HAL
open science

Etude de réalisation de scellement des MEMS par l'alliage eutectique Al-Ge

Victor Lumineau

To cite this version:

Victor Lumineau. Etude de réalisation de scellement des MEMS par l'alliage eutectique Al-Ge. Génie chimique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI088 . tel-02050662

HAL Id: tel-02050662

https://theses.hal.science/tel-02050662v1

Submitted on 27 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.

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Victor LUMINEAU

Thèse dirigée par **Fiqiri HODAJ**, Professeur, Institut Polytechnique de Grenoble
et codirigée par **Frank FOURNEL**

préparée au sein du **Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**
dans **l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Etude de réalisation de scellement des MEMS par l'alliage eutectique Al-Ge

study of the bonding of MEMS by Al-Ge eutectic alloy

Thèse soutenue publiquement le **13 décembre 2018**,
devant le jury composé de :

Monsieur FIQIRI HODAJ
PROFESSEUR, GRENOBLE INP, Directeur de thèse
Madame MARIE-LAURENCE GIORGI
PROFESSEUR, CENTRALE SUPELEC - GIF-SUR-YVETTE, Rapporteur
Monsieur CHRISTOPHE GIRARDEAUX
PROFESSEUR, UNIVERSITE AIX-MARSEILLE, Rapporteur
Monsieur DAVID BALLOY
PROFESSEUR, UNIVERSITE DE LILLE, Président
Monsieur OLIVIER DEZELLUS
MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE DE LYON, Examinateur

Remerciements

L'écriture de cette page marque la fin d'une étape importante, trois années de recherches, d'apprentissages et de rencontres. Mais ce sont aussi trois années durant lesquelles j'ai partagé des moments avec de nombreuses personnes qui m'ont aidé et soutenues et je souhaite les remercier ici.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Fiqiri Hodaj pour son expertise scientifique et ses analyses pointues. Les longues discussions que nous avons eues au laboratoire SIMaP ont souvent mis mon cerveau en ébullition mais le résultat en valait la peine. Merci également pour l'aide précieuse apportée tout du long de la rédaction du manuscrit, pour le temps que vous avez pris afin de m'aider sur les points complexes et votre réactivité durant la correction.

Je voudrais également remercier Frank Fournel, mon co-directeur de thèse sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Tu as toujours eu des idées originales et ingénieuses afin de concevoir des nouvelles expériences. Je me rappelle notamment de l'utilisation d'une feuille d'aluminium alimentaire dans la salle blanche du CEA Leti pourtant à la pointe de la technologie. Le chemin emprunté n'était pas toujours le plus simple mais les résultats qui en découlaient nous ont toujours permis d'avancer.

Ensuite, je tiens à remercier Véronique Carron et Sylvain Maitrejean pour leur accueil au Service Surfaces et Interfaces (SSURF) du CEA Leti et pour avoir mis à ma disposition les moyens de réaliser cette thèse. Je remercie également Yannick Champion, directeur du SIMaP où j'ai pu réaliser de nombreuses expériences qui ont été déterminantes.

De nombreuses personnes du SSURF m'ont aidé durant ces trois années : Vincent, Greg, Pierre, Thierry, Momo, Claudine, Floch ainsi que beaucoup d'autres, merci à vous. Je remercie aussi Hervé, du SIMaP, qui a toujours été là pour me dépanner lorsque le four était capricieux et Oleksii qui m'a transmis son savoir et ses astuces sur cet équipement d'un autre âge.

Je remercie Constantin et Jean-Marc, de la plateforme Nano-caractérisation qui m'ont fourni toutes les belles images MEB qui sont venues égayer ce manuscrit.

Bien sûr, je me dois d'écrire un paragraphe à propos de la fine équipe de la « grande époque » du bureau des thésards : Raphaël, Jérôme, Romain, Louis, Joël et évidemment P.E. pour toutes les fois où nous avons écumé la ville de Grenoble ou des contrées plus lointaines, « traquenardé » Joël, poncé le VM… Et également les autres jeunes qui nous ont rejoints par la suite : Marouane, Antoine, Maxence.

Je tiens à remercier toute ma famille, qui m'a toujours soutenu dans mes choix et qui est là même dans les moments difficiles.

Enfin, un grand merci à Helena, que j'ai eu la chance de rencontrer grâce à une certaine conférence (Merci Sylvain). Cette rencontre a bouleversé mon quotidien et ajouté un peu de piment à cette thèse qui devait sans doute être trop tranquille. Merci de me supporter et en particulier durant cette période de rédaction qui m'a rendu quelque peu dingue.

Sommaire

Introduction générale 5
1. Chapitre 1 : Contexte et état de l'art 9
1.1. Contexte 13
1.2. Thermodynamique des alliages 18
1.3. Mouillage des métaux à haute température 26
1.4. Scellement eutectique Al-Ge 33
1.5. Conclusion et perspectives d'améliorations 38
Bibliographie 39
2. Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et méthodes de caractérisation 43
2.1. Introduction 46
2.2. Protocoles expérimentaux 46
2.3. Méthodes de caractérisation 55
2.4. Conclusion 63
2.5. Bibliographie 64
3. Chapitre 3 : Résultats préliminaires 65
3.1. Introduction 68
3.2. Etude en surface libre des couches minces Al-Ge 69
3.3. Etude en collage des couches minces Al-Ge 73
3.4. Conclusion 82
3.5. Bibliographie 83
4. Chapitre 4 : Phénomènes de base 85
Table des illustrations 87
4.1. Introduction 90
4.2. Mouillage de l'alliage Al-Ge et de ses composants purs 91
4.3. Solidification de l'alliage Al-Ge en couches minces 108
4.4. Phénomènes de diffusion en phase solide 114
4.5. Conclusion 125
4.6. Bibliographie 126
5. Chapitre 5 : Techniques de scellement 127
5.1. Introduction 133

5.2. Optimisation d'un procédé de scellement eutectique Al-Ge 134
5.3. Optimisation d'un procédé de scellement par thermocompression Al/Al 171
5.4. Conclusion 178
5.5. Bibliographie 179
Conclusion générale 180
Annexe A 185
Annexe B 188
Annexe C 190
Annexe D 192
Annexe E 193
Annexe F 197
Résumé 204

Introduction générale

La microélectronique est une des avancées majeures du XXe et du XXIe siècle qui tend à révolutionner la manière dont nous vivons. Les composants issus de ses technologies s'immiscent maintenant dans la plupart des objets du quotidien afin de les rendre intelligents, connectés et autonomes. Si bien qu'une des caractéristiques fondamentales des objets du XXIe siècle est qu'ils doivent interagir avec l'utilisateur. Que ce soit les voitures, les équipements électroménagers, les ordinateurs ou les téléphones, il est aujourd'hui très rare que ces objets ne possèdent pas des fonctionnalités, une mémoire ou une interface graphique dont les composants de base sont issus de l'industrie de la microélectronique. C'est pourquoi l'amélioration des performances de ces objets passe par l'optimisation de leurs circuits intégrés qui doivent être toujours plus fiables, petits, performant et ce tout en minimisant leur coût. Cette évolution illustre bien la tendance de l'industrie microélectronique qui depuis ses débuts, il y a une cinquantaine d'années, met tout en œuvre pour intégrer de plus en plus de fonctionnalités dans des volumes de plus en plus petits.

Le transistor, composant phare de ce domaine, est le parfait exemple de cette course vers l'infiniment petit. En effet, en 1965 Gordon Moore avait annoncé que le nombre de transistors doublerait tous les ans pour une puce de même taille, prévision revue à la baisse ensuite mais qui s'est globalement vérifiée [1]. Tant et si bien que depuis les débuts de la microélectronique leur nombre a été environ multiplié par un facteur 10^{7} et qu'en 2017 IBM a démontré le fonctionnement de transistors de 5 nm [2].

Un second exemple de l'avancée fulgurante de la microélectronique est l'apparition des microsystèmes électromécaniques ou MEMS il y a une trentaine d'années. Ces capteurs, ou actionneurs sont fabriqués via les procédés de la microélectronique et sont d'une taille très réduite, de quelques centaines de µm. Leur domaine d'utilisation est très large, on les retrouve par exemple dans l'automobile sous forme d'accéléromètres qui permettent le déclenchement des airbags en détectant les variations d'accélération. C'est dans les années 2000 qu'ils connaissent un véritable essor avec la naissance d'une console de jeux vidéo célèbre qui permet de détecter à la fois, la position, l'orientation et les mouvements dans l'espace en utilisant entre autres des gyroscopes. Le développement considérable des MEMS a ensuite permis l'apparition des smartphones qui regroupent toujours plus de fonctionnalités au sein d'un même appareil de taille réduite, comme la rotation automatique via des accéléromètres.

Cependant, cette approche qui vise à diminuer de plus en plus la taille des composants présents sur les puces à des limites physiques qui sont aujourd'hui presque atteintes. Une nouvelle vision est donc nécessaire et c'est pourquoi depuis quelques années la recherche scientifique se

tourne vers des processus d'intégration en trois dimensions par opposition à l'intégration planaire en deux dimensions qui était jusqu'alors largement répandue.

En ce qui concerne les MEMS, l'idée est donc de les assembler verticalement et dans une même puce avec les composants électroniques qui les commandent, généralement des transistors. Il faut donc développer des procédés de collage qui répondent aux exigences de ces deux dispositifs. Le brasage métallique, en particulier à base d'un alliage eutectique semble être un des meilleurs candidats pour répondre à ce besoin. Bien qu'elle soit connue depuis 3000 ans av. J.-C. [3] le potentiel de cette technique n'est pas encore épuisé. En effet, la métallurgie et ses applications ont été très étudiées pour des systèmes massifs, macroscopiques mais il reste encore des zones à approfondir lorsque les dimensions deviennent si petites qu'elles affectent les propriétés des matériaux. La microélectronique apporte en effet de nouvelles contraintes telles que la taille très réduite ou les restrictions sur les matériaux utilisables.

Ainsi, tout l'enjeu de cette thèse est de transférer les connaissances métallurgiques classiques du brasage à base d'alliage eutectique afin de développer un procédé de scellement eutectique pour l'intégration en trois dimensions des MEMS.

Dans un **premier chapitre**, les différents capteurs MEMS seront présentés et les contraintes liées à l'encapsulation de ces systèmes amèneront à focaliser la thèse sur les scellements eutectiques aluminium-germanium. Les procédés de brasage font appel à des connaissances sur la thermodynamique et le mouillage des alliages métalliques. Les points relatifs à notre étude de ces domaines physiques seront donc exposés. Ensuite, un état de l'art des scellements eutectiques Al-Ge permettra de mettre en évidence quels sont les points clés de cette technique. Les axes d'étude de la thèse pourront alors être définis.

L'ensemble des échantillons, des méthodes expérimentales et des techniques de caractérisation utilisés durant cette thèse sera présenté dans le **chapitre 2**. Le choix des échantillons élaborés sur des substrats en silicium sera discuté. Ensuite, les méthodes utilisées pour réaliser les scellements et étudier le mouillage de l'alliage métallique seront présentés. Enfin, nous verrons que les techniques de caractérisation utilisées peuvent être classées en deux groupes, celles utilisées pour l'étude des échantillons et celles permettant de caractériser les structures collées.

Les procédés de scellement eutectique font intervenir de nombreux phénomènes qu'il peut être complexe d'identifier en analysant directement la qualité des assemblages obtenus. C'est pourquoi dans un **troisième chapitre** des essais préliminaires seront réalisés sur des structures de test simples. Dans cette partie on cherchera à identifier les phénomènes physiques et les points clés du procédé qui déterminent la qualité finale des assemblages. Une attention particulière sera portée à la microstructure de l'alliage eutectique Al-Ge déposé en couches minces.

Dans le **chapitre 4**, les phénomènes de base régissant la qualité des assemblages seront présentés. Tout d'abord, une étude du mouillage de l'alliage Al-Ge sur différentes surfaces propres à la microélectronique sera réalisée. Ensuite, les processus de solidification en couches minces de cet alliage seront étudiés en identifiant les différents éléments de sa microstructure. Enfin, des phénomènes particuliers de diffusion en phase solide seront mis en avant. L'accent sera mis sur la compréhension des mécanismes et de leur cinétique afin d'utiliser ces phénomènes pour le développement d'une méthode de scellement.

Enfin, dans le **chapitre 5**, deux techniques de scellements pour l'encapsulation des MEMS seront développés : un procédé de brasage à base d'eutectique Al-Ge et une méthode de thermocompression aluminium. De nombreux essais seront réalisés en utilisant différents types de structures. Les avantages et les inconvénients de chacune seront discutés en analysant les interfaces de collage. Les structures les plus prometteuses seront finalement utilisées pour encapsuler des dispositifs fonctionnels et leur efficacité pourra ainsi être éprouvée.

[1] G. E. Moore, « Cramming More Components Onto Integrated Circuits », *Proc. IEEE*, vol. 86, n° 1, p. 82-85, janv. 1998.

[2] IBM, « 5 nanometer transistors inching their way into chips », *THINK Blog*, 05-juin-2017. [En ligne]. Disponible sur: https://www.ibm.com/blogs/think/2017/06/5-nanometer-transistors/.

[3] A. R. Duval, C. Eluere, L. Hurtel, et F. Tallon, « La Pendeloque au chien de Suse. Étude en laboratoire d'une brasure antique », *Rev. Louvre*, n° 3, p. 176-179, 1987.

