positivement l'indice SLD tandis que l'eau impacte négativement ce dernier

Nous pouvons constater que les gradients d'indice SLD relevés se corrèlent parfaitement à la nature de l'eau utilisée dans la diffusion (positivement pour D<sub>2</sub>O, et négativement pour H<sub>2</sub>O). Les deux modélisations des gradients d'indice SLD convergent parfaitement à l'interface Air/Oxyde vers la même valeur d'indice SLD de 3,32 Å<sup>-2</sup>. Cette valeur demeure très proche de celle trouvée pour l'oxyde séché (3,315 Å<sup>-2</sup>). La différence entre ces indices SLD obtenus à la surface des oxydes de silicium séchés et hydrolysés permet le calcul de la fraction massique d'eau et d'eau lourde au sein de la couche d'oxyde de silicium déposé. Les profils correspondants de fraction massique d'eau et d'eau lourde au sein de ces oxydes de silicium hydrolysés sont représentés en Figure 82. La différence entre les valeurs de fraction massique trouvées pour D<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O pourrait provenir d'une conversion de l'eau lourde en eau au cours du temps. Cela masquerait ainsi la quantité réelle d'eau contenue dans l'oxyde de silicium déposé.

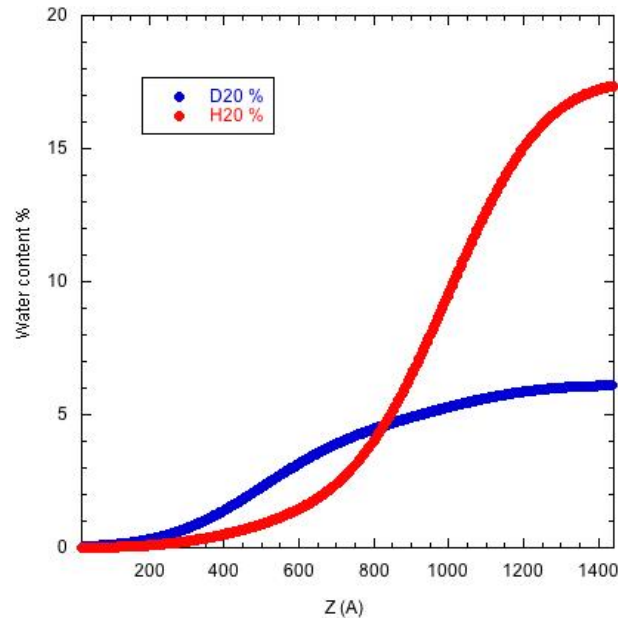


Figure 82 : Profils de concentration d'eau (courbe rouge) et d'eau lourde (courbe bleue) au sein de couches minces déposées de 150 nm d'épaisseur d'oxydes de silicium issus de systèmes d'injection de type « bulleur » et ayant été immergés pendant 4 mois dans l'eau et lourde respectivement

Comme observé dans la Figure 82, dans le cas d'oxydes de silicium de nature à absorber rapidement une grande quantité d'eau, cette dernière semble se stocker préférentiellement de façon importante dans la profondeur de l'oxyde déposé, c'est-à-dire à proximité de l'interface Oxyde/Silicium. Ce type de profil de concentration, avec une subsurface complètement dépourvue d'eau ne constituait pas spécialement un résultat attendu. En effet, en se référant aux types de profils de concentration d'eau révélés en partie 1.3 (Figure 23 et Figure 25), le profil inverse semblait plus cohérent. De plus, les collages d'oxydes déposés vieillis de type bulleur présentent une énergie de collage très élevée ( $7 \text{ J/m}^2$  à  $8 \text{ J/m}^2$  pour des températures de consolidation de  $400^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$ ), raison pour laquelle on supposait initialement une plus grande quantité d'eau en subsurface concernant cette nature d'oxyde.

Toutefois, on remarque (cf. Figure 64) que les collages d'oxydes de type bulleur (qu'ils soient vieillis ou non, d'épaisseur 150 nm ou  $1 \mu\text{m}$ ) ont une énergie de collage plus faible à température ambiante que les collages d'oxydes homologues de type injection directe liquide. Ce point pourrait trouver son explication justement dans la quantité d'eau négligeable relevée en subsurface des oxydes de type bulleur. Les mesures de réflectivité des neutrons sur des oxydes déposés issus de système d'injection directe liquide nous permettront de déterminer si oui ou non ces derniers disposent d'une plus grande quantité d'eau à la subsurface. Dès lors, la plus grande énergie de collage détectée à des températures de consolidation supérieures ou égales à  $200^\circ\text{C}$  sur les collages d'oxyde déposé issus de système d'injection de type bulleur serait certainement due à la plus grande solubilité d'eau constatée dans les oxydes de type « bulleur ». La consolidation thermique à  $200^\circ\text{C}$  et au-delà permettant certainement d'utiliser l'eau stockée en profondeur (cf. Figure 61 et parties 3.3.1.3 et 3.3.5).

De plus, si l'on se réfère aux résultats obtenus en partie 4.1.3 concernant l'homogénéité de la contrainte résiduelle au sein de l'épaisseur d'oxyde de silicium déposé, nous avons déjà constaté des cas a priori surprenants dans lesquels certains oxydes vieillis avaient une contrainte résiduelle qui devenait de plus en plus compressive au fur et à mesure que l'oxyde de silicium était gravé. Ceci laissait suggérer que les couches inférieures d'oxyde de silicium étaient plus enclines, dans certains cas à absorber une grande quantité d'eau.

Certains oxydes, en revanche, disposaient juste après dépôt de fortes contraintes résiduelles de tension à proximité de l'interface Oxyde/Silicium. Ce dernier constat sur ces oxydes venant tout juste d'être déposés pourrait justifier la capacité future de l'oxyde en profondeur à absorber beaucoup d'eau en son sein, une contrainte de tension jouant un rôle moteur dans l'absorption d'eau.

Par ailleurs, nous pouvons constater de très fortes solubilités de l'eau au sein de ce type d'oxyde de l'ordre de 17 % massique à proximité de l'interface Oxyde/Silicium et de l'ordre de 6 % massique sur la totalité du volume d'oxyde. Ces ordres de grandeur sont très importants comparés à ceux relevés dans le cas de silices fondues traditionnelles (0,5 % massique, cf. partie 1.3.2.3) mais demeurent cohérents avec ceux révélés par Wiederhorn concernant des silices sous fortes contraintes de tension et ayant subi des dégradations ou fissures avec des solubilités en proche surface mesurées en réflectivité des neutrons de l'ordre de 6,4 % massique (cf. partie 1.3.2.3). Les diffusions rapides d'eau sont souvent le fait d'une diffusion physique de l'eau plutôt que d'une hydrolyse (cf. partie 1.3.1.2.7). L'hydrolyse peut toutefois survenir dans un second temps, une fois la diffusion physique de l'eau déjà effectuée. Étant donné les quantités d'eau diffusées dans ces oxydes en l'espace de seulement quelques mois, il est fortement probable que l'eau se soit diffusée sous forme moléculaire dans le matériau avant d'hydrolyser celui-ci dans un second temps. L'eau ne semble donc pas se déplacer dans la matrice de l'oxyde sous forme de silanols.

À la suite de ces premiers profils de concentration d'eau obtenus en réflectivité des neutrons, des expérimentations complémentaires furent réalisées sur des couches d'oxyde de silicium issues de systèmes d'injection directe liquide afin d'effectuer des comparaisons à propos de la distribution de l'eau dans l'oxyde de silicium déposé suivant la nature de l'oxyde déposé en PECVD.

#### **4.2.2 Etude de la diffusion d'eau au sein de couches minces d'oxydes de silicium déposé issues de système d'injection directe liquide**

Au cours de cette nouvelle étude, nous avons décidé d'étendre nos investigations de manière à analyser plus finement la répartition de l'eau ou de l'eau lourde au sein de l'oxyde de silicium déposé. En particulier, nous avons analysé des oxydes déposés d'une épaisseur de 50 nm et 150 nm. Les caractéristiques des échantillons analysés sont résumées dans Tableau 17. Les échantillons 1 et 4 correspondent à des oxydes séchés de 150 et 50 nm d'oxydes déposés et nous serviront de référence. L'oxyde de 50 nm correspond à un oxyde de 150 nm d'épaisseur ayant subi une gravure HF10%. L'objectif étant d'analyser l'homogénéité du matériau déposé dans son épaisseur, il a été choisi d'étudier un oxyde obtenu par gravure sur un échantillon de 150 nm plutôt que d'en déposer un nouveau d'une épaisseur de 50 nm. Ces échantillons 1 et 4 furent séchés suivant le procédé décrit dans la partie précédente (cf. partie 4.2.1). Les échantillons 2 et 3 correspondent à des oxydes déposés d'une épaisseur de 150 nm et hydrolysés respectivement 3 jours à 70°C dans de l'eau lourde et l'eau afin de favoriser la diffusion. Ces échantillons furent ensuite stockés respectivement dans l'eau lourde et l'eau jusqu'à la réalisation des expérimentations de réflectivité des neutrons. La même entreprise fut réalisée sur les échantillons 5 et 6, correspondant à des oxydes de 50 nm d'épaisseur obtenus après gravure d'oxyde déposés de 150 nm d'épaisseur. Ces oxydes furent ensuite, après gravure, immergés respectivement dans l'eau lourde et l'eau suivant le même procédé que les oxydes de 150 nm d'épaisseur. Enfin, les échantillons 7 et 8 correspondent à la gravure des échantillons 2 et 3 respectivement après hydrolyse. L'analyse de ces échantillons permettra d'analyser au mieux la localisation de l'eau dans la couche mince, afin de vérifier si les 50 nm d'oxyde situés à proximité de l'interface Oxyde/Silicium sont à nouveau riche en eau ou en eau lourde.

Echantillon	Nomenclature	Description
1	150 nm sec	150 nm, séché avec un cycle RT-500°C – 500°C 30 min
2	150 nm D <sub>2</sub> O	150 nm, 3 jours dans D <sub>2</sub> O 70°C, puis stocké dans D <sub>2</sub> O
3	150 nm H <sub>2</sub> O	150 nm, 3 jours dans H <sub>2</sub> O 70 °C, puis stocké dans H <sub>2</sub> O
4	50 nm sec	150 nm, réduit par gravure à 50 nm, séché avec un cycle RT-500°C – 500°C 30 min
5	50 nm D <sub>2</sub> O	150 nm, réduit par gravure à 50 nm, 3 jours dans D <sub>2</sub> O 70°C, puis stocké dans D <sub>2</sub> O
6	50 nm H <sub>2</sub> O	150 nm, réduit par gravure à 50 nm, 3 jours dans H <sub>2</sub> O 70°C, puis stocké dans H <sub>2</sub> O
7	De 150 à 50 nm D <sub>2</sub> O	Issu de #2 : réduit à 50 nm
8	De 150 à 50 nm H <sub>2</sub> O	Issu de #3 : réduit à 50 nm

Tableau 17 : Récapitulatif des différents échantillons d'oxyde de silicium déposé par injection directe liquide analysés par réflectivité des neutrons au sein de cette étude de la diffusion de l'eau dans les oxydes issus de système d'injection liquide

Pour chacun de ces échantillons, une analyse en réflectivité des neutrons fut réalisée avant et après diffusion d'eau ou d'eau lourde. Les courbes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du faisceau incident furent exploitées pour chacun des échantillons précités. Une première approximation de ces courbes fut réalisée en considérant un modèle à une couche, c'est-à-dire un modèle au sein duquel l'eau est supposée uniformément réparti dans l'oxyde déposé. Si ce modèle convient, c'est-à-dire si l'erreur d'approximation ( $\chi^2$ ) est suffisamment faible, alors il n'y a aucune raison d'utiliser un modèle plus complexe, intégrant par exemple un gradient d'indice de densité des longueurs de diffusion SLD. Dans ce premier modèle, l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD est donc supposé constant, la couche d'oxyde est considérée comme ayant une densité homogène.

De manière générale, tous les modèles monocouches testés sur l'ensemble des échantillons précités et représentés dans le Tableau 17 ci-dessus ont permis de bonnes approximations des données expérimentales. Il n'y a donc pas eu de raisons apparentes d'envisager un autre modèle de diffusion ou de densité SLD plus complexe (intégrant par exemple un gradient de concentration d'eau ou d'indice SLD). A titre d'information, nous pouvons retrouver en Figure 83 ci-dessous l'approximation des données brutes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du flux de neutrons incident et l'approximation de l'indice SLD dans la profondeur de l'oxyde déposé en ce qui concerne l'échantillon n°2 c'est-à-dire une couche mince de 150 nm déposée par injection directe liquide et immergée dans l'eau lourde.

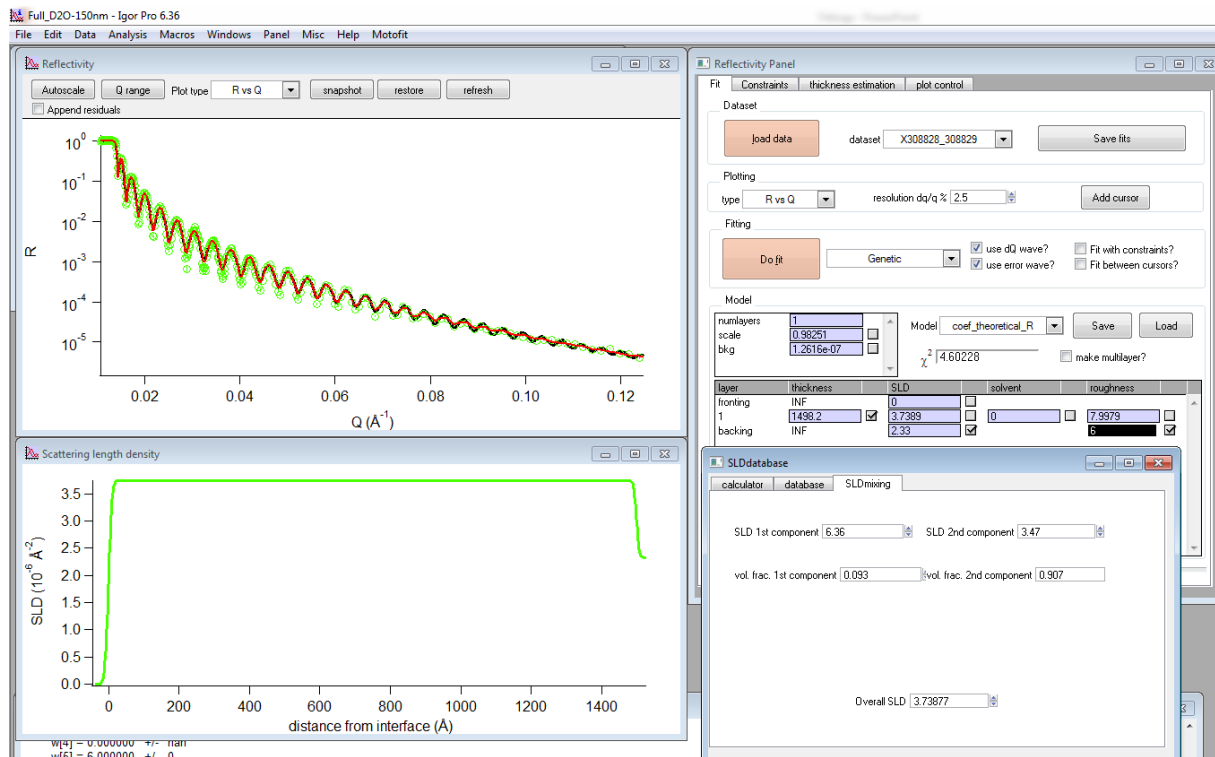


Figure 83 : Approximation des données brutes de réflectivité des neutrons selon la longueur d'onde du flux de neutrons incident (en haut à gauche) et de l'indice de densité des longueurs de diffusion SLD dans la profondeur de l'oxyde déposé (en bas à gauche) pour une couche mince d'oxyde de silicium déposée par injection directe liquide immergée trois jour dans de l'eau lourde stabilisée à 70°C, puis stockée plus longtemps dans l'eau lourde jusqu'à la mise en place de la caractérisation de réflectivité des neutrons

Pour ce type d'oxyde et le modèle de densité SLD à une couche, considéré ici, nous pouvons nous apercevoir que l'erreur d'approximation entre la modélisation et les données expérimentales de réflectivité des neutrons est très faible ( $\chi^2=4,60$ ), ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle l'uniformité de la répartition de l'eau lourde au sein du volume d'oxyde serait viable. Les expérimentations de réflectivité des neutrons furent réalisées sous deux angles différents afin d'obtenir une construction de la courbe expérimentale de réflectivité sur une plage plus étendue d'intensité de longueur d'onde du flux de neutron incident. Sur ce type de modélisation, nous pouvons ainsi déterminer une fraction massique d'eau lourde importante de l'ordre de 9,3 % massique. Il s'agit d'une quantité importante de D<sub>2</sub>O, surtout en considérant la nature de l'oxyde déposé de type injection directe liquide peu encline à absorber beaucoup d'eau en son sein. La même analyse fut réalisée pour tous les autres échantillons. Les résultats obtenus pour chacun des échantillons référencés dans le Tableau 17 ci-dessus sont explicités dans le Tableau 18 qui suit.

Echantillons	150 nm sec	150 nm D <sub>2</sub> O	150 nm H <sub>2</sub> O	50 nm sec	50 nm D <sub>2</sub> O	50 nm H <sub>2</sub> O	De 150 à 50 nm D <sub>2</sub> O	De 150 à 50 nm H <sub>2</sub> O
Qualité d'approximation du modèle	Très bonne	Très bonne	Très bonne	Bonne	Bonne	Mauvaise	Correcte	Correcte
$\chi^2$	2,28	4,66	6,70	9	9,29	27,89	20,80	17,95
Nombre d'angle	2	2	2	2	2	1	2	2
Fraction massique H <sub>2</sub> O ou D <sub>2</sub> O	1,65 %	9,3 %	2,5 %	2,75 %	8,5 %	--	1 %	3,9 %

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats obtenus en réflectivité des neutrons concernant les couches minces déposées d'oxyde de silicium issus de systèmes d'injection directe liquide

Il résulte de cette deuxième expérimentation le constat selon lequel les oxydes de silicium déposés de 150 nm d'épaisseur issus de système d'injection de type injection directe liquide contiennent environ 2 à 3 fois moins d'eau en leur sein que les oxydes de type « injection bulleur » homologues. Ce constat est tout à fait cohérent avec les mesures de cinétiques d'évolution de contraintes dans le temps et les mesures de signatures infrarouges qui dévoilent une plus grande aptitude des oxydes déposés de type « bulleur » à absorber de l'eau au cours du temps. Ce constat est, de plus, cohérent avec les mesures d'énergies de collage obtenues sur une plage de température de consolidation de l'interface de collage de [200°C-500°C] faisant appel en ce qui concerne les oxydes de type bulleur à une plus grande quantité d'eau afin d'obtenir une meilleure fermeture de l'interface de collage.

Après amincissement des échantillons ayant subi une hydrolyse dans H<sub>2</sub>O ou en D<sub>2</sub>O, on constate une quantité de D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O légèrement différente. Les films amincis initialement vieillis dans l'eau lourde contiennent nettement moins d'eau lourde en fraction massique qu'avant amincissement. Ce constat semblerait suggérer une présence d'eau lourde plus importante en surface plutôt qu'en profondeur. Le constat inverse est observé dans le cas de la diffusion d'eau au sein des couches d'oxyde de type injection directe liquide. On constate une fraction massique d'eau de 2,5 % avant gravure et une fraction massique d'eau de 3,9 % après avoir enlevé les 2/3 du volume d'oxyde de silicium déposé. Cela suggérerait qu'il y ait un peu plus d'eau qui soit stockée en profondeur plutôt qu'en surface. Ce constat étant à relativiser puisque l'approximation du gradient d'indice SLD par un d'indice SLD constant dans l'épaisseur de l'oxyde est plutôt bonne. Il semblerait donc que l'on ait 2 à 3 % d'eau en masse répartis de façon homogène dans l'épaisseur de l'oxyde avec un léger surplus à proximité de l'interface Oxyde/Silicium.

On constate par ailleurs une différenciation entre la solubilité de l'eau lourde d'une part au sein de la couche d'oxyde déposé de type injection directe liquide et la solubilité de l'eau au sein de ce même oxyde. En effet, dans les couches déposées d'une épaisseur de 150 nm, nous constatons une fraction massique d'eau lourde de l'ordre de 9,3 % après hydrolyse dans l'eau lourde, alors que la fraction massique d'eau n'est que de 2,5 % après hydrolyse de la même nature de couche dans l'eau. De la même manière, cette forte fraction massique potentielle d'eau lourde dans la couche déposée d'oxyde type « injection directe liquide » après exposition à l'eau lourde est confirmée par la mesure réalisée sur l'échantillon de 50 nm d'épaisseur contenant à son tour 8,5 % en masse d'eau lourde. Nous n'avons pas d'explication précise quant à cette différenciation observée. D'autant plus que le phénomène inverse était observé sur les oxydes issus de système d'injection de type bulleur puisque la fraction massique d'eau relevée pour ces derniers était nettement supérieure à la fraction massique d'eau lourde constatée dans ces mêmes oxydes. Il avait été supposé dans ce premier cas la possibilité qu'un échange ait eu lieu entre D<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O, le D<sub>2</sub>O étant échangé au contact de



l'atmosphère par H<sub>2</sub>O en ce qui concerne l'échantillon ayant été hydrolysé dans D<sub>2</sub>O. Cependant cette hypothèse ne peut à nouveau être suggérée ici puisque les rapports de solubilité sont inversés. La faible proportion d'eau relevée dans l'échantillon déposé de 150 nm d'épaisseur est d'autant plus soulignée lorsque l'on compare la fraction massique d'eau relevée pour cet échantillon (2,5 %) en regard de l'échantillon de 50 nm gravé puis séché qui contient 2,75 % d'eau en masse. Nous pouvons toutefois contrebalancer cette observation puisqu'il est très probable que les couches déposées de 50 nm d'épaisseur, même si elles résultent de la gravure d'une couche de 150 nm d'épaisseur, ait une cinétique d'absorption d'eau fortement exacerbée par rapport aux couches déposées de 150 nm d'épaisseur à l'image de ces dernières ayant une cinétique d'évolution de contrainte résiduelle et d'absorption d'eau très rapide par rapport à des couches déposées d'épaisseur 1 µm.

De manière générale, nous avons confirmé l'idée selon laquelle les oxydes de silicium déposés par PECVD sont capables d'absorber une grande quantité d'eau en leur sein. Après un vieillissement prononcé, la solubilité obtenue semble aller de 2,5 % en masse pour les oxydes de nature « injection directe liquide » à 6 % en masse pour les oxydes de nature « injection bulleur » pour des épaisseurs déposées de 150 nm. Nous avons également observé qu'après un vieillissement suffisamment important, les distributions d'eau au sein du volume d'oxyde de silicium déposé variaient grandement suivant la nature de l'oxyde déposé. Les oxydes déposés sous tension ou peu compressifs après dépôt ayant une facilité d'absorption d'eau, ils montreront plutôt des profils avec une grande quantité d'eau à proximité de l'interface Oxyde/Silicium. En revanche les oxydes plus compressifs après dépôt et ayant une moindre aptitude à emmagasiner de l'eau en leur sein auront, après un vieillissement suffisamment long une répartition plus homogène de l'eau dans l'épaisseur de l'oxyde, bien qu'il y ait là encore un léger surplus d'eau en profondeur, mais de bien moindre importance que les oxydes sous tension. Lorsque l'on regarde les solubilités d'eau obtenues localement dans la profondeur de l'oxyde, on s'aperçoit que celle-ci peut réellement être considérable, allant de 4 % massique pour les oxydes compressifs à 17 % massique pour les oxydes initialement sous tension.

L'objectif de la prochaine partie sera d'effectuer une estimation de la quantité d'eau contenue dans les oxydes déposés par PECVD par une autre méthode afin de conforter ces premiers résultats. Mais il s'agira en particulier d'estimer la quantité d'eau pouvant être sollicitée pour effectuer le scellement de l'interface de collage de manière très aboutie. Ce qui nous donnera une estimation minimale de la quantité d'eau présente dans les films minces d'oxyde PECVD présentant de bonnes caractéristiques pour le collage direct.

### **4.3 Evaluation de la quantité d'eau emmagasinée dans les couches minces d'oxydes de silicium utilisée pour le scellement de l'interface de collage**

Afin d'estimer la quantité d'eau utilisée dans le collage, il convient de considérer un collage d'oxyde de silicium déposé de 150 nm avant CMP. Cet oxyde de silicium fut déposé via l'équipement Centura E qui est muni d'un système d'injection directe liquide. Nous avons souhaité approximer au mieux la solubilité maximale de l'eau au sein de cet oxyde, c'est pourquoi ce dernier fut fortement vieilli avant collage, en ayant subi un temps d'exposition très long à l'environnement salle blanche d'une part et multiples hydrolyses dans des bains d'eau à 70°C pendant plusieurs jours. N'omettons pas le fait que l'étape de CMP réduit l'épaisseur de l'oxyde de silicium déposé et augmente par son action mécano-chimique, la quantité d'eau présente dans le film, ce qui est un élément à prendre en compte lorsqu'une comparaison sera effectuée avec les oxydes de silicium déposés analysés par réflectivité des



neutrons. L'épaisseur de l'oxyde déposé mesurée par ellipsométrie après l'étape de CMP est de 108 nm.

A la suite de l'étape de CMP, le collage direct est effectué ainsi que la consolidation thermique de l'interface de collage. Le procédé de consolidation thermique de l'interface de collage choisi est un procédé à haute température, dans le but d'utiliser une quantité maximale de l'eau présente au sein de l'oxyde de silicium déposé et de s'approcher au mieux, dans cette estimation, de la quantité d'eau contenue dans le film. Cependant, les recuits à haute température étant susceptibles de générer une quantité non négligeable de dihydrogène à l'interface de collage elle-même susceptible de rompre l'interface de collage, nous avons choisi de procéder à une consolidation thermique par paliers. Chaque palier permettant une consolidation de l'interface de collage. Le procédé thermique utilisé inclut ainsi trois paliers : 200°C - 2 heures, 500°C - 2 heures et 1050°C - 2 heures. Suite à cette consolidation thermique de l'interface de collage, une ouverture du collage fut réalisée par insertion de lame et une mesure de l'épaisseur de l'oxyde fut effectuée. Ce qui permet d'avoir accès au volume d'oxyde généré par la consolidation thermique et par calculs, à la quantité d'eau utilisée pour générer cette quantité d'oxyde.

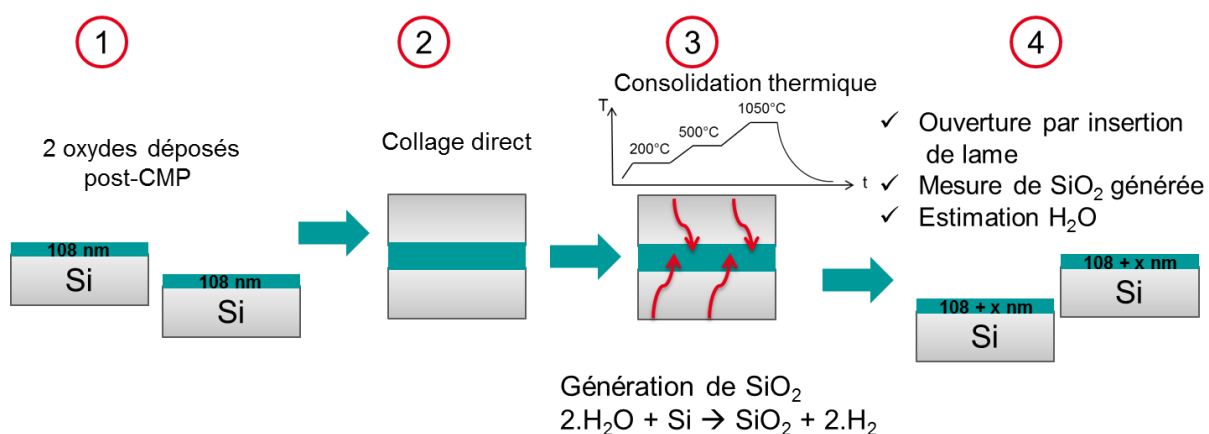


Figure 84 : Schéma de l'expérimentation de mesure de la quantité d'eau emmagasinée dans l'oxyde de silicium déposé

Une première estimation de la quantité d'eau emmagasinée dans l'oxyde de silicium déposé fut réalisée sur une barrette. Le résultat de fraction massique d'eau obtenu, d'environ 34 % paraissait extravagant tant il semblait éloigné des ordres de grandeurs communément admis dans la littérature (ne dépassant pas 6 à 7 %, cf. partie 1.3.2.3) et obtenus dans les expérimentations de réflectivité des neutrons (6 % dans le cas le plus favorable, cf. partie 4.2.1). Nous avons dès lors supposé que la génération d'oxyde de silicium n'était sans doute pas homogène à la surface du collage ou que l'eau n'avait pas pénétré l'oxyde dans les mêmes proportions suivant la position sur la plaque avant découpe en format barrette.

Ainsi, une seconde estimation fut réalisée sur un collage en pleine plaque. Au cours du recuit de consolidation de l'interface de collage, l'eau contenue dans l'oxyde de silicium est en partie susceptible de réagir avec le substrat de silicium sous-jacent. Ce dernier est alors oxydé et du dihydrogène est dégazé. Le tableau d'avancement réactionnel correspondant est représenté ci-dessous dans le Tableau 19.

Réaction	2.H <sub>2</sub> O	+	Si	→	SiO <sub>2</sub>	+	2.H <sub>2</sub>
Etat initial	n(H <sub>2</sub> O) <sub>i</sub>		n(Si) <sub>i</sub>		0		0
En cours de réaction	n(H <sub>2</sub> O) <sub>i</sub> - 2.x		n(Si) <sub>i</sub> - x		x		2.x
Etat final	n(H <sub>2</sub> O) <sub>i</sub> - 2.x <sub>f</sub>		n(Si) <sub>i</sub> - x <sub>f</sub>		x <sub>f</sub>		2.x <sub>f</sub>

Tableau 19: Tableau de l'avancement réactionnel de la génération d'oxyde de silicium à partir de l'eau contenue dans l'oxyde de silicium déposé

Plusieurs points de mesure furent exploités en ellipsométrie après ouverture de l'interface de collage et une épaisseur moyenne de 123 nm fut observée. Ce qui suggère une génération d'oxyde de l'ordre de 13,9 % en volumique, par rapport au volume initial d'oxyde. Le volume généré d'oxyde par cette consommation d'eau est donc de  $471.10^{-6} \text{ cm}^3$ .

Considérant le volume molaire de l'oxyde de silicium de  $27,3 \text{ cm}^3$ , nous pouvons alors estimer une quantité d'oxyde généré de l'ordre de 17,3  $\mu\text{mol}$ . La quantité d'eau alors consommée équivaut à deux fois la quantité d'oxyde de silicium généré soit 34,6  $\mu\text{mol}$ . Ce qui correspond à une masse d'eau consommée de l'ordre 622  $\mu\text{g}$ .

Si l'on rapporte cette masse d'eau consommée à la masse d'oxyde de silicium déposé présente sur la plaque juste avant collage (post-CMP), nous obtenons donc une fraction massique d'eau de 8,33 %. Cette fraction massique semble cohérente en termes d'ordre de grandeurs aux données révélées par la bibliographie et par les mesures de réflectivité des neutrons. Elle demeure toutefois légèrement supérieure. Cette petite différence peut être expliquée sans nul doute par l'action de la CMP sur l'oxyde de silicium déposé, hydrolysant un peu plus ce dernier par son action mécanique et chimique en environnement aqueux. Nous pouvons également nous demander si la suroxydation constatée à l'interface de collage est uniquement le fait de l'eau contenue dans l'oxyde de silicium déposé ou si elle a pour origine également une partie de l'eau qui aurait pu diffuser à l'interface de collage. Dans notre cas, il semblerait que l'eau ayant diffusé à l'interface de collage soit peu ou prou négligeable car la caractérisation fut réalisée très rapidement après le collage d'une part, et la consolidation thermique fut réalisée par paliers successifs de consolidation de l'interface de collage d'autre part.