1. Chapitre 1 : Contexte et état de l’art

Sommaire

1. Chapitre 1 : Contexte et état de l'art 9
1.1. Contexte 13
1.1.1. MEMS 13
1.1.2. L'encapsulation des MEMS 14
1.1.2.1. Les différents types de collage 15
1.1.2.2. Les collages eutectiques 16
1.2. Thermodynamique des alliages 18
1.2.1. Equilibre de phases et diagramme de phases 18
1.2.1.1. Equilibre de phase dans un système à pression et température constantes 18
1.2.1.2. Diagrammes de phases binaires 18
1.2.2. Germination homogène et hétérogène 20
1.2.2.1. Germination homogène 21
1.2.2.2. Germination hétérogène 21
1.2.3. Alliage binaire Al-Ge 22
1.2.3.1. Quelques propriétés physiques des constituants purs Al et Ge 22
1.2.3.2. Diagramme de phase Al-Ge 23
1.2.3.3. Réactions en phase solides dans le système Al-Ge 24
1.2.3.4. Structures de solidification 25
1.3. Mouillage des métaux à haute température 26
1.3.1. Généralités 26
1.3.1.1. Mouillage sur une surface idéale 26
1.3.1.2. Impact de la rugosité 27
1.3.1.3. Impact de l'hétérogénéité chimique 28
1.3.1.4. Impact de l'atmosphère 28
1.3.2. Dynamique du mouillage 28
1.3.2.1. Mouillage non réactif 28
1.3.2.2. Mouillage réactif 29
1.3.3. Mouillage des métaux sur les oxydes 30
1.3.4. Mouillage des métaux sur les nitrures métalliques 32
1.3.5. Mouillage de l'alliage Al-Ge 33

1.4. Scellement eutectique Al-Ge 33
1.4.1. Points clés des procédés 33
1.4.2. Résultats importants 34
1.4.2.1. Influence de la composition dans le cas des collages 34
1.4.2.2. Influence des paramètres température, pression et durée 35
1.4.2.3. Gestion des oxydes natifs 35
1.4.2.4. Scellements de plaques avec cordons 37
1.5. Conclusion et perspectives d'améliorations 38
Bibliographie 39

Table des illustrations

Figure 1.1 : Image MEB d'un microrésonnateur (source NXP – ESIEE [1]) 13

Figure 1.2 : Schématisation du procédé de scellement d'un MEMS et de son capot, (a) vue d'ensemble, (b) détail en section d'un MEMS. 14

Figure 1.3 : Schématisation du procédé de scellement eutectique d'un MEMS et de son capot. 17

Figure 1.4 : Diagramme de phase d'un système présentant une miscibilité totale en phase liquide et en phase solide. 19

Figure 1.5 : Exemple d'un diagramme de phase eutectique de deux éléments A et B[17]. 20

Figure 1.6 : Allure générale de la fonction $\Delta G\ hom(r)$ donnée en (1.8), r_c est le rayon critique du germe et $\Delta Ghom*$ est la barrière d'enthalpie libre en germination homogène [18]. 21

Figure 1.7 : Schéma de la germination hétérogène, énergies interfaciales mises en jeu durant ce processus. 22

Figure 1.8 : Diagramme de phase du système binaire Al-Ge selon [15]. 24

Figure 1.9 : (a) eutectique lamellaire Al-Ge avec en contraste sombre une dendrite primaire Al [33], (b) Eutectique lamellaire Al-Ge en ramification : phase contraste noir Al, phase contraste blanc Ge [31]. 25

Figure 1.10 : Structure eutectique Al-Ge obtenue avec une vitesse de refroidissement élevée et montrant une croissance circulaire avec au centre un grain de Ge primaire et des dendrites primaires d'Al (contraste noir) [33]. 26

Figure 1.11 : Illustration de l'équation de Young. 27

Figure 1.12 : Schéma illustrant les angles d'avancée maximal et de recul minimal sur une surface rugueuse [34]. 27

Figure 1.13 : Schéma illustrant le mouillage dissolutif, l'angle de contact apparent θa est plus faible que l'angle de contact réel θ. 29

Figure 1.14 : Schéma d'un mouillage réactif avec formation d'un composé P, A mouillage non réactif, B formation du composé P et étalement quasi-linéaire, C équilibre final. 30

Figure 1.15 : Etude du mouillage des oxydes par les métaux liquides, variation des angles de contact expérimentaux en fonction des valeurs calculées de la fraction molaire d'oxygène dissout dans le liquide via l'interface avec l'oxyde solide [36]. 31

Figure 1.16 : Schémas des empilements abordés dans la littérature [47], [51], [53]. 34

Figure 1.17 : Vue en coupe (a) et vue de dessus (b) au MEB d'un alliage Al-Ge de composition volumique Al/Ge = 2,1 selon [57]. 35

Figure 1.18 : Image MEB en section d'un scellement Al-Ge après bombardement d'atomes d'Ar sur les surfaces [52]. 36

Figure 1.19 : Observation Infrarouge de cordons de soudures après scellement montrant des phénomènes de fuite [54]. 37

1.1. Contexte

1.1.1. MEMS

L'un des enjeux principaux de la microélectronique est la miniaturisation. Afin de diminuer la taille des processeurs, il est nécessaire d'intégrer de plus en plus de composants au sein d'une même puce mais également de diminuer la taille de ces mêmes composants. C'est dans ce contexte que les micro-capteurs électromécaniques (MEMS) ont été pensés. De tailles très réduites, ces actuateurs ont commencé à être développés dans les années 1980 avec la création des premiers capteurs de pression utilisant des membranes en silicium. Ils ont depuis énormément évolué et trouvent des applications dans l'automobile, les téléphones, la médecine ou encore l'industrie pétrolière [1].

C'est la grande variété des mesures permises par ces systèmes qui explique cet éventail de domaines d'application. En effet, suivant leur conception, les MEMS autorisent des mesures de pression, d'accélération, de rotation, acoustique, chimique ou magnétique [2]. Ils ont tous en commun qu'ils utilisent la déformation de parties mobiles en silicium pour fonctionner. Ces pièces mobiles peuvent être des poutres, des membranes, des charnières ou encore des engrenages (cf. Figure 1.1). Il existe des capteurs piézoélectrique, capacitif et piézorésistif, nommés d'après le phénomène physique qu'ils utilisent pour opérer.

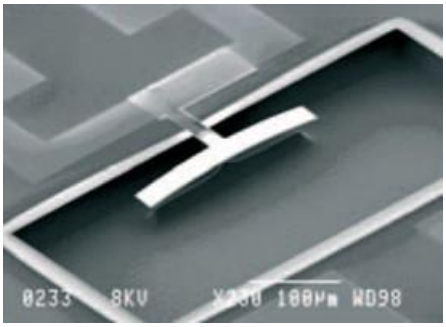


Figure 1.1 : Image MEB d'un microrésonnateur (source NXP – ESIEE [1])

Les MEMS comportent donc des parties mobiles qui doivent être protégés. En effet, une des premières causes de défectuosité de ces capteurs est la défaillance de ces parties mobiles. Pour fonctionner celles-ci nécessitent aussi très souvent d'être sous vide. Par exemple, dans le cas d'un capteur de pression, si des gaz sont piégés dans le système, l'expansion thermique de ceux-ci peut déformer la membrane et fausser les mesures [3]. Ensuite, si par exemple les poutres d'un accéléromètre sont mises en mouvement au sein d'un gaz, celles-ci vont s'user par frottement, ce qui pourrait conduire à leur rupture [4]. La première raison pour laquelle l'intégration des MEMS est importante est donc la nécessité de leur fournir une atmosphère contrôlée pour garantir leur bon fonctionnement. Cette protection est réalisée en encapsulant les capteurs avec des capots fabriqués sur une autre plaque en silicium.

Il existe une deuxième raison pour laquelle l'intégration des MEMS est importante. En effet, les parties mécaniques doivent être associées à une électronique de conditionnement qui permet la conversion de la mesure en un signal analogique ou numérique. La miniaturisation des dispositifs de microélectronique impose d'intégrer l'ensemble du capteur et de l'électronique dans un même boîtier. Une première méthode développée pour cette intégration consiste à disposer côte à côte les deux parties du MEMS. Cette technique, dite en deux dimensions, est complexe et aujourd'hui trop

imposante compte tenu des contraintes dimensionnelles. Une nouvelle approche monolithique, ou en trois dimensions a donc été développée. Dans un premier cas, les parties électronique et mécanique du capteur sont réalisées l'une au-dessus de l'autre sur une même plaque en silicium. Dans une deuxième approche, les MEMS à proprement parler sont fabriqués sur une première plaque qui est assemblée avec une seconde contenant les parties électroniques, souvent des transistors C-MOS. C'est la deuxième raison pour laquelle des procédés d'intégration pour les MEMS sont développés.

1.1.2. L'encapsulation des MEMS

Nous avons vu dans le paragraphe précédent qu'il existe deux raisons pour lesquelles l'intégration des MEMS est un point clé de leur réalisation : l'encapsulation et la connexion avec l'électronique de traitement du signal. Or, cette étape du procédé est une des parts les plus importantes du coût de fabrication [3], [5] et elle doit donc être optimisée. Ce procédé est généralement réalisé par un scellement plaque à plaque (*wafer level packaging* ou *wafer-to-wafer*) qui permet la fabrication des composants et des circuits intégrés finaux sur des plaques séparées. Cette méthode permet de se concentrer sur l'optimisation du procédé de fabrication des composants sans s'inquiéter des risques pour son environnement. Cette méthode est plus rentable qu'un collage puce sur plaque où chacun des capots est aligné puis collé séparément sur la plaque comportant les MEMS. La Figure 1.2 illustre le principe d'un scellement plaque à plaque entre une plaque dite MEMS et une plaque dite capot qui peut également contenir les interconnections électroniques.

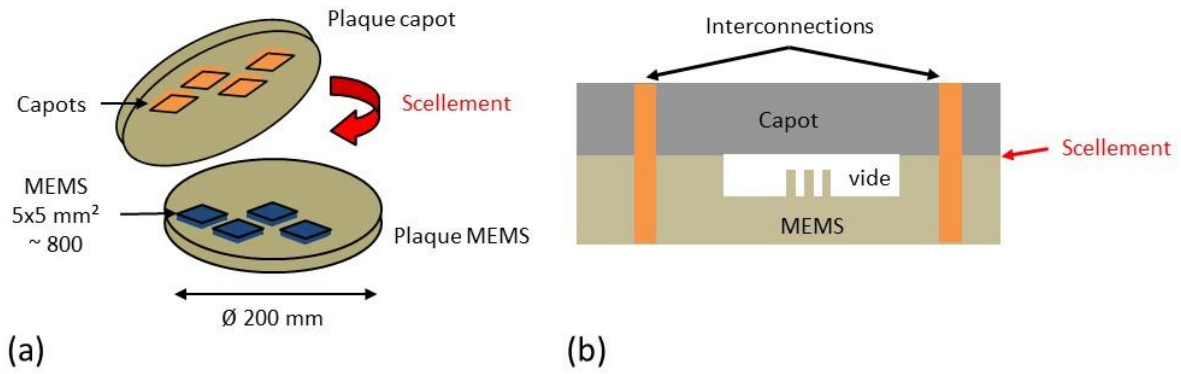


Figure 1.2 : Schématisation du procédé de scellement d'un MEMS et de son capot, (a) vue d'ensemble, (b) détail en section d'un MEMS.

Dans le cas de l'intégration des MEMS, plusieurs critères doivent être respectés pour le collage *wafer-to-wafer*. Une épaisseur de joint réduite, inférieure à 10 µm est souhaitable pour minimiser l'encombrement global. Ensuite, les MEMS doivent fonctionner sous une atmosphère contrôlée. Le scellement doit donc constituer un joint étanche entre la plaque « composant » et la plaque « capot ». Enfin, il peut être intéressant de conserver une conductivité électrique entre le composant et le capot. De plus, afin d'éviter de détériorer les structures présentes des deux côtés du scellement, la température des plaques ne doit pas excéder 400-450°C durant le procédé. Par exemple, des composants appelés *getter* et présents au sein de la cavité du MEMS sont particulièrement sensibles à la température. Il s'agit de matériaux tels que le zirconium, le titane, le baryum ou le magnésium dont le rôle est d'améliorer la qualité du vide dans le MEMS. Ils vont capter les éléments tels que l'eau, l'oxygène ou l'azote en les adsorbants en leur sein. Cependant, si la température devient trop

élevée, les autres composants du capteur vont rejeter une trop grande quantité de gaz ce qui va saturer les *getter* qui ne pourront plus remplir leur rôle par la suite. Enfin, pour garantir la stabilité de l'assemblage durant ses cycles de fonctionnement, le joint réalisé doit pouvoir supporter des températures de l'ordre de 200°C.

1.1.2.1. Les différents types de collage

En microélectronique, l'intégration des composants dans des structures plus complexes est donc une étape importante des procédés de fabrication et de nombreuses techniques de collage ont été développées à ce titre. Dans cette partie, on s'intéresse aux techniques de collage les plus couramment utilisés et dont il est fait mention dans la littérature [6], [7].

Le **collage polymère** ou adhésif permet d'assembler des substrats de nature diverses qui n'ont à priori pas d'affinité. Il fait intervenir une couche intermédiaire, le polymère, qui crée des liaisons chimiques avec les surfaces à assembler. Ce type de procédé ne nécessite pas un contrôle strict de la rugosité des matériaux et possède une résistance mécanique assez élevée. Cependant, une fois consolidée, la liaison se détériore pour des températures supérieures à 200°C-400°C.

Le **collage direct** consiste à assembler deux matériaux par une mise en contact intime qui crée des liaisons chimiques entre les surfaces, sans appliquer d'effort mécanique et sans apporter de matière. Cette méthode a été principalement développée pour coller des substrats de silicium. Cette technique est basée sur un état de surface permettant une adhésion spontanée des matériaux une fois mis en contact grâce aux forces de Van Der Waals. Les liaisons engendrées peuvent évoluer sous l'effet de la température. Cette technique est cependant fortement dépendante de la rugosité et de la propreté des surfaces qui doivent être maintenues à un niveau faible (0,65 nm Root Mean Square RMS pour le collage d'oxyde de silicium [1]).

Le procédé de **collage anodique**, ou électrostatique, consiste à appliquer une tension électrique de part et d'autre des substrats à assembler. Lorsque cette technique est utilisée pour sceller du silicium avec du verre, le premier matériau joue le rôle de l'anode tandis que le second est la cathode. Avec l'application d'un champ électrique, les cations présents dans le verre vont alors quitter l'interface créant ainsi une zone électriquement chargée. Le silicium va alors se charger avec la création d'un champs électrique local et l'apparition d'une force attractive très importante. Cela permet alors la création de liaisons covalentes entre le verre et le silicium. Les tensions appliquées sont normalement comprises dans l'intervalle [200-1000] V pour des températures de [200-500]°C. Cette méthode est un peu moins restrictive que le collage direct en ce qui concerne la rugosité et les propriétés de surface, ce qui justifie son intérêt.

Le **collage par thermocompression** est un procédé faisant intervenir en général deux couches métalliques entre les substrats à assembler. Des couches, souvent identiques, de métal sont déposées par évaporation, pulvérisation ou voie électrochimique sur chacune des surfaces à coller. Ensuite, avec l'application d'une pression mécanique et d'un traitement thermique, les atomes de métal diffusent à l'interface et il se crée un contact intime. Pour cette technique, des métaux ductiles tels que l'or, l'aluminium ou le cuivre sont le plus souvent utilisés. Les températures appliquées sont dans l'intervalle [300-500]°C pour des pressions de l'ordre du Méga Pascal. Une couche intermédiaire servant de barrière de diffusion ou améliorant l'adhésion est souvent intercalée entre le métal et le substrat.

Le **collage eutectique** est un type particulier de collage métallique. La couche intermédiaire de collage, présente entre les deux surfaces à coller, est composée d'un alliage d'éléments pouvant donner lieu, sous conditions de température et de composition, à l'apparition d'un eutectique. Cet alliage, constitué généralement de deux éléments, est également appelé brasure. Il permet de réaliser des assemblages dont l'épaisseur est inférieure à 10 µm ainsi que d'assurer une conductivité électrique entre les deux éléments. De plus, le scellement présente peu de défectivité de type trou (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres de diamètre) aux interfaces par rapport à la thermocompression, ce qui est intéressant pour les assemblages nécessitant une atmosphère contrôlée. Enfin, l'utilisation d'une phase liquide au niveau de l'interface de scellement permet de relâcher les contraintes de rugosité et de planéité des surfaces à assembler.

Le Tableau 1-1 Résume les caractéristiques des différentes techniques de collage.

Tableau 1-1 : Caractéristiques des différents procédés de collage, ☺ : oui 😐 : oui sous conditions ☹ : non.

Procédé de collage		Direct	Anodique	Polymère (Adhésif)	Thermocompression	Eutectique
Compatibilité CMOS		☺	☹	☺	😐	😐
Plage de température (°C)	[440-1000]	☺	☹	☹	☺	☺
	[200-440]	☺	☺	😐	☺	☺
	[20-200]	😐	☹	☺	☹	☹
Taille réduite		☺	☺	☹	☺	☺
Tolérance rugosité et particules		☹	😐	☺	☺	☺
Insensibilité à l'oxydation		☺	☺	😐	😐	😐
Herméticité		☺	☺	☹	☹	☺
Conductivité électrique		😐	Pas applicable	☹	☺	☺

L'objectif à long terme de ce projet est de proposer un procédé de scellement pour les MEMS compatible avec des collages *wafer-to-wafer* pour les technologies utilisant des plaques silicium de 300 mm de diamètre. Le scellement doit répondre aux critères propres aux MEMS déjà énoncés dans le paragraphe précédent. Il doit ensuite être réalisable à des températures inférieures à 450°C pour ne pas détériorer les composants déjà présents sur les plaques, mais également résister aux budgets thermiques imposés par les autres étapes de fabrication. Enfin, pour pouvoir être utilisé sur les lignes de fabrication 300 mm, ce procédé ne peut pas employer de métaux nobles. C'est pour ces raisons que le procédé de scellement eutectique a été retenu.

1.1.2.2. Les collages eutectiques

Dans cette méthode, les constituants sont déposés sur au moins une des deux surfaces à coller avec des épaisseurs de l'ordre du micromètre et dont leur proportion relative respecte la composition de l'eutectique. Lorsque les surfaces sont maintenues en contact et qu'on élève la température au-dessus du point de fusion, on forme un liquide à la composition de l'eutectique. En refroidissant, la brasure va donner lieu à une structure particulière constituée d'une alternance des

phases de chacun des constituants qui va fermer mécaniquement l'interface pour former un assemblage (cf. Figure 1.3).

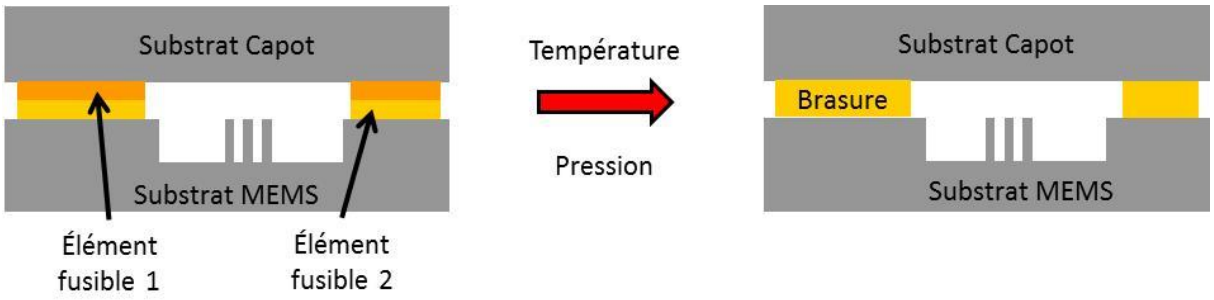


Figure 1.3 : Schématisation du procédé de scellement eutectique d'un MEMS et de son capot.

Il existe plusieurs types de scellements eutectiques qui ont été développés pour la microélectronique. Les collages or-silicium (Au-Si) sont parmi les plus utilisés [8]–[11]. La température de fusion de l'alliage eutectique Au-Si étant égale à 363°C il pourrait convenir pour notre application. Il a été montré que ce type de scellement conférait une bonne tenue mécanique à l'assemblage. Cependant, de tels résultats n'ont pu être obtenus qu'en utilisant des sous-couches, comme le titane par exemple pour assurer une bonne adhésion de la brasure sur les surfaces à assembler. De plus, une attention particulière doit être portée aux rampes de montée et descente en température. Une rampe faible de l'ordre de 5°C/min semble nécessaire pour obtenir des collages de bonne qualité. Enfin, bien que l'application d'une force sur les faces arrière des plaques soit nécessaire pour réaliser le scellement, celle-ci ne doit être trop importante au risque de conduire à la fuite de l'alliage liquide en dehors des zones à coller. Bien que ces procédés semblent fournir de bons résultats, ils ne peuvent pas être retenus comme solution pour notre projet car l'or est un métal noble pouvant contaminer les composants alentours, tels que les transistors et perturber leur fonctionnement.

Un autre type de scellement métallique est aussi assez souvent cité dans la littérature. Il s'agit du procédé d'assemblage à phase liquide transitoire (Transient Liquid Phase Bonding TLPB) à base d'alliage cuivre-étain (Cu-Sn) [12]–[14]. L'enjeu majeur de ce procédé consiste à contrôler l'apparition d'intermétalliques Cu_3Sn et Cu_6Sn_5 au niveau de l'interface de scellement. Mais la maîtrise de la morphologie et de la composition de ces intermétalliques et de la consommation totale de Sn dont la température de fusion est particulièrement basse (227°C) est assez difficile à mettre en œuvre. Il n'est donc pas retenu pour cette étude.

L'aluminium est couramment utilisé en microélectronique pour la réalisation de connections et sa contamination est bien contrôlée vis-à-vis de la technologie présente dans les transistors CMOS. Afin de former un alliage à « basse » température, on utilise le germanium puisque ces deux éléments possèdent un palier eutectique aux alentours de 424°C [15], ce qui ne devrait pas détériorer les structures environnantes et confère au collage une certaine résistance aux traitements thermiques. En plus, aucun intermétallique ne se forme dans le système binaire Al-Ge. L'utilisation de l'eutectique Al-Ge pour la réalisation de scellements présente donc une alternative intéressante aux procédés à plus basses températures Cu-Sn et Au-Si.

1.2. Thermodynamique des alliages

Dans cette partie les notions clés de thermodynamique des alliages métalliques sont développées. Ces règles servent de base à l'étude des phénomènes entrant en jeu dans l'élaboration d'alliage métallique ainsi qu'à leur utilisation pour la réalisation de scellement. Elles permettent de comprendre et d'expliquer les phénomènes observés lors des différentes expériences. Après une approche théorique présentant des diagrammes de phase généraux, les résultats propres à l'alliage eutectique Al-Ge sont exposés.

1.2.1. Equilibre de phases et diagramme de phases

1.2.1.1. Equilibre de phase dans un système à pression et température constantes

La première notion fondamentale de la thermodynamique est celle de système fermé. On définit par système fermé une certaine quantité de matière, qui peut être composée de plusieurs éléments chimiques purs dont le nombre de moles ne varie pas au cours de différentes transformations physicochimiques du système [16].

La condition d'équilibre entre plusieurs phases d'un système à pression P et température T constantes est l'égalité du potentiel chimique μ_i de chaque constituant i du système (i = A, B, C…) dans toutes les phases (α, β, γ…). A l'équilibre :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \cdots$$

Ici μ_i^α est le potentiel chimique du constituant i dans la phase α.

Le cas le plus simple d'alliage métallique est celui comportant deux éléments A et B. On parle alors de système binaire. Lorsque à T et P constants deux phases α et β d'un système binaire A-B sont à l'équilibre, alors on a :

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \; et \; \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase α est décrit par la relation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RTlna_i \qquad (1.1)$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique de référence, souvent l'élément pur i à l'état liquide ou solide (appelé état de référence) et a_i est l'activité thermodynamique du constituant dans la phase α qui est reliée avec la fraction molaire de i dans cette phase par la relation :

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad (1.2)$$

Où γ_i est le coefficient d'activité du constituant i dans la phase α qui dépend lui-même de x_i. La thermodynamique des solutions liquides ou solides consiste principalement à déterminer la variation de γ_i avec x_i.

1.2.1.2. Diagrammes de phases binaires

Les diagrammes d'équilibre entre phases d'un système binaire, très utilisés en métallurgie sont une représentation graphique de domaines d'existences de différentes phases dans le plan en

fonction de la fraction molaire x en abscisse et de la température T en ordonnée. Ci-dessous nous décrivons deux types de diagrammes de phases binaires simples.

Système avec miscibilité totale à l'état liquide et solide

Un premier exemple de diagramme de phase est donné ci-dessous (cf. Figure 1.4). Dans ce système, il y une miscibilité complète des deux constituants A et B, que ce soit dans le liquide ou dans le solide. Il n'y a donc qu'une seule phase solide notée α. Les corps purs A et B fondent respectivement à T_A et T_B. Le diagramme présente deux lignes conjuguées qui sont appelées liquidus et solidus. Le liquidus est la ligne au-dessus de laquelle tout le système est présent sous phase liquide. Le solidus est la ligne au-dessous de laquelle tout le système est solide. Entre ces deux lignes il existe un domaine biphasé liquide+solide.

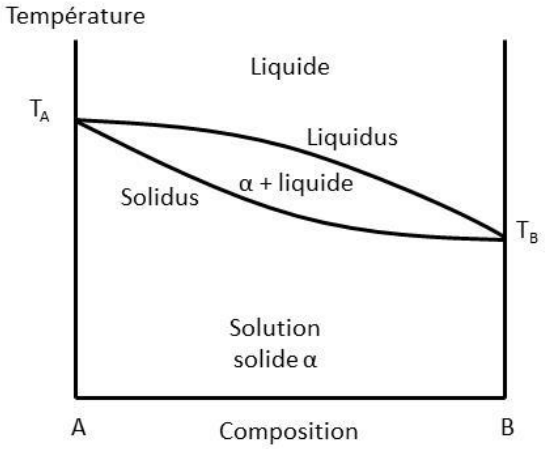


Figure 1.4 : Diagramme de phase d'un système présentant une miscibilité totale en phase liquide et en phase solide.

Système eutectique binaire (solubilité partielle à l'état solide)

Un diagramme de phase typique comportant une transformation eutectique est donné sur Figure 1.5 [17]. Dans le liquide, les éléments A et B sont complètement miscibles alors que leur miscibilité est partielle en phase solide. Si on prend comme référence les constituants purs, les pentes des liquidus et des solidus sont négatives. Le liquide de composition eutectique E possède la température de fusion la plus basse parmi tous les alliages du diagramme et à $T = T_E$ il y a un équilibre invariant entre une phase liquide L et deux phases solides α et β. Lorsqu'un liquide de composition C_E est refroidi depuis $T > T_E$, lorsque $T = T_E$ il subit la transformation eutectique L → α + β. Les phases α et β, de compositions D et F, croissent simultanément et la température n'évolue plus jusqu'à la consommation complète du liquide. Le solide résultant de cette transformation eutectique est composé souvent d'une alternance des phases α et β que l'on appelle communément structure eutectique ou morphologie eutectique. La proportion ou fraction f des phases α et β dans le mélange eutectique est donnée par la règle du levier :

$$f_\alpha = \frac{C_F - C_E}{C_F - C_D} = \frac{EF}{DF} \tag{1.3}$$

$$f_\beta = \frac{C_E - C_D}{C_F - C_D} = \frac{DE}{DF} \tag{1.4}$$

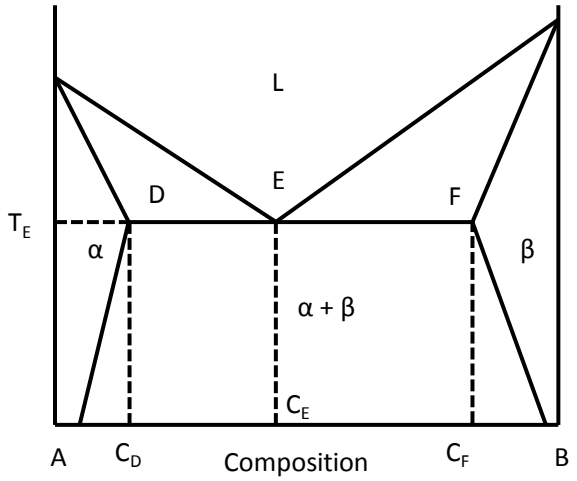


Figure 1.5 : Exemple d'un diagramme de phase eutectique de deux éléments A et B[17].

1.2.2. Germination homogène et hétérogène

Dans la théorie, la germination correspond par l'apparition d'un premier germe solide stable au sein d'une phase liquide. A la température de fusion T_F, les phases liquides et solides sont en équilibre ce qui se traduit par une égalité de leurs enthalpies libres molaires:

$$G_L = G_S \tag{1.5}$$

La solidification est une réaction exothermique, il faut donc extraire la chaleur latente L du système pour quelle puisse se produire. De plus, il faut également que le système diminue son enthalpie libre en se solidifiant donc :

$$\Delta G_{m,c} = G_S - G_L < 0 \tag{1.6}$$

A une température T différente de la température de fusion T_F on peut exprimer approximativement $\Delta G_{m,c}$ par la relation [18]:

$$\Delta G_{m,c}(T) = -\frac{\Delta H_F (T_F - T)}{T_F} \tag{1.7}$$

Avec ΔH_F l'enthalpie molaire de fusion et $\Delta G_{m,c}$ l'enthalpie libre molaire de cristallisation ou de solidification.

On définit alors le degré de surfusion par : $\Delta T = T_F - T$. $\Delta G_{m,c}(T)$ est négatif pour $T < T_F$ et $-\Delta G_{m,c}(T) > 0$ est appelé force motrice de solidification. Le degré de surfusion traduit le domaine de température dans lequel une phase liquide existe en dessous de la température de fusion dans un état métastable.

La germination dans un liquide correspond à la formation d'un germe solide stable (qui croit) dans la phase liquide. Deux cas peuvent être distingués :

(i) Lorsque la germination a lieu au sein du liquide il s'agit de germination homogène.
(ii) Lorsque la germination a lieu sur des sites privilégiés de germination (surfaces ou interfaces), il s'agit de germination hétérogène.

1.2.2.1. Germination homogène

Pour simplifier, on considère le cas où un germe cristallin sphérique se forme au sein du liquide. On parle alors de germination homogène. La variation d'enthalpie libre associée à la création d'un germe sphérique de rayon r s'écrit [18]:

$$\Delta G_{hom}(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{m,c}\rho_S + 4\pi r^2 \sigma_{LS} \tag{1.8}$$

Avec $\Delta G_{m,c}$ l'enthalpie libre molaire de cristallisation, ρ_S le nombre de moles par unité de volume de la phase solide et σ_{LS} l'énergie d'interface entre le germe solide et le liquide. Le premier terme du membre de droite est négatif pour T < T_F tandis que le second est positif. La courbe de $\Delta G_{hom}(r)$ passe ainsi par un maximum avant d'être strictement décroissante (cf. Figure 1.6). On peut alors calculer le rayon critique r_c des germes correspondant au maximum de cette courbe ΔG^*_{hom} appelé barrière énergétique de germination. Si des germes d'un rayon supérieur à r_c apparaissent, alors une augmentation de la taille de ces germes entraîne une diminution de ΔG_{hom} et les germes peuvent continuer à grossir.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \leftrightarrow r_C = -\frac{2\sigma_{LS}}{\Delta G_{m,c}\rho_S} = \frac{2\sigma_{LS}}{\Delta H_F . \rho_S} \times \frac{T_F}{\Delta T}$$

Donc r_c est proportionnel à 1/ΔT et on peut alors démontrer que la barrière de germination ΔG* varie avec ΔT selon la lois suivante [18] :

$$r_C \sim \frac{1}{\Delta T} \; et \; \Delta G^* \sim \frac{1}{\Delta T^2}$$

Dans le cas de germination homogène au sein des métaux liquides purs en lévitation, on atteint des degrés de surfusion supérieurs à 100 K [19].

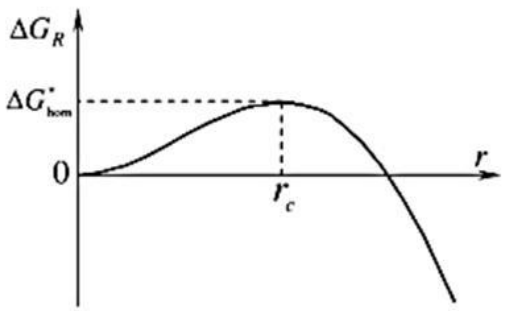


Figure 1.6 : Allure générale de la fonction $\Delta G_{hom}(r)$ donnée en (1.8), r_c est le rayon critique du germe et ΔG^*_{hom} est la barrière d'enthalpie libre en germination homogène [18].