Nous avons réussi à estimer un ordre de grandeur de la solubilité maximale de l'eau au sein de l'oxyde de silicium déposé par PECVD allant de 3 % massique à 8 % massique suivant la nature de la couche déposée (nature, épaisseur, temps de diffusion). Il serait désormais intéressant de déterminer un ordre de grandeur des coefficients de diffusion observés dans ce type de silice. Pour ce faire, nous avons représenté en Figure 85 les courbes de temps de diffusion de l'eau au sein de la silice en fonction de la longueur de diffusion au sein de la silice selon différentes diffusivités obéissant à la 2<sup>ème</sup> loi de Fick. Si l'on se réfère aux temps de diffusion classiquement observés à température ambiante (à partir des cinétiques d'évolution de contrainte) lors de nos différentes expérimentations qui furent d'environ une semaine à 10 jours et de 3 mois pour respectivement 150 nm et 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs d'oxydes, alors il est possible, par simple lecture du graphique représenté en Figure 85, d'estimer les coefficients de diffusion d'eau caractéristiques des oxydes de silicium déposés par PECVD. On remarque ainsi que les diffusivités de l'ordre de  $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  correspondent aux oxydes de silicium déposés par PECVD. Ces ordres de grandeurs sont en accord avec les valeurs déterminées lors de la bibliographie (cf. partie 1.3.2). Dans la littérature, beaucoup de valeurs de diffusivité de l'eau dans la silice furent relevées entre  $10^{-6}$  et  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , mais pour des

températures de diffusion allant de 400°C à 1200°C en général. Il y a eu très peu de diffusivités mesurées sur des silices à température ambiante. Les valeurs de diffusivité d'eau obtenues dans le cas des oxydes de silicium à température ambiante nous semblent ainsi en accord avec celles relevées dans la littérature.

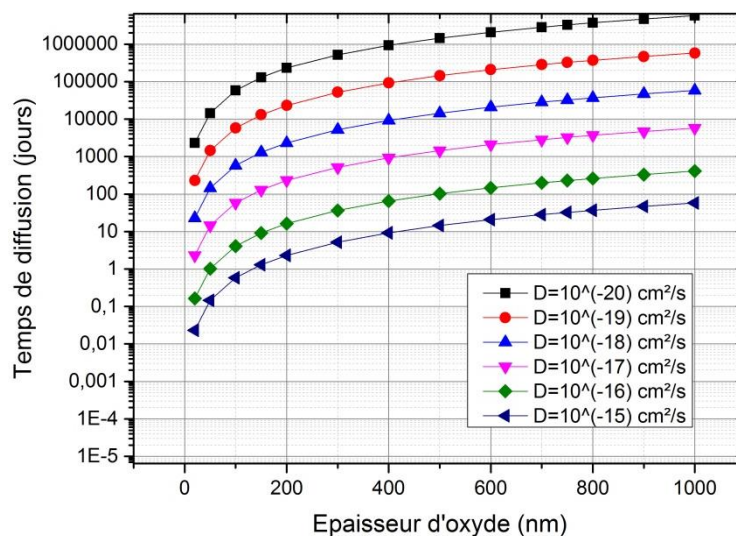


Figure 85 : Courbes de temps de diffusion en fonction l'épaisseur de l'oxyde dans laquelle l'eau a diffusé selon différents ordres de grandeur de diffusivité obéissants à la 2<sup>ème</sup> loi de Fick

Comme nous pouvons voir Figure 85 ci-dessus, les temps de diffusion de l'eau concernant les oxydes de silicium déposés deviennent réellement très courts dès lors que l'épaisseur de l'oxyde de silicium s'amointrit (cf. courbe verte). Sachant que l'eau joue un rôle clef dans le renforcement de l'énergie de collage des oxydes de silicium déposés par PECVD et que, de par des effets de cinétique de diffusion un volume d'oxyde important est utile afin de limiter la densité de défektivité à l'interface de collage, nous avons cherché à optimiser le conditionnement de l'oxyde déposé pour le collage direct. L'étude et la mise en place de ce type de conditionnement pour les collages directs d'oxydes de silicium déposés par PECVD constituera l'objet d'étude de la partie 4.4 qui suit.

## 4.4 Optimisation de structures pour le collage : matériaux bicouche

Le type de conditionnement évoqué en fin de partie 4.3 vise donc, à obtenir l'avantage d'une couche fortement hydrolysée en réduisant son épaisseur, tout en conservant les bénéfices liés à un volume d'oxyde de silicium sous-jacent conséquent. Nous avons donc cherché à réaliser des structures d'oxydes de silicium de type bicouche, composées d'un premier oxyde servant de réservoir pour emmagasiner l'eau à l'origine d'une quelconque défektivité à l'interface de collage ainsi que de contenir le dihydrogène émis par l'oxydation du substrat de silicium et d'une deuxième couche spécialement conditionnée pour optimiser le renforcement du collage direct. Afin de garder la défektivité au sein de cette première couche déposée, des traitements pourront être envisagés à l'issue de ce premier dépôt. Après d'éventuels traitements sur cette première couche déposée une deuxième couche plus fine, apte à absorber plus rapidement l'eau, sera déposée. Cette dernière pourra éventuellement subir une hydrolyse à plus haute température afin d'augmenter encore la quantité d'eau absorbée en son sein. L'objectif d'avoir une couche plus fine en subsurface servira à obtenir une couche avec une plus grande solubilité d'eau d'une part. D'autre part, l'eau, au sein d'oxyde de nature « injection liquide » ayant tendance à se répartir de manière presque

uniforme, mais avec un surplus en profondeur, l'utilisation d'une couche plus fine permettra de mobiliser plus facilement cette eau sous l'effet d'une consolidation thermique. Cette eau, une fois mobilisée à l'interface de collage permettra d'augmenter facilement la surface collée en hydrolysant les aspérités en contact.

Cette étude sur le collage de matériaux bicouche se décomposera en trois parties. Dans un premier temps, nous étudierons un premier collage de matériaux bicouche faisant intervenir un recuit de séchage à 450°C pendant 2 heures sous un flux O<sub>2</sub> appliqué à la première couche d'oxyde déposé. Nous avons vu que ce type de recuit de séchage (cf. partie 3.3.3) permettait de réduire la défektivité apparente à l'interface de collage que ce soit en séchant le matériau ou en impactant la densité et la capacité du matériau à dégazer du dihydrogène en dehors de son volume. Dans cette première étude, la première couche déposée aura une épaisseur de 650 nm et la seconde de 150 nm. A la suite de cette première investigation, une deuxième partie sera consacrée à l'optimisation du matériau bicouche de manière à réduire ou annuler la défektivité à l'interface de collage. Les traitements nitrurés seront évoqués et des traitements thermiques intermédiaires seront étudiés afin de tester leurs efficacités en termes d'optimisation de la première couche dans l'objectif de maîtriser la défektivité. Enfin, compte-tenu des premières conclusions qui seront tirées au sein de cette deuxième partie, des investigations complémentaires seront réalisées dans un dernier temps et nous partirons ainsi à la recherche du conditionnement idéal des oxydes de silicium déposés avant collage. Ces investigations feront l'objet de la troisième et dernière partie.

#### **4.4.1 Etude d'un collage d'oxydes de silicium déposés sous forme de structure bicouche comportant un recuit de séchage intermédiaire à 450°C – 2 heures sous O<sub>2</sub>**

Comme explicité précédemment, le premier matériau de type bicouche étudié ici est composé d'une première couche déposée par voie TEOS (centura E – injection directe liquide) sur substrat silicium d'une épaisseur de 650 nm, laquelle subit ensuite un traitement thermique de séchage à 450°C pendant 2 heures sous O<sub>2</sub> avant d'effectuer un second dépôt du même matériau d'une épaisseur plus contenue de 150 nm. Les résultats obtenus pour le collage direct de ce matériau seront comparés aux collages d'oxydes de 800 nm d'épaisseur ainsi qu'aux collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur, l'objectif étant de vérifier si l'énergie de collage du collage de matériaux bicouche atteint bien la valeur d'énergie de collage plus élevée des collages d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur. Le collage de matériaux bicouche est donc aussi comparés aux collages d'oxydes de mêmes épaisseurs afin d'observer s'il y a bien un changement dans la structure pour une épaisseur donnée permettant un meilleur conditionnement d l'oxyde avant collage et donc aboutissant à l'obtention d'une meilleure énergie de collage équivalent celle obtenue sur les collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur.

Dans un premier temps, nous avons considéré l'étude des collages de matériaux bicouche sans aucun vieillissement préalable au collage direct. Les énergies de collage obtenues pour les trois types de structures étudiées ici son référencées en Figure 86. Paradoxalement, il n'est relevé aucune différenciation, en terme d'énergie de collage direct entre les trois types de structures. L'énergie de collage direct est assez importante à température ambiante, mais correspond aux ordres de grandeurs déjà observés pour les collages d'oxyde de type injection directe liquide, pour lesquels l'eau est moins stockée dans la profondeur de l'oxyde que pour les oxydes de type « injection bulleur ». L'énergie de collage direct augmente ensuite drastiquement au cours d'une consolidation thermique de l'interface de collage à 100°C pendant 2 heures jusqu'à atteindre 3 J/m<sup>2</sup>. Un plateau d'énergie

de collage est obtenu autour de  $4 \text{ J/m}^2$  dès lors que l'interface de collage est consolidée à plus haute température. Ce dernier constat peut sembler paradoxal au premier abord. Pour rappel, les énergies de collage précédemment relevées sur l'équipement de dépôt de type Precision 5000 B étaient en augmentation continue avec l'augmentation de la température de consolidation de l'interface de collage. On obtenait ainsi, pour ce dernier type de collage une énergie de collage direct de  $4 \text{ J/m}^2$  pour une consolidation thermique de l'interface de collage effectuée à  $200^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Cette énergie de collage augmentait alors jusqu'à atteindre  $5 \text{ J/m}^2$  pour une consolidation de l'interface à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

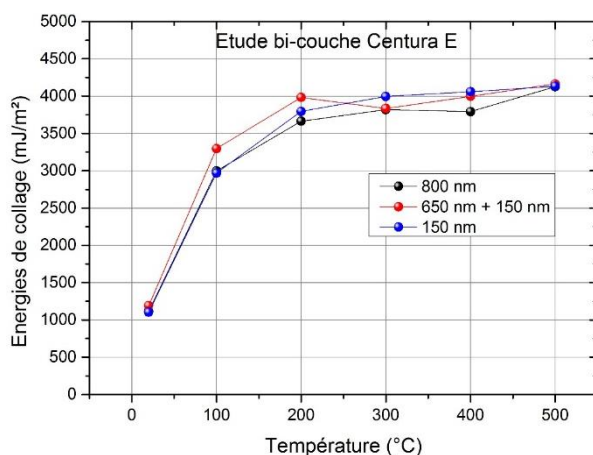


Figure 86 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation du collage pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et sans vieillissement avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe noire), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe bleue), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire  $450^\circ\text{C}$  2h sous  $\text{O}_2$  (courbe rouge)

Il semblerait que les oxydes déposés par la bais de l'équipement Centura E aient une nature légèrement différente de ceux déposés par l'équipement P5000B. Il semblerait a priori que les oxydes Centura E aient encore une moins forte appétence pour l'eau que les oxydes P5000B. La diffusion d'eau semble a priori plus lente. En effet, par rapport aux collages d'oxydes issus de l'équipement P5000B, la différenciation en termes d'énergie de collage ne s'observe qu'à partir d'une consolidation thermique de l'interface de collage de  $300^\circ\text{C}$ . Or, nous avons vu en partie 4.2.2 qu'à plus haute température de consolidation, une plus haute énergie était le fait de la sollicitation de l'eau située plus en profondeur de l'oxyde. Les oxydes de type Centura E ont donc vraisemblablement la même solubilité d'eau en surface et subsurface que les oxydes P5000B mais disposent d'une quantité moindre d'eau en profondeur. Une étude de la corrosion sous contrainte interne nous permettra de confirmer ces premières conclusions.

En analysant la corrosion sous contrainte interne obtenue lors de la mesure d'énergie de collage en environnement anhydre, nous constatons globalement les mêmes phénomènes que ceux observés précédemment en ce qui concerne les oxydes de type injection directe liquide (P5000B). La surface de l'oxyde est fortement hydrolysée comme en témoigne l'importante corrosion sous contrainte interne observée dès la température ambiante. A  $100^\circ\text{C}$ , une importante corrosion sous contrainte est observée, ce pic de corrosion sous contrainte est caractéristique des oxydes de type injection directe liquide qui absorbe moins d'eau en leur sein et pour lesquels la faible quantité d'eau présente l'est dans la proche surface de l'oxyde. Ainsi, une consolidation à  $100^\circ\text{C}$  est suffisante pour solliciter l'eau située dans la matrice de l'oxyde en proche surface, alors que les oxydes de type bulleur disposaient d'un pic de corrosion sous contrainte interne à une consolidation thermique réalisée à  $200^\circ\text{C}$ . Cette conclusion n'avait pas été relevée précédemment (en partie 3.3.5) puisque les résultats de diffusion d'eau obtenue par réflectivité des neutrons (cf. partie 4.2) furent réalisés et analysés



postérieurement. Au-delà de 200°C, l'eau diffuse dans l'oxyde déposé, ainsi l'interface de collage devient sèche dans le cas de collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur sinon l'eau est stockée en proche surface dans un état matriciel au sein de la silice (matrice ayant subi partiellement une corrosion sous contrainte dans son volume).

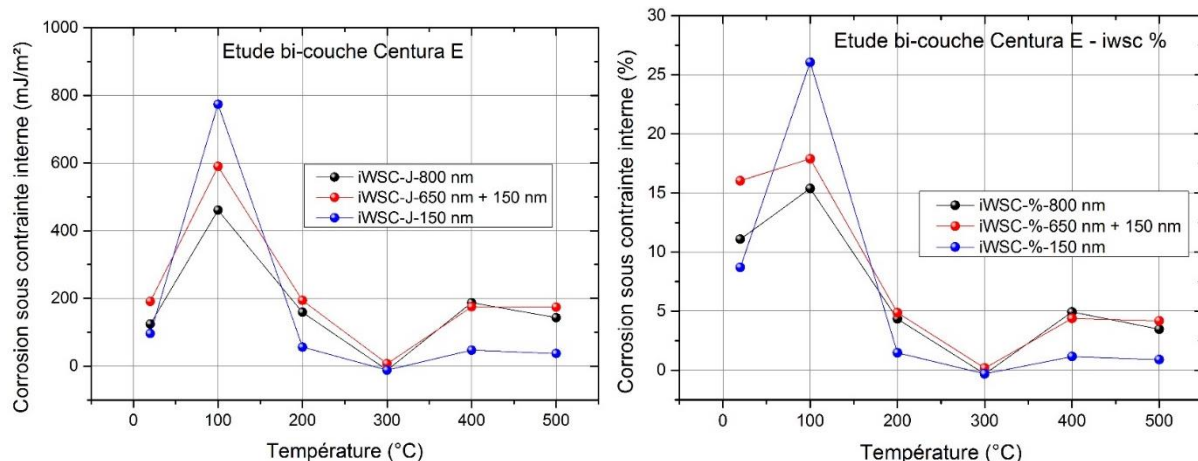


Figure 87 : Evolution de la corrosion sous contrainte interne observée à l'interface de collage lors de l'ouverture de cette dernière par insertion de lame en environnement anhydre en fonction de la température de consolidation, exprimée en terme d'énergie dissipée (à gauche) ou en proportion relative de l'énergie de collage mesurée (à droite) pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et sans vieillissement avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe noire), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe bleue), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire 450°C 2h sous O<sub>2</sub> (courbe rouge)

En analysant plus finement la différenciation de corrosion sous contrainte interne obtenue suivant la nature de la structure (bicouche, oxyde mince, oxyde plus épais), il est possible de relever des faits intéressants. Tout d'abord, alors que les courbes d'énergies de collage pour ces différentes structures sont parfaitement superposables (cf. Figure 86), il n'en est pas de même pour la corrosion sous contrainte interne (cf. Figure 87). Puisque les énergies de collages sont équivalentes pour chacune de ces structures, cela signifie que l'on a prou ou prou la même quantité de liaisons siloxanes à l'interface de collage pour ces différentes structures. Ainsi la différenciation de corrosion sous contrainte interne observée ici est uniquement le fait de la quantité d'eau présente à l'interface de collage ou en proche subsurface.

En comparant le collage d'oxyde bicouche au collage d'oxyde de 800 nm d'épaisseur, nous constatons une parfaite superposition des courbes de corrosion sous contrainte interne entre 200°C et 500°C alors qu'une différenciation est obtenue à plus basse température. Cela signifie que ces deux oxydes, font appel en proportion équivalente à l'eau stockée plus en profondeur. En revanche, à température ambiante et à une consolidation effectuée à 100°C, le collage d'oxyde bicouche génère plus de corrosion sous contrainte, ce qui semble suggérer une plus forte présence d'eau en surface et en proche surface de l'oxyde bicouche par rapport à un oxyde de même épaisseur déposé en une seule fois. Toutefois, la corrosion sous contrainte interne à basse température pour le collage de matériau bicouche n'atteint pas celle obtenue pour le collage de matériau d'une épaisseur déposée de 150 nm. Il semblerait malgré tout qu'une partie de l'eau que nous souhaitons confiner dans la couche supérieure ait réussi à diffuser dans la couche inférieure. Le collage d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur révèle une très forte corrosion sous contrainte interne à 100°C et une absence totale de corrosion sous contrainte interne au-delà, ce qui est le signe qu'une très faible quantité d'eau a eu le temps de diffuser dans l'oxyde et/ou qu'elle est restée localisée en proche surface. Cela

souligne encore une fois la très faible capacité des oxydes déposés par le biais de l'équipement Centura E à absorber rapidement de l'eau en leur sein avant collage.

Comme nous l'avons observé précédemment (cf. Figure 86), l'avantage de la structure bicouche ne semble a priori pas flagrant. Ceci est principalement dû au fait que les oxydes de type « injection directe liquide » déposés par le biais de la Centura E ont une recharge en eau extrêmement faible. Ainsi, toutes les structures testées ont à peu près les mêmes teneurs en eau et il est impossible d'observer une différenciation en termes d'énergie de collage. De plus, bien que l'oxyde bicouche possède un peu plus d'eau en surface ou proche surface, le niveau de confinement de l'eau à proximité de la surface d'oxyde n'est pas celui de l'oxyde déposé de 150 nm d'épaisseur et il semblerait qu'une partie de l'eau ait pu diffuser dans la couche inférieure. Afin d'améliorer le niveau de confinement de la couche supérieure au sein de l'oxyde bicouche, nous avons testé dans un premier temps un vieillissement accéléré sur les trois structures précédemment étudiées en énergie de collage et en corrosion sous contrainte interne. Nous évoquerons plus tard un meilleur conditionnement de la couche inférieure d'oxyde afin de limiter la diffusion d'eau intercouche.

Le vieillissement choisi correspond à un vieillissement accéléré d'une durée d'une semaine et effectué dans un bain d'eau à la température stabilisée de 70°C. On pourra donc considérer la diffusion d'eau comme aboutie avec ce délai de diffusion à cette température de diffusion. Les énergies de collage pour les trois structures étudiées avec un vieillissement accéléré sont représentées en Figure 88. Finalement, après un vieillissement suffisamment conséquent, l'intérêt des structures bicouche en termes d'énergie de collage est pertinent puisque cette structure permet de maximiser l'énergie de collage direct en effectuant un confinement de l'eau dans la couche supérieure. Cette dernière structure dispose de l'énergie de collage la plus importante. En effet, l'écart d'énergie de collage entre le collage de structures bicouche vieilles et le collage d'oxydes de 800 nm d'épaisseur vieillis est de 1 à 1,5 J/m<sup>2</sup> dans la gamme de température [200°C-300°C]. Par ailleurs, le collage d'oxydes de 150 nm d'épaisseur vieillis dispose d'une énergie de collage très proche du collage de structure bicouche, ce qui prouve que le confinement de l'eau dans la couche supérieure de l'oxyde est réussi en ce qui concerne la structure bicouche. Seule l'énergie de collage à 300°C en ce qui concerne le collage d'oxydes vieillis de 150 nm d'épaisseur est à relativiser puisque la mesure fut troublée par la présence d'une zone non collée à l'interface de collage lors de la mesure d'énergie de collage.

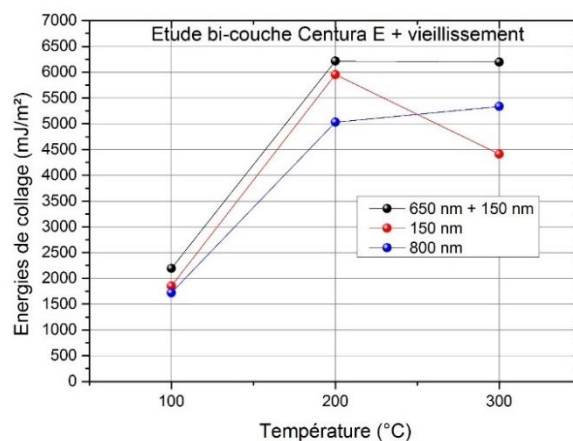


Figure 88 : Evolution de l'énergie de collage selon la température de consolidation du collage pour différentes structures déposées sur Centura E (injection directe liquide) et avec un vieillissement accéléré (70°C eau, 1 semaine) avant collage : collage d'oxyde déposé de 800 nm (courbe bleue), collage d'oxyde déposé de 150 nm (courbe rouge), et collage d'oxyde bicouche 650 nm et 150 nm avec un recuit de séchage intermédiaire 450°C 2h sous O<sub>2</sub> (courbe noire)

L'efficacité de la structure bicouche préalablement vieilli avant collage est désormais avérée en termes d'énergie de collage. Par ailleurs, nous avons observé que le recuit de séchage à 450°C pendant 2 heures sous O<sub>2</sub> permettait de réduire la défektivité de collage (cf. partie 3.3.3). Ce recuit de séchage, outre son effet sur la couche inférieure d'oxyde, asséchant cette dernière afin de produire une défektivité moindre pourrait agir sur la densité de l'oxyde. Ainsi, par ce biais, dès lors que le confinement de l'eau dans la couche supérieure serait effectif, alors la défektivité issue de cette couche supérieure ne pourrait ressurgir à l'interface de collage puisque l'eau serait bloquée dans la couche supérieure et ne pourrait donc atteindre le substrat de silicium afin de produire un dégagement de dihydrogène se logeant à l'interface de collage.

Les collages de structures bicouches ont donc été étudiées en microscopie acoustique afin de vérifier si un effet bénéfique du recuit de séchage et de l'important volume d'oxyde de la couche inférieure permettait l'obtention d'un collage sans défektivité de collage apparente. Ses collages furent comparés aux collages d'oxydes de 800 nm d'épaisseur ainsi qu'aux collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur. Les structures ont été étudiées sans vieillissement avant collage, ainsi qu'avec un vieillissement accéléré (1 semaine dans l'eau stabilisée à 70°C). Les résultats correspondants à cette caractérisation sont explicités dans le Tableau 20.

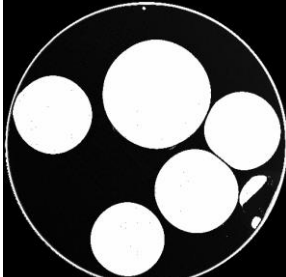
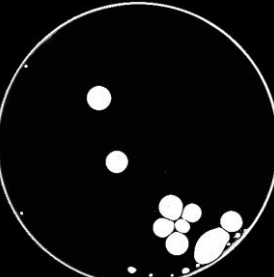
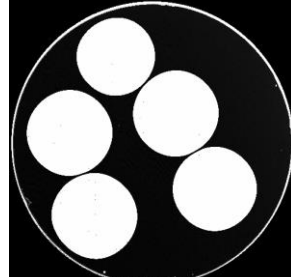
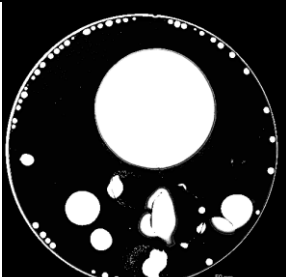

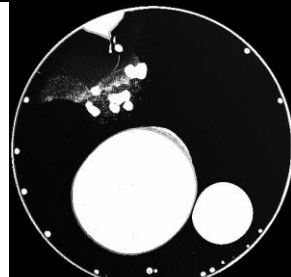
Typologie de vieillissement et de consolidation thermique de l'interface de collage	Collage d'oxydes bicouche 650 nm séché à 450°C 2h sous O <sub>2</sub> (couche inférieure) et 150 nm (couche supérieure)	Collage d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur	Collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur
Sans vieillissement avant collage – Consolidation à 600°C 2 heures			
Vieillissement accéléré (1 semaine dans un bain d'eau à 70°C) – Consolidation à 600°C 2 heures			

Tableau 20: Comparaison des défektivités obtenues après une consolidation de l'interface de collage à 600°C - 2 heures en ce qui concerne les structures suivantes avec ou sans vieillissement préalable au collage : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 450°C - 2 heures sous O<sub>2</sub>, le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm

A la suite de ces expérimentations, il s'avère qu'une importante défektivité à l'interface de collage demeure apparente sur les collages de structures bicouche. Dès lors, il est possible de conclure que le recuit intermédiaire de séchage à 450°C pendant 2 heures sous un flux O<sub>2</sub> n'est pas suffisant pour permettre au choix de confiner suffisamment l'eau dans la couche supérieure d'oxyde ou de réduire suffisamment la défektivité issue de la couche d'oxyde inférieure.



A ce titre, l'enjeu de la prochaine sous-partie sera de minimiser au mieux cette défektivité apparente à l'interface de collage voire de l'annuler tout en conservant les avantages précédemment explicités du collage de structures bicouches vieilles en terme d'énergie de collage direct.

#### **4.4.2 Etude de l'influence de différentes barrières à la diffusion et du conditionnement thermique du premier dépôt d'oxyde sur l'émission de défektivité à l'interface de collage**

Nous avons pu conclure que la structure bicouche précédemment étudiée obtenait le comportement attendu en ce qui concerne les énergies de collage direct, celui-ci étant effectué après un vieillissement suffisamment important. En revanche, les structures étudiées ne permettaient pas d'annuler, ni même de réduire toute défektivité apparente à l'interface de collage. Dans cette, partie, nous allons laisser de côté l'aspect « optimisation de l'énergie de collage » pour nous concentrer sur l'optimisation de la structure bicouche pour annuler ou du moins fortement réduire l'apparition de la défektivité à l'interface de collage.

A cet effet, dans un premier temps, nous étudierons le dépôt de couches intermédiaires entre la couche d'oxyde de silicium et le substrat de silicium. Ces couches intermédiaires ou « barrières à la diffusion d'eau » correspondent à des matériaux nitrurés. L'objectif de l'utilisation de ces couches et d'empêcher toute diffusion de l'eau provenant de l'oxyde déposé jusqu'au silicium afin d'éviter la formation de dihydrogène gazeux qui pourrait, par la suite et sous l'effet d'une consolidation thermique de l'interface de collage, se loger au niveau de cette dernière.

##### **4.4.2.1 Etude de barrières à la diffusion faisant appels à des matériaux nitrurés**

Dans ce cadre-ci, nous avons étudié deux types de couches barrières : une couche de 50 nm d'épaisseur de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  déposée par LPCVD à  $780^\circ\text{C}$  et une couche de 50 nm SiN déposée par PECVD à  $480^\circ\text{C}$ . Au-dessus de chacune de ces couches nitrurées fut déposé un oxyde déposé de 800 nm d'épaisseur déposé par voie TEOS par le biais d'un équipement de dépôt muni d'un système d'injection directe liquide des gaz porteurs. A la suite de ce dépôt de 800 nm fut réalisé un vieillissement conséquent (1 semaine dans un bain d'eau stabilisée à  $70^\circ\text{C}$ ) afin de tester les couches « barrière » dans les conditions qui leurs étaient le plus défavorable. A la suite de ces diverses étapes, le procédé de CMP suivi du collage direct fut appliqué.

C'est alors qu'une consolidation thermique de l'interface de collage à  $600^\circ\text{C}$  pendant deux heures fut entreprise afin de révéler une potentielle défektivité qui émergerait à l'interface de collage. Les résultats obtenus en termes de densité de défauts à l'interface de collage sont illustrés dans la Figure 89 ci-dessous. Nous pouvons constater que la couche déposée par LPCVD de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous l'oxyde de silicium constitue une parfaite barrière à la diffusion d'eau dans le sens où aucune défektivité n'est révélée à l'interface de collage suite à un recuit de consolidation de  $600^\circ\text{C}$  – 2 heures (cf. Figure 89 à gauche). En revanche, la couche déposée par PECVD de SiN sous l'oxyde de silicium ne constitue aucunement une barrière à la diffusion d'eau bien qu'elle limite partiellement cette dernière si l'on compare la densité de défauts obtenue à l'interface de collage en intercalant cette couche SiN sous l'oxyde (cf. Figure 89, à droite) avec la même structure vieillie, mais en absence de couche SiN sous-jacente (cf. Tableau 20 en bas à droite).

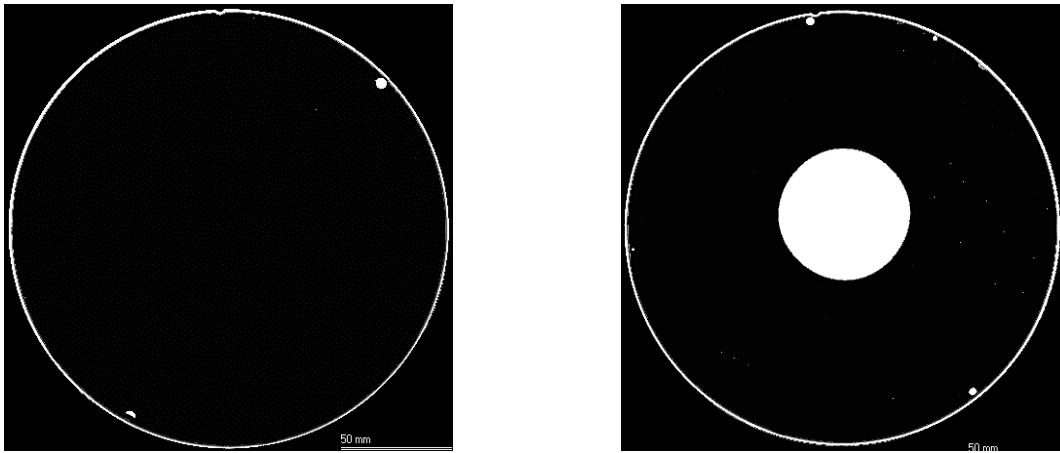


Figure 89 : Représentation de l'efficacité de différentes barrières à la diffusion de l'eau de la couche d'oxyde de silicium vers le silicium sous-jacent. A gauche, est représenté un collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur avec une couche de 50 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous-jacente déposée par LPCVD à  $780^\circ\text{C}$ . A droite, est représenté un collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur avec une couche de 50 nm de SiN sous-jacente déposée par PECVD à  $480^\circ\text{C}$

Cependant, pour des raisons de contamination propres aux équipements du CEA-Leti permettant ces dépôts de couches barrières et limitant le champ des caractérisations envisageables sur ces matériaux, nous n'avons pas poursuivi les études de ces couches nitrurées sur d'autres types de structures plus élaborées. Toutefois ce résultat reste intéressant et il sera tout à fait envisageable d'intégrer une couche nitrurée dans un matériau multicouche plus aboutie pour le collage direct. Afin de poursuivre l'optimisation des structures de type bicouche pour le collage direct, c'est-à-dire avec comme objectif principal la limitation de la défektivité apparente à l'interface de collage, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à l'étude du recuit de séchage intermédiaire effectué entre les dépôts de couche inférieure et supérieure du matériau bicouche. Cette étude constitue l'objet de la sous-partie 4.4.2.2 suivante.

#### 4.4.2.2 Influence d'un meilleur conditionnement thermique de la couche inférieure d'oxyde sur la défektivité observée à l'interface de collage

Le conditionnement thermique de la couche inférieure d'oxyde utilisé précédemment ( $450^\circ\text{C}$  2 heures sous  $\text{O}_2$ , cf. partie 4.4.1) dans la réalisation de la structure bicouche laissait libre place à la formation d'importants dégagements gazeux de dihydrogène se stockant à l'interface de collage, réduisant la surface d'oxyde collée. Dès lors, l'une des voies possibles d'étude en vue de réduire la défektivité apparente à l'interface de collage est d'augmenter le budget thermique de ce recuit de séchage intermédiaire. Cela peut se réaliser soit en augmentant la température du recuit soit en augmentant la durée du recuit.

Nous avons choisi dans cette partie en premier lieu d'augmenter la température du recuit intermédiaire de séchage de la couche inférieure d'oxyde du matériau bicouche. Le recuit de séchage intermédiaire utilisé consiste donc en un recuit de  $600^\circ\text{C}$ , d'une durée de 2 heures et effectué sous atmosphère  $\text{O}_2$ . Contrairement aux expérimentations de microscopie acoustique réalisées auparavant au cours de cette partie 4.4 pour lesquelles la défektivité était observée à la suite d'un unique recuit de consolidation de l'interface de collage effectué à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, nous avons ici réaliser des recuits consécutifs sur chaque structures collées afin d'analyser plus finement l'évolution de la densité de défauts de collage en fonction de la température de consolidation thermique de l'interface. Ainsi, chaque structure collée présentée dans cette partie a subi des recuits successifs de budgets thermiques :  $200^\circ\text{C}$

– 2 heures, puis 400°C – 2 heures, 600°C – 2 heures, et enfin parfois 800°C – 2 heures également.

Cette dernière donnée est importante puisqu'elle impacte directement la défektivité apparente, puisque cette dernière n'est effective qu'en raison de considérations cinétiques (épaisseur d'oxyde à traverser dans un sens, puis dans l'autre sens) et de quantité d'eau ou de silanols contenue dans le volume d'oxyde. La comparaison en termes de densité de défauts à l'interface de collage est effectuée en ce qui concerne les différentes structures suivantes : un collage d'oxydes bicouche composés d'une couche inférieure d'oxyde de 650 nm d'épaisseur déposée et séché via le procédé décrit plus haut et d'une couche supérieure d'oxyde d'une épaisseur de 150 nm d'épaisseur, un collage d'oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur, et enfin un collage d'oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur. Malheureusement, à la suite d'une panne d'équipement de nettoyage post-CMP, un délai de six jours s'est écoulé entre les étapes de dépôts de 800 nm et 150 nm d'une part et les étapes de CMP et collage direct d'autre part. L'oxyde a donc, dans sa globalité subi un vieillissement d'une semaine en environnement salle blanche avant collage. Les résultats de cette première étude de défektivité pour ce conditionnement thermique de la couche inférieure d'oxyde sont répertoriés dans le Tableau 21.

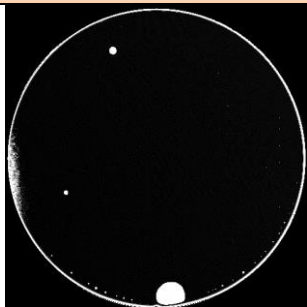
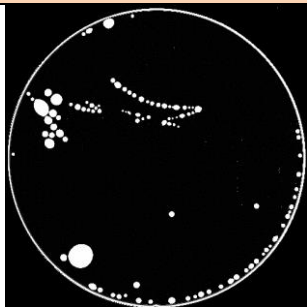
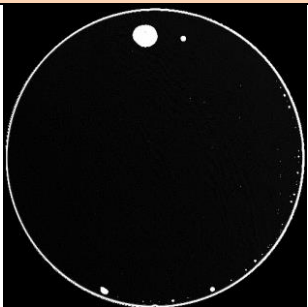
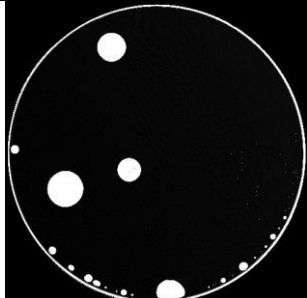
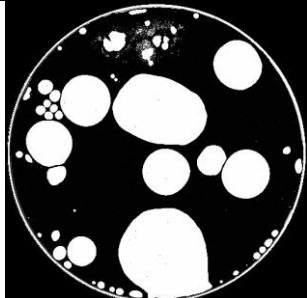
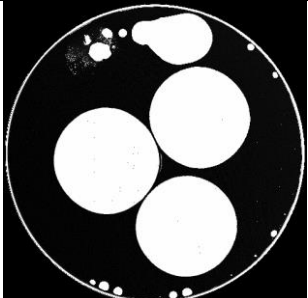
Budget thermique	Collage bicouche - Séchage intermédiaire 600°C - 2 heures	Collage oxyde 150 nm	Collage oxyde 800 nm
400°C – 2 heures			
600°C – 2 heures			

Tableau 21 : Comparaison des défektivités obtenues après une consolidation de l'interface de collage à 400°C - 2 heures, consécutive à une première consolidation à 200°C – 2 heures (ligne du haut) et une consolidation de l'interface de collage à 600°C – 2 heures, consécutive aux consolidations thermiques de 400°C – 2 heures et de 200°C – 2 heures (ligne du bas) en ce qui concerne les structures suivantes avec un vieillissement préalable au collage d'une semaine en environnement salle blanche : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub>, le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm

Il est nécessaire de préciser qu'à une consolidation thermique de l'interface de collage de 400°C – 2 heures appliquée à ces structures, la défektivité observée à propos des collages d'oxydes de 800 nm d'épaisseur et du collage d'oxydes bicouche est uniquement le fait de zones non collées initialement présentes dès le collage direct à température ambiante. Ainsi, la

défectivité commence à apparaître à une consolidation thermique de 400°C- 2 heures en ce qui concerne le collage d'oxydes de 150 nm d'épaisseur, alors que cette dernière n'apparaît plus tardivement, i.e. pour une consolidation à 600°C – 2 heures de l'interface de collage pour les collages d'oxydes plus épais (bicouche, et oxyde 800 nm)

Si l'on élimine la défectivité déjà présente à température ambiante, puisqu'étant le fait de zones non collées, on peut noter l'intérêt notable de la structure de type bicouche réduisant drastiquement la défectivité apparente à l'interface de collage par rapport aux collages d'oxydes d'épaisseur déposée de 150 nm ou de 800 nm. En effet, pour une consolidation de l'interface de collage de 600°C – 2 heures, on constate une proportion de zone non collée due à des dégagements de dihydrogène de l'ordre de quelques pourcents en ce qui concerne le collage de matériau bicouche avec un recuit de séchage intermédiaire de 600°C – 2 heures contre une proportion de zone non collée de l'ordre de 40 % en ce qui concerne les collages d'oxydes déposés de 150 nm et 800 nm d'épaisseurs respectives.

On peut dès lors s'interroger si cette réduction drastique de la défectivité est le fait du séchage de l'oxyde de la couche inférieure avant vieillissement, ou si elle est le fait d'une limitation de la diffusion de l'eau contenue dans la couche supérieure vers la couche inférieure, comme nous l'espérons en réalisant la structure bicouche.

Si la baisse de la défectivité pour les structures bicouches est le fait uniquement du séchage post-dépôt à 600°C – 2 heures visant à éliminer les éventuels groupements silanols incorporés dans la couche d'oxyde telle que déposée lors de la remise à l'air après dépôt, alors cela signifierait que la faible défectivité observée à la consolidation de 600°C – 2 heures est uniquement due à l'eau ayant été emmagasinée dans la couche supérieure d'oxyde de 150 nm d'épaisseur pendant l'exposition à l'environnement salle blanche d'une semaine que cette dernière a subi avant collage.

Par ailleurs, si la baisse de la défectivité pour les structures bicouches est le fait uniquement du séchage post-dépôt à 600°C – 2 heures, cela signifierait également qu'appliquer ce traitement thermique sur des oxydes déposés en une couche, juste après le dépôt et juste avant un vieillissement permettrait de s'affranchir de l'intégralité de la défectivité à l'interface de collage. Cela changerait beaucoup de suppositions actuelles concernant l'origine de la défectivité observée à l'interface de collage. Elle serait dès lors, non pas le fait de l'eau emmagasinée lors du vieillissement de l'oxyde déposé en environnement humide ou en environnement salle blanche, mais elle serait le fait uniquement d'espèces emmagasinées lors du dépôt directement ou lors des premiers temps de remise à l'air en sortie de chambre de dépôt.

On pourrait alors très simplement réaliser des oxydes déposés disposant de très bonnes énergies de collage sans aucune défectivité de collage à l'interface de collage. Il suffirait dès lors, d'effectuer un dépôt d'oxyde suivi d'un recuit de séchage à 600°C pendant 2 heures sous O<sub>2</sub> avant de prévoir un vieillissement accéléré (1 semaine d'exposition dans un bain d'eau à température stabilisée de 70°C) de l'oxyde déposé avant collage. On obtiendrait ainsi un oxyde suffisamment hydrolysé pour obtenir une forte énergie de collage tout en annulant la défectivité observable à l'interface de collage.

Dès lors, nous pouvons également conclure que le premier recuit de séchage initialement étudié i.e. 450°C pendant 2 heures sous O<sub>2</sub> n'était en rien suffisant pour permettre l'obtention d'un oxyde suffisamment vieilli permettant un collage très fort en éliminant la défectivité.

Afin de vérifier les hypothèses précitées et les conséquences qui en découlent et qui viennent d'être exposées ci-dessus, des expérimentations complémentaires furent réalisées et constitueront l'objet d'étude principal de la partie 4.4.3 suivante.

### **4.4.3 A la recherche du conditionnement idéal des oxydes déposés avant collage**

Afin de répondre plus en détails aux interrogations et hypothèses soulevées dans la partie 4.4.2.2 qui précède et de poursuivre l'optimisation de la structure bicouche et de l'oxyde de silicium déposé avant collage de manière générale, plusieurs expérimentations additionnelles ont été réalisées.

#### **4.4.3.1 Réflexions à propos de l'efficacité du recuit de séchage post-dépôt 600°C – 2 heures sous flux O<sub>2</sub>**

La première interrogation concernait la capacité du recuit de séchage à 600°C effectué sous flux O<sub>2</sub> pendant une durée de 2 heures à éliminer la totalité de la défektivité comprise au sein de l'oxyde de silicium déposé, et ce, qu'elle provienne d'éléments incorporés lors du dépôt PECVD, de la remise à l'air (sortie de chambre de dépôt) ou du vieillissement fortement prononcé de l'oxyde avant collage.

Pour ce faire, nous avons réalisé une campagne dans laquelle un premier recuit de séchage fut réalisé à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> après le dépôt de la couche inférieure de l'oxyde bicouche. Les oxydes bicouches ainsi que les oxydes déposés de 800 nm d'épaisseur et les oxydes déposés de 150 nm d'épaisseur subirent ensuite un vieillissement important en environnement salle blanche. Suite à cela, un recuit de séchage à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> fut administré sur tous les échantillons avant de réaliser l'étape de CMP et de collage direct. Les consolidations thermiques furent réalisées successivement sur chaque collage de 200°C – 2 heures, puis à 400°C – 2 heures et enfin à 600°C – 2 heures en analysant après chaque consolidation thermique l'état de défektivité à l'interface de collage en microscopie acoustique. Les résultats de cette étude sont schématisés dans le Tableau 22.

A la suite d'un recuit de séchage effectué après dépôt et vieillissement juste avant collage, les consolidations successives ne révèlent aucune défektivité de collage. Le recuit de séchage de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> est suffisant pour éliminer toute quantité d'eau ou de silanols incorporée dans la structure de l'oxyde que cela soit lors de la remise lors du procédé de dépôt, de la sortie de chambre de dépôt ou encore lors d'une exposition prolongée à un environnement plus ou moins humide avant collage. Ce qui confirme la réelle efficacité du recuit de séchage à 600°C pendant 2 heures sous environnement O<sub>2</sub> pour éliminer toute trace de défektivité de collage au sein de collages d'oxyde de silicium déposés par voie TEOS.

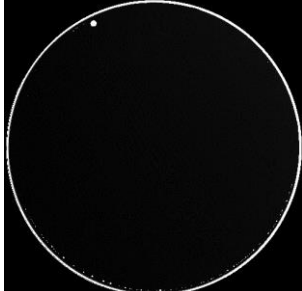
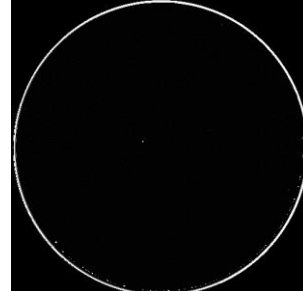
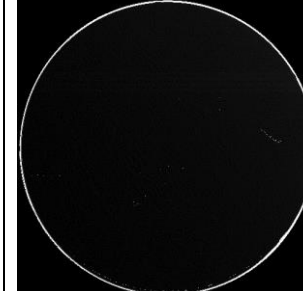
Budget thermique	Collage bicouche vieilli puis séché 600°C – 2h avant collage	Collage oxyde 150 nm vieilli puis séché 600°C – 2h avant collage	Collage oxyde 800 nm vieilli puis séché 600°C – 2h avant collage
600°C – 2h			

Tableau 22 : Représentation des défauts de collage obtenus après une consolidation de l'interface de collage effectuée à 600°C – 2 heures, consécutive à des consolidations thermiques préalables respectives de 200°C – 2 heures, et 400°C – 2 heures en ce qui concerne les structures suivantes avec un vieillissement préalable au collage de plusieurs semaines en environnement salle blanche suivi d'un recuit de séchage 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> juste avant collage : le collage d'oxydes bicouche (650 nm puis 150 nm) avec un traitement thermique intermédiaire de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub>, le collage d'oxydes d'une épaisseur de 150 nm et le collage d'oxydes d'une épaisseur de 800 nm

#### 4.4.3.2 Réflexions sur l'origine de la défektivité observée à l'interface de collage

Dès lors qu'il a été montré que le recuit de séchage à 600°C 2 heures sous O<sub>2</sub> était parfaitement suffisant pour éliminer toute présence de défektivité à l'interface de collage d'une part, il convient de vérifier plus finement que l'essentiel de la défektivité provient du dépôt et/ou de la remise à l'air en sortie de dépôt plutôt que de l'exposition à un environnement humide d'une part et de commencer à réfléchir à l'optimisation du dépôt d'oxyde en vue de réduire la défektivité apparente d'autre part, tout en comprenant plus spécifiquement les particularités de la structure bicouche.

A cet effet, les trois structures traditionnellement étudiées jusque-là (oxyde bicouche, oxyde épais, oxyde mince) ont été à nouveau étudiées avec un recuit de séchage de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> ayant été réalisés sur chacune des trois structures avant un vieillissement d'une semaine seulement en environnement salle blanche avant collage. Il est nécessaire de préciser que dans ce cas précis, aucun recuit de séchage n'a été effectué entre la couche inférieure et la couche supérieure de l'oxyde bicouche, afin de vérifier que ce recuit de séchage a un rôle structurant dans la fabrication du matériau bicouche, en optimisant par exemple le confinement de l'eau dans la couche supérieure de l'oxyde de silicium. Les caractérisations en microscopie acoustique de l'interface de collage de ces différentes structures pour des consolidations thermiques de l'interface de collage successives réalisées respectivement à 200°C – 2 heures, 400°C – 2 heures, 600°C – 2 heures et enfin 800°C – 2 heures dévoilent aucunement la formation d'une quelconque défektivité de collage apparente à l'interface de collage, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment au sein Tableau 22 à propos de l'efficacité du recuit de séchage à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> même sur des structures ayant subi un vieillissement à la suite de ce recuit de séchage. Il est cependant légitime de se demander si le vieillissement ne fut pas de trop faible importance, et si un vieillissement plus prononcé n'aura pas malgré tout provoqué l'apparition de défektivité à l'interface de collage. Un vieillissement plus prononcé sera effectué après recuit de séchage dans la partie 4.4.3.4 afin de vérifier plus spécifiquement ce dernier point.

#### 4.4.3.3 Importance structurante du recuit de séchage à 600°C 2 heures sous O<sub>2</sub> sur le confinement de l'eau au sein de couche supérieure de la structure bicouche

Il est également possible de supposer que la non différenciation des résultats obtenus entre l'oxyde bicouche et l'oxyde de 800 nm d'épaisseur en termes de défektivité de collage (absence totale de défektivité) serait due à l'absence de recuit de séchage entre les deux couches d'oxyde composant le matériau bicouche. Ce dernier étant alors vu comme une simple couche plus épaisse d'oxyde. Une étude de l'énergie de collage mesurée pour ces différentes structures nous permettra de conclure plus spécifiquement à ce propos. Les énergies de collage mesurées pour ces structures sont représentées ci-dessous en Figure 90.

Il est ainsi explicité dans ce cas précis que le collage d'oxyde déposé de 800 nm d'épaisseur et le collage de matériaux bicouche de la même épaisseur sans recuit de séchage inter-dépôt avec des vieillissements d'une semaine en environnement salle blanche ont rigoureusement les mêmes énergies de collage au contraire du collage d'oxyde plus mince (150 nm) ayant une énergie de collage un peu plus importante puisque ces dernières demeurent relativement plus hydrolysées. Le recuit de séchage effectué entre la couche inférieure de l'oxyde et la couche supérieure de l'oxyde modifie donc quelque peu la structure de l'oxyde de manière à provoquer un confinement de l'eau dans la couche supérieure de l'oxyde. En l'absence de ce recuit de séchage, il est impossible de différencier un collage de matériau bicouche d'un collage d'oxyde déposé en une seule fois et de même épaisseur.

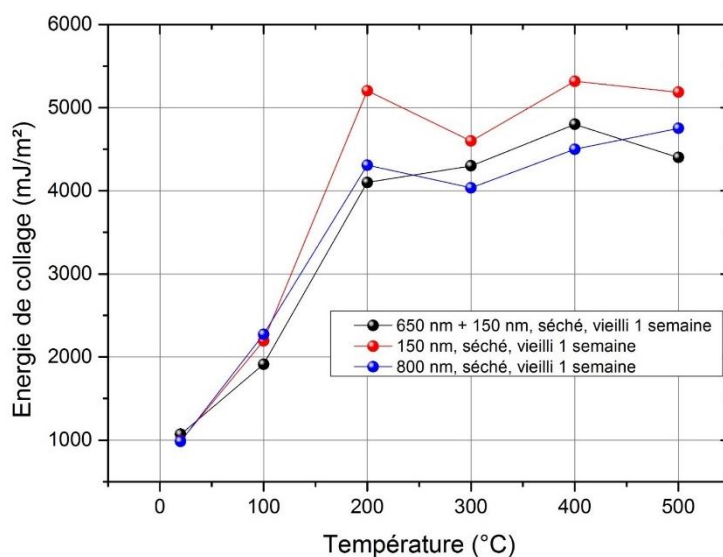


Figure 90 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation pour des collages d'oxydes bicouche sans recuit de séchage intermédiaire, des collages d'oxyde de 800 nm d'épaisseurs et des collages d'oxydes de 150 nm d'épaisseur – toutes ces structures ayant subi un recuit un recuit de séchage de 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> juste avant un vieillissement d'une semaine en environnement salle blanche.

Bien que nous ayons réussi à optimiser la défektivité de collage en réduisant au minimum cette dernière par le biais de l'application d'un recuit de séchage à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> avant vieillissement, l'énergie de collage obtenue demeure relativement contenue. Il reste donc à optimiser le vieillissement de la structure et le confinement de l'eau au sein de la couche supérieure d'oxyde afin d'obtenir la plus forte énergie de collage possible.



#### 4.4.3.4 Conditionnement sur des oxydes simples de manière à optimiser le vieillissement tout en contenant la défektivité de collage

Nous avons observé qu'indépendamment l'oxyde déposé pouvait être optimisé en termes d'énergie de collage par le biais d'un vieillissement adéquat mais également en termes de défektivité obtenue à l'interface de collage en pratiquant un recuit de séchage post-dépôt avant le vieillissement de l'oxyde. L'objectif de cette partie est de vérifier si les deux types d'optimisation ou de conditionnement d'une couche simple d'oxyde sont utilisables conjointement afin d'essayer d'obtenir le meilleur des deux mondes sur des collage d'oxydes déposés en une seule couche comme à l'image des oxydes de silicium bicouche.

Nous avons donc réalisé une étude des collages d'oxydes déposés d'épaisseur 150 nm ou 800 nm ayant subis après dépôt un recuit de séchage de séchage à 600°C pendant 2 heures sous un flux O<sub>2</sub> et un vieillissement accéléré d'une durée d'une semaine au sein d'un bain d'eau stabilisée à 70°C après ce recuit. Il semble légitime de supposer que le vieillissement accéléré pourrait malheureusement annuler les bénéfices octroyés par le recuit de séchage post-dépôt à propos de la défektivité de collage. C'est l'objet d'étude de cette partie.

Comme effectué usuellement, les recuits de consolidation (200°C 2h, 400°C 2h, 600°C 2h puis 800°C 2h) de l'interface sont effectués successivement les uns à la suite des autres sur les mêmes collages. L'énergie de collage est mesurée en environnement anhydre. L'interface de collage observée en microscopie acoustique est représentée dans le Tableau 23 ci-dessous. Par ailleurs, les énergies de collages respectives de ce type de matériaux et de conditionnement pour différents temps d'exposition à l'environnement salle blanche sont explicitées au sein de la Figure 91. Bien que les oxydes déposés soient séchés à 600°C après dépôt, une défektivité à l'interface de collage commence à apparaître au bout d'un certain nombre de consolidations successives au-delà de 800°C. Cette défektivité ne semble pas particulièrement être le fait du vieillissement accéléré puisque même les collages de matériaux non vieillis exhibent une défektivité de collage pour ce type de consolidation thermique.

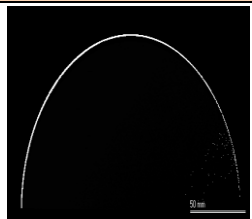
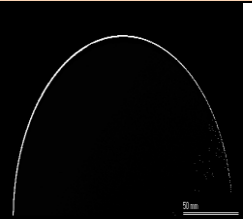
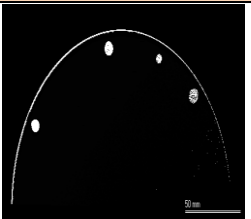
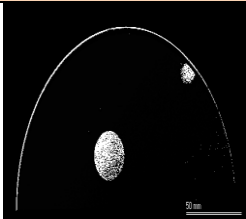
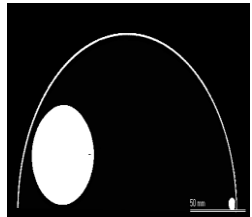
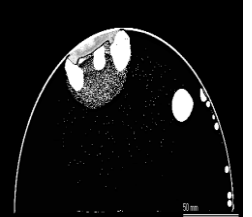
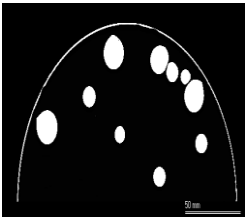
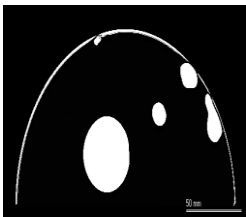
Température	800 nm non vieilli	800 nm vieilli 1 semaine à 70°C	150 nm non vieilli	150 nm vieilli 1 semaine à 70°C
600°C – 2h				
800°C – 2h				

Tableau 23 : Représentation de la densité de défauts à l'interface de collage pour des collages d'oxydes déposés d'épaisseur déposée de 150 nm ou 800 nm avec un recuit de séchage à 600°C 2 heures sous O<sub>2</sub>, avec ou non un vieillissement accéléré à la suite de ce recuit. Les consolidations thermiques considérées ici sont successives (de 200°C 2h à 800°C 2h par incrémentation de 200°C)



En termes d'énergie de collage, le vieillissement accéléré à 70°C pendant une semaine a permis l'obtention d'une forte énergie de collage, et ce, même sur les collages d'oxydes de silicium épais de 800 nm d'épaisseur. Les collages d'oxydes plus fins d'une épaisseur déposée de 150 nm disposent généralement d'une plus forte énergie de collage à vieillissement équivalent du fait d'un plus fort confinement de l'eau à proximité de la subsurface. L'énergie de collage concernant le collage d'oxydes fortement vieillis d'une épaisseur de 150 nm n'est pas mesurée intégralement en raison de la casse répétée de l'échantillon lors de la mesure par insertion de lame. Cette fracture signifie que l'énergie de collage obtenue pour ce type de matériaux est supérieure à l'énergie de fracture du système composé d'un oxyde déposé de 150 nm d'épaisseur avec un substrat de silicium sous-jacent. L'énergie de fracture de ces échantillons collés si situe entre 7 J/m<sup>2</sup> et 8 J/m<sup>2</sup>.

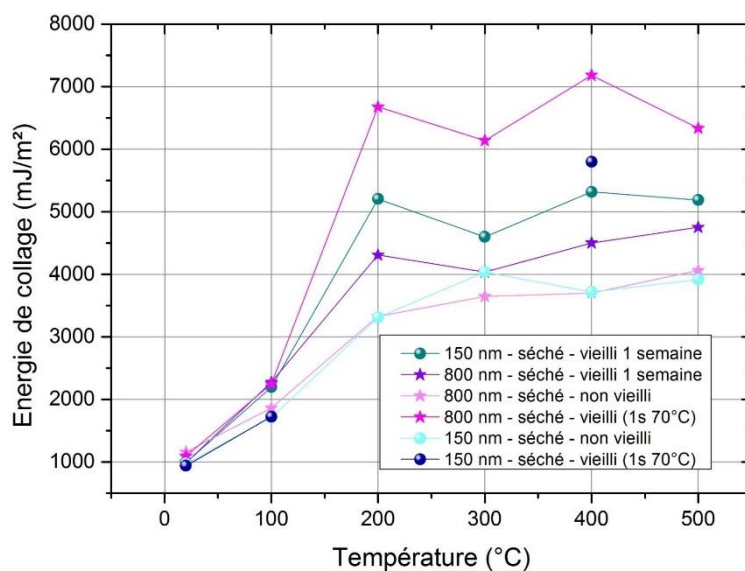


Figure 91 : Evolution de l'énergie de collage en fonction de la température de consolidation des collages d'oxydes déposés de 150 nm ou 800 nm d'épaisseur, ayant subi un recuit post-dépôt de 600°C 2 heures sous O<sub>2</sub> et divers vieillissements d'intensités variées

Il est donc possible d'obtenir des énergies de collages très élevées sur des oxydes déposés en une seule étape de dépôt (même épais) tout en contenant avec plus ou moins de succès la défektivité observée à l'interface de collage, en combinant de la sorte les effets positifs en termes de défektivité d'un recuit de séchage post-dépôt et les effets positifs en termes d'énergie de collage d'un vieillissement conséquent de l'oxyde en environnement humide à haute température.

L'oxyde bicouche pourrait être utilisé en considérant ces paramètres de manière à obtenir une meilleure énergie de collage et une défektivité de collage encore plus amoindrie.

#### 4.4.3.5 L'oxyde déposé multicouche idéal pour le collage direct

Ainsi, en considérant toutes les études réalisées au sein de cette partie 4.4, il est possible de déterminer un oxyde multicouche plus abouti pour le collage direct. Nous avons démontré l'utilité du matériau bicouche après vieillissement dès lors que le recuit intermédiaire de séchage d'au moins 600°C était appliqué à l'issue du premier dépôt d'oxyde pendant une durée de 2 heures sous environnement O<sub>2</sub>. Ce dernier recuit a par ailleurs montré qu'il été capable de limiter la défektivité de collage de manière générale sur l'ensemble de la structure quelle que soit la provenance de cette dernière. Ainsi, afin de limiter encore plus la défektivité pour l'annuler complètement, il serait intéressant d'effectuer un deuxième recuit

de séchage avec les mêmes paramètres à l'issue de ce deuxième dépôt afin de limiter la défektivité issue de l'état tel que déposé de cette couche supérieure d'oxyde.

L'oxyde idéal pour le collage direct serait donc composé d'une première couche de volume important afin de stocker tout dégagement gazeux de dihydrogène. Cette dernière serait séchée à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> pour limiter la défektivité. Un deuxième oxyde serait déposé de très faible épaisseur de manière à effectuer un confinement d'eau en son sein. Un deuxième recuit serait effectué afin de limiter à nouveau la défektivité. Un vieillissement accéléré pendant une semaine dans un bain d'eau stabilisé à 70°C serait alors effectué sur l'ensemble avant collage afin d'optimiser l'énergie de collage encore plus. Enfin, si le cahier des charges à propos des gammes de températures et des gammes de contamination le permet, un dépôt nitruré pourrait être effectué au préalable.

## 4.5 Conclusions

Au sein de ce chapitre 4, nous avons étudié principalement la gestion de l'eau au sein la couche d'oxyde de silicium déposée. Nous avons dans un premier temps étudié l'homogénéité du matériau dans son épaisseur en termes de contrainte résiduelle. Cette dernière n'est pas uniforme dans l'épaisseur de l'oxyde surtout lorsque l'oxyde est en début de son processus d'absorption d'eau. Au cours de ce processus d'absorption, des contraintes peu compressives ou de légère tension sont relevées à proximité de la surface car l'oxyde a déjà absorbé un peu d'eau qui a formé des paires de silanols impactant ainsi la courbure de l'oxyde et sa contrainte résiduelle. En profondeur, lorsque l'oxyde est parfaitement sec, l'oxyde est sous forte tension ce qui constitue un moteur pour drainer l'eau rapidement dans la profondeur de l'oxyde déposé. Une fois que l'oxyde arrive à saturation, la contrainte est relativement homogène et très compressive dans les 2/3 du volume d'oxyde à proximité de la surface. En revanche dans le 1/3 de volume d'oxyde le plus profond, l'oxyde est encore un peu plus compressif, ce qui serait le signe qu'un surplus d'eau serait stocké dans cette zone.

Les études de réflectivité des neutrons ont permis de mettre en évidence des profils de concentration d'eau très atypiques dans le volume de l'oxyde suivant la nature de celui-ci et en particulier de sa capacité à absorber rapidement et facilement de l'eau. Ainsi les oxydes tels que déposés, et sous forte tension et ayant une forte cinétique de variation de contrainte dans le temps témoignant d'une forte recharge en eau sont complètement sec en surface et l'intégralité de l'eau a été drainée dans la profondeur de l'oxyde déposé. La contrainte résiduelle très extensive dans ces matériaux jouant un rôle moteur dans le déplacement des masses d'eau. En revanche, les oxydes déposés fortement compressifs après dépôt et peu enclins à absorber une forte quantité d'eau supplémentaire en leur sein ont un profil de concentration plus équilibré dans l'épaisseur de l'oxyde. Ce dernier est quasiment uniforme dans la profondeur de l'oxyde.