1.2.2.2. Germination hétérogène

Dans la pratique, la germination homogène est très rare. En effet, les impuretés dans le liquide ou les interfaces avec une surface solide servent de germe et abaissent la barrière de germination ΔG*. On parle alors de germination hétérogène et celle-ci peut se produire a des degrés de surfusion plus faibles. On schématise la germination hétérogène par la création d'un germe cristallin en forme

de calotte sphérique sur un substrat. On désigne par σ_{cl} l'énergie d'interface cristal-liquide, σ_{sc} l'énergie d'interface substrat-cristal et σ_{sl} l'énergie d'interface substrat liquide. Ces énergies sont reliés par l'équation de Young (cf. Figure 1.7) :

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sc} + \sigma_{cl} \,.\, \cos\theta \qquad (1.9)$$

Avec θ l'angle de contact de l'embryon sur le substrat.

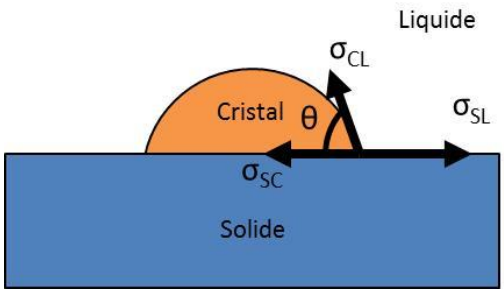


Figure 1.7 : Schéma de la germination hétérogène, énergies interfaciales mises en jeu durant ce processus.

On peut alors exprimer la variation d'enthalpie libre associée à la germination hétérogène d'un tel germe [18]:

$$\Delta G_{het}(r) = f(\theta)\Delta G_{hom}(r) \qquad (1.10)$$

Avec $f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+cos^3\theta}{4}$.

De même :

$$\Delta G^*_{het} = f(\theta)\Delta G^*_{hom} \qquad (1.11)$$

Si θ est faible, alors $f(\theta) \ll 1$ et $G^*_{het} \ll \Delta G^*_{hom}$.

De ce fait, la germination hétérogène sur des surfaces ou interfaces mouillables par l'embryon a lieu pour des degrés de surfusion beaucoup plus faibles, de l'ordre de quelques K à quelques dizaines de K. Donc la germination hétérogène dépend fortement du type d'impuretés solides dans le métal liquide.

Notons enfin que le degré de surfusion dépend aussi de la vitesse de refroidissement (v) et de la dimension du système (d). Ainsi par exemple, Guan et al. [20], qui ont étudié la surfusion de poudres d'aluminium en fonction de la vitesse de refroidissement, ont montré que lorsque v augmente la surfusion augmente. Arfaei et al. [21] qui ont étudié la surfusion de billes d'alliage Sn-3,5%Ag-0,5%Cu en fonction de leur diamètre d ont montré que lorsque d diminue la surfusion augmente.

1.2.3. Alliage binaire Al-Ge

1.2.3.1. Quelques propriétés physiques des constituants purs Al et Ge

Dans cette partie, quelques propriétés des constituants purs Al et Ge de l'alliage qui nous intéresse sont données [22]. Le Tableau 1-2 ci-dessous regroupe les propriétés des solides purs Al et Ge.

Tableau 1-2 : Propriétés physiques des solides purs Al et Ge.

Elément	Température de fusion Tf (°C)	Densité ρ à 20°C ($g.cm^{-3}$)	Masse atomique M ($g.mol^{-1}$)	Volume molaire V_m ($cm^3.mol^{-1}$)
Al	660,323	2,70	27,00	10,00
Ge	937	5,32	72,59	13,65

Il peut être intéressant de noter également quelques propriétés des liquides purs Al et Ge. En effet, le procédé de scellement eutectique repose sur l'utilisation d'une phase liquide. On peut définir en particulier la densité d et la tension superficielle γ.

$$d = d_0 + (T - T_0) \times \frac{dd}{dT} \tag{1.12}$$

$$\gamma = \gamma_0 + (T - T_0) \times \frac{d\gamma}{dT} \tag{1.13}$$

Avec d_0 la densité du liquide à la température de fusion T_0 et γ_0 la tension superficielle à la température de fusion T_0.

Le Tableau 1-3 ci-dessous regroupe quelques-unes des propriétés des liquides purs Al et Ge [22].

Tableau 1-3 : Propriétés physiques des liquides purs Al et Ge.

Elément	d_0 ($g.cm^{-3}$)	dd/dT ($mg.cm^{-3}.K^{-1}$)	γ_0 (mN.m-1)	dγ/dT ($mN.m^{-1}.K^{-1}$)
Al	2,385	-0,28	914	-0,35
Ge	5,60	-0,625	621	-0,26

1.2.3.2. Diagramme de phase Al-Ge

Le système binaire Al-Ge et ses équilibres thermodynamiques ont déjà été étudiés [15], [23]. Il présente une transformation eutectique et il n'y a pas de composés intermétalliques. Cependant les valeurs de température et de composition de son eutectique sont sujettes à discussion. Le diagramme de phase issu d'un des articles les plus cités sur le sujet est donné en Figure 1.8 [15]. Celui-ci contient trois phases : le liquide L, une solution solide Al de structure cubique faces centrées et une solution solide Ge de structure cubique diamant. La valeur moyenne de la température du palier eutectique est donnée à 424°C pour une composition de 29,5 at%Ge. Ce sont ces valeurs qui seront utilisées dans la suite de l'étude. Les limites de solubilité de Ge dans Al et de Al dans Ge à 424°C sont respectivement 2,0 ± 0,5 at%Ge et 1,1 ± 0,3 at%Ge. Un autre article situe la température du palier eutectique à 420°C avec une incertitude de ± 4°C et pour une composition de 28,4 ± 1,0 at%Ge [2].

Olesinski et Abbaschian [24], qui ont étudié les propriétés thermodynamiques des solutions ((Al,Ge)) liquide et <<Al,Ge>> solide ont montré que ces solutions peuvent être considérées comme

solutions régulières avec des énergies d'interchanges λ : pour la solution liquide λ_l = 6500 J/mol et pour la solution solide λ_s = 3500 J/mol.

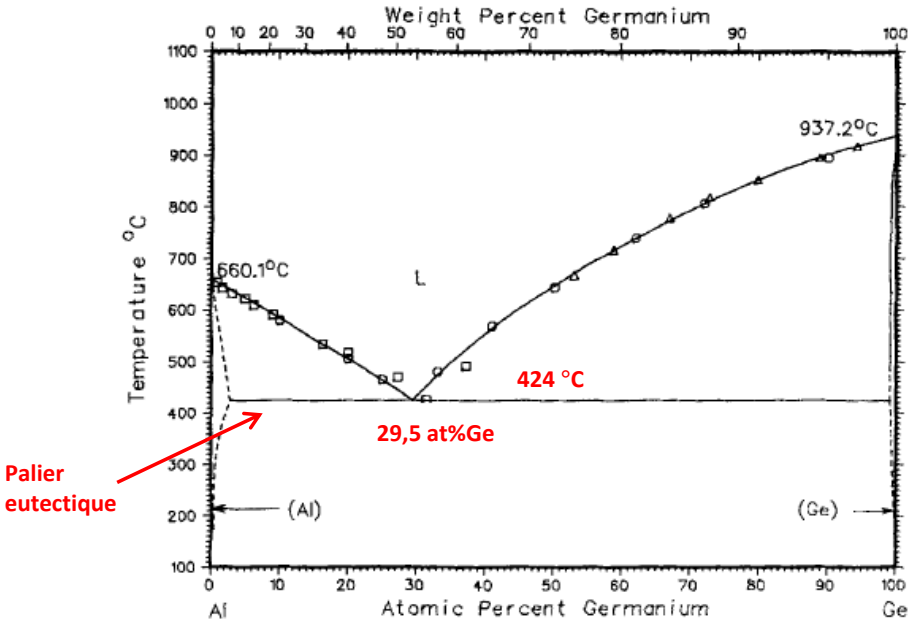


Figure 1.8 : Diagramme de phase du système binaire Al-Ge selon [15].

1.2.3.3. Réactions en phase solides dans le système Al-Ge

Durant le procédé de scellement eutectique Al-Ge, avant que la fusion de l'alliage Al-Ge ne se produise, la température de l'empilement augmente. Il peut alors se produire des réactions en phase solide. Les réactions en phase solide pour des empilements Al/Ge sont étudiées dans la littérature dans le cadre des procédés de cristallisation induite par catalyse métallique (Metal Induced Cristallyzation MIC) [25]–[29]. Le but de cette méthode est d'obtenir du Ge poly-cristallin à bas coût. Le Ge est généralement déposé par évaporation à froid et est donc amorphe. Le contact de cette couche de Ge amorphe avec un métal permet d'abaisser sa température de recristallisation.

Les températures de recuits généralement employées se situent dans l'intervalle [100-300]°C pour des durées allant de quelques minutes à plusieurs jours. Le germanium peut être déposé en-dessous comme au-dessus de l'Al. La force motrice à la recristallisation est la différence d'enthalpie libre entre le volume cristallin et le volume amorphe de Ge, l'énergie libre volumique du Ge cristallin étant plus faible que celle du Ge amorphe. Cependant, lorsque le Ge recristallise on observe une augmentation des énergies interfaciales. Il existe donc une valeur critique à l'épaisseur de Ge pouvant être recristallisée. En-dessous de cette épaisseur, le Ge amorphe est stable et la réaction de recristallisation n'a pas lieu. Wang et al. ont proposé un modèle pour calculer les valeurs de l'épaisseur critique qui se situe autour de 3 monocouches atomiques [30].

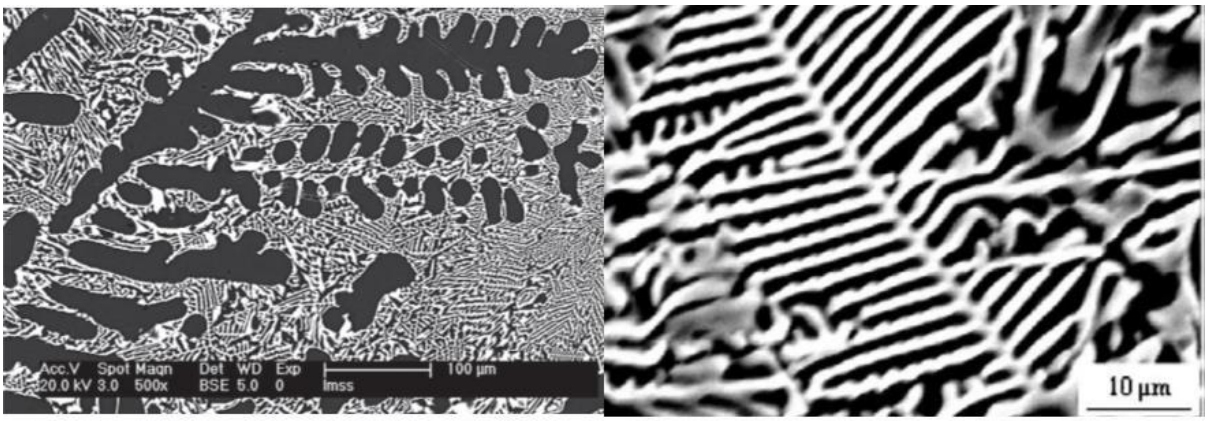
Pour ces réactions en phase solide, l'importance d'une couche intercalée entre Ge et Al a été démontrée. Il s'agit généralement de l'oxyde natif d'un des deux éléments qui doit être suffisamment fin et poreux pour ne pas bloquer la diffusion. Cet oxyde dirige la recristallisation et empêche la formation d'un mélange de grains Al et Ge de taille microscopique.

L'influence de la sous-couche (sous le premier dépôt) a également été étudiée. Suivant la surface sur laquelle sont réalisés les dépôts, l'orientation cristalline et la taille des grains de Ge après recuit sont différentes.

Enfin, lorsque les temps de recuit sont suffisamment longs, on observe un échange de position pour les couches Al et Ge. Cet échange semble se faire par diffusion au niveau des joints de grains mais le mécanisme responsable de la réaction n'est pas encore clairement établi.

1.2.3.4. Structures de solidification

La solidification du liquide eutectique Al-Ge a déjà été étudiée dans la littérature pour des systèmes à l'échelle macroscopique [31]–[33]. L'influence de la rampe de refroidissement et de la pression est en particulier détaillée. Lorsque la solidification est réalisée dans un creuset inerte ou par lévitation de l'alliage, et que les conditions de rampe (≈ 10 K/s) et pression assurent une surfusion faible (≈ 10 K), on observe d'abord une germination et croissance de dendrites de phase primaire Al (cf. Figure 1.19(a)). Ensuite, la solidification se fait par croissance coopérative des phases Al et Ge ce qui conduit à un eutectique lamellaire en ramifications (cf. Figure 1.9 (b)).



(a) (b)

Figure 1.9 : (a) eutectique lamellaire Al-Ge avec en contraste sombre une dendrite primaire Al [33], (b) Eutectique lamellaire Al-Ge en ramification : phase contraste noir Al, phase contraste blanc Ge [31].

Cependant, lorsque la rampe de refroidissement est augmentée jusqu'à des valeurs de l'ordre de 50 K/s, on peut observer des degrés de surfusion supérieurs à 80K. Il y a alors compétition entre la germination des phases primaires Al et Ge et on note la présence de cristaux de phase primaire Ge et de dendrites primaire Al comme sur la Figure 1.10.

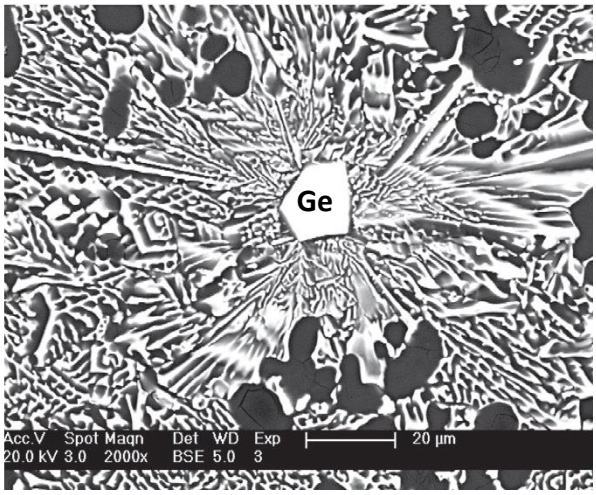


Figure 1.10 : Structure eutectique Al-Ge obtenue avec une vitesse de refroidissement élevée et montrant une croissance circulaire avec au centre un grain de Ge primaire et des dendrites primaires d'Al (contraste noir) [33].

La pression appliquée à l'alliage lors du refroidissement a également un impact sur la microstructure obtenue. Lorsque elle est augmentée jusqu'à des valeurs de l'ordre du GigaPascal, les ramifications de l'eutectique lamellaire disparaissent et on note une diminution de l'espacement lamellaire. Lorsque la pression augmente, le coefficient de diffusion des éléments de l'alliage, la vitesse de diffusion et la distance de diffusion sont autant de paramètres qui diminuent dans l'alliage liquide. Il en résulte une structure eutectique plus fine.