Les mesures de réflectivité des neutrons de même que des expérimentations complémentaires sur des collages d'oxydes très vieillis ont permis de souligner des solubilités de l'eau au sein de l'oxyde de silicium de l'ordre de 3 % à 8 % massique ce qui est cohérent avec les données révélées dans la littérature. Par ailleurs, les coefficients de diffusion de l'eau à température ambiante ont été évalués dans le cas de diffusions au sein d'oxydes de silicium déposés par PECVD à 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup>/s, ce qui semble être là encore une donnée cohérente avec les diffusivités retrouvées dans la littérature scientifique.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre 4 visait à réaliser des structures bicouches et à les optimiser pour les collages directs. Nous sommes parvenus à obtenir des oxydes permettant des énergies de collages très importantes de l'ordre de 7 à 8 J/m<sup>2</sup> en avec une

défectivité à l'interface de collage très contenue, et n'apparaissant que très faiblement pour des consolidations thermiques de l'interface de collage de l'ordre 800°C là où auparavant une consolidation à 300°C ou 400°C aurait suffi à faire apparaître une défectivité très importante à l'interface de collage pour des collages d'oxydes minces vieillis. Toutes ces conditions ont pu être réunies grâce à trois facteurs : l'utilisation du matériau de type bicouche permettant le confinement de l'hydrolyse en proche surface tout en conservant un volume sous-jacent d'oxyde important de manière à limiter cinétiquement l'apparition de défectivité, l'utilisation de recuits de séchage à 600°C – 2 heures sous O<sub>2</sub> après chaque dépôt d'oxyde (couche inférieure et supérieure) de manière à dégazer les espèces inopinément emmagasinées dans l'oxyde lors du dépôt ou la remise à l'air, et enfin l'utilisation d'un vieillissement accéléré (1 semaine en eau stabilisée à 70°C) permettant une hydrolyse adéquate pour augmenter l'énergie de collage direct.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à l'étude des propriétés mécaniques des couches minces dans leur volume ou en proche surface de manière à expliquer plus finement les propriétés des oxydes permettant l'obtention de fortes énergies de collage. Il sera envisageable d'observer si un impact mécanique de l'eau est constaté ou non et de commencer à faire émerger si la fermeture de l'interface de collage en ce qui concerne les oxydes de silicium déposés est plus le fait de considérations mécaniques ou d'ordres plutôt physicochimiques.

## Chapitre 5 : Mécanismes de collage dans la structure SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> d'oxydes de silicium déposé

Au sein des chapitres précédents, nous avons tout d'abord montré l'importance de l'effet de l'eau sur le collage direct de couches minces d'oxyde de silicium déposées par PECVD. Que cela soit lors de l'étude de l'influence de la nature du matériau déposé, de l'influence de l'épaisseur d'oxyde déposé ou du conditionnement sous forme bicouche, il a été montré lors de ces différentes expérimentations qu'une plus grande quantité d'eau sollicitée en subsurface par l'oxyde de silicium déposé concourrait à l'obtention d'une plus forte énergie de collage.

En effet, l'analyse des interfaces de collages en réflectivité des rayons X à haute énergie a pu montrer que les oxydes ayant subis une forte exposition à l'humidité, présentaient après collage direct une interface de collage comportant un volume libre de moindre importance, ce qui signifierait dans ce cas la présence d'une surface collée de plus grande ampleur, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'énergie de collage observée.

L'un des principaux enjeux de la thèse est de comprendre le ou les phénomènes à l'origine de cette augmentation de l'énergie de collage direct, c'est-à-dire qu'il s'agit de mieux comprendre de quelle manière l'eau impacte la matrice de l'oxyde en subsurface de manière à augmenter l'énergie de collage et à améliorer ainsi le scellement de l'interface de collage.

Il fut prouvé qu'il s'agissait bel et bien de l'eau mobilisée à l'interface de collage par l'oxyde déposé qui fut à l'origine d'un renforcement plus prononcé de l'interface de collage lors de l'étude conjointe du profil de concentration d'eau au sein de l'oxyde et de la corrosion sous contrainte interne existant à l'interface de collage.

Par ce biais, il fut explicité que les oxydes qui par nature, disposaient d'une plus faible cinétique de diffusion de l'eau en leur sein obtenaient des profils de concentration d'eau relativement équilibré après vieillissement dans l'épaisseur de l'oxyde. Il a été montré qu'un pic de corrosion sous contrainte interne était observé pour ces oxydes à une température de consolidation de l'interface de collage de 100°C contre 200°C pour des oxydes déposés à cinétique de diffusion d'eau plus rapide. Ce faisant, les oxydes à plus faible cinétique de diffusion d'eau sont capables de mobiliser une plus grande quantité d'eau à température ambiante et à une température de consolidation de 100°C ce qui conduit à l'obtention d'énergies de collage plus importantes à ces niveaux de températures de consolidation.

A l'inverse, les oxydes déposés qui, par nature, disposent d'une très importante cinétique de diffusion de l'eau, contiennent globalement une plus grande quantité d'eau en leur sein, mais la répartition de cette eau dans l'épaisseur de l'oxyde demeure beaucoup plus hétérogène, et reste principalement stockée dans le tiers inférieur de la couche d'oxyde. Dès lors, à faible température de consolidation de l'interface de collage, les collages correspondants obtiennent de plus faibles énergies de collage puisqu'une moindre quantité d'eau est mobilisée. En revanche, à 200°C, comme en attestent les mesures de corrosion sous contrainte, l'eau est mobilisée à l'interface de collage pour ce type d'oxyde et, puisque celle-ci est présente au final en plus large quantité, l'interface de collage est impactée de manière à obtenir une plus forte énergie de collage direct pour des consolidations thermiques de 200°C et au-delà.

Le contact à l'interface de collage s'effectuant au niveau des aspérités et l'accroissement de l'énergie de collage s'obtenant par le biais de l'élargissement de ses dernières, il est possible d'envisager divers phénomènes concourant à l'élargissement des aspérités. Nous savons que la diffusion de l'eau au sein de la silice s'effectue en deux étapes, avec une diffusion physique de l'eau tout d'abord, et une réaction de celle-ci avec la matrice de l'oxyde de silicium dans un second temps. Cette réaction conduit à la modification de contrainte au sein de la silice.

Deux pistes semblent, de prime abord, envisageables afin de justifier l'augmentation de l'énergie de collage par le biais de la sollicitation de l'eau au sein de la subsurface d'oxyde de silicium. La première piste consiste en une modification des propriétés mécaniques localement à la surface de l'oxyde déposé, en particulier au niveau des aspérités. Comme explicité dans le chapitre 1 (partie 1.3.5), l'eau qui pénètre dans l'oxyde sous un effet de contrainte (température, confinement, pression) dissocie localement et partiellement la matrice de l'oxyde par le biais d'une corrosion sous contrainte, ce qui conduit à abaisser certaines caractéristiques mécaniques de la silice comme la résistance à la fatigue ou encore la raideur. On pourrait alors supposer que ce phénomène ait lieu au niveau des aspérités fortement hydrolysées, ce qui conduirait à faciliter la déformation des aspérités en contact afin de former un unique élément. La deuxième piste, en revanche, serait plutôt d'ordre physicochimique. Elle consiste à supposer que la forte hydrolyse des aspérités conduirait à augmenter considérablement la quantité de groupements silanols et donc la quantité de liaisons siloxanes à l'interface de collage, concourant à l'augmentation de l'énergie de collage. La justification apportée, sous-jacente à ce phénomène serait similaire à celle exposée précédemment dans le cadre de la baisse des caractéristiques mécaniques de la silice en présence d'eau. La diffusion de l'eau conduit à une dissociation partielle de la silice au niveau des aspérités, décomposant alors cette dernière en un réseau de paires de silanols, qui constituent autant de possibilités pour former une plus large quantité de liaisons siloxanes lors de l'application d'un traitement thermique. Enfin, il est tout à fait probable que les deux phénomènes se produisent conjointement et que les raisons de l'augmentation de l'énergie de collage sous l'effet d'une forte présence d'eau soient à la fois d'ordre mécanique et physicochimique.

Au sein de ce chapitre, nous avons souhaité étudier la possibilité de sélectionner un phénomène par rapport à un autre. Ce chapitre vise donc à observer l'impact de la diffusion de l'eau au sein de la silice sur les propriétés mécaniques de la couche mince d'oxyde de silicium. Une première caractérisation, la nanoindentation portera sur le volume global d'oxyde. On observera notamment que la distinction entre divers oxydes déposés ne semble pas flagrante en considérant le volume total d'oxyde. C'est pourquoi, une étude des propriétés mécaniques de la silice sera effectuée localement à la subsurface de l'oxyde de silicium. Cette dernière mettra en jeu l'utilisation d'un AFM à pointe raide (diamant) en mode PeakForce et Force-Volume afin de caractériser au mieux l'adhérence, le pic adhésif, la raideur, et réaliser également des empreintes (nanoindentations très superficielles).

Toutefois, il est nécessaire de souligner quelques difficultés qui pourraient être présentes lors de la mise en place de ces différentes études et caractérisations. La première difficulté concerne la répartition de l'eau dans le volume de l'oxyde de silicium déposé et son impact sur l'oxyde et la mesure des propriétés mécaniques. Ainsi, comme cela fut évoqué précédemment, les oxydes ayant une forte aptitude à absorber de l'eau ont tendance à stocker cette dernière en profondeur lorsque l'eau a atteint la solubilité maximale admissible dans la matrice d'oxyde. Ainsi, s'il est attendu que la présence d'eau dégrade les propriétés mécaniques de l'oxyde de silicium, cette dégradation pourrait être délicate à observer, en particulier à l'AFM, puisqu'elle impacterait principalement les couches profondes d'oxyde de

silicium. A l'inverse, les oxydes à plus faible cinétique d'absorption d'eau ont une répartition de la concentration d'eau plus équilibrée dans leur épaisseur. Ainsi, ces derniers disposeraient d'une plus large quantité d'eau en proche surface, ce qui laisserait suggérer une dégradation plus importante des propriétés mécaniques de l'oxyde en proche surface, observable à l'AFM.

La deuxième difficulté concerne la température de consolidation de l'interface de collage. En effet, étant donné que l'impact de l'eau sur l'énergie de collage s'observe particulièrement lors du scellement de l'interface de collage à « haute » température, la dégradation des propriétés mécaniques de la silice en proche surface pourrait ne pas être parfaitement observable à température ambiante et en surface libre. Le fait que les deux plaques soient collées et qu'une élévation de la température soit appliquée conduit à faire migrer l'eau en provenance du volume d'oxyde vers l'interface de collage et à la confiner à l'interface de collage ou à proximité (proche surface). Ainsi, les conditions obtenues dans ce cas présent ne seraient pas tout à fait identiques à nos conditions expérimentales, ce qui pourrait conduire à ne pas observer proprement l'effet escompté.

Si tant est qu'il y ait qu'un effet de l'eau sur les propriétés mécaniques de la silice et que ce phénomène justifie une meilleure fermeture de l'interface de collage, nous pouvons essayer d'anticiper les résultats obtenus lors de la caractérisation volumique et surfacique des propriétés mécaniques de l'oxyde.

En effet, à température ambiante, et si l'impact de l'eau sur les propriétés mécaniques de l'oxyde déposé est effectif, alors les oxydes vieillis et à faible cinétique d'absorption d'eau auraient des propriétés mécaniques plus dégradés en proche surface (observable à l'AFM) que les oxydes vieillis à plus forte cinétique d'absorption d'eau. En revanche, on devrait observer l'effet contraire lors d'une caractérisation volumique des propriétés mécaniques puisque les oxydes vieillis à forte cinétique d'absorption d'eau disposent globalement d'une plus large quantité d'eau en leur sein que les oxydes vieillis à faible cinétique d'absorption d'eau. Ainsi, les caractérisations à température ambiante en nanoindentation effectuées sur des oxydes vieillis à forte cinétique d'absorption d'eau devraient mettre en évidence une plus forte dégradation des propriétés mécaniques en comparaison de celle observée par ce biais sur les oxydes vieillis à faible cinétique d'absorption d'eau.

## **5.1 Etude des propriétés mécaniques de volume des oxydes de silicium thermiques et déposés**

Dans le cadre de cette première étude des propriétés mécaniques de volume à propos des oxydes de silicium, nous avons souhaité comparer diverses natures et épaisseurs d'oxyde. L'idée étant d'étudier des oxydes de concentrations en eau diverses, en modifiant l'épaisseur de l'oxyde déposé (allant respectivement de 400 nm à 1  $\mu$ m) et l'hydrolyse subie par ce dernier, afin d'observer l'impact réel de ces différents paramètres sur les propriétés mécaniques de la silice telles que le module d'élasticité E ou encore la dureté H. Le procédé de nanoindentation fut utilisé afin de caractériser ces couches minces et d'obtenir ces différents paramètres (module d'Young E, et dureté H). L'obtention de ces paramètres en fonction des courbes d'indentation de type charge-déplacement ou contrainte-déformation a été explicité en partie 2.2.1.5.

Afin de réaliser cette étude des propriétés mécaniques de volume des oxydes de silicium, plusieurs échantillons furent réalisés. La réalisation de ces échantillons commença par des dépôts d'oxyde de silicium sur substrat silicium. Les épaisseurs déposées d'oxyde de silicium furent respectivement de 400 nm, 750 nm, et 1  $\mu$ m. Pour chaque épaisseur donnée, le dépôt fut réalisé en deux exemplaires, ce qui permet l'obtention, pour chaque épaisseur, d'un

oxyde qui fut fortement hydrolysé en pleine plaque, par le biais d'une hydrolyse forcée de l'oxyde de silicium dans un bain d'eau stabilisé à 70°C pendant une durée d'une dizaine de jours et d'un oxyde qui sera stocké en environnement salle blanche pendant ce temps-là. A la suite de ce laps de temps permettant l'hydrolyse forcée de la moitié des plaques, nous avons entrepris la réalisation de piliers d'oxyde de silicium au sein de la couche d'oxyde de silicium déposé. En effet, la mesure de nanoindentation était initialement prévue sur des piliers d'oxyde de silicium ou de silice dont le diamètre devait être du même ordre de grandeur que sa hauteur (correspondant à l'épaisseur d'oxyde de silicium déposé). Un procédé de photolithographie (dépôt d'un motif de résine et insolation de la matrice d'oxyde) suivi de diverses gravures sèches d'oxyde (de 400 nm, 750 nm et 1 µm respectivement) et d'un procédé de stripping (retrait de la résine) permit l'obtention de piliers sur la couche d'oxyde de silicium de divers diamètres allant de 400 nm à 100 µm et des hauteurs de 400 nm, 750 nm et 1 µm correspondants aux épaisseurs d'oxydes déposés. L'ensemble de la variété des diamètres des piliers d'oxydes de silicium obtenus est représenté au sein d'un motif de 22 mm x 2,6 mm. Ce motif est répété sur l'ensemble de la surface de la plaque d'oxyde de silicium. A la suite des procédés de lithographie permettant l'obtention des piliers d'oxyde de silicium, l'ensemble des plaques fut stocké en environnement salle blanche jusqu'à ce que les mesures de nanoindentation puissent être réalisées deux mois plus tard au centre de R&D de Saint-Gobain à Aubervilliers.

La mesure de nanoindentation ne pouvant se réaliser en pleine plaque (200 mm de diamètre), cette dernière fut alors découpée en carrés de 22 mm de côté afin d'obtenir l'ensemble des différents diamètres de piliers d'oxyde sur un seul échantillon. A la suite de cette découpe et pour une épaisseur donnée d'oxyde de silicium déposé, un premier échantillon issu de la plaque ayant subi un vieillissement accéléré (hydrolyse à 70°C pendant 10 jours) fut conservé et correspondra à l'« oxyde fortement hydrolysé ». De même, pour une épaisseur donnée, sur la plaque découpée et n'ayant pas subi de vieillissement accéléré, un premier échantillon sera prélevé et sera ensuite recuit à 1100°C pendant une durée de deux heures en environnement salle blanche afin d'obtenir l'équivalent d'un oxyde de silicium thermique en terme de structure. Cet échantillon correspondra à l'« oxyde thermique ». Un deuxième échantillon issu de cette même plaque (n'ayant pas subi de vieillissement accéléré) correspondra à l'« oxyde fortement vieilli en ESB ». Ce dernier échantillon sera également ensuite séché via un cycle de séchage (traitement thermique allant de la température ambiante à 500°C avec une rampe 5°C/min, suivi d'une stabilisation à 500°C pendant deux heures avant une redescende naturelle en température) et correspondra ainsi à l'« oxyde séché »

Les mesures de nanoindentation furent d'abord réalisées sur les piliers d'oxyde de 100 nm de diamètre afin de ne pas prendre en compte la forme réduite d'un pilier proche des dimensions de l'indenteur dans un premier temps (simulation d'une indentation en pleine plaque). Les profondeurs indentées sont de 500 nm et 1 µm afin d'étudier l'homogénéité des propriétés mécaniques dans le volume d'oxyde de silicium d'une épaisseur de 1 µm. De plus, une profondeur d'indentation de 500 nm permet, dans le cadre d'un oxyde de silicium déposé de 1 µm sur substrat silicium permet de s'affranchir de l'impact du substrat de silicium sur la mesure de nanoindentation donnant accès au module d'Young et à la dureté. Sur chaque pilier d'oxyde, fut ainsi réalisé une série de 10 nanoindentations afin d'avoir accès à une valeur moyenne de la dureté H et du module d'élasticité E pour des matériaux, teneurs en eau, épaisseurs de matériaux et profondeurs indentées données. Les résultats obtenus furent comparés à ceux obtenus sur un matériau de référence bien connu (silice fondue).

Une représentation de série de nanoindentations réalisée sur un pilier d'oxyde de silicium déposé est explicitée à titre d'exemple en Figure 92 ci-dessous. Les nanoindentations furent réalisées à l'aide d'un indenteur en diamant tétraédrique de type Berkovich, ce qui

induit une plus grande plasticité lors de la mesure et permet de limiter les effets de friction. La section obtenue après indentation du matériau est donc triangulaire. Pour chaque empreinte réalisée, la charge et le déplacement de l'indenteur sont les deux grandeurs mesurées. A titre d'exemple, une des courbes de charge-déplacement correspondant à une nanoindentation sur un oxyde thermique et à une nanoindentation sur un oxyde de silicium déposé fortement hydrolysé sont explicitées dans la Figure 93 ci-dessous.

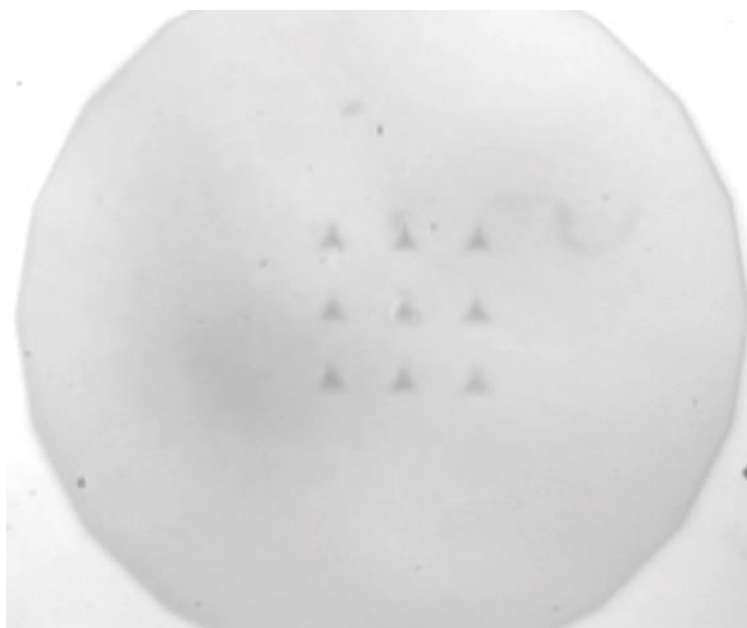


Figure 92 : Représentation de 9 nanoindentations de 1  $\mu\text{m}$  de profondeur réalisées sur un pilier d'oxyde de silicium fortement vieilli en environnement salle blanche de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

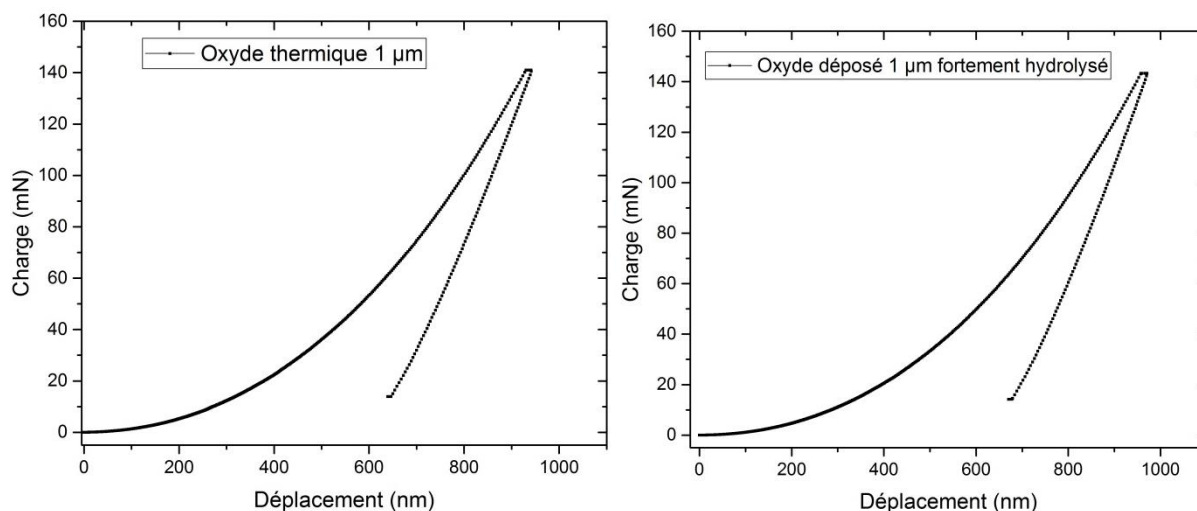


Figure 93 : Exemples de courbes de Charge-Déplacement obtenues lors de procédés de nanoindentation sur une profondeur de 1  $\mu\text{m}$  sur un pilier d'oxyde thermique d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  et de diamètre 100  $\mu\text{m}$  (à gauche) et sur un pilier d'oxyde de silicium déposé fortement hydrolysé d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  et de diamètre 100  $\mu\text{m}$  (à droite).

A la suite de l'ensemble des courbes de charge-déplacement obtenues sur un échantillon, il est possible de déterminer une valeur moyenne du module d'élasticité  $E$  et de la dureté  $H$  de l'échantillon. L'objectif étant, de vérifier si le niveau d'hydrolyse de l'échantillon ou la nature de ce dernier impacte, significativement ou non l'une de ces deux grandeurs. Pour rappel, le module d'élasticité  $E$  correspond à la pente de la courbe contrainte-déformation



lorsque cette dernière évolue dans le domaine linéaire (domaine élastique). Cette entité correspond donc au ratio  $\sigma/\varepsilon$  (avec  $\sigma$  la contrainte et  $\varepsilon$  la déformation). La contrainte  $\sigma$ , elle-même correspond au ratio de la force ou charge appliquée à un instant donné par l'aire de la surface projetée de l'empreinte au même moment. Il s'agit d'une mesure instantanée. La déformation  $\varepsilon$  correspond au ratio de la profondeur indentée au même instant donné par l'épaisseur totale de la couche d'oxyde constituant l'échantillon. En revanche, la dureté  $H$  obtenue après indentation correspond au ratio de la force maximale ayant été appliquée sur l'échantillon et ayant permis l'obtention de l'empreinte résiduelle mesurée sur l'échantillon après indentation par cette profondeur d'empreinte résiduelle. Cette dernière se lit directement sur la courbe de charge-déplacement issue de la mesure d'indentation.

Ainsi pour chaque typologie de matériau considéré dans cette étude, on obtient en réalisant une série de nanoindentation des valeurs moyennes de dureté  $H$  et de module d'élasticité  $E$ . Ces valeurs moyennes sont répertoriées dans le Tableau 24 ci-dessous.

Matériau étudié	Épaisseur	Profondeur indentée	Module d'Young $E$ moyen	Dureté $H$ moyenne
Silice fondue	-	$4,6 \cdot 10^{-7}$ m	$7,2 \cdot 10^{10}$ Pa	$9,0 \cdot 10^9$ Pa
		$9,7 \cdot 10^{-7}$ m	$7,2 \cdot 10^{10}$ Pa	$9,1 \cdot 10^9$ Pa
Oxyde thermique	$9,8 \cdot 10^{-7}$ m	$5,4 \cdot 10^{-7}$ m	$7,8 \cdot 10^{10}$ Pa	$8,5 \cdot 10^9$ Pa
		$9,4 \cdot 10^{-7}$ m	$7,9 \cdot 10^{10}$ Pa	$8,8 \cdot 10^9$ Pa
Oxyde séché	$4,0 \cdot 10^{-7}$ m	$4,9 \cdot 10^{-7}$ m	$9,2 \cdot 10^{10}$ Pa	$8,1 \cdot 10^9$ Pa
	$9,8 \cdot 10^{-7}$ m	$1,0 \cdot 10^{-6}$ m	$7,5 \cdot 10^{10}$ Pa	$7,8 \cdot 10^9$ Pa
Oxyde fortement vieilli en ESB	$9,8 \cdot 10^{-7}$ m	$5,2 \cdot 10^{-7}$ m	$7,8 \cdot 10^{10}$ Pa	$7,9 \cdot 10^9$ Pa
		$1,0 \cdot 10^{-6}$ m	$7,0 \cdot 10^{10}$ Pa	$6,6 \cdot 10^9$ Pa
Oxyde fortement hydrolysé	$4,0 \cdot 10^{-7}$ m	$4,9 \cdot 10^{-7}$ m	$9,7 \cdot 10^{10}$ Pa	$8,0 \cdot 10^9$ Pa
		$1,0 \cdot 10^{-6}$ m	$1,2 \cdot 10^{11}$ Pa	$9,7 \cdot 10^9$ Pa
	$9,8 \cdot 10^{-7}$ m	$5,0 \cdot 10^{-7}$ m	$7,7 \cdot 10^{10}$ Pa	$7,7 \cdot 10^9$ Pa
		$9,7 \cdot 10^{-7}$ m	$7,8 \cdot 10^{10}$ Pa	$7,8 \cdot 10^9$ Pa

Tableau 24 : Représentation des valeurs moyennes de module d'élasticité  $E$  et de dureté  $H$  obtenues suite à une série de nanoindentations selon une typologie de matériau donné, l'épaisseur de ce même matériau et la profondeur indentée. Les valeurs surlignées en orange et en jaune ne sont pas à prendre en considération. Les premières étant trop impactées par le substrat sous-jacent (profondeur indentée supérieure à l'épaisseur d'oxyde) et les secondes étant anormalement faibles en termes de dureté ou de module d'élasticité.

Suite à l'analyse des modules d'élasticité et duretés obtenues à propos de chacun des échantillons répertoriés dans le Tableau 24 ci-dessus, nous pouvons établir que très peu de différences sont observables en ce qui concerne les propriétés mécaniques des différents oxydes de silicium déposés par PECVD, de niveaux d'hydrolyse pourtant différents. En effet, quel qu'en soit la typologie de l'oxyde de silicium déposé par PECVD considéré (i.e. niveau d'hydrolyse), les modules d'Young sont tous compris entre 75 et 78 GPa sans réelle tendance ou distinctions suivant le niveau d'hydrolyse de la couche d'oxyde de silicium déposée considérée. Une observation identique peut être réalisée à propos de la dureté. Cette dernière étant comprise entre 7,7 et 7,9 GPa pour l'ensemble des oxydes de silicium déposés, et ce, sans aucune distinction possible suivant le niveau d'hydrolyse de la couche d'oxyde de silicium déposée considérée.

En revanche l'oxyde thermique se distingue des oxydes de silicium obtenus par PECVD. En effet, la dureté moyenne mesurée via une nanoindentation effectuée sur un oxyde thermique sur l'ensemble de l'épaisseur du matériau est de 8,8 GPa contre 7,8 GPa pour la dureté des oxydes déposés mesurée via un procédé identique. La dureté ainsi observée se

rapprochant des valeurs classiquement obtenues sur les silices fondues, de l'ordre de 9 GPa environ.

S'il l'on suppose que l'eau aurait, à température ambiante, une incidence sur les propriétés mécaniques de la silice et qu'elle ne serait pas répartie de façon parfaitement homogène au sein de la silice, alors il pourrait être supposé que les propriétés mécaniques de la silice hydrolysée ne soient pas homogènes également. C'est la raison pour laquelle, il a été expérimenté des mesures de nanoindentation avec une profondeur de matériau indentée de 500 nm sur un oxyde déposé de 1  $\mu\text{m}$ . Si l'on observe les résultats de dureté correspondants sur l'oxyde fortement hydrolysé, il ne semble pas évident qu'il y ait une différenciation des propriétés mécaniques de l'oxyde sur les 500 premiers nanomètres de matériau indenté par rapport à l'ensemble du volume d'oxyde. De plusieurs choses l'une, soit l'eau n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques de l'oxyde et ces dernières demeurent identiques dans l'entièreté du volume d'oxyde, soit la mesure ne permet pas de distinguer clairement les différences de propriétés mécaniques, soit l'eau est répartie de façon homogène dans la structure de l'oxyde, ce qui engendre à son tour une homogénéité des propriétés mécaniques de l'oxyde dans son épaisseur.

Dans l'ensemble, les valeurs de dureté obtenues sont cohérentes avec les valeurs d'énergies de collage globalement obtenues sans consolidation thermique de l'interface de collage. En effet, là où il fut délicat d'observer un impact du niveau d'hydrolyse de l'oxyde de silicium déposé sur le collage direct sans consolidation thermique puisque les énergies de collage des collages directs d'oxyde de silicium déposés de type injection directe liquide étaient dans l'ensemble et quel que soit le niveau d'hydrolyse de la couche d'oxyde de silicium déposé de l'ordre de 1,2 J/m<sup>2</sup> à température ambiante (sans consolidation thermique de l'interface de collage), on observe ici des niveaux de dureté moyenne et de module d'élasticité moyen tous très proches également. A contrario, les énergies de collage des collages d'oxydes thermiques sans consolidation thermique de l'interface de collage se distinguent nettement des collages d'oxydes de silicium déposés par injection directe liquide sans consolidation thermique puisqu'en moyenne leur énergie de collage est deux fois inférieure (600 à 800 mJ/m<sup>2</sup>). Cette plus faible énergie de collage à température ambiante est à mettre en perspective avec des duretés plus conséquentes de la couche d'oxyde de silicium : 8,8 GPa pour l'oxyde thermique au lieu de 7,8 GPa pour l'oxyde déposé.

A priori, il semblerait donc y avoir une correspondance entre la dureté mesurée sur un échantillon d'oxyde de silicium à température ambiante et l'énergie de collage obtenue sur le collage direct de ces mêmes échantillons sans consolidation thermique de l'interface de collage. Cela semblerait a priori confirmer l'hypothèse selon laquelle un volume d'oxyde de silicium de dureté plus faible permettrait une déformation plus aisée des aspérités en contact à l'interface de collage. Ce faisant, une plus grande surface collée serait obtenue dans le cas du collage direct de matériaux de dureté plus faible à température ambiante ce qui conduirait à l'obtention d'une plus importante énergie de collage à température ambiante. Ainsi, à ce niveau d'analyse, la justification de l'augmentation de l'énergie de collage par la diminution de la dureté du volume de matériau collé reste entière. Ce qui confirmerait a priori que le mécanisme de fermeture de l'interface de collage soit un phénomène d'ordre purement mécanique.

En outre, ce qui ressort de ces premières analyses est que, bien qu'un lien soit établi entre les propriétés mécaniques de l'oxyde et l'énergie de collage sans recuit thermique, il est impossible, par le biais des expérimentations réalisées en nanoindentation d'établir un lien formel entre le niveau d'hydrolyse global d'un oxyde et l'aptitude de ce dernier à se déformer

aisément en température du fait d'une dureté plus faible puisqu'aucune distinction n'a pu être faite sur la mesure de la dureté en fonction du niveau d'hydrolyse de l'oxyde de silicium. Pourtant, il a clairement été montré qu'un niveau d'hydrolyse plus conséquent de l'oxyde de silicium déposé jouait un rôle considérable dans l'obtention d'une plus forte énergie de collage à plus haute température de consolidation de l'interface de collage. A plus haute température de consolidation de l'interface de collage, l'eau serait mobilisée en plus forte proportion à proximité de l'interface de collage (migration de l'eau contenue dans l'oxyde vers l'interface de collage) et impacterait le matériau à proximité de l'interface de collage. Ce rôle, joué par l'eau dans l'obtention d'une plus forte énergie de collage peut, a priori, être d'ordre physicochimique : i.e. augmentation des groupements silanols et de la densité des liaisons siloxanes lors de la fermeture de l'interface de collage ou d'ordre mécanique : i.e. l'eau dissout partiellement la matrice de l'oxyde à proximité de l'interface de collage entraînant une chute de la dureté. Les deux phénomènes peuvent d'ailleurs se produire conjointement, la dissolution partielle de la matrice de l'oxyde permet d'augmenter la surface collée tout en entraînant une augmentation de groupements silanols pouvant donner lieu à une plus grande quantité de liaisons siloxanes à l'interface de collage.

Pour rappel et comme observé dans le schéma représenté en Figure 94, les matériaux ayant une forte propension à absorber rapidement une grande quantité d'eau (i.e. matériaux de type « injection bulleur ») vont stocker préférentiellement cette dernière en profondeur alors que les matériaux ayant une plus faible propension à stocker rapidement l'eau (i.e. matériaux de type « injection liquide directe ») auront des profils de concentration d'eau relativement équilibrés dans le volume d'oxyde. Les oxydes de silicium déposés analysés en nanoindentation étant par nature issus de systèmes d'injection directe liquide, un niveau d'hydrolyse plus important de ces oxydes n'aboutira pas essentiellement à une subsurface plus hydrolysée. En réalité, il est délicat d'affirmer dans quelle partie de l'oxyde de silicium l'eau supplémentaire ira préférentiellement se stocker. En revanche, puisque la mesure de la nanoindentation étudie l'entière de propriétés mécaniques du volume d'oxyde, et que ces dernières ne diffèrent pas suivant le niveau d'hydrolyse à température ambiante, alors cela signifie que soit la mesure de nanoindentation n'est pas suffisamment précise pour distinguer les différences de propriétés mécaniques au sein de couches déposées d'oxyde de silicium de niveaux d'hydrolyse différents, soit l'abaissement des propriétés mécaniques de la silice (dureté) sous l'effet de l'eau serait un phénomène qui nécessiterait une élévation en température.

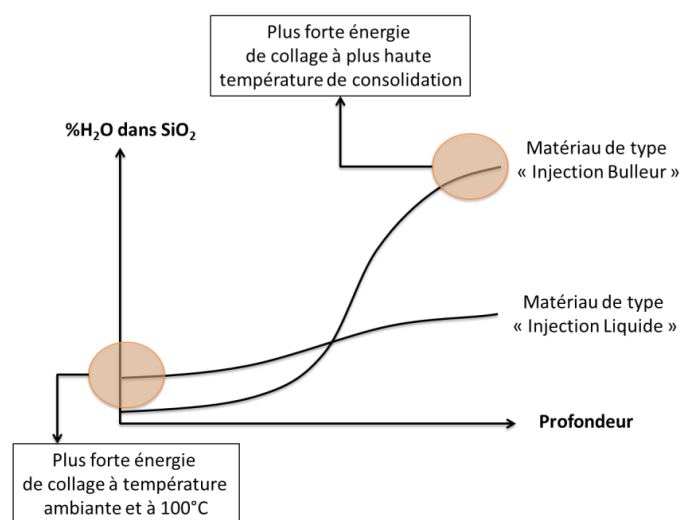


Figure 94 : Schématisation du profil de concentration de l'eau au sein de différentes natures d'oxyde de silicium et de l'implication de l'eau dans l'énergie de collage direct d'oxydes de silicium déposés.

En conséquence, de plusieurs choses l'une, soit la mesure de nanoindentation ne permet pas de distinguer les différences de propriétés mécaniques de la silice ou alors pas suffisamment en subsurface, soit les phénomènes de dégradation des propriétés mécaniques par le biais de l'eau que l'on cherche à observer nécessitent une élévation en température, soit le mécanisme de fermeture de l'interface de collage est d'ordre purement physicochimique. En tout état de cause, un lien bien concret existe entre l'abaissement de la dureté mesurée à température ambiante et la hausse de l'énergie de collage à température ambiante. L'idéal, pour confirmer ce lien et, par la même occasion un mécanisme de fermeture de l'interface de collage par l'élargissement des aspérités en contact facilité par l'abaissement de la dureté de la matière serait d'être en mesure de réaliser des mesures de nanoindentation à plus haute température (autour de 400°C) et en milieu confiné (comme peut l'être le matériau à l'interface de collage). Malheureusement, nous ne disposons pas des possibilités matérielles d'effectuer ce type d'expérimentations.

Afin de vérifier plus en avant le premier point, à savoir la mesure des propriétés mécaniques en proche surface, nous avons réalisé des expérimentations complémentaires à l'aide d'un AFM en mode PeakForce et Force-Volume. L'idée étant de caractériser au mieux, l'adhésion (mesure de pic adhésif), la raideur et la déformation du matériau en proche surface (à l'image de la nanoindentation) en effectuant des approches-retraits à l'aide de pointes très dures (par exemple des pointes diamant). Si l'expérimentation n'était pas franchement concluante, l'idée selon laquelle le mécanisme impliquerait des températures plus importantes pour être visible ou que ce mécanisme de fermeture de l'interface de collage serait d'ordre physicochimique à l'interface de collage resterait entier.

## **5.2 Etude des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium thermiques et déposés**

Comme cela fut évoqué dans la partie précédente, afin de mieux interpréter les propriétés mécaniques des oxydes de silicium déposés au niveau de leur subsurface, la microscopie à force atomique fut mise à contribution. En effet, dans l'hypothèse où la force d'un collage direct serait principalement le fait de considérations d'ordre mécanique (adhésion, capacité du matériau à se déformer, raideur) au niveau de la subsurface concourant à une déformation plus ou moins aisée des aspérités en contact à l'interface de collage et à une surface collée plus ou moins importante, l'AFM, utilisé en mode PeakForce ou Force-Volume, serait l'outil idéal afin d'analyser plus en détails les caractéristiques mécaniques des subsurfaces de couches déposées d'oxydes de silicium. Ces deux différents modes, ainsi que le fonctionnement de l'AFM, furent explicités en détails au sein de la partie 2.2.1.4 et ne seront pas rappelés ici.

Le mode PeakForce, consiste schématiquement en une série d'approches-retraits de la pointe à proximité de la surface de l'échantillon à analyser sur une surface donnée. Les consignes d'entrée de ce mode peuvent être l'amplitude, la fréquence et la force. A chaque approche-retrait de pointe à proximité de la surface est enregistré une courbe de force à partir de laquelle peuvent être déterminés différents paramètres (déflexion du levier, raideur du matériau, hauteur du pic adhésif), ce qui permet de déterminer une cartographie d'adhésion ou de déformation par exemple sur un scan donné à la surface d'un échantillon. Par ailleurs, des engagements unitaires de pointes peuvent également être réalisés afin d'effectuer des nanoindentations et mesurer les empreintes correspondantes avec un scan en tapping, ou encore pour réaliser une courbe de force permettant la mesure du pic adhésif ou de la raideur du matériau. Le mode Force Volume, quant à lui, fut utilisé principalement pour réaliser des cartographies de raideur à la surface du matériau.

## **5.2.1 Etude préliminaire des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium déposés par voie Silane en PECVD à basse température.**

L'AFM fut dans un premier temps utilisé dans un environnement anhydre à l'aide d'un dessiccateur afin de réduire l'impact de l'environnement sur l'hydrolyse des échantillons dans le temps. En effet, les échantillons déposés étant susceptibles d'être analysés en AFM durant une période plus ou moins longue (plusieurs semaines), nous avons souhaité éviter une normalisation des teneurs en eau des surbsurfaces d'oxydes de différents échantillons au cours du temps.

Une étude préliminaire fut tout d'abord réalisée sur des oxydes de silicium déposés par voie silane à 150°C. En effet, suite à un incendie s'étant produit au sein du laboratoire durant la deuxième année de thèse, de nombreux équipements de dépôts de type PECVD furent indisponibles. Nous avons donc été forcés d'utiliser un autre équipement de dépôt situé dans un autre bâtiment afin de réaliser le début de cette étude. Sur cet équipement de dépôt, une étude réalisée par mes soins montra une forte teneur en groupement -OH et H<sub>2</sub>O d'oxydes déposés par voie silane de type low stress et déposés à faible température (150°C). Ainsi, l'étude de ces couches minces via le mode PeakForce (AFM) apparaissait cohérente tant il était possible d'obtenir des niveaux d'hydrolyse variables. De ce fait, deux échantillons furent analysés et comparés entre eux, le premier fut fraîchement déposé la veille de l'expérimentation, et le second fut déposé 5 semaines auparavant et stocké en environnement salle blanche (%HR = 40 %) jusqu'à réalisation de cette expérimentation.

### **5.2.1.1 Evaluation première de l'adhésion à la surface de l'oxyde de silicium déposé**

Dans un premier temps au cours de cette étude préliminaire, nous avons cherché à effectuer une mesure de l'adhésion à la surface de l'échantillon. Pour ce faire, il a été choisi d'utiliser une pointe AFM munie d'un levier de faible raideur afin d'obtenir ne sensibilité plus importante du levier aux forces attractives s'exerçant, de la surface de l'échantillon, sur la pointe AFM. La pointe choisie fut donc une pointe en silicium (typ ScanAsyst Air) avec un levier d'une constante de raideur mesurée par la technique du bruit thermique à environ 0,22 N/m.

Un scan d'adhésion en mode PeakForce fut réalisé à la surface de chacun des deux échantillons et une distribution de l'adhésion de la pointe à la surface de l'oxyde de silicium put être déterminée. Les éléments et résultats correspondant sont représentés ci-dessous en Figure 95. Cette cartographie d'adhésion à la surface de l'oxyde fut obtenue en considérant un effort à la surface de 250 pN (PeakForce Setpoint), ainsi qu'une fréquence d'oscillation du levier de 2 kHz et une amplitude (PeakForce amplitude) de 25 nm à la surface de l'échantillon.

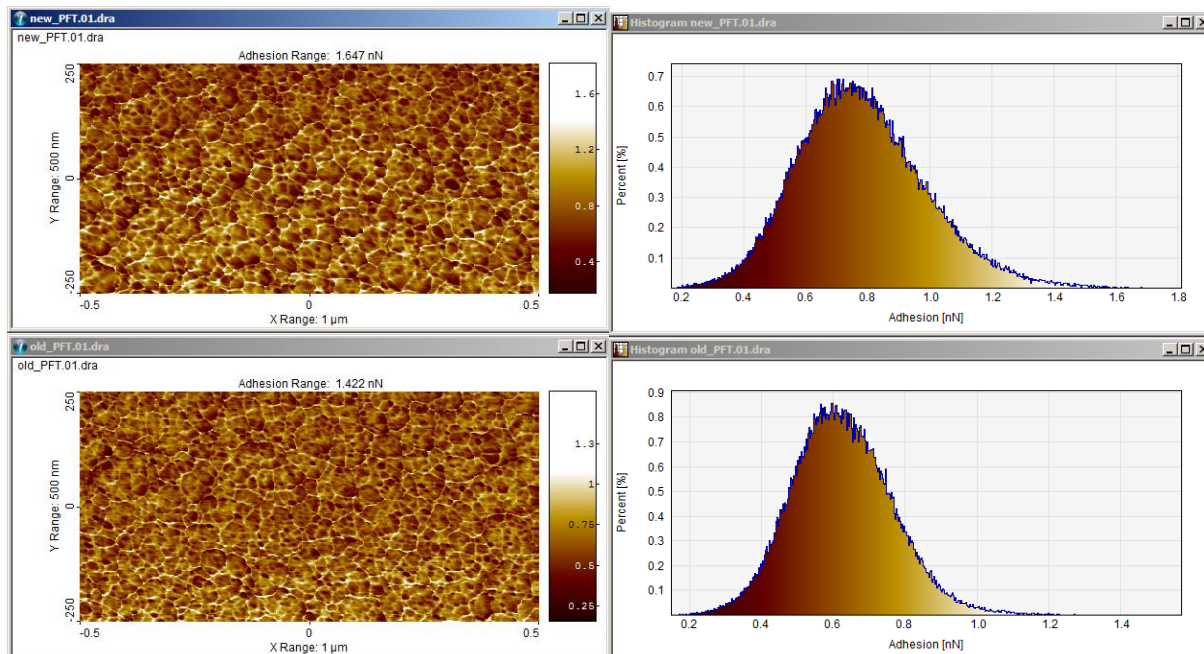


Figure 95 : Représentation de cartographies d'adhésion (à gauche) entre une pointe AFM en silicium avec un levier de faible raideur ( $k \sim 0,22$  N/m) et la surface d'un oxyde de silicium de type « low stress » déposé par PECVD (voie  $\text{SiH}_4$ ) à faible température ( $150^\circ\text{C}$ ) et distribution d'adhésions correspondantes (à droite). Les résultats correspondants à l'oxyde de silicium « fraîchement » déposé sont représentés en haut tandis que les résultats correspondants à l'oxyde de silicium exposé à l'environnement salle blanche pendant 5 semaines sont exposés en bas. Les consignes de l'AFM étant un PeakForce Setpoint (effort à la surface) de 250 pN, une fréquence d'oscillation du levier de 2 kHz et une amplitude (PeakForce amplitude) de 25 nm.

A la suite de ces premières analyses de mesures d'adhésion, il ne semble pas clairement évident qu'une distinction d'adhésion entre les deux types de surfaces dont les volumes sous-jacents sont de niveaux d'hydrolyse pourtant différents puissent être observée. Contrairement au résultat attendu, la distribution gaussienne d'adhésion semble même légèrement supérieure dans le cas des oxydes « fraîchement » déposés avec une adhésion médiane mesurée de 0,8 nN contre 0,6 nN dans le cas des oxydes de silicium vieillis.

Cet écart semble toutefois relativement peu significatif. De plus, il est à prendre en considération que les contacts entre pointe et surface ne sont pas de type purement hydrophile comme cela peut être le cas en collage direct entre deux aspérités d'oxyde de silicium. Les multiples approches-retraits réalisées ici en PeakForce confortent cependant les résultats précédemment obtenus en nanoindentation (cf. Partie 5.1) i.e. une absence de réel impact du niveau d'hydrolyse sur les propriétés mécaniques du volume global d'oxyde de silicium.

Comme explicité durant l'analyse des propriétés mécaniques et volumiques de l'oxyde de silicium (cf. Partie 5.1), les effets du niveau d'hydrolyse de la couche mince sur les propriétés mécaniques ne seraient peut-être pas observables à température ambiante. Dans le cas précis de l'analyse surfacique des propriétés mécaniques, il est tout à fait envisageable qu'une élévation en température soit nécessaire afin d'entreprendre une migration de l'eau stockée plus en profondeur vers la subsurface et/ou d'occasionner une altération de la dureté en subsurface engendrant éventuellement une adhésion plus importante à la surface de l'oxyde déposé de teneur en eau plus conséquente.

Afin d'aller plus en amont dans l'étude des propriétés mécaniques de surface sur ces oxydes et de rejoindre les résultats précédemment obtenus en nanoindentation, nous allons

désormais réaliser et analyser dans la sous-partie suivante une série de nanoindentations à l'aide d'une pointe AFM de type diamant positionnée sur un levier de raideur conséquente.

### **5.2.1.2 Etude primaire de la déformation plastique à la surface de l'oxyde de silicium déposé**

Les échantillons analysés sur lesquels ont été réalisées des nanoindentations à l'aide de l'AFM sont rigoureusement les mêmes que ceux étudiés dans la partie 5.2.1.1 qui précède, à savoir des oxydes de silicium dits « low stress » déposés par voie silane à basse température (150°C). Les indentations furent réalisées en réalisant des engagements unitaires (courbes de forces) en paramétrant l'effort maximal appliqué lors de l'approche de la pointe AFM (CDT-NCHR) à la surface de l'échantillon. La pointe AFM utilisée consiste en une pointe diamant, il s'agit en réalité d'un dépôt diamant réalisé sur une pointe. Cette dernière est montée sur un levier raide ( $k \sim 24 \text{ N/m}$ ) de manière à limiter la déflexion du levier lorsque la pointe entre en contact avec la matière.

Dans un premier temps, il fut réalisé une expérimentation d'approche-retrait sur chacun des deux échantillons avec une durée d'indentation fixée à 10 secondes avec un effort appliqué à la surface de  $9,6 \mu\text{N}$ . Les empreintes correspondantes à ces indentations sont représentées dans le Tableau 25 ci-dessous. A la suite de cette première indentation, nous avons pu constater que le matériau avait un comportement légèrement plastique, de par l'empreinte laissée apparente à la surface de l'oxyde de silicium déposé. Les profondeurs d'indentation relevées sont de 17 nm et 12 nm respectivement pour l'oxyde de silicium fraîchement déposé et celui ayant été préalablement exposé cinq semaines à l'environnement salle blanche. Les profondeurs d'indentations relevées ne semblent toutefois pas réellement significatives au regard de la rugosité de la surface. Il semble ainsi délicat d'établir une différenciation de la capacité du matériau à subir une déformation plastique suivant le niveau d'hydrolyse de la couche d'oxyde de silicium déposé.







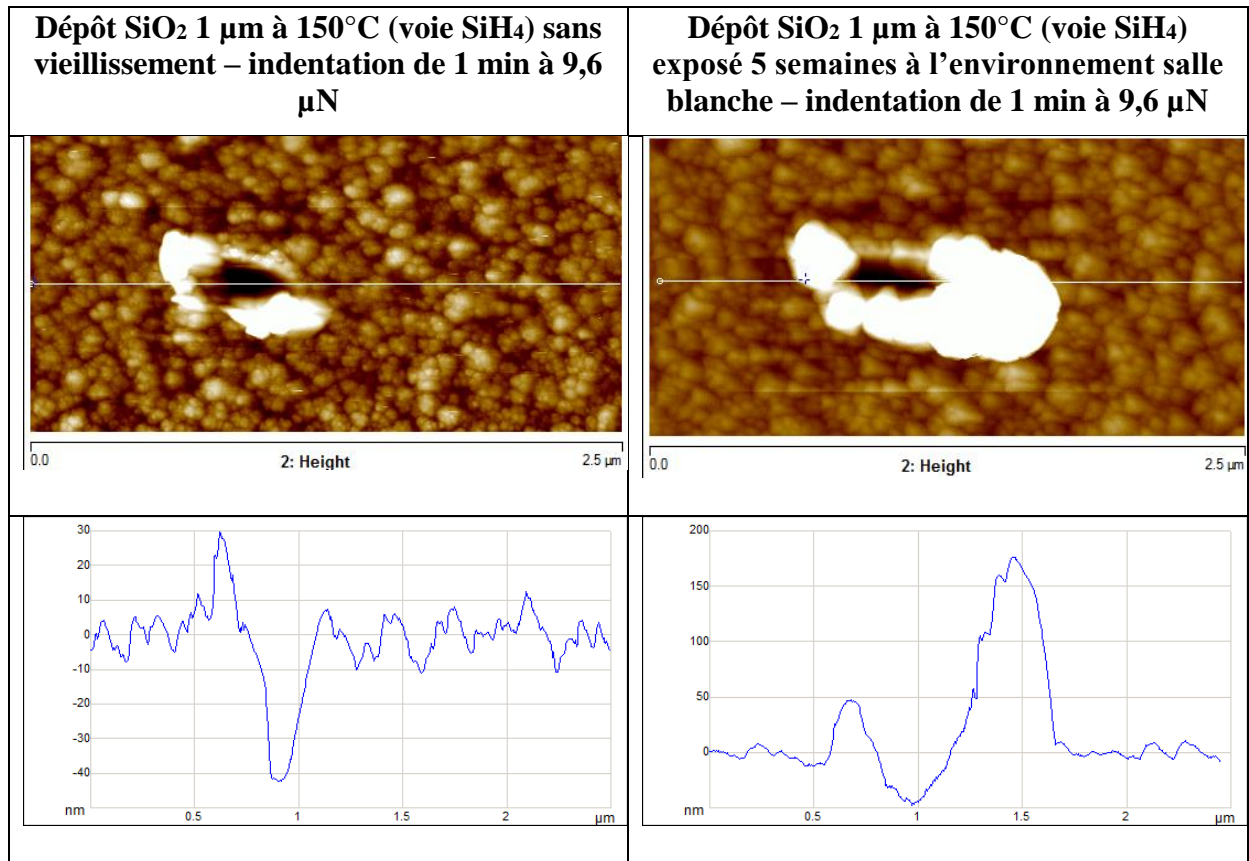


Tableau 26 : Représentation des empreintes consécutives aux nanoindentations réalisées à l'aide du mode PeakForce (AFM) avec une durée d'indentation d'une minute et un effort appliqué de 9,6 µN sur des surfaces d'oxydes de silicium déposés par PECVD (voie silane) à 150°C et de durées d'exposition à l'environnement salle blanche variables.

Alors que précédemment des nanoindentations de durées faibles (10 secondes) ne permettaient pas réellement de mettre en exergue la capacité de l'oxyde à se déformer de manière plastique, il semble désormais plus évident que l'oxyde de silicium déposé dispose d'une aptitude réelle à se déformer plastiquement sous l'effet d'une pression continue. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse d'une fermeture de l'interface de collage se réalisant à température ambiante par la déformation des aspérités d'oxydes en contact l'une sur l'autre mise en œuvre par une aptitude certaine du matériau à se déformer en subsurface concourant ainsi à la croissance de la surface collée à l'interface de collage.

Cependant, bien que l'impact du niveau d'hydrolyse de la couche d'oxyde de silicium déposée sur la capacité du matériau à se déformer en subsurface semble réel, il est difficile d'affirmer que cet impact soit réellement significatif. Afin de mieux qualifier l'impact de l'hydrolyse de la couche mince sur le collage direct, des mesures d'adhésion seront réalisées par la suite.

Des tests d'indentations furent également réalisés en modulant l'effort d'indentation (PeakForce Setpoint) et/ou la profondeur d'indentation afin d'étudier plus en détails le comportement élastique ou plastique de l'oxyde de silicium déposé. Dans un premier temps, l'indentation fut obtenue en sollicitant systématiquement le même volume d'oxyde (i.e. un contact au centre) en utilisant un système de forte raideur ( $k \sim 130$  N/m – pointe en silicium)

avec plusieurs engagements unitaires réalisés avec divers efforts successifs et des consignes de profondeur d'indentations allant progressivement de 10 nm à 300 nm au sein de la matière.

Cette expérimentation a permis l'obtention d'une empreinte qui fut imagée via l'utilisation du mode tapping de l'AFM. Il est à noter que cette empreinte, observable ci-dessous en Figure 96, est particulière puisqu'elle est d'une profondeur de seulement 70 nm alors que la profondeur indentée évoluait jusqu'à 300 nm.

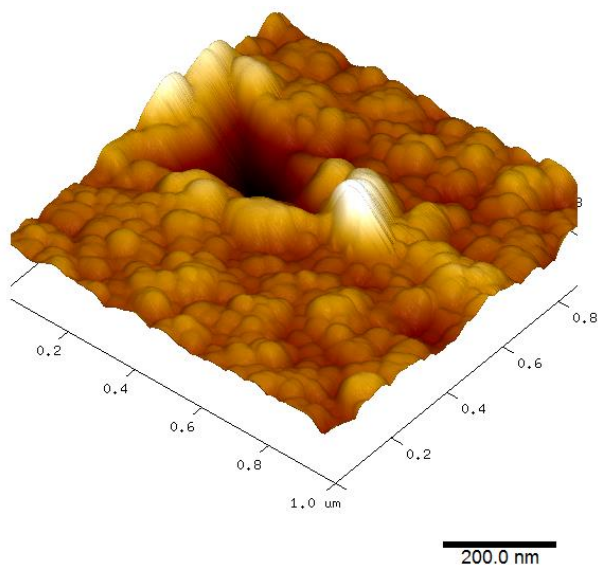


Figure 96 : Empreinte d'une profondeur de 70 nm obtenue à la suite de multiples nanoindentations consécutives réalisées à la surface d'un oxyde de silicium déposé par PECVD (1  $\mu\text{m}$ ) en un même point et de profondeurs d'indentation variables et allant de 10 nm à 300 nm.

Ce constat traduit plusieurs phénomènes. Tout d'abord, on peut constater un comportement plastique du matériau après plusieurs itérations d'indentations au même endroit. Traditionnellement, les comportements plastiques sont observés sur des matériaux capables de rupture ductile. En collage, cela pourrait expliquer les mesures d'énergies de collage observées à haute température de consolidation du collage dépassant l'énergie de fracture du silicium (5  $\text{J}/\text{m}^2$ ) sans pour autant que la casse de l'échantillon intervienne. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle une partie de l'énergie insérée dans le système pour séparer les deux surfaces d'oxyde de silicium déposé serait dissipée dans la matrice de l'oxyde elle-même.

Par ailleurs, la profondeur de l'empreinte est de 70 nm uniquement alors que certaines indentations avaient pour consigne une profondeur d'indentation de 300 nm. Ce comportement est curieux. Il est possible qu'il y ait eu une relaxation de la matière à la suite de ces multiples indentations. Cela traduirait un caractère visqueux (phénomène de viscoplasticité) de l'oxyde de silicium déposé. De plus, en réalisant des engagements unitaires avec un système de même raideur ( $k \sim 130 \text{ N}/\text{m}$ ) autour de cette empreinte sans itérations sur le même volume d'oxyde (efforts ponctuels en fréquence et durée) et avec des profondeurs indentées variables, allant de 10 nm à 430 nm, il n'a été constaté aucune déformation plastique dans le volume de l'oxyde de silicium. Il n'a pas, dans ce dernier cas, été constaté de déflexion du levier lors de l'indentation, ce qui confirme que la pénétration dans la matière fut pourtant effective sur l'entièreté de la consigne. Cela suggère ici un comportement plutôt élastique. De la même manière, en réitérant cette expérimentation avec une pointe dix fois moins raide, il n'a pas été constaté de déformation plastique de la matière, ni de déflexion du

levier. Ce qui confirme le comportement élastique de l'oxyde de silicium déposé lors d'une sollicitation très brève et ponctuelle.

### **5.2.1.3 Evaluation première de la raideur de la subsurface de l'oxyde de silicium déposé**

Comme il fut expliqué en partie 2.2.1.4 l'utilisation de l'AFM en mode Force-Volume permet l'estimation de la raideur du matériau étudié sur un scan réalisé à sa surface. En effet, lors d'un engagement de pointe AFM à la surface de l'échantillon, si le matériau étudié est supposé indéformable, alors toute consigne d'indentation sur la pointe se traduira en une déflexion du levier à la surface de l'échantillon. Ainsi, le matériau indéformable i.e. de raideur supérieure à celle du système indenteur (levier et pointe) est reconnu puisque la pente de la courbe de déflexion en fonction du déplacement en  $z$  de la pointe AFM devient unitaire dès lors que le contact s'effectue lors du procédé d'approche entre la pointe et la surface de l'oxyde. Une pente plus faible traduira une déformation du matériau et il sera possible de déterminer la raideur de ce dernier via une courbe de force. Ainsi, la courbe de la force appliquée en fonction du déplacement observé de la pointe à la surface du matériau permet l'obtention de la raideur de celui-ci (domaine linéaire). Dans l'idéal, pour ce type de mesure, il est préférable d'utiliser la pointe la plus dure et le levier le plus raide possible. Dans ce cas précis, une pointe diamant fut utilisée.

Nous avons poursuivi dans les mêmes conditions (environnement anhydre) ces expérimentations sur les mêmes matériaux que ceux étudiés jusqu'à présent (oxyde de silicium déposé par voie silane à 150°C). Une cartographie de la raideur, mesurée en Force-Volume a pu être réalisée sur l'oxyde de silicium fraîchement déposé d'une part ainsi que sur l'oxyde de silicium ayant été exposé à l'environnement salle blanche 5 semaines durant d'autre part. À la suite de la réalisation de ces cartographies, il est possible d'établir une distribution de la raideur mesurée à la surface du matériau. Les cartographies et distributions de raideurs correspondantes sont répertoriées dans le Tableau 27 ci-dessous. Ces mesures furent obtenues avec un effort appliqué à la surface de l'échantillon de 1  $\mu\text{N}$  et une amplitude de 75 nm.

Il est supposé de prime abord qu'un matériau de raideur plus faible serait plus facilement déformable et conduirait ainsi à une meilleure énergie de collage direct si tant est que le mécanisme de fermeture et de renforcement de l'interface de collage serait un phénomène ayant des causes d'ordre mécanique. Les aspérités en contact aboutissant ainsi à une surface collée plus importante.

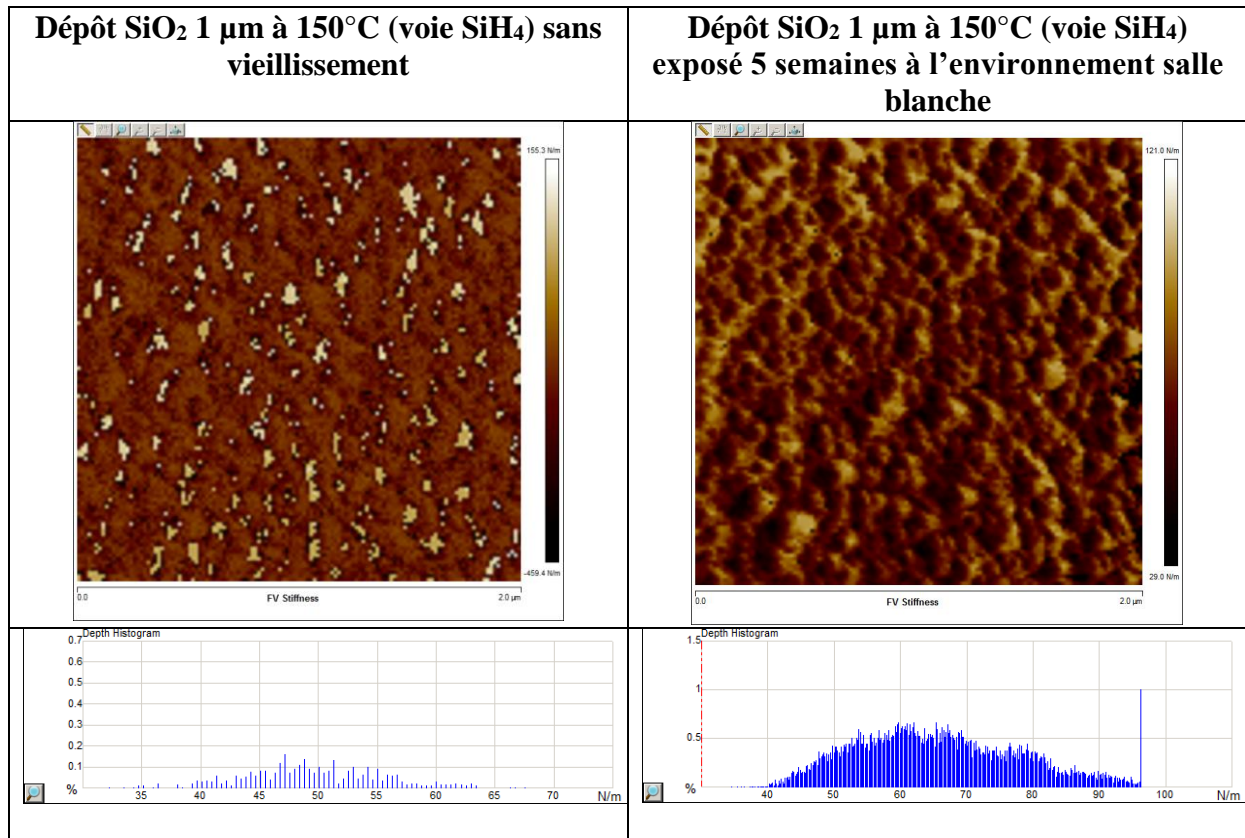


Tableau 27 : Cartographies et distributions de raideurs correspondantes obtenues à la surface d'oxydes de silicium déposés de niveaux d'hydrolyse variables à l'aide du mode Force-Volume de l'AFM.