1.3. Mouillage des métaux à haute température

1.3.1. Généralités

1.3.1.1. Mouillage sur une surface idéale

Le mouillage d'une surface par un liquide caractérise la capacité de ce liquide à s'étaler sur cette même surface [34]. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des scellements eutectiques qui font intervenir une phase liquide. En effet, c'est le mouillage de la brasure liquide sur les surfaces à assembler qui va conditionner d'une part l'adhésion entre les éléments du collage et d'autre part la tendance du liquide à déborder en dehors des zones à coller.

Lorsqu'on étudie ce phénomène, on mesure l'angle de contact intrinsèque θ_y qui est une caractéristique unique d'un système solide/liquide/vapeur (cf. Figure 1.11). Il caractérise l'étalement d'un liquide non réactif sur une surface solide plane, indéformable et chimiquement homogène. Il est relié aux énergies interfaciales solide/vapeur σ_{sv}, solide/liquide σ_{sl} et liquide/vapeur σ_{lv} par l'équation de Young :

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \theta_y \qquad (1.14)$$

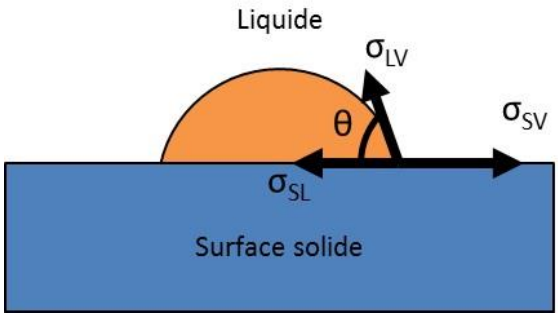


Figure 1.11 : Illustration de l'équation de Young.

Une grandeur qui permet d'évaluer l'adhésion thermodynamique entre un liquide et un solide est le travail d'adhésion de Dupré W_a donné par l'équation suivante :

$$W_a = \sigma_{lv}(1 + \cos\theta_y) \tag{1.15}$$

Pour un liquide donné, W_a est maximal lorsque le liquide mouille parfaitement le solide ($\theta_y = 0$, $W_a = 2\sigma_{lv}$) et $W_a = 0$ lorsque le liquide ne mouille pas du tout le solide ($\theta_y = 180°$).

Donc, cette grandeur permet de déterminer l'adhésion thermodynamique entre deux matériaux et de prédire si un assemblage par brasage est possible. Elle est donc très utile lorsqu'on étudie les scellements eutectiques.

Dans la pratique, la détermination expérimentale de θy est plus complexe qu'il n'y paraît et on note une grande dispersion des valeurs obtenues pour un système donné. En effet, de nombreux facteurs peuvent modifier la valeur de l'angle de contact mesurée. En particulier, la rugosité des surfaces réelles et l'hétérogénéité chimique impliquent une hystérésis de l'angle de contact.

1.3.1.2. Impact de la rugosité

L'effet de la rugosité d'une surface homogène chimiquement et monocristalline sur le mouillage non réactif a été étudié par V. D. Jonghe et al. [35]. Dans ce cas précis on peut considérer que l'hystérésis est principalement due à la rugosité et si on note α_{max} la pente maximale du profil de la surface on peut définir les angles d'avancée maximal θ_a^{max} et de recul minimal θ_r^{min}(cf. Figure 1.12) :

$$\theta_a^{max} = \theta_y + \alpha_{max} \; et \; \theta_r^{min} = \theta_y - \alpha_{max}$$

Donc l'angle de contact apparent θ peut se situer entre θ_r^{min} et θ_a^{max}.

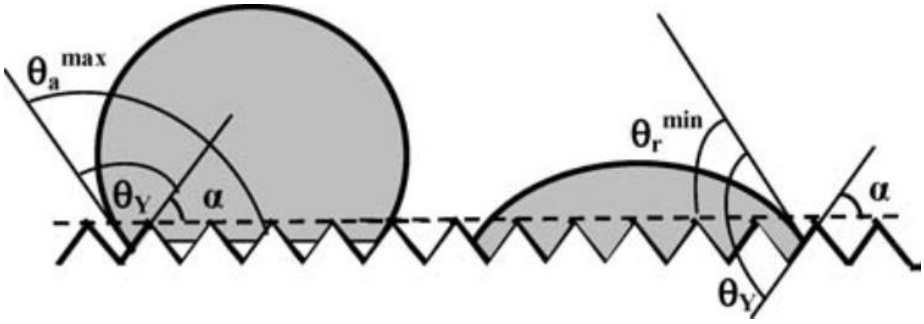


Figure 1.12 : Schéma illustrant les angles d'avancée maximal et de recul minimal sur une surface rugueuse [34].

Pour minimiser la valeur de l'hystérésis, il faut préparer les surfaces avec des rugosités faibles. En pratique, on considère que lorsque la rugosité est de l'ordre du nanomètre, l'hystérésis sera de

quelques degrés et que l'on peut négliger l'erreur imputable à la rugosité sur la mesure de l'angle de contact [36].

Dans le cas où la surface solide étudiée serait polycristalline et comporterait des joints de grains, une détermination précise de l'angle de contact est plus complexe. Les joints de grains comportent des défauts localisés, tels que des trous ou des pores qui affectent le mouillage en bloquant la ligne triple d'équilibre solide/liquide/vapeur. Ils peuvent empêcher l'étalement du liquide. Lorsque des surfaces polycristallines sont étudiées, il est donc important de réaliser plusieurs mesures pour évaluer la répétabilité de l'expérience.

1.3.1.3. Impact de l'hétérogénéité chimique

L'hétérogénéité chimique de la surface étudiée impacte également l'angle de contact apparent de la même manière que la rugosité. On considère par exemple une surface comportant deux phases différentes α et β de fractions surfaciques respectives f_α et $f_\beta = 1 - f_\alpha$. L'équation de Cassie [37] permet d'exprimer l'angle de contact apparent θ en fonction des angles de contact θ_α et θ_β respectivement sur les phases α et β :

$$\cos\theta = f_\alpha \cos\theta_\alpha + (1 - f_\alpha)\cos\theta_\beta$$

Dans ce cas on parle d'angle de contact mixte.

1.3.1.4. Impact de l'atmosphère

Une des causes majeures de la dispersion des mesures expérimentales d'angle de contact θ est la pollution de l'atmosphère dans laquelle sont réalisées les expériences. La présence d'oxygène en particulier peut s'avérer critique. En effet, celui-ci peut conduire à la formation d'une peau d'oxyde d'épaisseur nanométrique sur les gouttes métalliques et/ou sur les substrats métalliques ou céramiques. On mesure alors des angles de contacts apparents supérieurs à 90° qui peuvent ne pas correspondre au mouillage du métal sur la surface solide [38].

Pour limiter ce phénomène, il faut réduire la pression partielle en oxygène à de très faibles valeurs, soit en réalisant les expériences sous vide poussé soit en utilisant un gaz inerte.

1.3.2. **Dynamique du mouillage**

Dans le paragraphe précédent, les aspects du mouillage statique ont été développés. Dans cette partie on s'intéresse à la dynamique du mouillage, c'est à dire à l'étalement de gouttes de métal liquide sur une surface solide. On considèrera des gouttes suffisamment petites, d'une masse inférieure à 100 mg, pour que l'impact de la gravité soit négligeable et on supposera que ces gouttes ont une forme de calotte sphérique. Deux cas peuvent être distingués : le mouillage non réactif et le mouillage réactif.

1.3.2.1. Mouillage non réactif

Lorsqu'on étudie le mouillage, on considère qu'un système est non réactif lorsque les énergies interfaciales mises en jeu restent constantes durant toute la durée de l'expérience. Dans ce cas, l'étalement d'un liquide est limité par sa viscosité dynamique η. Les métaux liquides ont des viscosités dynamiques de l'ordre du $mPa.s^{-1}$, ce qui est proche de la viscosité de l'eau liquide. Lorsque

le mouillage est non réactif, les vitesses d'étalement sont donc généralement de l'ordre du m.s^{-1} et l'équilibre est atteint en moins de 10 ms [36].

1.3.2.2. Mouillage réactif

Il existe deux types de réactions entre une surface solide et une goutte de métal liquide : la dissolution du solide dans le liquide et/ou la formation àl'interface d'un composé tridimensionnel issu de la réaction chimique entre le liquide et le solide [39].

a. Mouillage dissolutif

On dit que le mouillage est dissolutif lorsque le solide est dissout dans la goutte de métal liquide sans former de composé intermédiaire à l'interface. Si on considère que cette réaction n'a pas d'impact sur l'énergie interfaciale liquide/vapeur, elle a pour effet de modifier la configuration à la ligne triple (cf. Figure 1.13). Bien que l'angle de contact réel ne change pas, on observe donc un angle de contact apparent θa qui diminue avec la dissolution du substrat.

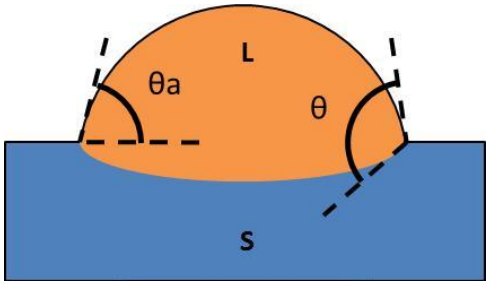


Figure 1.13 : Schéma illustrant le mouillage dissolutif, l'angle de contact apparent θa est plus faible que l'angle de contact réel θ.

b. Mouillage réactif avec formation d'un composé

Dans certains cas, l'étalement d'une goutte sur un solide (S) peut s'accompagner de la formation, par réaction entre le liquide et le solide d'un composé tridimensionnel noté P, sous la forme d'une couche continue à l'interface liquide/solide et qui est mieux mouillé par le liquide que le solide (S). Dans ce cas on distingue plusieurs étapes d'étalement de la goutte :

(i) Tout d'abord la goutte s'étale de manière non réactive sur le solide et l'angle θ diminue en moins de 10 ms de 180° à l'angle de contact sur le solide non réagi θ_S (cf. Figure 1.14), c'est la configuration A.

(ii) Ensuite, une couche continue du composé P est formée rapidement sous la goutte, en quelques secondes (configuration B), cette étape est appelée transitoire.

(iii) L'étalement se poursuit jusqu'à ce que l'angle θ devienne égal à l'angle de contact du liquide sur le produit de réaction $\theta = \theta_P < \theta_S$ (configuration C). θ_S est l'angle de contact final de la goutte sur le substrat réagi.

La cinétique d'étalement dépend de la croissance latérale du composé au niveau de la ligne triple qui elle-même peut être limitée soit par la cinétique de la réaction chimique soit par la diffusion des espèces réactives vers (ou à partir de) la ligne triple.

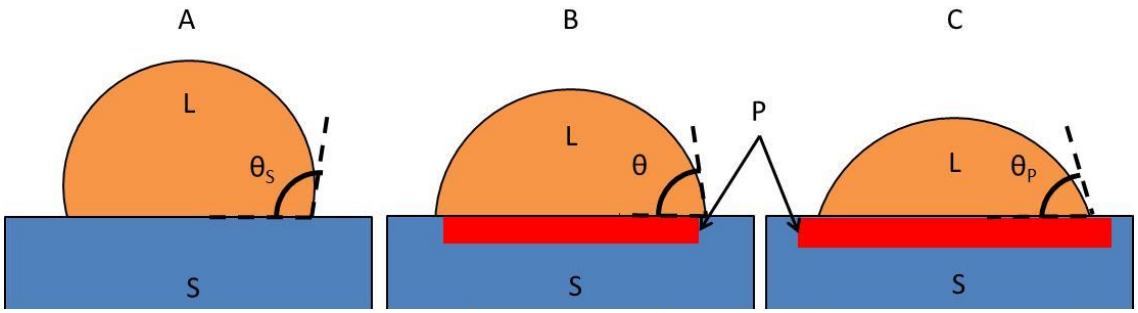


Figure 1.14 : Schéma d'un mouillage réactif avec formation d'un composé P, A mouillage non réactif, B formation du composé P et étalement quasi-linéaire, C équilibre final.

Dezellus et al. [40] ont montré que lorsque la croissance latérale du produit de la réaction (et donc l'étalement) est limitée par la réaction chimique à la ligne triple, durant l'étape entre les configurations B et C l'étalement de la goutte était quasi-linéaire, avec une vitesse constante de l'ordre de quelques $\mu.min^{-1}$ et que l'étalement de θ_S à θ_P peut durer de quelques minutes jusqu'à quelques heures.

Lorsque l'étalement est limité par la diffusion du soluté réactif, Mortensen et al. [41] ont montré que la vitesse d'étalement varie linéairement avec l'angle de contact instantané θ. Pour ce type de mouillage réactif, les durées d'étalement sont de quelques secondes à quelques minutes.

1.3.3. Mouillage des métaux sur les oxydes

Dans ce paragraphe, les points important du mouillage des oxydes par les métaux liquides sont présentés. Les oxydes sont souvent utilisés en microélectronique dans le cas des scellements eutectiques. Ils servent de barrière à la diffusion de l'alliage eutectique dans le silicium du substrat. Une compilation des études réalisées dans ce domaine a été réalisée par Eustathopoulos et al. [36].

Si on considère le mouillage d'un métal liquide M sur une un oxyde A_nO_m, on peut observer la formation d'un oxyde M_pO_q à l'interface. La formation de cet oxyde va impacter la cinétique d'étalement de la goutte. Pour étudier ce phénomène, on peut prendre en compte la fraction molaire d'oxygène X_O dissout dans M à l'équilibre et tracer pour différents systèmes la valeur de l'angle de contact mesuré en fonction de X_O calculés théoriquement grâce aux relations de thermodynamique (cf. Figure 1.15).

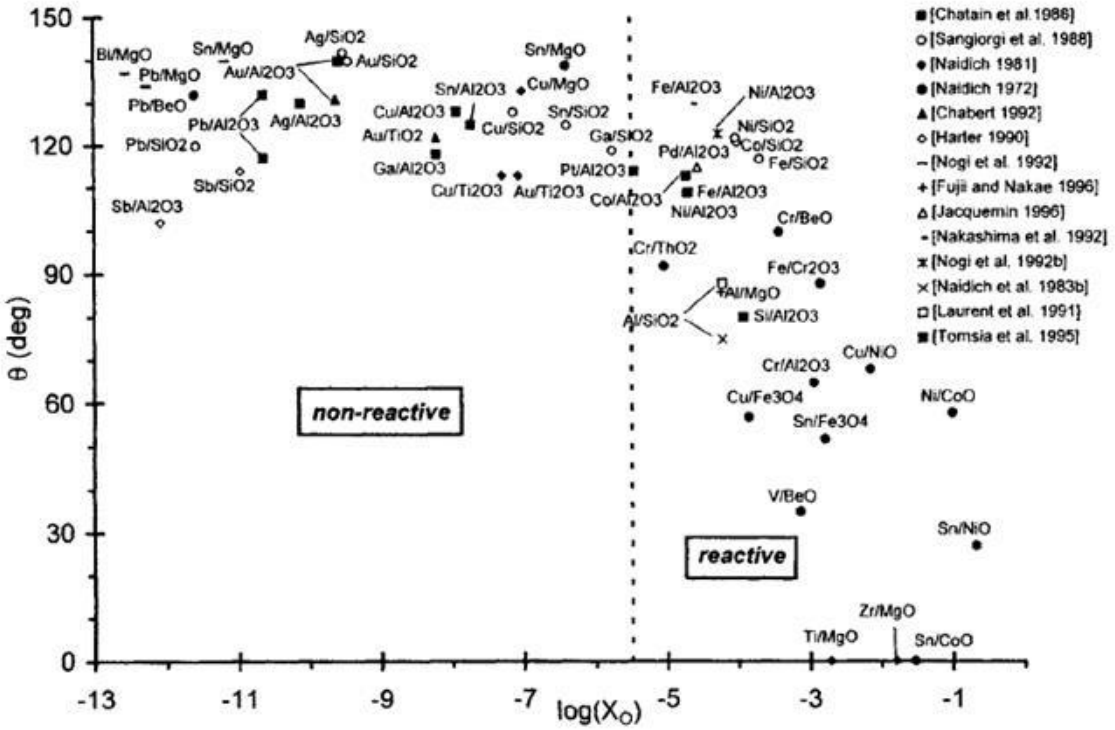


Figure 1.15 : Etude du mouillage des oxydes par les métaux liquides, variation des angles de contact expérimentaux en fonction des valeurs calculées de la fraction molaire d'oxygène dissout dans le liquide via l'interface avec l'oxyde solide [36].