Paradoxalement, les résultats obtenus montrent une raideur moindre pour les oxydes de silicium fraîchement déposés comparativement aux oxydes de silicium déposés ayant été préalablement exposés à l'environnement salle blanche pendant cinq semaines avant l'expérimentation. En effet, ce dernier est qualifié d'une raideur moyenne de 65 N/m contre 48 N/m pour son homologue fraîchement déposé.

Nous n'avons pas de véritables explications justifiant concrètement cet écart constaté. En toute logique, si l'eau est présente de manière suffisamment abondante en subsurface de l'oxyde et si elle dissout partiellement la matrice de l'oxyde de silicium déposé, cela devrait aboutir à une chute de la raideur du matériau. Dans le cas présent, ce phénomène n'est pas observé. Ce qui implique que soit l'eau n'est pas présente en subsurface, soit elle est présente mais pas dans un état où la matrice de la silice est partiellement dissolue mais avec la formation de groupement silanols rattachés à la matrice de la silice (cf. Figure 22). En tout état de cause, il est impossible de conclure à ce stade si le mécanisme de fermeture de l'interface de collage est le fait de considérations purement mécaniques ou non. L'hypothèse de l'existence d'un mécanisme de fermeture de l'interface de collage dont les causes seraient d'ordres purement physicochimiques reste donc entière. Par ailleurs, et comme expliqué plus haut, la raideur se déduit d'une mesure de courbe de force selon le déplacement de la pointe observé sur l'échantillon (pente de la courbe dans le domaine linéaire lorsque le déplacement est observé). Il est possible que l'effet de l'adhésion soit mal déconvolué. En effet, une surface plus hydrophile aura une adhésion de plus grande importance, ce qui pourrait faire croire à une raideur plus élevée si elle est mal déconvoluée.

Dans la suite de cette étude des propriétés mécaniques de la subsurface des oxydes de silicium déposés par PECVD, nous allons essayer d'aller plus loin en étudiant plus finement les matériaux déposés par voie TEOS ainsi que les oxydes thermiques suivant certains traitements de surface perçus (Plasma N<sub>2</sub>). En effet, ce type de traitement affecte le collage direct (énergie de collage plus conséquente) et il est supposé qu'un impact puisse être observé sur le volume d'oxyde thermique en subsurface. Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la déformation potentielle du matériau sous l'effet d'une sollicitation mécanique ainsi qu'à la raideur de ce matériau. Puis dans un second temps, nous étudierons un peu plus précisément l'adhésion à la surface de l'oxyde en analysant le pic adhésif observé lors l'approche de la pointe AFM à la surface de l'échantillon.

## **5.2.2 Etude des propriétés mécaniques de surface des oxydes de silicium déposés par voie TEOS ainsi que des oxydes thermiques**

### **5.2.2.1 Etude de la déformation à la surface des oxydes déposés par voie TEOS et de niveaux d'hydrolyse variés ainsi qu'à la surface des oxydes thermiques**

Les oxydes étudiés dans cette partie sont des oxydes de silicium déposés par voie TEOS et issus de systèmes d'injection de type bulleur. Il s'agit, pour rappel, d'oxydes ayant la plus forte propension à absorber de l'eau au cours du temps. Ces oxydes furent stockés pendant environ un an en environnement salle blanche. L'un de ces oxydes fut analysé tel quel et constitue notre échantillon fortement hydrolysé. Enfin, un autre échantillon a subi un recuit de séchage afin de réinitialiser la structure de l'oxyde et évacuer l'eau qui fut contenue en son sein. Le recuit de séchage utilisé fut un recuit allant de la température ambiante à 500°C avec une rampe de 10°C/min, puis une stabilisation thermique à 500°C durant 30 minutes avant de laisser s'opérer une descente de la température par convection naturelle.

La déformation fut tout d'abord analysée par l'intermédiaire de la réalisation de scans (512x256 : 1µmx500nm) avec une dizaine d'itérations de ces derniers à divers endroits de la surface de l'échantillon afin de réaliser une étude statistique de la capacité du matériau à se déformer sous l'application d'une force fixée à 15 nN avec une amplitude de 30 nm (PeakForce amplitude). L'expérimentation fut réalisée à l'aide d'une pointe de type coated diamond (DT-NCHR-10, raideur de 50 N/m). Pour un scan donné, plusieurs courbes de forces sont réalisées (force en fonction du déplacement de la pointe sur l'échantillon). Ainsi l'enfoncement mesuré correspond à un déplacement maximal de la pointe AFM dans le volume d'oxyde, observé pour un effort maximal donné lors de la réalisation de la courbe de force.

A la suite de cette expérimentation, l'enfoncement médian constaté sur l'oxyde de silicium de type bulleur séché fut de 1,21 nm avec un écart-type de 0,12 nm contre un enfoncement médian de 1,42 nm avec un écart-type de 0,22 nm pour l'oxyde de silicium de type bulleur fortement hydrolysé. On constate ainsi une légère tendance des oxydes déposés de type bulleur plus fortement hydrolysés à se déformer plus facilement sous l'effet d'une petite sollicitation mécanique. Cependant, l'écart d'enfoncement médian constaté suivant le niveau d'hydrolyse du matériau demeure relativement faible, surtout au regard des écarts-types considérés.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ces résultats et tenter d'aller plus loin. Tout d'abord, il est possible que la fermeture de l'interface de collage ne soit pas le fait de la capacité du matériau à se déformer mais plutôt le fait de considérations d'ordre physicochimiques. Il est également possible que l'eau soit stockée plus en profondeur ou sous un état ne conduisant pas à une détérioration des propriétés mécaniques (i.e. non

dissolution partielle de la matrice). Par ailleurs, il est possible que les phénomènes que l'on souhaite observer se produisent sous d'autres conditions (confinement, budget thermique). Enfin, il est possible que la mesure elle-même soit à reconsidérer. Il est peut-être nécessaire d'avoir recours à des efforts conséquents ou de procéder à d'autres mesures (pic adhésif, raideur).

C'est pourquoi, nous avons, dans un second temps, cherché à observer l'évolution de l'enfoncement médian constatée à la surface de l'échantillon en fonction de l'effort appliqué sur cette surface et selon le niveau d'hydrolyse de l'oxyde. Les efforts furent appliqués à l'aide d'une pointe AFM de type dépôt diamant (raideur de 50 N/m) allant de 15 nN à 100 nN. Le même procédé que celui utilisé précédemment fut appliqué via l'utilisation de scan. L'enfoncement médian ainsi obtenu lors de cette expérimentation est représenté en Figure 97 ci-dessous.

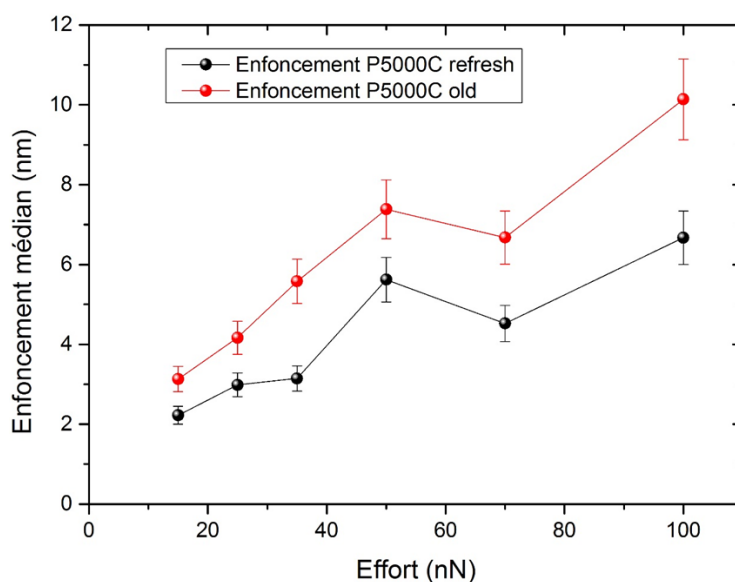


Figure 97 : Evolution de l'enfoncement médian observé à la surface d'oxydes déposés issus de systèmes d'injection de type bulleur en fonction de l'effort appliqué via une pointe AFM de type diamant coated en mode PeakForce et selon le niveau d'hydrolyse de l'oxyde – L'oxyde séché est représenté par la courbe noire et l'oxyde fortement hydrolysé est représenté par la courbe rouge.

L'augmentation de l'effort appliqué à la surface de l'oxyde permet de mieux apprécier l'écart précédemment constaté en termes de déformation entre l'oxyde de silicium fortement hydrolysé d'une part, et l'oxyde de silicium séché d'autre part. On constate dès lors une déformation significativement plus importante en subsurface lorsque l'échantillon est hydrolysé. Ce constat, à contre-courant des mesures précédemment réalisées en nanoindentation qui ne laissaient entrevoir que peu de différences de propriétés mécaniques entre deux oxydes déposés de niveaux d'hydrolyse différents sur l'ensemble de l'épaisseur d'oxyde semble montrer que l'impact de l'eau est non négligeable d'un point de vue mécanique sur la couche supérieure de l'oxyde. A température ambiante, l'oxyde de silicium est capable de se déformer de façon plus importante en subsurface s'il est de teneur en eau plus importante. Si les efforts mis en jeu lors du collage sont d'importance similaire alors cela signifie qu'une déformation des aspérités en contact à température ambiante permettant un accroissement des surfaces en contact est tout à fait plausible. Ce qui faciliterait l'obtention d'une plus grande énergie de collage. Ces résultats relatifs aux déformations observées suivant le niveau d'hydrolyse du matériau ont été confirmées par des mesures additionnelles en mode Bearing.



D'autres études portant sur les mêmes matériaux, restés dans l'environnement de l'AFM, ont été répétées plus tard afin de confirmer les dires précédents, mais cela n'a pu être pleinement vérifié. Il est fortement probable que les 3 semaines durant lesquelles les échantillons sont restés en environnement anhydre aient eu un impact sur l'hydrolyse en subsurface réduisant ainsi l'écart de déformation constaté précédemment selon le niveau d'hydrolyse initial de la couche d'oxyde.

Des études similaires ont également porté sur les oxydes thermiques. Il s'agissait notamment d'étudier l'impact du traitement plasma N<sub>2</sub> sur la subsurface de l'oxyde, sachant que ce traitement permettait l'obtention d'énergies de collage bien plus importantes et ce, dès la température ambiante. Deux oxydes thermiques de 1 µm d'épaisseur ont donc été analysés via le même procédé que celui utilisé précédemment : réalisation de scan de déformation en mode PeakForce avec des efforts allant de 50 nN à 200 nN. La déformation ainsi obtenue par cette expérimentation est observable en Figure 98 ci-dessous.

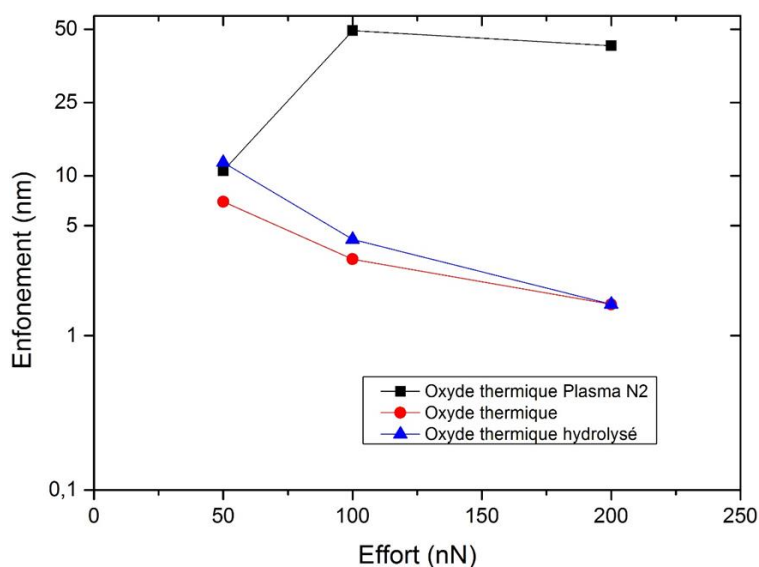


Figure 98 : Evolution de la déformation observée à la surface d'oxydes de silicium thermiques suivant le traitement subi : traitement plasma N<sub>2</sub> (courbe noire), absence de traitement (courbe rouge) et hydrolyse (courbe bleue) et en fonction de l'effort appliqué par une pointe AFM de type diamond coated utilisée en mode PeakForce.

L'expérience montre qu'il y a bel et bien un impact réel du traitement plasma N<sub>2</sub> sur les propriétés mécaniques de surface de l'oxyde de silicium thermique de manière à ce que dernier soit plus facilement déformable, ce qui est cohérent avec les plus fortes énergies de collage apportées par ce type de traitement. Par ailleurs, on note une diminution de la déformation du matériau dans le cas de l'oxyde thermique sans traitement plasma N<sub>2</sub> dès lors que l'effort appliqué augmente au contact de l'oxyde. Cette constatation semble peu cohérente et nous amène à prendre du recul sur la pertinence globale de ces résultats.

### 5.2.2.2 Comparaison de la raideur observée à la surface des oxydes déposés par voie TEOS, de niveaux d'hydrolyse variés ainsi qu'à la surface des oxydes thermiques

De nombreux paramètres peuvent être étudiés à l'AFM via l'utilisation du mode PeakForce ou via la réalisation de multiples courbes de force via des engagements unitaires. Nous avons d'ores et déjà observé la capacité du matériau à se déformer suivant le niveau d'hydrolyse dans la partie précédente. Il est également possible de réaliser des engagements

unitaires afin de mesurer la déflexion du levier à la surface de l'échantillon en fonction de l'avancement de la pointe. Dès lors que le contact s'effectue à la surface de l'échantillon, la déflexion s'accroît et s'accroît d'autant plus que le matériau est dur.

Ainsi, un matériau doté d'une raideur plus importante qu'un autre matériau sera logiquement facilement détectable par la comparaison des pentes de courbes de déflexion du levier en fonction du déplacement en z de la pointe AFM. Ce type de mesure nécessite une pointe très dure afin d'éviter la déformation de cette dernière et d'être certain que si déformation il y a lieu, celle-ci est imputable à celle du matériau étudié uniquement. A titre d'exemple, une courbe de déflexion du levier en fonction du déplacement de celui-ci à la surface d'un oxyde vieilli issu de système d'injection de type bulleur est représentée ci-dessous en Figure 99.

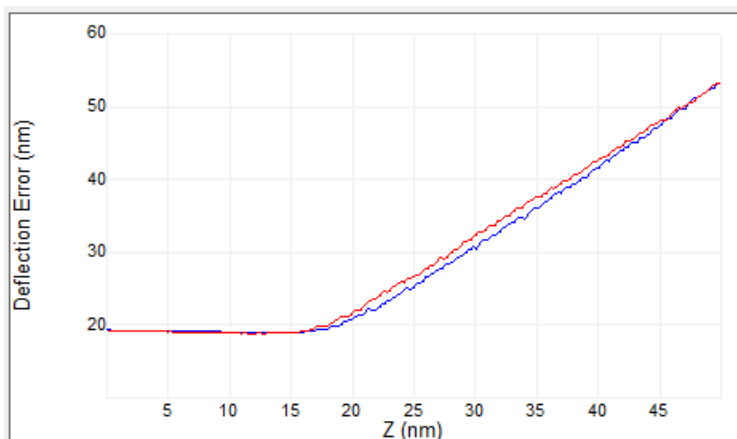


Figure 99 : Evolution de la déflexion du levier d'une pointe AFM diamant en engagement simple à la surface d'un oxyde déposé (1 µm) et vieilli en environnement salle blanche et issu d'un système d'injection de type bulleur, en fonction de l'avancement de la pointe AFM.

Dans ce cadre-ci, deux séries de mesures de courbes de forces unitaires furent réalisées. Sur chaque matériau testé est effectué une dizaine d'engagements de pointe AFM. Au sein d'une série de mesure, le premier matériau testé est également testé à la fin de la série afin de vérifier la véracité des mesures. La première série de mesure a pour objectif de tester l'influence du traitement plasma N<sub>2</sub> sur la raideur en subsurface de l'oxyde thermique (cf. Tableau 28) tandis que la deuxième série de mesure vise plutôt à observer l'influence du niveau d'hydrolyse de l'oxyde déposé sur la raideur de la subsurface de ce dernier (cf. Tableau 29).

Type d'oxyde	Oxyde thermique sec	Oxyde thermique plasma N <sub>2</sub>	Oxyde thermique hydrolysé	Oxyde thermique sec
<b>Pente déflexion vs Z</b>	1,083	1,123	1,086	1,084
<b>Ecart type</b>	0,036	0,029	0,026	0,035

Tableau 28 : Analyse de courbes de force (déflexion selon avancement) réalisées sur des oxydes thermiques en vue d'observer l'impact du traitement plasma N<sub>2</sub> sur la raideur de la subsurface du matériau



Paradoxalement, les pentes des courbes de déflexion selon l'avancement de la pointe AFM sont supérieures à l'unité. Ce qui suppose que tous les matériaux étudiés sont considérés comme étant parfaitement indéformables. Par ailleurs, l'étude des courbes de forces réalisées sur les oxydes thermiques montre que les oxydes thermiques traités plasma N<sub>2</sub> seraient plus raides que les oxydes thermiques non traités. Ce point semble paradoxal, tant au niveau des indentations précédemment obtenues en partie 5.2.2.1 que des énergies de collage en elles-mêmes, bien supérieures dans le cas des oxydes thermiques traités en plasma N<sub>2</sub> par rapport aux oxydes thermiques non traités.

Type d'oxyde	Oxyde thermique sec	Oxyde bulleur sec	Oxyde bulleur hydrolysé	Oxyde thermique sec
<b>Pente déflexion vs Z</b>	1,081	1,051	1,086	1,089
<b>Ecart type</b>	0,027	0,048	0,032	0,032

Tableau 29 : Analyse de courbes de force (déflexion selon avancement) réalisées sur des oxydes de silicium déposés et issus de systèmes d'injection de type bulleur en vue d'observer l'impact du niveau d'hydrolyse de la couche déposée

Concernant l'étude des courbes de forces des oxydes de silicium déposés, nous constatons encore une fois des désaccords avec les résultats précédemment obtenus. En effet, bien que des déformations plus importantes furent observées sur à effort appliqué équivalent pour des oxydes déposés plus fortement hydrolysés, on ne constate paradoxalement pas ici de raideur plus faible sur l'oxyde plus fortement hydrolysé.

Par ailleurs, bien qu'une différence de propriétés mécaniques fût observée sur le volume global d'oxyde en nanoindentation entre les oxydes thermiques de dureté plus importante d'une part et les oxydes déposés d'autre part, cette distinction ne se retrouve pas ici dans cette expérimentation via l'utilisation de courbes de force. Les résultats de cette dernière sont donc à relativiser.

Afin de poursuivre l'étude du contact entre deux aspérités d'oxyde de silicium déposé à température ambiante lors du procédé de collage direct, nous allons procéder à une dernière étude portant sur l'adhésion. Il s'agira, notamment, lors d'un procédé d'approche-retrait à l'aide d'un pointe AFM composée d'un levier souple d'étudier le pic adhésif se produisant au contact entre la pointe et l'oxyde. L'objectif étant d'évaluer l'intensité des interactions de type van der waals pouvant avoir lieu à température ambiante à la surface de l'oxyde. Il s'agira également d'observer si la nature de l'oxyde et/ou son niveau d'hydrolyse modifie ce type d'interaction.

### 5.2.3 Discussion à propos du pic adhésif extrait des courbes de forces

Comme explicité ci-dessus, il est important de prendre en considération, dans le cas du collage hydrophile, les interaction et liaisons de faible énergie pouvant jouer un rôle dans l'adhésion première des surfaces hydrophiles à température ambiante. Pour ce faire, nous avons cherché à évaluer l'intensité de l'attraction de la pointe AFM avec la surface d'oxyde de silicium lors de l'approche de la pointe AFM, et l'intensité de cette adhésion à la surface lors du retrait de la pointe AFM.

Cette expérimentation fut conduite à l'aide d'un AFM exposé à l'air (environnement non anhydre) de manière à se rapprocher des conditions de collage. L'objectif étant d'exacerber l'intensité du pic adhésif à l'approche de la pointe de même que l'intensité du pic adhésif « retour » lors du retrait de la pointe afin de différencier au mieux le comportement de chaque matériau en termes d'adhésion due à des effets physicochimiques, nous avons utilisé une pointe comportant un levier le plus souple possible. Ce dernier sera ainsi plus sensible à toute force attractive. La pointe utilisée fut une pointe TAP150A de raideur 5 N/m. L'amplitude et l'effort furent fixées respectivement à 100 nm et 40 nN.

L'investigation fut réalisée sur les oxydes thermiques et les oxydes déposés. Comme précédemment, l'impact du traitement plasma N<sub>2</sub> fut étudié dans le cas de l'oxyde thermique, de même que l'impact de l'hydrolyse fut observé pour les oxydes de silicium déposés. Il s'agit ici encore d'oxydes de silicium déposés et issus de systèmes d'injection de type bulleur. L'oxyde dit « séché » subit le recuit précédemment décrit la veille de la mesure de pic adhésif. De la même manière, l'oxyde déposé dit « hydrolysé » fut stocké depuis plus d'un an en environnement salle blanche (40%HR) et subit une hydrolyse accélérée 3 jours avant la mesure (bain d'eau stabilisée à 70°C). Des exemples de représentations de courbes d'approche-retrait observées lors de ces expérimentations sont illustrées ci-dessous dans le Tableau 30.

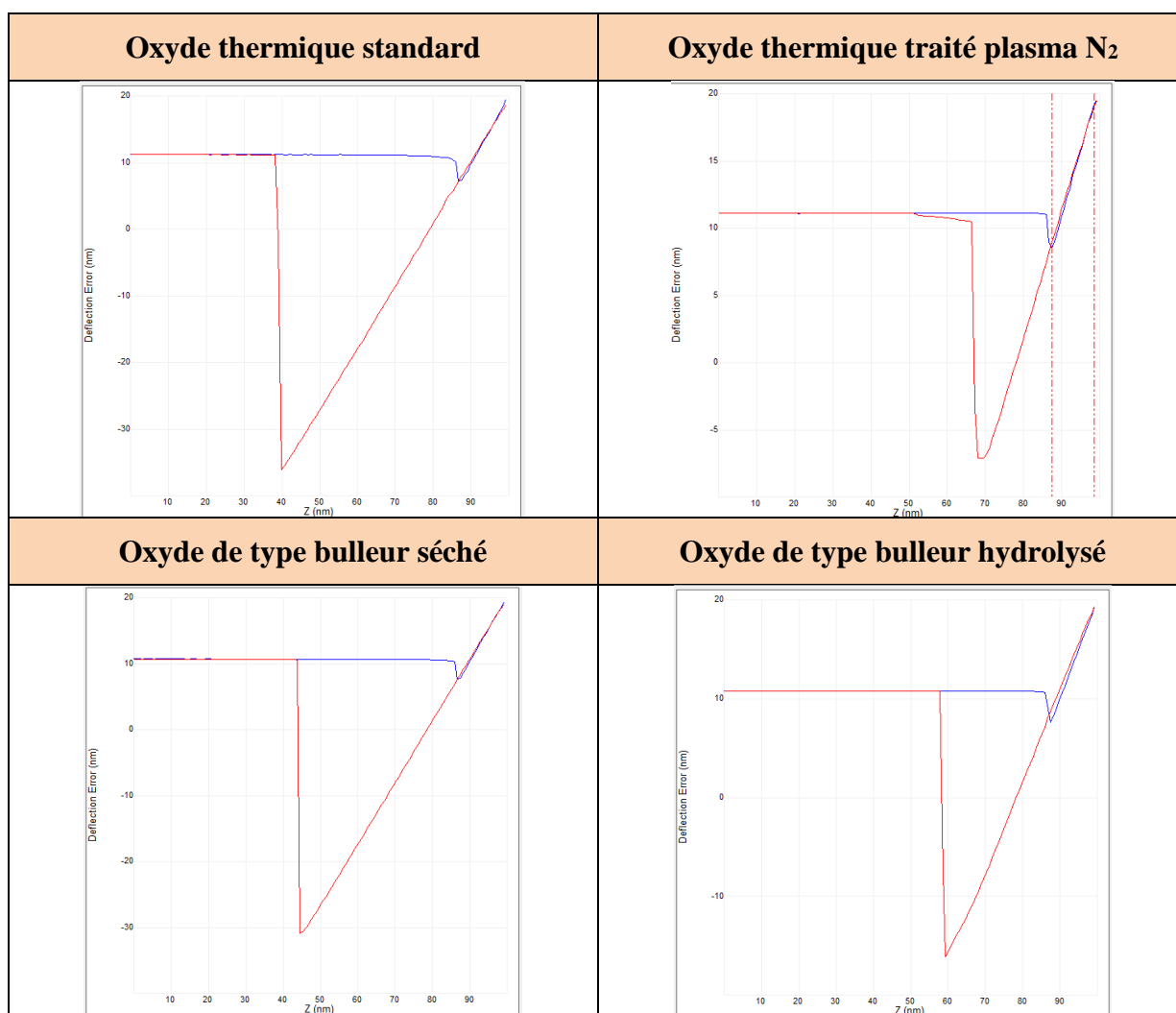


Tableau 30 : : Synthèse des courbes d'approche-retrait obtenues sur diverses surfaces d'oxyde de silicium à l'aide d'une pointe de faible raideur (5 N/m) – L'approche est représentée sur la courbe bleue et le retrait est représenté sur la courbe rouge.

Sur ces courbes explicitées au sein du Tableau 30, deux pics sont observables. Le premier pic (courbe bleue) correspond à l'attraction exercée par la surface sur la pointe lors de la phase d'approche, raison pour laquelle la déflexion décroît légèrement avant d'augmenter linéairement lorsque la pointe est au contact du matériau. Le second pic (courbe rouge) correspond à la déflexion observée lors du retrait de la pointe de la surface et représente l'énergie nécessaire à la réalisation de ce retrait. Ainsi, la hauteur de ces différents pics est donc proportionnelle à la force d'attraction de la surface envers la pointe AFM (à l'approche et au retrait). Les hauteurs de ces pics adhésifs sont représentées ci-dessous au sein du Tableau 31 et du Tableau 32 respectivement pour les oxydes thermiques et les oxydes déposés.

Nature de l'oxyde	Oxyde thermique plasma N <sub>2</sub>	Oxyde thermique standard	Oxyde thermique plasma N <sub>2</sub>
<b>Pente de la déflexion</b>	1,013 nm/nm	1,024 nm/nm	1,001 nm/nm
<b>Pic adhésif (retour)</b>	44,37 nm	21,05 nm	53,62 nm

Tableau 31 : Hauteur des pics adhésifs mesurés lors du retrait d'une pointe AFM de raideur 5 N/m à la surface de divers oxydes de silicium thermiques

Nature de l'oxyde	Oxyde déposé type bulleur hydrolysé	Oxyde déposé type bulleur séché	Oxyde déposé type bulleur hydrolysé
<b>Pente de la déflexion</b>	0,925 nm/nm	0,912 nm/nm	0,912 nm/nm
<b>Pic adhésif (retour)</b>	41,25 nm	28,43 nm	43,51 nm

Tableau 32 : Hauteur des pics adhésifs mesurés lors du retrait d'une pointe AFM de raideur 5 N/m à la surface de divers oxydes de silicium déposés issus de systèmes d'injection de type bulleur

Suite à l'analyse de l'adhésion constatée lors du retrait de la pointe AFM de la surface des oxydes thermiques, il résulte qu'une force deux fois supérieure est nécessaire pour dissocier la pointe AFM d'un oxyde thermique traitée via un plasma N<sub>2</sub> en comparaison avec la force nécessaire à dissocier pour dissocier le contact entre la pointe AFM et l'oxyde thermique standard. Ce phénomène traduit des interactions de faibles énergies de plus grandes intensités dans le cas d'adhésion à la surface d'oxydes thermiques traités via un plasma N<sub>2</sub>. Il semblerait ainsi que ce type de traitement, en plus de faciliter la capacité du matériau à se déformer en subsurface, permettent également d'impacter la physicochimie en surface, ce qui impacte positivement l'énergie d'adhésion. En collage, cela pourrait expliquer en grande partie la hausse d'énergie constatée pour ce type de collage d'oxyde à température ambiante. En revanche, l'impact de ce traitement sur la capacité du matériau à se déformer serait vraisemblablement utile lors de la consolidation de l'interface à plus haute température facilitant la dissociation de la matrice de l'oxyde et/ou le stockage de l'eau sous un autre état (silanol) ou alors afin de réaliser du collage en utilisant des procédés de thermocompression.

Concernant l'adhésion constatée à propos des oxydes de silicium déposés, un parallèle peut être fait entre l'impact de l'hydrolyse sur les oxydes déposés et l'impact du traitement plasma N<sub>2</sub> sur les oxydes thermiques. En effet, même si l'impact de l'hydrolyse est moins flagrant sur l'adhésion des oxydes déposés que celui du traitement plasma N<sub>2</sub> dans le cas des

oxydes thermiques, il demeure notable. Il semblerait donc que l'hydrolyse de l'oxyde déposé modifie la physicochimie de surface, rendant ainsi cette dernière plus hydrophile, de telle sorte que cela conduirait à une augmentation des interactions de faible énergie ayant lieu lors de la mise en contact des surfaces d'oxydes déposés à température ambiante.

### **5.3 Conclusions et hypothèses sur les mécanismes mis en jeu lors du collage direct**

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés mécaniques des couches d'oxyde de silicium, qu'elles soient obtenues par voie thermique ou par dépôt de type PECVD. En effet, le collage direct, plus particulièrement, l'intensité du scellement de l'interface de collage est supposée être le fait d'un phénomène d'ordre mécanique ou physicochimique. L'objectif initial de ce chapitre fut de déterminer au mieux ces mécanismes impliqués dans le collage direct.

Un mécanisme de fermeture de l'interface de collage potentiel, consistait en un contact à température ambiante réalisé au niveau d'aspérités sur lequel l'application d'un certain budget thermique conduisait à l'accroissement du volume des aspérités en contact afin de consolider définitivement l'interface de collage. Dans ce cadre-ci, une hausse de l'énergie de collage due à une plus forte hydrolyse des couches d'oxyde de silicium avant collage aurait pu être le fait d'une modification des propriétés mécaniques de l'oxyde avant collage telle qu'un abaissement de la dureté, ou une chute du module d'Young conduisant l'oxyde de silicium à être susceptible de se déformer plus facilement en subsurface. Ce faisant, et considérant le modèle décrit l'accroissement du volume des aspérités aurait été facilité et aurait conduit à un scellement plus conséquent de l'interface de collage.

Par ailleurs, si le mécanisme de consolidation de l'interface de collage était supposé dépendre essentiellement de considérations d'ordre physicochimique, cela signifierait qu'il soit attendu que l'hydrolyse affecte la subsurface de manière à augmenter la quantité de liaisons de faible énergie et/ou de liaisons covalentes à température ambiante et au-delà. Ce faisant, l'hydrolyse d'une couche déposée affecterait, si ce mécanisme était avéré l'adhésion à la surface du matériau.

Ce sont pour toutes ces raisons et hypothèses que les propriétés des couches minces furent étudiées, tout d'abord sur l'ensemble du volume d'oxyde par l'intermédiaire du procédé de nanoindentation, puis en surface et subsurface du matériau par l'intermédiaire de multiples caractérisations réalisées à l'aide d'un AFM.

Il est apparu que sur l'ensemble du volume d'oxyde de silicium déposé, aucune distinction de propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité) ne fut constatée selon le niveau d'hydrolyse de la couche mince d'oxyde déposé. Les hypothèses avancées étant multiples, à savoir que le phénomène de consolidation de l'interface de collage pouvait justement être le fait de considérations purement physicochimiques, ou encore que l'abaissement des propriétés mécaniques serait un phénomène non observable dans ces conditions d'expérimentations que cela soit en termes de température ou de confinement (interface scellée), ou encore que ce phénomène serait susceptible d'être observé uniquement à la subsurface du matériau.