On peut ainsi définir deux domaines. Lorsque X_O est inférieur à 10^{-6} les angles de contact sont compris entre 110° et 140° et dans ce cas le mouillage est non réactif. Ensuite, lorsque X_O est supérieur à 10^{-5} l'angle de contact diminue fortement, le mouillage est réactif. L'oxyde A_nO_m est dissout dans le liquide pour former un oxyde M_pO_q au niveau de l'interface solide/liquide.

Cependant, ce graphique ne prend en compte pour le calcul de X_O que l'apport d'oxygène via l'interface solide/liquide. Pour un cas réel, il faut également considérer l'oxygène contenu dans l'atmosphère du four. Il y a donc deux limites pour X_O au niveau de la ligne triple. On définit alors X_O^I qui traduit l'équilibre avec l'interface solide et X_O^S qui est déterminé par l'équilibre entre la surface du liquide et l'atmosphère du four qui contient une pression partielle en oxygène P_{O2}^f. On peut alors écrire :

$$X_O^I < X_O < X_O^S(P_{O2}^f)$$

La valeur réelle de X_O au niveau de la ligne triple est donc inconnue puisqu'elle dépend à la fois de la cinétique de la réaction entre le liquide et le solide mais également de l'adsorption de l'oxygène à la surface du liquide. Ainsi, pour un système qui est proche de la limite entre les domaines réactif et non réactif, la moindre variation de P_{O2}^f peut entraîner des variations de l'angle de contact.

De plus, même pour un système considéré comme non réactif, il a été noté que lorsque P_{O2}^f augmente, on peut observer une diminution de l'angle de contact. L'oxygène est adsorbé par le métal liquide et va ségréger à l'interface métal/oxyde ce qui a pour effet d'améliorer le mouillage.

Ainsi par exemple, des valeurs d'angle de contact pour le système Al/SiO_2 de 73° et 87° ont été rapportées par Eusthatopoulos et al. [36] alors que V. Laurent et al. [42] obtiennent un angle de contact de 68° pour le même système. Tous ces résultats montrent bien que les variations de température et d'atmosphère peuvent avoir un impact important sur le mouillage des oxydes par les métaux liquides.

On peut noter également l'étude réalisée par N. Kaiser et al. [43] qui concerne le mouillage de surfaces en oxyde de silicium par du germanium liquide. En déposant des gouttes de Ge à 950°C sur des surfaces SiO_2, une diminution de l'angle de contact de 150° à 115° a été observée. Cependant, cet étalement s'est opéré sur un temps très long, de l'ordre de deux jours et demi ce qui peut supposer un mécanisme d'étalement impliquant une réaction avec l'oxyde de silicium.

Notons enfin qu'il n'y a aucune étude de mouillage de SiO_2 par l'alliage liquide eutectique Al-Ge.

1.3.4. Mouillage des métaux sur les nitrures métalliques

Les nitrures métalliques sont également utilisés en microélectronique comme barrière à la diffusion de la brasure dans le cas des scellements eutectiques. Le mouillage de ces surfaces par les métaux liquides est donc un point important de l'encapsulation des MEMS. Eustathopoulos et al. ont publié une compilation des études réalisées sur le mouillage des nitrures métalliques [36]. Il est montré qu'il existe une grande dispersion des valeurs d'angle de contact mesurées pour un système donné. Par exemple, suivant l'étude considérée, les valeurs rapportées pour l'angle de contact du cuivre sur le nitrure de titane peuvent être égale à 110° ou 60°. Deux phénomènes peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, le TiN peut être sujet à la pollution en oxygène de l'enceinte dans laquelle est réalisée la mesure et donc être oxydé en surface. Ensuite, il a été montré que des variations surfaciques de la stœchiométrie du TiN pouvaient conduire à des variations de l'angle de contact. Placée sous vide poussé, à une température élevée, une surface TiN initialement stœchiométrique peut voir sa fraction d'azote diminuer par évaporation de molécules de diazote. Pour pallier à ces deux phénomènes, les expériences peuvent être conduites sous une atmosphère contenant à la fois du diazote et du dihydrogène. Dans ce cas, un angle de contact de 96 ± 2° du Cu sur le TiN a pu être mesuré [36].

Le mouillage de surfaces en nitrure de titane TiN par l'aluminium liquide a été étudié par S. K. Rhee et al. [44]. Une diminution de l'angle de contact avec l'augmentation de la température a pu être observée. Lorsque la température est augmentée depuis 700°C jusqu'à 800°C, on note une variation de l'angle de contact de 85° à 45°. Cette diminution est attribuée à la désoxydation de l'aluminium sous vide avec l'augmentation de la température. L'aluminium est alors en contact direct avec le TiN et une réaction à l'interface est possible, ce qui conduit à une diminution de l'angle de contact.

Ensuite, des études sur le mouillage des surfaces TiN par l'Al liquide ont été rapportées par Naidich et al. [38]. Des angles de contact de 35° et 135° ont pu être mesurés aux températures respectives de 800 °C et 900 °C.

Finalement, tous ces résultats montrent qu'il peut être difficile de comparer les valeurs d'angle de contact obtenues pour le mouillage de nitrures métalliques d'une étude à l'autre. Pour

obtenir des valeurs comparables, il faut s'assurer que les surfaces solides utilisées aient bien la même stœchiométrie et que l'atmosphère du four dans lequel les expériences sont réalisées ne varie pas.

1.3.5. Mouillage de l'alliage Al-Ge

Il n'y a que peu d'études concernant le mouillage de surfaces solides par l'alliage liquide Al-Ge. Cependant, on peut citer les expériences de Taranets et al. [45] sur le mouillage d'une surface en nitrure d'aluminium AlN et les propriétés de l'alliage liquide Al-Ge en fonction de la composition de l'alliage. Des mesures de l'angle de contact, de la tension superficielle et de la densité ont été réalisées pour toute la gamme de composition, de l'Al pur au Ge pur. Les expériences ont été conduites à 1100°C sous vide à une pression de 2.10^{-5} mbar. On peut noter cependant que la rugosité des surfaces solides utilisées dans cette étude est relativement élevée, 20 nm. L'angle de contact est mesuré après qu'il ait atteint une position d'équilibre, après une trentaine de minutes dans ce cas précis. Le liquide composé de Ge pur forme un angle de 113° avec AlN qui diminue avec l'ajout d'Al jusqu'à passer par un minimum autour de la composition 60 at%Al avant d'augmenter à nouveau jusqu'à 39° pour l'Al pur. La tension superficielle augmente de manière constante avec l'ajout d'Al au liquide. De cette étude on peut noter les valeurs de l'angle de contact et de la tension superficielle du liquide à la composition eutectique car elles peuvent se révéler intéressante pour notre étude :

$$\theta_{\text{Al-Ge eutectique / AlN}}\,(1100°\text{C}) = 32°$$

$$\sigma_{LV}\,(\text{Al-Ge eutectique à } 1100°\text{C}) = 684\ \text{mJ.m}^{-2}$$

1.4. Scellement eutectique Al-Ge

Plusieurs études sur l'utilisation de l'alliage Al-Ge pour l'intégration de composants microélectroniques ont déjà été menées [46]–[57]. La plupart des travaux ont été publiés aux alentours de 2010, autant par des laboratoires (Universités de Stanford, Boston, Taiwan, A*Star) que par des industriels (Bosh Group, Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Freescale Semiconductor, SUSS MicroTec).

1.4.1. Points clés des procédés

Les études précédemment menées sur le scellement eutectique Al-Ge concernaient principalement l'intégration de capteurs MEMS. Les expériences ont été faites à la fois sur des surfaces libres et pour des structures collées, sur des plaques entières ou avec des motifs du type de ceux présentés sur la Figure 1.3. Les dépôts sont généralement réalisés sur une sous-couche en oxyde de silicium SiO_2 pour éviter la diffusion des éléments de l'alliage dans le silicium du substrat. Dans toutes les études, il est convenu que les proportions d'aluminium et de germanium doivent suivre la composition de l'eutectique et donc respecter le rapport des épaisseurs suivant :

$$\frac{e_{Al}}{e_{Ge}} = \frac{at\%Al}{at\%Ge}\frac{\rho_{Ge}}{\rho_{Al}}\frac{M_{Al}}{M_{Ge}} = 1.7$$

Avec les masses volumiques ρ_{Ge} = 5,32 g/cm^3, ρ_{Al} = 2,70 g/cm^3 et les masses atomiques M_{Ge} = 72,6 g/mol et M_{Al} = 26,9 g/mol.

Les schémas de la Figure 1.16 récapitulent les différents empilements dont il est question dans la bibliographie. Dans le cas (a), le cœur de l'étude porte sur la formation de l'oxyde Al_2O_3 à la surface de l'aluminium et les moyens de s'en affranchir. Dans les deux cas (b) et (c) l'influence des

paramètres expérimentaux sur l'homogénéité, l'herméticité et la tenue mécanique du scellement a été évaluée. La présence de l'oxyde natif de Ge à l'interface de scellement dans ces deux structures ne semble pas critique. Dans la littérature il est précisé qu'un rinçage à l'eau déionisée suivi d'une étape de séchage juste avant le collage semble suffisant pour s'affranchir de cet oxyde.

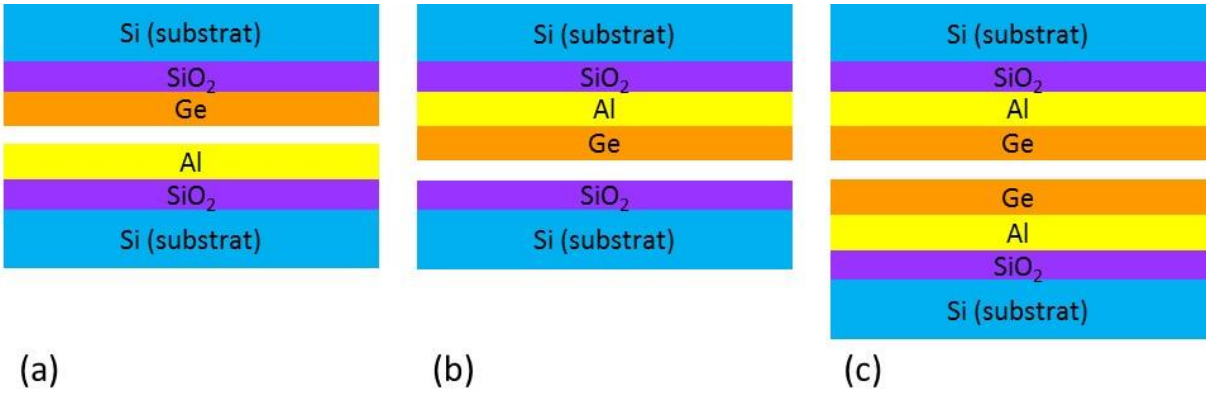


Figure 1.16 : Schémas des empilements abordés dans la littérature [47], [51], [53].

Les plages des paramètres expérimentaux des articles cités sont récapitulées dans le Tableau 1-4. On peut noter qu'il y a une grande dispersion des températures et des pressions appliquées. En effet, suivant le type d'empilement utilisé, ces paramètres peuvent fortement varier. Ce point sera approfondi dans la suite. En particulier, lorsqu'une température inférieure au point de fusion eutectique a été appliquée durant le scellement, il s'agit d'un recuit permettant l'interdiffusion de Al et Ge pour faciliter l'étape de fusion qui suit. Avant scellement, les empilements peuvent être nettoyés dans de l'acide fluorhydrique puis rincés dans de l'eau déionisée. La plupart des recuits sont ensuite effectués sous vide secondaire, environ 10^{-4} mbar ou sous atmosphère réductrice N_2/H_2(5%). On notera que les rampes de montée et de descente en température ne sont pas détaillées.

Tableau 1-4 : Paramètres expérimentaux des études antérieures pour le scellement Al-Ge [54], [55], [57].

	Min	Max	Remarques
Epaisseur du bicouche (µm)	0,1	1,6	2 cas particuliers: 0,048 µm et 4 µm.
Température (°C)	400	575	
Durée d'application de la température de recuit (palier) (min)	3	120	
Pression (MPa)	0,35	15,7	15,7 MPa est une valeur très élevée qui a été utilisée lorsque des oxydes étaient présents à l'interface de collage.

1.4.2. Résultats importants

1.4.2.1. Influence de la composition dans le cas des collages

Huang [57] s'est intéressé à l'influence de la composition sur la structure finale de la brasure. Des études en surface libre et sur des plaques entières ont été menées en faisant varier le rapport des épaisseurs Al et Ge. Un exemple de résultats obtenus dans le cas d'une composition différente de celle de l'eutectique est présenté sur la Figure 1.17. Il s'agit d'un alliage hypo-eutectique de

composition volumique Al/Ge = 2,1 qui a donc un excès d'aluminium. Certaines régions de la microstructure présentent un eutectique lamellaire. Elles coexistent avec de larges zones d'aluminium. Il pourrait s'agir soit de l'aluminium initialement déposé qui n'aurait pas fondu soit d'une solidification primaire d'Al résultant de l'excès d'Al dans le liquide par rapport à la composition eutectique. La structure n'est donc pas uniforme et aurait des propriétés mécaniques plus faibles qu'un eutectique lamellaire homogène (l'explication n'est pas détaillée).

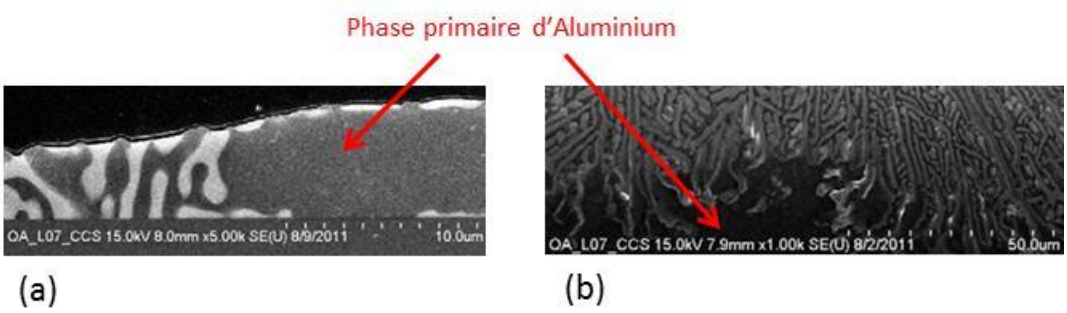


Figure 1.17 : Vue en coupe (a) et vue de dessus (b) au MEB d'un alliage Al-Ge de composition volumique Al/Ge = 2,1 selon [57].

1.4.2.2. Influence des paramètres température, pression et durée

Durant l'étape de collage, les plaques à assembler sont montées en température et mises en contact sous pression uniaxiale pendant un temps défini. Ces trois paramètres sont donc des éléments essentiels du procédé de scellement. Huang [57] a étudié l'influence de ces caractéristiques sur la résistance mécanique au cisaillement pour les structures collées de la Figure 1.16(a).

Tout d'abord, en augmentant la température de 430°C à 455°C on constate que la contrainte de cisaillement à la rupture diminue. Lorsque la température est trop élevée, supérieure à 445°C, l'alliage liquide semble montrer une plus forte tendance à fuir en dehors de la zone à coller. On observe alors des régions qui n'ont pas été scellées et la qualité du joint diminue.

Ensuite, l'influence de la pression appliquée à l'ensemble est caractérisée. Pour des pressions allant de 0,96 MPa à 1,6 MPa on constate une augmentation de la résistance au cisaillement avec la pression. L'aluminium étant exposé à l'air, une couche d'oxyde natif Al_2O_3 va croître à sa surface et sa présence va empêcher la formation de l'eutectique. Il faut alors appliquer une pression suffisamment élevée pour fracturer l'oxyde et permettre le contact entre l'aluminium et le germanium. Nous verrons par la suite que l'application d'une pression n'est pas forcément nécessaire à la fusion d'un empilement Al/Ge lorsque de l'oxyde se trouve à l'interface.

Enfin, Huang [57] s'intéresse à l'effet de la durée des différentes étapes. L'auteur a étudié deux facteurs : lorsque les plaques sont maintenues en contact et en température sans qu'aucun effort ne soit appliqué (diffusion time) et lorsque l'effort est appliqué (dwell time). Ces deux facteurs n'ont que peu d'impact sur la tenue mécanique de l'ensemble collé. La cinétique de diffusion est très rapide, de l'ordre de la seconde dans un empilement de 1 µm, alors que les durées des procédures se comptent en minute [58].

1.4.2.3. Gestion des oxydes natifs

L'influence de l'état des surfaces Al et Ge sur la qualité des scellements eutectiques a été évaluée en utilisant l'empilement présenté sur la Figure 1.16 (a). Dans une première étude [51], il a

été montré que deux étapes à des températures et des pressions différentes étaient nécessaires pour obtenir une fusion du bicouche Al-Ge et sceller l'assemblage. Tout d'abord, un premier recuit à 400°C en appliquant une force de 8 kN pendant 15 min permet d'améliorer la conductivité thermique entre les surfaces Al et Ge. Les essais ont été conduits sur des plaques de 200 mm de diamètre comportant des motifs, la pression effective au niveau des interfaces de scellement n'est pas communiquée. Ensuite, lors d'une deuxième étape, la température est élevée à 430°C et l'effort à 30 kN. Après une durée de 30 min, le bicouche Al-Ge a fondu et sa solidification scelle l'interface. On peut supposer que l'effort est suffisamment important dans ce cas précis pour fracturer et morceler l'oxyde d'aluminium qui jouerait le rôle de barrière de diffusion entre les couches Al et Ge et empêcherait la fusion. Une fois celui-ci morcelé, quelques points de contact entre Al et Ge sont suffisant pour initier la fusion et disperser ce qu'il reste d'oxyde. L'herméticité de ces structures collées a été évaluée en utilisant des jauges Pirani. Les puces encapsulées ont été soumises à plusieurs centaines de cycles thermiques à des températures allant de – 50°C à 150°C. Le vide se dégrade d'environ 2,8 % jusqu'aux alentours du 650e cycle puis la structure semble se stabiliser. Les scellements eutectiques Al-Ge semblent donc posséder une bonne stabilité dans le temps.

Dans une deuxième étude [52], l'impact d'un bombardement d'argon sur les surfaces Al et Ge a été caractérisé en effectuant des analyses TEM-EDX et par spectroscopie des électrons Auger. Ces résultats ont ensuite été mis à profit pour réaliser des scellements. Avant, l'étape de nettoyage par bombardement d'atomes d'Ar, les surfaces de Ge et d'Al contiennent respectivement environ 3% et 8% d'oxygène. Après nettoyage, qui a également pour effet de graver les couches sur plusieurs centaines de nanomètres et d'augmenter leur rugosité, on note 4% d'oxygène à la surface du Ge et 5% à pour l'Al. La quantité d'oxyde à la surface des couches d'Al et de Ge a dans le premier cas peu diminué et même augmentée dans le second. L'auteur attribut ce résultat à la formation d'un oxyde natif durant le transfert entre l'équipement où est réalisé le bombardement d'Ar et celui où sont effectuées les caractérisations. En minimisant le temps entre l'étape de nettoyage et celle de scellement, il semble que l'on puisse obtenir des résultats satisfaisant comme le montre la Figure 1.18. Si aucun nettoyage n'est effectué, il n'y a pas de fusion du bicouche Al-Ge alors que dans le cas contraire l'ensemble a entièrement fondu ce qui a permis de sceller l'interface. Cependant, comme le note l'auteur, les oxydes natifs semblent se reformer très rapidement après le nettoyage et être stables au bout de quelques minutes seulement. Il semble donc impossible dans cette configuration où le nettoyage et le scellement sont réalisés dans des chambres séparés de s'affranchir de leur présence. Une modification de la structure des couches Al et Ge est peut-être plus en cause dans la réussite du collage plutôt que le retrait, même partiel des oxydes.

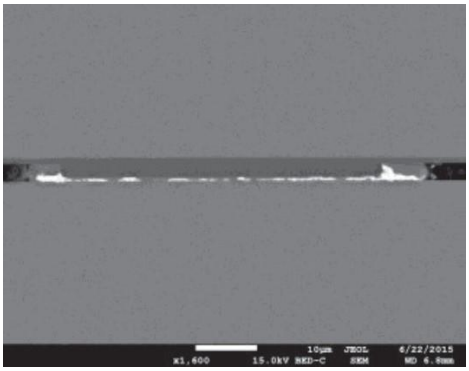


Figure 1.18 : Image MEB en section d'un scellement Al-Ge après bombardement d'atomes d'Ar sur les surfaces [52].

1.4.2.4. Scellements de plaques avec cordons

L'utilisation de l'alliage eutectique Al-Ge pour assembler des plaques comportant des cordons de soudure a été étudiée par Sood et al. [54]. Une attention particulière a été portée sur l'éventuelle présence de trous de taille microscopique à l'interface de collage et sur le contrôle des débordements de métal liquide durant le procédé. Les paramètres du procédé influençant ces défauts sont la température, la force appliquée sur les plaques et la rampe de refroidissement. Des scellements sans trous ont pu être réalisés en ajustant la température de recuit, qui doit être légèrement supérieure à l'eutectique, et la rampe de refroidissement. Les valeurs de ces paramètres ne sont pas détaillées. Quelle que soit la force qui ait été appliquée aux plaques, tous les assemblages ont montrés des fuites d'alliage liquide en dehors des cordons (cf. Figure 1.19). Il semble qu'une diminution de la température durant le procédé permette de minimiser ce phénomène. Enfin, la tenue mécanique des scellements a été évaluée en insérant une lame à l'interface de collage. Dans tous les cas, la rupture a eu lieu dans les substrats en silicium, ce qui montre que l'alliage eutectique Al-Ge a une meilleure tenue mécanique que les substrats et que l'adhérence des interfaces est importante.

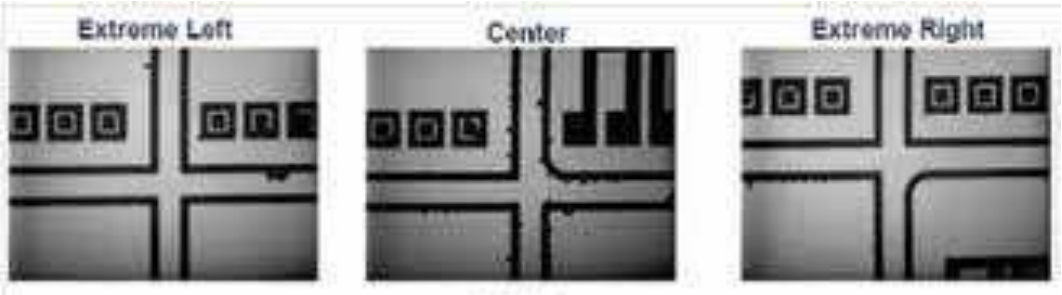


Figure 1.19 : Observation Infrarouge de cordons de soudures après scellement montrant des phénomènes de fuite [54].

1.5. Conclusion et perspectives d'améliorations

Nous avons vu que le système binaire Al-Ge a déjà été étudié en métallurgie, à l'échelle macroscopique. Les articles ayant trait à son application pour les scellements eutectiques sont cependant moins nombreux. Des collages symétriques et asymétriques par contact direct employant une sous-couche SiO_2 ont été décrits. Les gammes utilisées pour les paramètres expérimentaux ont été récapitulés. On peut en conclure que la température de recuit, la rampe de refroidissement ainsi que l'épaisseur totale du film (en respectant le ratio Al/Ge = 1,7) sont déterminants.

Bien que la présence de trous de taille microscopique à l'interface de scellement puisse être évitée, le mécanisme responsable de leur apparition n'est pas encore clairement établi. On se propose donc d'étudier plus en détail l'influence de la rampe de refroidissement sur la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge dans des structures collées.

Ensuite, le phénomène de fuite de l'alliage liquide en dehors des zones à coller semble être un problème récurrent aux scellements Al-Ge. La température et la force appliquées durant le collage peuvent impacter ce phénomène. Cependant, ce phénomène dépend aussi fortement du mouillage de l'alliage en fusion sur les surfaces à assembler. L'étude du mouillage à haute température est complexe et dépend largement des surfaces sur lesquelles le liquide est déposé. Le mouillage de l'alliage Al-Ge ou de ses composants a déjà été étudié mais son impact sur les scellements n'a pas été discuté. Dans cette étude, l'influence de la sous-couche utilisée dans les scellements et de son état sur ce phénomène sera étudiée.

Enfin, pour réaliser des scellements Al-Ge fiables, l'oxyde natif d'Al doit être maîtrisé. S'il est présent à l'interface entre Al et Ge, deux solutions sont à ce jour retenues pour permettre la fusion de la brasure. Dans une première méthode, la force et la température de scellement sont fortement augmentées mais cela va à l'encontre d'un des avantages du scellement eutectique, sa température relativement basse. Dans une seconde méthode, un bombardement d'argon de la surface d'Al avant le scellement semble donner de bons résultats. Cependant, les mécanismes responsables de ce résultat ne sont pas clairement détaillés. La stabilité et le comportement de l'oxyde natif d'Al encapsulé à une interface Al/Ge seront étudiés dans cette étude. Pour cela on réalisera des expériences en surface libre et dans des structures collées.

Bibliographie

[1] G. AMENDOLA, P. POULICHET, L. SEVELY, et L. VALBIN, « Les capteurs MEMS Principes de fonctionnement », *Tech. Ing. Capteurs Méthodes Mes.*, vol. base documentaire : TIB419DUO., n° ref. article : r430, 2011.

[2] G. AMENDOLA, P. POULICHET, L. SEVELY, et L. VALBIN, « Capteurs MEMS Techniques de mesures », *Tech. Ing. Capteurs Méthodes Mes.*, vol. base documentaire : TIB419DUO., n° ref. article : r431, 2011.

[3] M. A. Schmidt, « Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation », *Proc. IEEE*, vol. 86, n° 8, p. 1575-1585, 1998.

[4] W. Merlijn van Spengen, « MEMS reliability from a failure mechanisms perspective », *Microelectron. Reliab.*, vol. 43, n° 7, p. 1049-1060, juill. 2003.

[5] M. Esashi, « Wafer level packaging of MEMS », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 18, n° 7, p. 073001, juill. 2008.

[6] R. Hausner, « Wafer-bonding for MEMS - Status and trends », présenté à ECS Transactions, 2014, vol. 64, p. 245-251.

[7] V. Dragoi, E. Cakmak, et E. Pabo, « Metal wafer bonding for mems devices », *Romanian J. Inf. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 1, p. 65-72, 2010.

[8] S. Lani, A. Bosseboeuf, B. Belier, C. Clerc, C. Gousset, et J. Aubert, « Gold metallizations for eutectic bonding of silicon wafers », *Microsyst. Technol.*, vol. 12, n° 10-11, p. 1021-1025, 2006.

[9] D. Li, Z. Shang, Y. She, et Z. Wen, « Investigation of Au/Si eutectic wafer bonding for MEMS accelerometers », *Micromachines*, vol. 8, n° 5, 2017.

[10] R. F. Wolffenbuttel, « Low-temperature intermediate Au-Si wafer bonding; eutectic or silicide bond », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 62, n° 1-3, p. 680-686, juill. 1997.

[11] R. F. WoHenbuttel et K. D. Wise, « Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature », p. 7.

[12] Y. Ohara *et al.*, « 10 um fine pitch Cu/Sn micro-bumps for 3-D super-chip stack », 2009, p. 1-6.

[13] Y.-H. Ko, M.-S. Kim, J. Bang, T.-S. Kim, et C.-W. Lee, « Properties and Reliability of Solder Microbump Joints Between Si Chips and a Flexible Substrate », *J. Electron. Mater.*, vol. 44, n° 7, p. 2458-2466, juill. 2015.

[14] D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, et H. Flandorfer, « The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment », *Intermetallics*, vol. 34, p. 148-158, mars 2013.

[15] R. P. Elliott et F. A. Shunk, « The Al-Ge (Aluminium-Germanium) System », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 1, n° 1, p. 65-68, 1980.

[16] J. HERTZ, « Diagrammes d'équilibre Alliages binaires », *Tech. Ing. Données Phys.-Chim. Sur Métaux Alliages*, vol. base documentaire : TIB530DUO., n° ref. article : m70, 1999.

[17] G. A. Chadwick, « Eutectic alloy solidification », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 12, p. 99-182, janv. 1963.

[18] P. Desré et F. Hodaj., *Thermodynamique des matériaux: équilibres de phases et métastabilité.* EDP Sciences, 2010.

[19] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, 1996.

[20] W.-B. Guan, Y.-L. Gao, Q.-J. Zhai, et K.-D. Xu, « Undercooling of droplet solidification for molten pure aluminum », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 13, p. 1701-1704, juin 2005.

[21] B. Arfaei, N. Kim, et E. J. Cotts, « Dependence of Sn Grain Morphology of Sn-Ag-Cu Solder on Solidification Temperature », *J. Electron. Mater.*, vol. 41, n° 2, p. 362-374, févr. 2012.

[22] E. A. Brandes, G. B. Brook, et C. J. Smithells, Éd., *Smithells metals reference book*, 7th ed / edited by E.A. Brandes and G.B. Brook. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.

[23] A. J. McAlister et J. L. Murray, « The Al-Ge (Aluminum-Germanium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 4, p. 341-347, août 1984.

[24] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, « The Ge−Si (Germanium-Silicon) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 2, p. 180-183, avr. 1984.

[25] K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, et T. Suemasu, « Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on conducting layer coated glass substrates », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 4S, p. 04EH01, janv. 2014.

[26] F. Katsuki, K. Hanafusa, M. Yonemura, T. Koyama, et M. Doi, « Crystallization of amorphous germanium in an Al/a-Ge bilayer film deposited on a SiO2 substrate », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 8, p. 4643-4647, avr. 2001.

[27] W. Knaepen, S. Gaudet, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. J. Sweet, et C. Lavoie, « In situ x-ray diffraction study of metal induced crystallization of amorphous germanium », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 8, p. 083532, avr. 2009.