Pour tenter de répondre à cette dernière hypothèse, il fut entrepris un certain nombre d'expérimentations à l'aide d'un AFM, et ce notamment en réalisant des courbes de forces (approche-retrait) ou encore en utilisant le mode PeakForce, et cela avec des pointes AFM plus ou moins raides ou dures selon la propriété étudiée. Il s'est finalement avéré que

l'hydrolyse importante d'une couche mince d'oxyde de silicium déposé permettait à l'oxyde de silicium d'être capable de se déformer plus facilement en subsurface sous l'effet d'un effort donné, mais elle modifiait également le comportement adhésif de la couche d'oxyde de silicium déposé en favorisant la génération de liaisons de faible énergie à température ambiante.

De ce fait, il semblerait qu'aucun phénomène en particulier ne soit à privilégier vis-à-vis d'un autre. A température ambiante, ce collage symétrique d'oxyde de silicium déposé pourrait être le fait d'une légère déformation des aspérités en contact si tant est que les forces d'attraction (interaction de faibles énergies et liaisons covalentes) soient suffisantes. Cependant, les études réalisées à l'AFM ont montré le potentiel fortement adhésif de la subsurface de l'oxyde déposé par rapport à un oxyde thermique, et ce encore plus pour un oxyde déposé plus fortement hydrolysé. L'hypothèse d'une adhésion à température ambiante essentiellement due aux propriétés physicochimiques particulières de l'oxyde de silicium déposé à sa surface est très fortement probable, l'ajout d'eau dans la structure de l'oxyde avant collage conduisant alors à exacerber à la fois cette adhésion en améliorant la physicochimie de la subsurface. Cette amélioration de la physicochimie peut être due à une plus grande quantité de groupements silanols mais aussi à la formation d'une structure d'oxyde qui, enrichie en eau, serait susceptible de changer de forme via une dissolution partielle et conduirait à une augmentation de groupement silanols produisant ainsi des interactions de faible énergie et des liaisons covalentes à l'interface de collage. Par ailleurs, l'ajout d'eau conduirait également à faciliter la déformation des aspérités en contact permettant ainsi d'augmenter la surface de contact à l'interface de collage, favorisant de cette la zone d'échange des interactions et liaisons précitées. Par ailleurs, il fut montré dans l'état de l'art que l'absorption d'eau au sein de la silice conduisait à modifier localement la contrainte de l'oxyde. Le changement de forme de la matrice de l'oxyde, passant vers une forme comportant des silanols conduit localement à un « gonflement » de la structure et à une chute des propriétés mécaniques.

A plus haute température, les mêmes phénomènes se produiraient mais seraient encore plus exacerbés avec une prépondérance fortement probable du mécanisme de fermeture ayant des origines d'ordre mécanique (déformation des aspérités) puisque l'adhésion des surfaces est déjà bien réalisée à température ambiante. En effet, un budget thermique plus conséquent permet d'acheminer l'eau stockée en profondeur de l'oxyde vers l'interface de collage (et ce en particulier autour de 200°C). Les phénomènes précités d'ordre mécanique et physicochimique permettent d'achever la fermeture de l'interface de collage grâce à cet afflux d'eau. Ici encore, le budget thermique, en plus de favoriser le transport de l'eau permettrait probablement de faire évoluer la structure de l'oxyde vers une matrice un peu plus dissolue facilitant le contact mécanique, le gonflement de la structure en comblant le vide restant et améliorant la fermeture physicochimique de l'interface en maximisant la formation de liaison covalente à cette interface croissante. Enfin, à température encore plus importante, la formation l'eau issue de la formation des liaisons siloxanes est amenée à diffuser dans la silice ou à former des cavités se remplissant d'eau à l'interface de collage.

## Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude fut d'étudier l'influence du conditionnement et des propriétés des couches minces d'oxyde de silicium déposées par PECVD sur le collage direct de ces dernières entre elles. Le collage direct d'oxyde de silicium thermique fut largement étudié par le passé, néanmoins, il fut observé des comportements différents des oxydes de silicium déposés par PECVD en collage direct et l'étude des spécificités de ces oxydes constitue l'objet d'étude principal de cette thèse.

Pour ce faire, des structures composées de substrats de silicium et de couches minces déposées par voie TEOS en PECVD d'oxyde de silicium ont été utilisées. La recette de dépôt utilisée fut une recette standard déposée sur un substrat de silicium chauffé à 400°C constituant la température la plus haute admissible au sein de la chambre de dépôt de manière à obtenir un dépôt le plus homogène et uniforme possible. Seul le temps de dépôt ainsi que la nature de l'injection du gaz porteur fut modulé de manière à travailler sur des épaisseurs d'oxyde variables et des structures d'oxydes ayant des propriétés différentes. L'essentiel des autres paramètres impactant qui furent étudiés ont trait au conditionnement des couches minces que cela soit en termes d'hydrolyse, de recuit, de CMP. L'étude de l'influence de ces différents paramètres de dépôt et de conditionnement s'est effectuée en deux temps : au sein de la couche mince tout d'abord et au sein de la structure collée par la suite. A cet effet, de nombreux moyens de caractérisations des couches minces ont été mis en œuvre tels que la mesure de la contrainte résiduelle, le FTIR en transmission, la réflectivité des neutrons ou encore la nanoindentation et l'AFM PeakForce ainsi que de nombreux moyens de caractérisation de structures collées tels que la mesure d'énergie de collage, la microscopie acoustique ou encore la réflectivité des rayons X à haute énergie.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence une aptitude particulière de la couche mince d'oxyde de silicium déposée à absorber une certaine quantité d'eau en son sein pendant la durée de son exposition à l'environnement salle blanche. La cinétique d'absorption de l'eau étant variable suivant la nature ou l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium déposée. Par ailleurs, la quantité d'eau présente dans la subsurface de l'oxyde impacte positivement l'énergie de collage direct. A faible température de consolidation de l'interface de collage, les oxydes déposés ayant par nature une cinétique de diffusion d'eau plus rapide ont une énergie de collage direct plus faible que les oxydes déposés de cinétique d'absorption d'eau plus lente. A température de consolidation de collage supérieure ou égale à 200°C, le phénomène inverse est observé. Ceci est principalement dû au profil de concentration de l'eau dans l'épaisseur de l'oxyde. Les oxydes à cinétique rapide stockant l'eau en proportion légèrement plus importante en profondeur. Ceux-ci contiennent plus d'eau, mais puisque celle-ci est stockée plus en profondeur, l'effet de cette eau sur l'énergie de collage direct ne se fait ressentir qu'à partir d'une consolidation de 200°C de l'interface de collage. Ce type de consolidation étant nécessaire pour faire migrer l'eau du volume de l'oxyde en direction de la subsurface de l'oxyde et l'interface de collage.

L'étude du scellement de l'interface de collage par le biais de la réflectivité des rayons X à haute énergie a permis de mettre en évidence l'impact réel de l'eau sur la fermeture de l'interface de collage. Il a ainsi été possible de faire émerger un premier mécanisme de fermeture de l'interface de collage. Avant collage, les oxydes déposés ont emmagasiné de l'eau dans une plus ou moins grande mesure et leurs surfaces sont saturées en groupement silanols. Lors de la mise en contact des oxydes, et au fur et à mesure que la température augmente, l'eau est utilisée pour favoriser le rapprochement des surfaces en déformant les aspérités en contact, en particulier à partir de 200°C, température à laquelle l'eau commence à

quitter le volume de l'oxyde. Des liaisons siloxanes se forment alors progressivement dès la température ambiante et leur densité augmente drastiquement à 200°C. Ce fait sera confirmé par les mesures d'énergie de collage direct et les mesures de corrosion sous contrainte interne. Dès lorsqu'il y a une formation massive de liaisons siloxanes à l'interface de collage, une quantité d'eau est générée puisque les liaisons siloxanes sont le produit de la condensation de paires de silanols. Cette eau générée ne produit pas de corrosion sous contrainte des liaisons siloxanes actuellement présentes auquel cas une chute importante de l'énergie de collage aurait été observée. Cette eau est alors évacuée de l'interface de collage lorsque la température de consolidation continue d'augmenter entre 200°C et 500°C. Plusieurs cas de figures peuvent être constatés. Tout d'abord, si l'oxyde était faiblement hydrolysé avant collage et disposait d'une faible cinétique d'absorption d'eau, alors celui-ci aura peu d'eau/silanols dans sa structure, il aura un profil de concentration d'eau plus équilibré dans son volume d'oxyde et disposera, une fois collé, d'une plus grande quantité de liaisons siloxanes à basse température de consolidation. Peu d'eau sera générée par la suite lors de l'augmentation de la température et les surfaces d'oxydes se rapprocheront en écrasant les aspérités en contact, aucune défektivité ne sera constatée en dessous de 600°C. Si l'oxyde est toujours faiblement hydrolysé, mais possède cette-fois ci une cinétique d'absorption d'eau élevée, alors il contiendra initialement plus d'eau et formera soudainement à 200°C une plus grande quantité de liaisons siloxanes ce qui conduira à la formation d'un supplément d'eau plus conséquent et des cavités se formeront à l'interface de collage pour accueillir cette eau. Dans le cas des oxydes fortement hydrolysés avant collage, qu'ils aient une cinétique d'absorption d'eau élevée ou non, il est constaté une apparition de la défektivité à l'interface de collage autour de 400°C de même que la formation d'importantes cavités à l'interface de collage au-dessus de 300°C. Parmi ce type de collage, les cavités les plus importantes furent observées pour les collages d'oxydes ayant cette fois-ci une faible cinétique d'absorption d'eau. Ce qui laisse à penser que ces cavités soient remplies d'eau plutôt que de dihydrogène, étant donné l'augmentation de la densité à l'interface de collage d'une part et la présence d'une corrosion sous contrainte interne à l'interface de ces collages lors de la mesure d'énergie étant caractéristique de la présence d'eau. Ainsi, la formation de cavités plus importantes pour les oxydes fortement hydrolysés à faible cinétique d'absorption d'eau prend tout son sens. Cette dernière n'ayant pas la possibilité de diffuser dans le volume à proximité de l'interface de colle du fait de la faible inertie et la saturation dont fait preuve la couche d'oxyde, une plus grande quantité d'eau se retrouve piégée dans les cavités à l'interface de collage. En revanche, les oxydes fortement hydrolysés à cinétique d'absorption d'eau importante stockent dans ces cavités interfaciales une quantité d'eau moindre puisqu'une partie de celle-ci aura la possibilité de diffuser dans l'oxyde. Notons toutefois que, quand bien même l'oxyde serait initialement suffisamment hydrolysé et que des cavités remplies d'eau se formeraient à l'interface de collage lors de la consolidation thermique de celle-ci, la réduction de la profondeur d'interface est telle que le profil d'interface, c'est-à-dire le volume libre à l'interface de collage, se réduit significativement avec l'augmentation de la température de consolidation de l'interface de collage. L'hydrolyse des couches minces avant collage, permet donc, systématiquement d'obtenir une surface collée plus importante, et donc une énergie de collage plus élevée.

L'étude de l'évolution des propriétés des couches minces d'oxyde de silicium a pu mettre en évidence que la cinétique d'absorption de l'eau dans les couches minces était parfaitement corrélée à la cinétique d'évolution des contraintes résiduelles de ces mêmes couches minces. En réalité, la diffusion de l'eau dans les couches minces d'oxyde de silicium s'effectue selon un procédé de diffusion-réaction (modèle de Doremus), la réaction systématique de l'eau avec la matrice de l'oxyde conduit à la formation d'un oxyde contenant des paires de silanols. Cette réaction au sein de l'oxyde entraîne un gonflement de la structure à l'origine de l'évolution de la contrainte résiduelle observée. Une désorption réalisée sur des

couches minces fortement hydrolysées a permis de retrouver la contrainte résiduelle obtenue juste après dépôt, démontrant ainsi parfaitement le lien entre la diffusion-réaction de l'eau dans l'oxyde et l'évolution de la contrainte de celui-ci. Par ailleurs, les couches minces déposées moins compressives ou déposées en tension sont plus propices à favoriser la diffusion de l'eau rapidement en leur sein.

Ainsi, en ayant connaissance de ces mécanismes, il fut possible de mieux étudier l'homogénéité du profil de concentration de l'eau au sein de l'oxyde. Il fut ainsi mis en évidence, qu'au bout d'un temps d'exposition suffisamment long à un environnement adéquat, les couches minces obtenaient un profil de concentration relativement équilibré dans l'épaisseur de l'oxyde. Le résultat surprenant fut de constater la non surreprésentation de l'eau dans la subsurface de l'oxyde, ou uniquement au tout début de la phase de diffusion. Lorsque l'équilibre est atteint, la répartition est relativement homogène. Une nuance est toutefois observée en ce qui concerne les oxydes disposant naturellement une forte cinétique d'absorption d'eau. Dans ce cas-là, l'eau semble plus est stockée, à terme, en plus grande quantité dans la profondeur de l'oxyde. L'étude de la réapparition de l'eau fut confirmée par l'emploi d'autres moyens tels que celui de la réflectivité des neutrons, ce qui permit en outre d'estimer que la quantité d'eau contenue dans les couches minces déposées d'oxyde de silicium déposé pouvait être relativement importante et constituer jusqu'à 9 % environ de la masse de l'oxyde de silicium.

A partir de ces premières études est venue l'idée d'étudier des structures collées d'oxydes de silicium déposés comportant une épaisseur plus fine afin de maximiser la quantité d'eau située à proximité de l'interface de collage. En réalité, il fut montré que ces couches d'épaisseur plus fine disposaient d'une cinétique d'absorption d'eau bien plus rapide. Ce fait pouvant être facilement confirmé par l'observation de l'évolution de la contrainte résiduelle de la couche mince ou la signature infrarouge observée en transmission. Ce phénomène expliqua grandement les très importantes énergies de collage obtenues sur ce type d'oxyde, bien supérieures à l'énergie de fracture du substrat de silicium. Malheureusement, ces oxydes sont sujets à une apparition plus précoce de la défektivité à l'interface de collage apparaissant déjà à 400°C pour certaines natures d'oxyde, et ce, d'autant plus si l'oxyde subit une hydrolyse après dépôt. Les énergies de collage obtenues particulièrement élevées indiquent une bonne capacité de l'oxyde de silicium déposé par PECVD à absorber une énergie d'environ 2,5 J/m<sup>2</sup>. Cela souligne la part de plasticité de l'oxyde de silicium déposé. L'énergie dissipée dans la structure est le fait du mécanisme de corrosion sous contrainte apparaissant dans le volume de l'oxyde déposé lors de la mesure d'énergie de collage par insertion de lame. Cette énergie conduit à la casse de nombreuses liaisons siloxanes au sein de la matrice de l'oxyde conduisant à la formation de paires de silanols reliées entre elles par différents types de liaison tels que des ponts hydrogène.

La réalisation de cette étude à propos des couches déposées de plus faible épaisseur fut une aubaine et l'idée germa de tenter de concevoir une structure multicouche permettant d'obtenir des énergies de collage très importantes tout en limitant la défektivité dans la gamme de température allant de la température ambiante à 600°C. Pour ce faire, le recuit de séchage post-dépôt fut optimisé afin de limiter la défektivité due à l'état initial de l'oxyde déposé comportant potentiellement une quantité non négligeable de groupement silanols ou d'eau due à la décomposition du TEOS (Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>). Une typologie de structure fut ainsi proposée, permettant de répondre à ces exigences de hautes énergies de collage en annulant la défektivité de collage à l'interface de collage.

Après la réalisation de toutes ces investigations, il restait à comprendre l'effet réel de l'eau sur l'oxyde de silicium, lorsque celui-ci est confiné (structure collé) et soumis à une



élévation de la température. La fermeture de l'interface de collage était-elle le fait de considérations essentiellement mécaniques (modification de dureté, chute de la raideur et/ou du module d'Young, facilité de l'oxyde à se déformer), physicochimiques (comportement adhésif dû à des interactions de faible énergie, densité de groupements silanols), ou un mélange des deux. Les propriétés mécaniques des oxydes déposés dans le volume de l'oxyde selon le niveau d'hydrolyse de la couche déposée furent étudiées. Les propriétés mécaniques volumiques des oxydes déposés ne purent être différenciées en fonction de leur teneur en eau. A contrario, la distinction est bien visible entre les oxydes déposés et les oxydes obtenus par voie thermique. L'eau étant capable de diffuser dans la totalité du volume d'oxyde déposé et étant supposée, d'après la bibliographie, affecter la structure de l'oxyde et ses propriétés mécaniques, et ce, en particulier lors du processus de réaction de l'eau avec la silice, il était attendu de pouvoir différencier les oxydes de niveau d'hydrolyse différents par des différences de propriétés mécaniques. Si ces différences de propriétés mécaniques avaient pu être avérées, cela aurait pu permettre mettre en exergue l'influence de l'eau sur les propriétés mécaniques de l'oxyde et définir consécutivement la hausse de l'énergie de collage au sein des collages d'oxydes de silicium déposés comme étant le fait d'une chute de la dureté de l'oxyde en subsurface, facilitant ainsi la déformation des aspérités en contact, maximisant de ce fait la surface de collage.

Afin d'étudier plus finement la distinction des propriétés mécaniques des couches minces selon leur niveau d'hydrolyse, en particulier à proximité de la surface, l'étude précédente fut approfondie via l'utilisation de l'AFM en mode PeakForce et Force-Volume. Cependant, nous gardions à l'esprit que l'augmentation de l'énergie de collage est flagrante à 200°C et dans une disposition dans laquelle le volume d'oxyde reste confiné ou contraint, il n'était donc pas impossible que les effets recherchés ne puissent être observés à température ambiante, sur des surfaces libres d'oxydes déposés. Finalement, il s'est avéré que l'hydrolyse de couches minces déposées permettait non seulement à ces dernières de se déformer facilement sous un effort donné en subsurface, mais aussi que le comportement adhésif fut modifié en favorisant la génération de liaisons de faible énergie à température ambiante. Ainsi, aucun de ces phénomènes ne semble prendre le pas sur l'autre à température ambiante. A température ambiante, le collage pourrait être le fait d'une légère déformation des aspérités en contact si tant est que les forces d'attraction soient suffisantes. Cependant, les études réalisées à l'AFM ont montré le potentiel fortement adhésif de la subsurface de l'oxyde déposé par rapport à un oxyde thermique, et ce encore plus pour un oxyde déposé plus fortement hydrolysé. L'hydrolyse de l'oxyde avant collage exacerbe à la fois cette adhésion en améliorant la physicochimie de la subsurface. Ceci peut être dû à une plus grande quantité de groupements silanols mais aussi à la formation d'une structure d'oxyde qui, une fois hydrolysée, serait susceptible de changer de forme via une dissolution partielle et conduirait à une augmentation de groupement silanols produisant ainsi des interactions de faible énergie et des liaisons covalentes à l'interface de collage. L'hydrolyse conduirait également à faciliter la déformation des aspérités en contact permettant ainsi d'augmenter la surface de contact à l'interface de collage, favorisant de cette la zone d'échange des interactions et liaisons précitées. La diffusion de l'eau au sein de la silice conduit à modifier localement la contrainte de l'oxyde, et, le changement de forme de la matrice de l'oxyde, passant vers une forme comportant des silanols conduit localement à un « gonflement » de la structure et à une chute des propriétés mécaniques.

Après consolidation thermique de l'interface de collage, les mêmes phénomènes se produiraient mais seraient encore plus exacerbés avec une prépondérance probable du mécanisme de fermeture ayant des origines d'ordre mécanique (déformation des aspérités) puisque l'adhésion des surfaces est déjà bien réalisée à température ambiante. En effet, un budget thermique plus conséquent permet d'évacuer l'eau stockée en profondeur de l'oxyde

vers l'interface de collage. Les phénomènes précités d'ordre mécanique et physicochimique permettent d'achever la fermeture de l'interface de collage grâce à cet afflux d'eau. Ici encore, le budget thermique, en plus de favoriser le transport de l'eau permettrait probablement de faire évoluer la structure de l'oxyde vers une matrice un peu plus dissolue facilitant le contact mécanique, le gonflement de la structure en comblant le vide restant et améliorant la fermeture physicochimique de l'interface en maximisant la formation de liaison covalente à cette interface croissante. Enfin, à température encore plus importante (400°C et 500°C), la formation l'eau issue de la formation des liaisons siloxanes est amenée à diffuser dans la silice ou à former des cavités se remplissant d'eau à l'interface de collage.



## Bibliographie

- [1] F. Niklaus, H. Andersson, P. Enoksson and G. Stemme, "Low temperature full wafer adhesive bonding of structured wafers," *Sensor and Actuators A: Physical*, vol. 92, no. 1-3, pp. 235-241, 2001.
- [2] P. Gondcharton, *Intégration du collage direct: Couches minces métalliques et évolutions morphologiques*, Grenoble, 2015.
- [3] S. Farrens, "Metal Based Wafer Bonding Techniques for Wafer Level Packaging," Süss MicroTec, Pittsburgh, 2009.
- [4] R. Wolffenbuttel and K. Wise, "Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 43, no. 1-3, pp. 223-229, 1994.
- [5] G. Wallis and D. Pomerantz, "Field Assisted Glass-Metal Sealing," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 10, pp. 3946-3949, 1969.
- [6] C. Tudryn, *Characterization of Anodic Bonding*, Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [7] A. Berthold, L. Nicola, P. Sarro and M. Vellekoop, "Glass-to-glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, no. 1-3, pp. 224-228, 2000.
- [8] G. Wallis, "Field Assisted Glass Sealing," *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 2, no. 1, pp. 45-53, 1974.
- [9] Q. Tong and U. Gösele, *Semiconductor wafer bonding : science and technology*, Wiley, 1999.
- [10] F. Fournel, L. Continni, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, C. Martin-Cocher, F. Rieutord, A. Barthelemy and I. Radu, "Direct Bonding Energy in Anhydrous Atmosphere.," *ECS Transactions*, vol. 50, no. 7, pp. 3-16, 2012.
- [11] R. French, R. Cannon, L. DeNoyer and Y.-M. Chiang, "Full spectral calculation of non-retarded Hamaker constants for ceramic systems from interband transition strengths," *Solid State Ionics*, vol. 75, pp. 13-33, 1995.
- [12] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A. Charvet and H. Moriceau, "Rough surface adhesion mechanisms for wafer bonding.," *ECS Transactions*, pp. 205-215, 2006.
- [13] B. Bruel, B. Aspar, C. Maleville and H. Moriceau, "Unibond SOI wafers achieved by smart-cut process," in *Semiconductor Wafer Bonding IV: Science, Technology and Applications*, *ECS transactions*, 1997.
- [14] O. Rayssac, *Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage*, Grenoble: CEA-Léti, 1999.
- [15] T. Abe and J. Matlock, "Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology," *Solid State Technology*, vol. 33, no. 11, pp. 39-40, 1990.
- [16] H. Moriceau, O. Rayssac, B. Aspar and B. Ghyselen, "The bonding energy control: An original way to debondable substrates," in *Semiconductor wafer bonding VII : science, technology, and applications - Proceedings - Electrochemical Society*, Paris, 2003.
- [17] F. Fournel, «Application de l'adhésion moléculaire. Habilitation à diriger des recherches.» Université Joseph Fourier, Grenoble, 2009.

- [18] K. Mitani and U. Gösele, "Formation of interface bubbles in bonded silicon wafers: A thermodynamic model," *Applied Physics A*, vol. 54, no. 6, pp. 543-552, 1992.
- [19] K. Reinhardt and W. Kern, Handbook of silicon wafer cleaning technology, second edition, Norwich: William Andrew, 2008.
- [20] W. Kern and D. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA review*, vol. 31, p. 207, 1970.
- [21] J. Colinge, Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI, 2nd Edition, Springer US, 1997.
- [22] M. Watanabe and A. Tooi, "Formation of SiO<sub>2</sub> Films by Oxygen-Ion Bombardment," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 5, no. 8, p. 737, 1966.
- [23] K. Izumi, M. Doken and H. Ariyoshi, "C.M.O.S. devices fabricated on buried SiO<sub>2</sub> layers formed by oxygen implantation into silicon," *Electronics Letters*, vol. 14, no. 18, pp. 593-594, 1978.
- [24] G. Celler and S. Cristoloveanu, "Frontiers of silicon-on-insulator," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 4955-4978, 2003.
- [25] J. Stoemenos, C. Jaussaud, M. Bruel and J. Margail, "New conditions for synthesizing SOI structures by high dose oxygen implantation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 73, no. 3, pp. 546-550, 1985.
- [26] F. Navamar, E. Cortesi, B. Buchanan and P. Sioshansi, "Low energy SIMOX (LES)," *IEEE SOS/SOI Technology Conference*, p. 117, 1989.
- [27] T. Abe, M. Nakano and T. Ito, "The Electrochemical Society," *Silicon-On-Insulator Technology and Devices*, vol. 90, no. 6, p. 61, 1990.
- [28] J. Lasky, "Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies," *Applied Physics Letters*, vol. 48, 1985.
- [29] P. Murmola, G. Gardopee, T. Feng, A. Ledger, P. Clapis and P. Miller, "The Electrochemical Society," in *Proceeding of Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications*, 1993.
- [30] D. Godbey, H. Hughes, F. Kub, M. Twigg, L. Palkuti, P. Leonov and J. Wang, "A Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> strained-layer etch stop for the generation of thin layer undoped silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 56, no. 373, 1990.
- [31] T. Yonehara, "Chapter 4," in *Silicon Wafer Bonding Technology for VLSI and MEMS Applications*, Stevenage, S.S. Iyer and A.J. Auberton-Hervé, 2002, p. 53.
- [32] T. Ichikawa, T. Yonehara, M. Sakamoto, Y. Naruse, J. Nakayama, K. Yamagata and K. Sakaguchi, "Method for producing semiconductor articles". United States Patent US5466631 A, 1995.
- [33] M. Bruel, "Process for the production of thin semiconductor material films". United States Patent US5374564 A, 1991.
- [34] M. Bruel, "Silicon on insulator material technology," *Electronics Letters*, vol. 31, no. 14, pp. 1201-1202, 1995.
- [35] G. Imthurn, G. Garcia, H. Walker and L. Forbes, "Bonded silicon-on-sapphire wafers and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, p. 2526, 1992.
- [36] T. Abe, K. Ohki, A. Uchiyama, K. Nakazawa and Y. Nakazato, "Dislocation-Free Silicon on Sapphire by Wafer Bonding," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 514, 1994.
- [37] H. Ohashi, K. Furukawa, M. Atsuta, A. Nakagawa and K. Imamura, "Study of Si-wafer directly bonded interface effect on power device characteristics," in *Electron Devices Meeting*, 1987.

- [38] S. Farrens, J. Dekker, J. Smith and E. Roberds, "Chemical Free Room Temperature Wafer To Wafer Direct Bonding," *Journal of The electrochemical Society*, vol. 142, no. 11, pp. 3949-3955, 1995.
- [39] S. Bengtsson and P. Amirfeiz, "Room Temperature Wafer Bonding of Silicon, Oxidized Silicon, and Crystalline Quartz," *Journal of Electronic Materials*, vol. 29, no. 7, pp. 909-915, 2000.
- [40] D. Pasquariello, M. Lindeberg, C. Hedlund and K. Hjort, "Surface energy as a function of self-bias voltage in oxygen plasma wafer bonding," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 83, no. 1-3, pp. 239-244, 2000.
- [41] C. Rauer, *Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu*, Grenoble: Université de Grenoble, 2014.
- [42] B. Anglicus, «Livre 16, chapitre 4,» chez *De proprietatibus rerum*, 1601, p. 718.
- [43] J. Desaguliers, "Some Experiments concerning the Cohesion of Lead, by the Same," in *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, London, Royal Society of London, 1724, pp. 345-347.
- [44] L. Rayleigh, "A Study of Glass Surfaces in Optical Contact," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 156, no. 888, pp. 326-349, 1936.
- [45] H. Van Bueren, J. Haisma and H. De Lang, "A Small and stable continuous gas laser," *Physics Letters*, vol. 2, no. 7, pp. 340-341, 1962.
- [46] J. Haisma, *Construction and properties of short stable gas lasers*, Philips Research Laboratories, 1967.
- [47] U. Biermann, A. van Gorkum and J. Pals, "Direct Bonding: from an optical technology to a broad research topic," *Philips Journal Research*, vol. 49, no. 1-2, pp. 1-10, 1995.
- [48] R. Stengl, T. Tan and U. Gösele, "A Model for the Silicon Wafer Bonding Process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 10, pp. 1735-1741, 1989.
- [49] S. Bengtsson and O. Engström, "Low-Temperature Preparation of Silicon/Silicon Interfaces by the Silicon-to-Silicon Direct Bonding Method," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, pp. 2297-2303, 1990.
- [50] S. Mack, H. Baumann and U. Gösele, "Gas development at the interface of directly bonded silicon wafers: investigation on silicon-based pressure sensors," *Sensors and Actuators A*, vol. 56, pp. 273-277, 1996.
- [51] R. Esser, K. Hobart and F. Kub, "Directional diffusion and void formation at a Si (001) bonded wafer interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 4, pp. 1945-1949, 2002.
- [52] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau and B. Aspar, "High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding," *Physical Review B*, vol. 63, 2001.
- [53] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas and J. Gardeniers, "The effect of surface roughness on direct wafer bonding," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, pp. 7448-7454, 1999.
- [54] J. Greenwood and J. Williamson, "Contact of Nominally Flat Surfaces," *Proceedings of the Royal Society*, vol. 295, no. 1442, 1966.
- [55] H. Hertz, «Über die Berührung fester elastischer Körper,» *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, vol. 92, pp. 156-171, 1881.
- [56] K. Johnson, K. Kendall and A. Roberts, "Surface Energy and the Contact of Elastic

- Solids," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 324, pp. 301-313, 1971.
- [57] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda and K. Tanzawa, "Silicon-to-silicon direct bonding method," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, pp. 2987-2989, 1986.
- [58] C. Himcinschi, M. Friedrich, K. Hiller, T. Gessner and D. Zahn, "Infrared spectroscopic investigations of the buried interface in silicon bonded wafers," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 5, pp. 579-585, 2004.
- [59] W. Yu, C. Tan, J. Wei, S. Deng and S. Nai, "Influence of applied load on vacuum wafer bonding at low temperature," *Sensors and Actuators A*, vol. 115, pp. 67-72, 2004.
- [60] M. Weldon, V. Marsico, Y. Chabal, D. Hamann, S. Christman and E. Chaban, "Infrared spectroscopy as a probe of fundamental processes in microelectronics: silicon wafer cleaning and bonding," *Surface Science*, vol. 368, pp. 163-178, 1996.
- [61] C. Ventosa, C. Morales, L. Libralesso, A. Papon, D. Lafond, H. Moriceau, J. Penot et F. Rieutord, «Mechanism of thermal silicon oxide direct wafer bonding.» *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009.
- [62] C. Ventosa, Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles, Grenoble: CEA-Léti, 2009.
- [63] T. Michalske and B. Bunker, "Slow fracture model based on strained silicate structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 10, 1984.
- [64] T. Michalske and S. Freiman, "A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 66, no. 4, pp. 284-288, 1983.
- [65] T. Michalske and S. Freiman, "A molecular interpretation of stress corrosion in silica," *Nature*, vol. 295, pp. 511-512, 1982.
- [66] F. Fournel, C. Martin-Cocher, D. Radisson, V. Larrey, E. Beche, C. Morales, P. Delean, F. Rieutord and H. Moriceau, "Water stress corrosion in bonded structures," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, pp. 124-130, 2015.
- [67] J. E. Shelby, "A Limited Review of Water Diffusivity and Solubility in Glasses and Melts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 3, pp. 703-708, 2008.
- [68] J. E. Shelby, Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts, ASM International, 1996.
- [69] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006.
- [70] K. M. Davis and M. Tomozawa, "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 201, pp. 177-198, 1996.
- [71] R. F. Bartholomew, B. L. Butler, H. L. Hoover and C. K. Wu, "Infrared Spectra of a Water-Containing Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 9-10, pp. 481-485, 1980.
- [72] E. Stolper, "The speciation of water in silicate melts," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, no. 12, pp. 2609-2620, 1982.
- [73] E. Stolper, "Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study," *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 81, no. 1, pp. 1-17, 1982.
- [74] J. Acocella, M. Tomozawa and E. B. Watson, "The nature of dissolved water in sodium silicate glasses and its effect on various properties," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 65, no. 2-3, pp. 355-372, 1984.
- [75] L. Silver and E. Stolper, "Water in Albitic Glasses," *Journal of Petrology*, vol. 30, no. 3, pp. 667-709, 1989.
- [76] H. Wakabayashi and M. Tomozawa, "Diffusion of Water into Silica Glass at Low

- Temperature," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, no. 10, pp. 1850-1855, 1989.
- [77] H. H. Dunken, "Glass Surfaces," in *Treatise on Materials Science & Technology*, Jena, M. Tomozawa and R. H. Doremus, 1982, pp. 1-74.
- [78] S. H. Garofalini, "Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 120, no. 1-3, pp. 1-12, 1990.
- [79] R. H. Doremus, "Diffusion of water in silica glass," *Journal of Materials Research*, vol. 10, no. 9, pp. 2379-2389, 1995.
- [80] N. Koone, Y. Shao and W. Zerda, "Diffusion of Simple Liquids in Porous Sol-Gel Glass," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 46, pp. 16976-16981, 1995.
- [81] S. Wiederhorn, G. Rizzi, S. Wagner, M. J. Hoffmann and T. Fett, "Diffusion of water in silica glass in the absence of stresses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 9, pp. 3895-3902, 2017.
- [82] K. M. Davis and M. Tomozawa, "Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 185, pp. 203-220, 1995.
- [83] B. C. Bunker, "Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 179, pp. 300-308, 1994.
- [84] M. G. Mesko, P. A. Schader and J. E. Shelby, "Water Solubility and Diffusion in Sodium Silicate Melts," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 43, no. 6, pp. 283-290, 2002.
- [85] D. B. Rapp and J. E. Shelby, "Water Diffusion and Solubility in Soda Lime Silica Melts," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 44, no. 6, pp. 393-400, 2003.
- [86] H. Scholze and H. O. Mulfinger, "The Influence of Water in Glasses V. The Diffusion of Water in Glasses at High Temperatures," *Glass Science and Technology*, vol. 32, no. 9, pp. 381-386, 1959.
- [87] D. R. Cockram, Z. Haider and G. J. Roberts, "The Diffusion of 'Water' in Soda Lime Glass within and Near the Transformation Range," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 10, no. 1, pp. 18-22, 1969.
- [88] M. Gaber, R. Muller and K. Heide, "Thermal Stability of Water in Alkaline Lime Silica Glass," in *Proceedings of the 5th ESG Conference*.
- [89] V. A. Kreisberg, V. P. Rakcheev and I. H. Smith, "Degassing and Water Release Peculiarities of Float glasses," Personal Communication.
- [90] P. B. McGinnis, M. G. Mesko, D. B. Rapp and J. E. Shelby, "Water Diffusion and Solubility in Glasses and Melts of Float, Container, and Other Commercial Compositions," in *Ceramic Transactions, Vol. 141 Advances in Fusion and Processing of Glass III*, Westerville, J. R. Varner, T. P. Seward, and H. A. Schaeffer "American Ceramic Society", 2004, pp. 127-134.
- [91] M. G. Mesko and J. E. Shelby, "Water Solubility and Diffusion in Melts of Commercial Silicate Glasses," *Glass Science and Technology*, vol. 73, no. C2, pp. 13-22, 2000.
- [92] R. Muller, M. Gaber and P. Gottschling, "Water Release and Crystallisation of Glass Powders," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 45, no. 2, pp. 85-89, 2004.
- [93] G. J. Roberts and J. P. Roberts, "Influence of thermal history on the solubility and diffusion of "water" in silica glass," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 5, pp. 26-31, 1964.
- [94] T. Drury, G. J. Roberts and J. Roberts, in *Advances in Glass Technology*, New York,



- Plenum Press, 1965, p. 249.
- [95] L. Burns and J. P. Roberts, "Influence of hydroxyl content on the diffusion of water in silica glass," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 11, pp. 106-114, 1970.
- [96] S. Rigo, F. Rochet, B. Agius and A. Straboni, "An 18O Study of Cooperative Diffusion and Chemical Reaction during Thermal Treatments of Silica Films in Water Vapor," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, no. 4, pp. 867-876, 1982.
- [97] F. Rochet and S. Rigo, "Effect of pressure on thermally induced diffusivity and reactivity of water in thin amorphous silica films," *Philosophical Magazine B*, vol. 55, no. 6, pp. 747-755, 1987.
- [98] F. Lechenault, C. L. Rountree, F. Cousin, J. -P. Bouchaud, L. Ponson and E. Bouchaud, "Evidence of Deep Water Penetration in Silica during Stress Corrosion Fracture," *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 16504, pp. 1-4, 2011.
- [99] S. M. Wiederhorn, F. Yi, D. LaVan, L. J. Richter, T. Fett and M. J. Hoffmann, "Volume Expansion Caused by Water Penetration into Silica Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 1, pp. 78-87, 2015.
- [100] S. M. Wiederhorn, T. Fett, G. Rizzi, M. J. Hoffmann and J. -P. Guin, "The effect of water penetration on crack growth in silica glass," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 100, pp. 3-16, 2013.
- [101] S. W. Freiman, G. S. White and E. R. Fuller, "Environmentally Enhanced Crack Growth in Soda-Lime Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 3, pp. 108-112, 1985.
- [102] W. A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau and R. H. Doremus, "Hydration of soda-lime glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 33, no. 2, pp. 249-266, 1979.
- [103] E. M. Renkin, "Filtration, Diffusion, and Molecular Sieving through Porous Cellulose Membranes," *Journal of General Physiology*, vol. 38, no. 2, pp. 225-243, 1954.
- [104] J. Klafter and J. M. Drake, *Molecular Dynamics in restricted geometries*, New York: Wiley, 1989.
- [105] M. Sahimi, "Flow phenomena in rocks : from continuum models to fractals, percolation, cellular automata, and simulated annealing," *Reviews of Modern Physics*, vol. 65, no. 4, pp. 1393-1537, 1993.
- [106] L. A. Fanti, E. D. Glandt and W. G. Madden, "Fluids in equilibrium with disordered porous materials. Integral equation theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 93, no. 8, pp. 5945-5953, 1990.
- [107] J. -P. Korb, S. Xu and J. Jonas, "Confinement effects on dipolar relaxation by translational dynamics of liquids in porous silica glasses," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 3, pp. 2411-2422, 1993.
- [108] J. -P. Korb, A. Delville, S. Xu, G. Demeulenaere, P. Costa and J. Jonas, "Relative role of surface interactions and topological effects in nuclear magnetic resonance of confined liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 8, pp. 7074-7081, 1994.
- [109] M. Nogami and M. Tomozawa, "Effect of Stress on Water Diffusion in Silica Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, no. 2, pp. 151-154, 1984.
- [110] A. Agarwal, M. Tomozawa and W. A. Lanford, "Effect of stress on water diffusion in silica glass at various temperatures," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 167, no. 1-2, pp. 139-148, 1994.
- [111] M. Tomozawa and R. W. Hepburn, "Surface structural relaxation of silica glass: a possible mechanism of mechanical fatigue," *Journal of Non-Crystalline Solids*,

- Vols. 345-346, pp. 449-460, 2004.
- [112] M. Tomozawa, D. -L. Kim, A. Agarwal and K. M. Davis, "Water diffusion and surface structural relaxation of silica glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 288, no. 1-3, pp. 73-80, 2001.
- [113] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 12, pp. 3770-3778, 1965.
- [114] D. Wolters, "On the Oxidation Kinetics of Silicon: The Role of Water," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 127, no. 9, pp. 2072-2082, 1980.
- [115] K. M. Davis, The diffusion of water into silica glass at low temperatures, Troy (Rensselaer County, NY, USA): Thesis from Rensselaer Polytechnic Institute, 1994.
- [116] M. Tomozawa, H. Li and K. M. Davis, "Water diffusion, oxygen annihilation and structural relaxation in silica glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 179, pp. 162-169, 1994.
- [117] H. Scholze, "Gasses and water in glass," *Glass Industry*, vol. 47, no. 10, pp. 546-551, 1966.
- [118] R. Brückner, "Metastable equilibrium density of hydroxyl-free synthetic vitreous silica," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 5, no. 4, pp. 281-285, 1971.
- [119] J. F. Shackelford, J. S. Masaryk and R. M. Fulrath, "Water Content, Fictive Temperature and Density Relations for Fused Silica," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, p. 417, 1970.
- [120] G. Hetherington and K. H. Jack, "Water in vitreous silica - Part 1 : Influence of water content on the properties of vitreous silica," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 3, p. 129, 1962.
- [121] F. E. Wagstaff, S. D. Brown and I. B. Cutler, "The influence of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> atmospheres on the crystallization of vitreous silica," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 5, p. 76, 1964.
- [122] B. A. Proctor, I. Whitney and J. W. Johnson, "The strength of fused silica," *Proc. R. Soc. London Ser.*, vol. A297, p. 534, 1964.
- [123] W. -T. Han and M. Tomozawa, "Effect of residual water in silica glass on static fatigue," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 127, no. 1, pp. 97-104, 1991.
- [124] S. M. Wiederhorn, "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 50, no. 8, pp. 407-414, 1967.
- [125] T. Fett, G. Rizzi, M. J. Hoffmann, S. Wagner and S. M. Wiederhorn, "Effect of Water on the Inert Strength of Silica Glass: Role of Water Penetration," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 95, no. 12, pp. 3847-3853, 2012.
- [126] S. M. Wiederhorn, T. Fett, G. Rizzi, S. Fünfschilling, M. J. Hoffmann and J. -P. Guin, "Effect of Water Penetration on the Strength and Toughness of Silica Glass," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 94, no. S1, pp. S196-S203, 2011.
- [127] J. Thurn, "Water diffusion coefficient measurements in deposited silica coatings by the substrate curvature method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 5459-5465, 2008.
- [128] A. Agarwal and M. Tomozawa, "Correlation of silica glass properties with the infrared spectra," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 209, pp. 166-174, 1997.
- [129] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in AX<sub>2</sub> Glasses: From molecular to band-like modes," *Physical Review B*, vol. 15, no. 8, pp. 4030-4038, 1977.
- [130] F. L. Galeener, "Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses," *Physical Review B*, vol. 19, no. 8, pp. 4292-4297, 1979.

- [131] A. Lehmann, L. Schumann and K. Hubner, "Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. I. Calculation of the Density of States and Interpretation of LO & TO Splittings of Amorphous SiO<sub>2</sub>," *Physica Status Solidi (b)*, 1983.
- [132] R. A. B. Devine, "Ion implantation- and radiation-induced structural modifications in amorphous SiO<sub>2</sub>," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 152, no. 1, pp. 50-58, 1993.
- [133] G. J. Roberts and J. P. Roberts, "An Oxygen Tracer investigation of diffusion of water in silica glass," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 7, 1966.
- [134] Z. Haider and G. J. Roberts, "The Diffusion of "Water" into Some Simple Silicate and Aluminosilicate Glasses at Temperature Near the Transformation Range," *Glass Technology*, vol. 11, no. 6, pp. 158-163, 1970.
- [135] D. R. Cockram, Z. Haider and G. J. Roberts, "The diffusion of "water" in Soda Lime Glass within and near the Transformation Range," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 10, no. 1, pp. 18-22, 1969.
- [136] J. E. Shelby, "Diffusion and Solubility of Water in Alkaly Borate Melts," *Physics and Chemistry of Glasses*, vol. 44, no. 2, pp. 106-112, 2003.
- [137] P. B. McGinnis and J. E. Shelby, "Diffusion of Water in Float Glass Melts," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 177, pp. 381-388, 1994.
- [138] H. Scholze, "The Influence of Water in Glass I. The Influence of Bound Water on the Infrared Spectrum and the Quantitative Infrared Spectroscopy Determination of Water in Glass," *Glass Science and Technology*, vol. 32, no. 3, pp. 81-88, 1959.
- [139] H. Franz and H. Scholze, "The Solubility of Water Vapor in Glass Melts of Different Basicity," *Glass Science and Technology*, vol. 36, no. 9, pp. 347-356, 1963.
- [140] J. E. Shelby, J. Vitko and R. E. Benner, "Quantitative Determination of the Hydroxyl Content of Vitreous Silica," *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 65, no. 4, pp. C59-60, 1982.
- [141] K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa and K. Hirao, "Quantitative Infrared Spectroscopic Measurement of Hydroxyl Concentration in Silica Glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 203, pp. 27-36, 1996.
- [142] L. E. Russel, "Solubility of Water in Molten Glass," *Journal of the Society of Glass Technology*, vol. 41, no. 304, p. 17T, 1957.
- [143] J. M. Uys et T. B. King, «The Effect of Basicity on the Solubility of Water in Silicate Melts,» *Transactions of the Metallurgical Society of AIME (American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers)*, vol. 227, pp. 492-500, 1963.
- [144] J. P. Williams, Y. -S. Su, W. R. Strzegowski, B. L. Butler, H. L. Hoover et V. O. Altermose, «Direct Determination of Water in Glass,» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 55, n° % 15, pp. 524-527, 1976.
- [145] U. Harder, H. Geissler, M. Gaber, M. Hahnert, O. Dersch et F. Rauch, «Determination of the Water Content of Alkali Lime Silica Glasses by IR Spectroscopy using Nuclear Reaction Analysis ofr Calibration,» *Glass Science and Technology*, vol. 71, n° % 11, pp. 12-18, 1998.
- [146] S. Ilievski, O. Dersch, S. K. Kindel, J. Maldener, A. Zouine, F. Rauch, R. Haspel et F. Kramer, «Practical IR Extinction Coefficients for Water for Commercial Glasses Determined by Nuclear Reaction Analysis,» *Glass Science and Technology*, vol. 73, n° % 12, pp. 39-45, 2000.
- [147] W. L. Scopel, M. Fantini, M. Alayo and I. Pereyra, "Local Order Structure of a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H Grown by PECVD," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 32, no. 2A, pp. 366-368, 2002.

- [148] I. Pereyra and M. Alayo, "High quality low temperature DPECVD silicon dioxide," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 212, no. 2-3, pp. 225-231, 1997.
- [149] M. Alayo, I. Pereyra et M. Carreno, «Thick SiOxNy and SiO2 films obtained by PECVD technique at low temperatures,» *Thin Solid Films*, vol. 332, n° %11-2, pp. 40-45, 1998.
- [150] C. Voulgaris, A. Panou, E. Amanatides and D. Mataras, "RF power effect on TEOS/O2 PECVD of silicon oxide thin films," *Surface & coatings technology*, vol. 200, no. 1-4, pp. 351-354, 2005.
- [151] B. Olbrechts and J.-P. Raskin, "PECVD oxide as intermediate film for wafer bonding: Impact of residual stress," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 11, pp. 2178-2186, 2010.
- [152] R. Martins, V. Silva, I. Ferreira, A. Domingues and E. Fortunato, "Role of the gas temperature and power to gas flow ratio on powder and voids formation in films grown by PECVD technique," *Vacuum*, vol. 56, no. 1, pp. 25-30, 2000.
- [153] J. Perrin, "Deposition of Amorphous Silicon," in *Plasma Processing of Semiconductors*, vol. 336, P. Williams, Ed., 1997, pp. 125-136.
- [154] B. Olbrechts, *Routes Toward Novel Active Pressure Sensors in Thin Film SOI Technology*, Louvain: UCL, 2011.
- [155] C. Sabbione, «Etude des couches diélectriques pour application au collage direct,» Grenoble, 2011.
- [156] C. Sabbione, L. Di Cioccio, L. Vandroux, J. Nieto et F. Rieutord, «Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition,» *Journal of Applied Physics*, 2012.
- [157] T. McCormick et H. Moriceau, «Impact de paramètres de collage permettant des énergies fortes,» Grenoble, 2010.
- [158] J. Moreno, B. Garrido and J. Samitier, "Accurate determination of composition and bonding probabilities in plasma enhanced chemical vapour deposition amorphous silicon oxide," *Microelectronics Reliability*, vol. 40, no. 4-5, pp. 609-612, 2000.
- [159] R. Etemadi, C. Godet, J. Perrin, J. Bourée, B. Drévilon and C. Clerc, "Hydrogen incorporation in dual-mode PECVD amorphous silicon oxide thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 80, no. 1-2, pp. 8-12, 1996.
- [160] X. Zhang, K.-S. Chen et S. M. Pearing, «Thermo-mechanical behavior of thick PECVD oxide films for power MEMS applications,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 103, n° %11-2, pp. 263-270, 2003.
- [161] K. Baik, P. Park, B. Luo, K. Lee, J. Shin, C. Abernathy, W. Hobson, S. Pearton and F. Ren, "Effect of PECVD of SiO2 passivation layers on GaN and InGaP," *Solid-State Electronics*, vol. 45, no. 12, pp. 2093-2096, 2001.
- [162] M. Hofmann, S. Kambor, C. Schmidt, D. Grambole, J. Rentsch, S. Glunz and R. Preu, "PECVD-ONO: A New Deposited Firing Stable Rear Surface Passivation Layer System for Crystalline Silicon Solar Cells," *Advances in OptoElectronics*, vol. 2008, 2008.
- [163] R. Leib and M. Topper, "New wafer-level-packaging technology using silicon-via-contacts for optical and other sensor applications," *Electronic Components and Technology Conference, 2004. Proceedings. 54th*, 2004.
- [164] N. André, M. Coulombier, V. De Longueville, D. Fabrègue, T. Gets, S. Gravier, T. Pardoën and J.-P. Raskin, "Microfabrication-based nanomechanical laboratory for testing the ductility of submicron aluminium films," *Microelectronic Engineering*,

- vol. 84, no. 11, pp. 2714-2718, 2007.
- [165] A. Chu, J. Lin, M. Wang, C. Fan, H. Shue, T. Chuang, S. Chen, C. Chiu and S. Lin, "Plasma-enhanced chemical-vapor deposition oxide prepared at low-flow conditions for coarse wavelength-division multiplexing optical-waveguide devices," *Journal of Electronic Materials*, vol. 32, no. 6, pp. 492-495, 2003.
- [166] J. Correia, G. de Graaf, S. Kong, M. Bartek and R. Wolffenbuttel, "Single-chip CMOS optical microspectrometer," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, no. 1-3, pp. 191-197, 2000.
- [167] P. Ivanov, J. Laconte, J. Raskin, M. Stankova, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, D. Flandre and X. Correig, "SOI-CMOS compatible low-power gas sensor using sputtered and drop-coated metal-oxide active layers," *Microsystem Technologies*, vol. 12, no. 1, pp. 160-168, 2005.
- [168] V. Dragoi, G. Mittendorfer, C. Thanner and P. Lindner, "Wafer-level plasma activated bonding: new technology for MEMS fabrication," *Microsystem Technologies*, vol. 14, no. 4, pp. 509-515, 2008.
- [169] B. Charlet, L. Di Cioccio, J. Dechamp, M. Zussy, T. Enot, R. Canegallo, A. Fazzi, R. Guerrieri and L. Magagni, "Chip-to-chip interconnections based on the wireless capacitive coupling for 3D integration," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, no. 11-12, pp. 2195-2199, 2006.
- [170] C. Tan and R. Reif, "Microelectronics Thin Film Handling and Transfer Using Low-Temperature Wafer Bonding," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005.
- [171] B. Aspar, C. Lagahe-Blanchard and H. Moriceau, "Direct wafer bonding & Thinning down a generic technology to perform new structures," in *Semiconductor Wafer Bonding VIII : Science, Technology and Applications*, Vols. 2005-2, K. Hobart, S. Bengtsson, H. Baumgart, T. Suga and C. Hunt, Eds., 2005, pp. 64-77.
- [172] H. Moriceau, F. Fournel, O. Rayssac, A. Cartier, C. Morales, S. Pocas, M. Zussy, E. Jalaguier, B. Biasse, B. Bataillou, A. Papon, C. Lagahe, B. Aspar, C. Maleville, F. Letertre, B. Ghyselen and T. Barge, "Overview on some recent advances in wafer bonding technologies," in *Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications VI*, The Electrochemical Society, 2001, pp. 1-16.
- [173] H. Moriceau, C. Yalicheff, C. Gorla, A. Charvet, C. Morales, M. Zussy, J. Dechamp, N. Kernevez, F. Letertre, B. Ghyselen, C. Mazure, C. Lagahe-Blanchard and B. Aspar, "Transfer of patterned Si and SiO<sub>2</sub> layers for the fabrication of patterned and mixed SOI," *SOI Conference, 2004. Proceedings. 2004 IEEE International*, 2004.
- [174] O. Sneh and S. George, "Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a Well-Defined Silica Surface," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 13, pp. 4639-4647, 1995.
- [175] P. Van der Voort, Chemical surface coating: A new route towards silicon nitride coatings on silica gel, Antwerpen: University of Antwerpen, 1993.
- [176] F. Chouchane, L. Vandroux, L. Di Cioccio et B. Viguiet, «Etude de couches diélectriques pour application au collage direct,» Grenoble, 2009.
- [177] R. Beneyton, F. Fournel, C. Morales, F. Rieutord and H. Moriceau, "Effect of Prebonding Surface Treatments on Si-Si Direct Bonding : Bonding Void Decrease," in *Semiconductor Wafer Bonding 9 : Science, Technology and applications*, ECS Transactions, 2006, pp. 239-248.
- [178] X. Zhang and J.-P. Raskin, "Low-Temperature Wafer Bonding Optimal O<sub>2</sub> Plasma Surface Pretreatment Time," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 8, pp. G172-G174, 2004.

- [179] H. Moriceau, B. Bataillou, C. Morales, A. Cartier and F. Rieutord, "Interest of a short plasma treatment to achieve Si-SiO<sub>2</sub>-Si Bonded structures," in *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Electrochemical Society, 2003, pp. 110-117.
- [180] W. Maszara, "Semiconductor wafer bonding : an overview," in *Semiconductor wafer bonding : Sciences, Technology and Applications*, 1992.
- [181] H. Moriceau, Y. Le Tiec, F. Fournel, F. Ecarnot, S. Kerdilès, D. Delprat and C. Maleville, "Direct Wafer Bonding Surface Conditioning," in *Handbook of Cleaning for Semiconductor Manufacturing*, K. Reinhardt & R. Reidy, Scrivener Publishing, 2011, pp. 501-542.
- [182] J. Steigerwald, S. Murarka and R. Gutmann, *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, Wiley, 1997.
- [183] N. Miki and S. Spearing, "Effect of nanoscale surface roughness on the bonding energy of direct-bonded silicon wafers," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 10, 2003.
- [184] G. Stoney, "The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 82, no. 553, pp. 172-175, 1909.
- [185] J. Kim and K. Paik, "The multilayer-modified Stoney's formula for laminated polymer composites on a silicon substrate," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 10, 1999.
- [186] G. Lucovsky, M. Mantini, J. Srivastava and E. Irene, "Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 5, 1987.
- [187] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage and M. Jacquet, "SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterisation," *Thin Solid Films*, pp. 3480-3487, 2007.
- [188] V. Tolstoy, I. Chernyshova and V. Skryshevsky, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, Wiley-Interscience, 2003.
- [189] C. Martinet and R. Devine, "Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO<sub>2</sub> films," *Journal of Applied Physics*, vol. 77, no. 9, pp. 4343-4348, 1995.
- [190] A. del Prado, E. San Andrés, F. Martinez, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, W. Bohne, J. Röhrich, B. Selle and M. Fernandez, "Composition and optical properties of silicon oxynitride films deposited by electron cyclotron resonance," *Vacuum*, vol. 67, pp. 507-512, 2002.
- [191] G. Beshkov, Shi Lei, V. Lazarova, N. Nedev and S. Georgiev, "IR and Raman absorption spectroscopic studies of APCVD, LPCVD and PECVD thin SiN films," *Vacuum*, vol. 69, pp. 301-305, 2003.
- [192] C. Vallée, «Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/oranosilicié dans un réacteur helicon,» Université de Nantes, I.M.N. - ISITEM, Nantes, 1999.
- [193] C. Vallée, A. Goulet and A. Granier, "Direct observation of water incorporation in PECVD SiO<sub>2</sub> films by UV-Visible ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 311, pp. 212-217, 1997.
- [194] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, 2004.
- [195] D. Mariolle et N. Chevalier, «Intranet PFNC Champs proches CEA-Léti,» 2016. [En ligne]. [Accès le 2016].
- [196] J. Sader, "Atomic Force Microscope Cantilevers (Calibration method of Sader)," School of Mathematics and Statistics, University of Melbourn, 08 03 2017. [Online].

- Available: [www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/theory.html](http://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/theory.html). [Accessed 12 04 2017].
- [197] J. Sader, "Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, no. 10, pp. 3967-3969, 1999.
- [198] J. Sader, "Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 1, pp. 64-76, 1998.
- [199] E. Craven, "Nanoindentation Investigation of the Mechanical Resistance of Ordered Mesoporous Thin Films," 2002.
- [200] W. Oliver and G. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [201] A. Fischer-Cripps, "Chapter 11 : Depth-Sensing Indentation Testing," in *Introduction to Contact Mechanics*, New South Wales, Australia, Frederik F. Ling, 2007, pp. 189-199.
- [202] R. Cubitt and G. Fragneto, "D17 : the new reflectometer at the ILL," *Applied Physics A*, vol. 74, no. Supplement 1, pp. 329-331, 2002.
- [203] M. Wolff and P. Gutfreund, "Part 1 Introduction," in *Neutron Reflectometry for modern coatings*, 2016, pp. 1-39.
- [204] G. Fragneto, «Réflectivité des neutrons : exemples d'études des systèmes en matière molle,» chez *17ème Journée de Diffusion Neutronique*, La Grande Motte, 2009.
- [205] R. Esser, K. Hobart and F. Kub, "Improved low-temperature Si-Si hydrophilic wafer bonding," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. G228-G231, 2003.
- [206] W. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia and J. Mc Kitterick, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, 1988.
- [207] P. Gillis and J. Gilman, "Double-cantilever cleavage mode of crack propagation," *Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 647, 1964.
- [208] M. El-Zein et K. Reifsnider, «Evaluation of G<sub>ic</sub> of a DCB specimen using an anisotropic solution,» *Journal of Composites, Technology and Research*, Vol.10, No.4, pp. 151-155, 1988.
- [209] F. Fournel, L. Continni, C. Morales, J. Da Fonseca, H. Moriceau, F. Rieutord, A. Barthelemy and I. Radu, "Measurement of bonding energy in anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology," *Journal of Applied Physics*, 2012.
- [210] O. Vallin, K. Jonsson and U. Lindberg, "Adhesion quantification methods for wafer bonding," *Materials Science and Engineering R*, vol. 50, pp. 109-165, 2005.
- [211] T. Martini, J. Steinkirchner and U. Gösele, "The crack opening method in silicon wafer bonding," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 1, 1997.
- [212] Y. Bertholet, F. Iker, J. Raskin and T. Pardoën, "Steady-state measurement of wafer bonding cracking resistance," *Snesor and actuators*, vol. 100, pp. 157-163, 2004.
- [213] T. Baumbach and T. Mikulik, X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications, J. Daillant, A. Gibaud, (Berlin: Springer), 1999.
- [214] C. Ventosa, F. Rieutord, L. Libralesso, C. Morales, F. Fournel et H. Moriceau, «Hydrophilic low temperature direct wafer bonding.,» *Journal of Applied Physics*, 2008.
- [215] T. Shimatsu and M. Uomoto, "Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films," *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and*

*Phenomena* , vol. 28, no. 4, pp. 706-714, 2010.

- [216] B. Bataillou, Les mécanismes de l'adhésion moléculaire. Application dans le cadre de la technologie Smart-Cut, Grenoble: Thèse de l'Université Joseph Fourier, 2004.
- [217] C. Maleville, Etude de la réalisation de matériau silicium sur isolant (SOI) à partir du collage par adhésion moléculaire silicium sur oxyde (procédé Smart-Cut), thèse INPG, 1997.



## Résumé

De nos jours, l'industrie de la microélectronique cherche à développer des composants toujours plus performants tout en réduisant la consommation d'énergie. Les solutions planaires ayant atteint leurs limites, des structures 3D furent développées afin d'empiler verticalement les circuits. Cela nécessite une parfaite maîtrise des différents procédés d'assemblage au sein desquels le collage direct de couches minces d'oxyde de silicium déposées par PECVD constitue une alternative intéressante en ce sens qu'elle permet l'élaboration à basse température de structures intégrant des couches isolantes composées d'oxyde de silicium.

Le collage direct d'oxyde de silicium obtenu par voie thermique fut largement étudié par le passé. Cependant, l'utilisation d'oxyde de silicium obtenu par voie de dépôt PECVD fut jusqu'ici peu répandu dans les structures collées. L'objet de notre étude fut d'évaluer les particularités de l'oxyde de silicium déposé dans le cadre du collage direct ainsi que les mécanismes spécifiques mis en jeu lors du scellement de l'interface de collage. Le collage direct s'effectuant par la mise en contact de ces surfaces à température ambiante, puis étant généralement suivi d'un recuit de consolidation, des mécanismes particuliers auront lieu dans le volume de l'oxyde ainsi qu'à l'interface de collage permettant de différencier le comportement des oxydes déposés en collage.

Dans cette étude, nous avons assemblés différentes configurations d'oxydes et montré l'influence primordiale de l'eau sur le collage direct. Il est apparu que, dès la température ambiante, cette dernière impactait déjà le collage en modifiant les propriétés physicochimiques et mécaniques de la subsurface de l'oxyde. A plus haute température, l'eau migre du volume de l'oxyde vers l'interface de collage permettant la fermeture de l'interface de collage en exacerbant les propriétés de l'oxyde précités. L'eau résultant de la fermeture de l'interface de collage est alors soit stockée à l'intérieur de cavités se formant à l'interface de collage, soit évacuée dans la subsurface de l'oxyde suivant la typologie de celui-ci. Il a également été montré que l'oxyde déposé disposait d'un profil de concentration d'eau relativement équilibré et qu'il pouvait contenir une quantité importante d'eau. Ces constatations ont permis l'élaboration de structures bicouches optimisées pour le collage direct. La compréhension de ces différents mécanismes apporte un nouvel éclairage dans l'utilisation des procédés de collage direct pour les applications du futur.

## Abstract

Nowadays, the microelectronics industry is seeking to develop ever more efficient components while reducing energy consumption. Planar solutions having reached their limits, 3D structures were developed to vertically stack the circuits. This requires a perfect control of the different assembly processes in which the direct bonding of thin layers of silicon oxide deposited by PECVD constitutes an interesting alternative in the sense that it allows the elaboration at low temperature of structures integrating insulating layers composed of silicon oxide.

The direct bonding of silicon oxide obtained by thermal oxidation has been widely studied in the past. However, the use of deposited PECVD silicon oxides has not been so far widespread in bonded structures. The purpose of our study was to evaluate the particularities of the silicon oxide deposited in the direct bonding framework as well as the specific mechanisms involved during sealing of the bonding interface. Since direct bonding takes place by bringing these surfaces into contact at room temperature and then generally followed by consolidation annealing, special mechanisms will take place in the oxide volume and at the bonding interface to differentiate the behaviour of the PECVD deposited silicon oxides in bonding.

In this study, we assembled different oxide configurations and showed the primordial influence of water on direct bonding. It appeared that, from the ambient temperature, the water was already impacting the bonding by modifying the physicochemical and mechanical properties of the oxide subsurface. At higher temperatures, the water migrates from the oxide volume to the bonding interface allowing the closing of the bonding interface by exacerbating the above oxide properties. The water resulting from the closing of the bonding interface is then either stored inside cavities forming at the bonding interface or discharged into the oxide subsurface depending on the type of oxide. It was also shown that the deposited oxide had a relatively balanced water concentration profile and could contain a significant amount of water. These findings have led to the development of two-layer structures optimized for direct bonding. Understanding these different mechanisms provides new insights into the use of direct bonding processes for future applications.