[28] A. F. Marshall et P. C. McIntyre, « Interface-controlled layer exchange in metal-induced crystallization of germanium thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 8, p. 082104, août 2010.

[29] Z. M. Wang, J. Y. Wang, L. P. H. Jeurgens, F. Phillipp, et E. J. Mittemeijer, « Origins of stress development during metal-induced crystallization and layer exchange: Annealing amorphous Ge/crystalline Al bilayers », *Acta Mater.*, vol. 56, n° 18, p. 5047-5057, oct. 2008.

[30] Z. Wang, J. Wang, L. Jeurgens, et E. Mittemeijer, « "Explosive" crystallisation of amorphous germanium in Ge/Al layer systems; comparison with Si/Al layer systems », *Scr. Mater.*, vol. 55, n° 11, p. 987-990, déc. 2006.

[31] R. Xu, H. Zhao, J. Li, R. Liu, et W. K. Wang, « Microstructures of the eutectic and hypereutectic Al–Ge alloys solidified under different pressures », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 6, p. 783-785, mars 2006.

[32] C. Suryanarayana et T. R. Anantharaman, « Solidification of aluminium-germanium alloys at high cooling rates », *J. Mater. Sci.*, vol. 5, n° 11, p. 992-1004, nov. 1970.

[33] N. Yan, D. L. Geng, Z. Y. Hong, et B. Wei, « Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al–Ge alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 607, p. 258-263, sept. 2014.

[34] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, et K. Nogi, « Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature », *J. Mater. Sci.*, vol. 40, n° 9-10, p. 2271-2280, mai 2005.

[35] V. D. Jonghe, D. Chatain, I. Rivollet, et N. Eustathopoulos, « Contact angle hysteresis due to roughness in four metal/sapphire systems », *J. Chim. Phys.*, vol. 87, p. 1623-1645, 1990.

[36] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, et B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. Elsevier Science & Technology Books, 1999.

[37] A. B. D. Cassie, « Contact angles », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 3, n° 0, p. 11-16, janv. 1948.

[38] J. V. Naidich, « The Wettability of Solids by Liquid Metals », in *Progress in Surface and Membrane Science*, vol. 14, D. A. Cadenhead et J. F. Danielli, Éd. Elsevier, 1981, p. 353-484.

[39] O. Liashenko, « Mouillage, germination et croissance lors du brasage en électronique », thesis, Grenoble Alpes, 2015.

[40] O. Dezellus, F. Hodaj, et N. Eustathopoulos, « Chemical reaction-limited spreading: the triple line velocity versus contact angle relation », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 19, p. 4741-4753, nov. 2002.

[41] A. Mortensen, B. Drevet, et N. Eustathopoulos, « Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting », *Scr. Mater.*, vol. 36, n° 6, p. 645-651, 1997.

[42] V. Laurent, D. Chatain, et N. Eustathopoulos, « Wettability of SiO 2 and oxidized SiC by aluminium », p. 6.

[43] N. Kaiser, A. Cröll, F. R. Szofran, S. D. Cobb, et K. W. Benz, « Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials », *J. Cryst. Growth*, vol. 231, n° 4, p. 448-457, oct. 2001.

[44] S. K. Rhee, « Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, n° 7, p. 386-389, 1970.

[45] N. Y. Taranets, V. I. Nizhenko, V. V. Poluyanskaya, et Y. V. Naidich, « Ge-Al and Sn-Al alloys capillary properties in contact with aluminum nitride », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 20, p. 5147-5154, 2002.

[46] S. Sood, S. Farrens, R. Pinker, J. Xie, et W. Cataby, « Al-Ge eutectic wafer bonding and bond characterization for CMOS compatible wafer packaging », *ECS Trans.*, vol. 33, n° 4, p. 93–101, 2010.

[47] F. Crnogorac, R. Birringer, R. Dauskardt, et F. Pease, « Aluminum-germanium eutectic bonding for 3D integration », in *3D System Integration, 2009. 3DIC 2009. IEEE International Conference on*, 2009, p. 1–5.

[48] C. Goßler *et al.*, « Aluminum–germanium wafer bonding of (AlGaIn)N thin-film light-emitting diodes », *Microsyst. Technol.*, vol. 19, n° 5, p. 655-659, mai 2013.

[49] I. Perez-Quintana *et al.*, « An aluminum-germanium eutectic structure for silicon wafer bonding technology », *Phys. Status Solidi C*, vol. 2, n° 10, p. 3706-3709, août 2005.

[50] V. Chidambaram, H. B. Yeung, et G. Shan, « Development of Metallic Hermetic Sealing for MEMS Packaging for Harsh Environment Applications », *J. Electron. Mater.*, vol. 41, n° 8, p. 2256-2266, août 2012.

[51] J. Xu, Z. Ding, V. Chidambaram, H. Ji, et Y. Gu, « High Vacuum and High Robustness Al-Ge Bonding for Wafer Level Chip Scale Packaging of MEMS Sensors », 2017, p. 956-960.

[52] G. L. Chua, B. Chen, et N. Singh, « Investigation of Al and Ge surfaces for Al-Ge wafer level eutectic bonding », in *Electronics Packaging and Technology Conference (EPTC), 2015 IEEE 17th*, 2015, p. 1–5.

[53] F. Crnogorac, F. R. W. Pease, R. P. Birringer, et R. H. Dauskardt, « Low-temperature Al-Ge bonding for 3D integration », *J. Vac. Sci. Technol. BNanotechnology Microelectron.*, vol. 30, n° 6, 2012.

[54] S. Sood, R. Hergert, et O. Treichel, « Metal inter-diffusion and eutectic wafer bonding processes for advances in MEMS packaging », *Adv. Microelectron.*, vol. 41, n° 5, p. 30-37, 2014.

[55] W.-T. Park, J.-W. Jang, T. Clare, et L. Liu, « Microstructure and mechanical properties of aluminum–germanium eutectic bonding with polysilicon metallization for microelectromechanical systems (MEMS) packaging », *Scr. Mater.*, vol. 64, n° 8, p. 733-736, avr. 2011.

[56] B. Vu et P. M. Zavracky, « Patterned eutectic bonding with Al/Ge thin films for microelectromechanical systems », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 14, n° 4, p. 2588–2594, 1996.

[57] X.-H. Huang *et al.*, « The Effects of Composition and Design of Experiment on the Quality of Al-Ge Eutectic Bonding for Wafer Level Packaging », *ECS Trans.*, vol. 50, n° 7, p. 151–158, 2013.

[58] F. Edelman, Y. Komem, M. Bendayan, et R. Beserman, « Initial crystallization stage of amorphous germanium films », *J. Appl. Phys.*, vol. 72, n° 11, p. 5153-5157, déc. 1992.

2. Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et méthodes de caractérisation

Sommaire

2. Protocoles expérimentaux et méthodes de caractérisation 43
2.1. Introduction 46
2.2. Protocoles expérimentaux 46
2.2.1. Elaboration des substrats 46
2.2.2. Scellement 49
2.2.3. Expériences de mouillabilité 51
2.2.3.1. Méthodes de la goutte posée et déposée 51
2.2.3.2. Dispositif expérimental 53
2.2.3.3. Matériaux utilisés 53
2.3. Méthodes de caractérisation 55
2.3.1. Caractérisation des échantillons 56
2.3.1.1. Microscope à force atomique (AFM) 56
2.3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD) 57
2.3.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire (XPS) 58
2.3.1.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) 59
2.3.1.5. Microscope électronique à balayage MEB : analyse topographique et chimique 60
2.3.2. Caractérisation des structures collées 61
2.3.2.1. Microscopie acoustique à balayage SAM 61
2.3.2.2. FIB-SEM 62
2.4. Conclusion 63
2.5. Bibliographie 64

Table des illustrations

Figure 2.1 : Schéma des empilements utilisés. 47

Figure 2.2 : Schématisation de la disposition des cordons sur une plaque de 200 mm de diamètre, l'échelle et le nombre des motifs ne sont pas respectés. 48

Figure 2.3 : Schéma en section des cordons obtenus avec le premier procédé, l'échelle n'est pas respectée. 48

Figure 2.4 : Schéma en section d'un cordon obtenu avec le second procédé. 48

Figure 2.5 : Section MEB EDX d'un cordon réalisé avec le second procédé. 49

Figure 2.6 : Schéma de l'équipement de scellement CB8. 49

Figure 2.7 : Disposition des plaques sur le « fixture » et schéma illustrant la position des espaceurs et des clamps. 50

Figure 2.8 : Photographies de l'équipement de scellement avec une vue d'ensemble à gauche et l'intérieur de la chambre à droite. 50

Figure 2.9 : schéma illustrant la méthode de la goutte de posée. 51

Figure 2.10 : Schéma de la mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte déposée. 52

Figure 2.11 : (a) Mesure de l'angle de goutte entre le Ge liquide à 1000 °C et une surface TiN, (b) Illustration des paramètres intrinsèques des gouttes mesurés avec les expériences de dépôt de goutte. 52

Figure 2.12 : Schéma du four métallique utilisé pour les expériences de dépôt de gouttes. 53

Figure 2.13 : (a) Schéma de l'alliage eutectique Al-Ge préparé dans un creuset en alumine. Microscopies optiques de l'alliage eutectique Al-Ge : (b) Dendrites de phase primaire Al, (c) eutectique Al-Ge. 55

Figure 2.14: Résultat d'une mesure DSC sur un échantillon d'eutectique Al-Ge massif élaboré en laboratoire. 55

Figure 2.15 : Schéma du fonctionnement d'un AFM [3]. 57

Figure 2.16 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une analyse XRD. 58

Figure 2.17 : Schéma d'une analyse XPS [6]. 59

Figure 2.18 : Exemple d'un spectre XPS [7]. 59

Figure 2.19 : Schéma d'une mesure DSC [8]. 60

Figure 2.22 : (a) Principe de la microscopie acoustique, (b) Cliché SAM d'un scellement eutectique Au-Si réalisé au Leti. 62

Figure 2.23 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une analyse FIB-SEM. 62

Figure 2.24 : Cliché FIB-SEM d'un scellement eutectique Al-Ge recuit à 435°C, 0,2 MPa, 30 mn [13]. 63

2.1. Introduction

Le procédé de scellement eutectique Al-Ge présente encore des défis, comme cela a été montré dans le chapitre 1. En effet, les phénomènes de fuite, l'apparition de trous à l'interface de collage ou la gestion des oxydes ne sont pas encore maîtrisés. La compréhension de ces phénomènes passe par l'étude du comportement de l'alliage eutectique Al-Ge sous ses états solides et liquides d'une part et par le transfert de ces résultats à des structures collées d'autre part.

Dans cette optique, ce chapitre présente dans un premier temps les structures choisies pour l'étude ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés. Le choix des échantillons et leur élaboration seront discutés. Ensuite, une technique particulière permettant l'étude du comportement en mouillage des métaux liquides sera exposée. Il s'agit de la méthode de la goutte déposée qui permet la mesure de l'angle de contact intrinsèque entre un métal liquide et différentes surfaces. Enfin, l'équipement utilisé pour réaliser les scellements sera présenté.

Dans un second temps, les méthodes utilisées pour caractériser les échantillons et les structures collées seront développées. Ces méthodes permettent d'étudier les propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux utilisés. Elles aident ainsi à la compréhension des mécanismes régissant les phénomènes observés durant les différentes expériences.

2.2. Protocoles expérimentaux

2.2.1. Elaboration des substrats

Ce projet ayant pour trait le développement d'un procédé de scellement pour la microélectronique, les principaux échantillons utilisés sont réalisés avec des procédés de dépôt et de gravure propres à ce domaine. Cependant, certains échantillons ont également été élaborés à partir de matériaux massifs obtenus par fonderie ou forgeage. Ils seront présentés ultérieurement. Les échantillons propres au domaine de la microélectronique sont réalisés sur des substrats en silicium de diamètre 200 mm et dont les plans parallèles à la surface sont orientés (100). L'aluminium et le germanium sont ensuite déposés successivement dans la même chambre sous vide. Les dépôts sont réalisés après qu'une sous-couche ait été intercalée entre eux et le substrat en silicium.

Les dépôts successifs d'Al et de Ge sans remise à l'air permettent d'éviter l'oxydation de l'aluminium qui est très difficile à réduire alors qu'il suffit de rincer l'oxyde de germanium à l'eau pour le dissoudre. La technique de dépôt choisie est l'évaporation car elle permet d'obtenir des couches d'une grande pureté. Les couches d'Al et de Ge doivent être déposées dans des proportions qui respectent la composition de l'eutectique. Cette contrainte conduit à un ratio sur les épaisseurs dont le calcul a été présenté dans le chapitre 1. On obtient :

$$\frac{e_{Ge}}{e_{Al}} = 0{,}59 \quad \text{ou} \quad \frac{e_{Al}}{e_{Ge}} = 1{,}7$$

Suivant les échantillons, l'épaisseur d'Al est comprise entre 500 nm et 1000 nm et l'épaisseur de Ge varie donc entre 300 nm et 590 nm. Quelques structures particulières seront présentées plus en détails par la suite.

Deux sous-couches servant de barrière de diffusion entre la brasure et le substrat ainsi que de couche d'adhérence ont été sélectionnées pour l'étude : SiO_2 et TiN. L'oxyde de silicium est mentionné dans tous les articles de la bibliographie et s'obtient facilement par des procédés d'oxydation thermique du substrat, c'est le premier choix. Sauf cas particulier, les substrats sont soumis à un traitement thermique permettant d'obtenir une épaisseur de 500 nm d'oxyde de silicium. Une sous-couche nitrurée de TiN est également utilisée. Son emploi est courant dans la microélectronique et elle permet d'assurer la conductivité électrique avec le substrat. Le TiN est déposé par dépôt physique en phase vapeur (PVD) avec une épaisseur de 50 nm. Il s'agit d'un procédé couramment utilisé au LETI. Bien que la surface TiN soit remise à l'air avant le dépôt d'Al, l'accent est mis sur un enchaînement rapide des deux étapes pour éviter l'oxydation trop importante de la barrière nitrurée.

La Figure 2.1 ci-dessous récapitule les empilements utilisés dans le cadre de cette thèse.

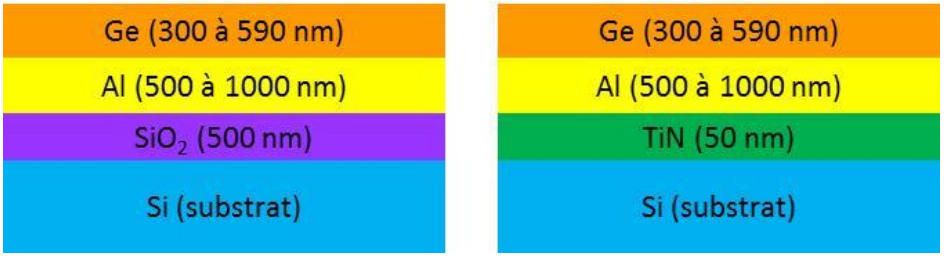


Figure 2.1 : Schéma des empilements utilisés.

Des plaques comportant des motifs sont également utilisées lors des expériences. Deux principaux procédés sont employés pour réaliser ces plaques. Dans le premier, des substrats en silicium de 200 mm de diamètre sont gravées par un procédé de photolithographie afin d'obtenir des motifs. Les plaques comportent des cordons rectangulaires dont la largeur varie entre 100 µm et 250 µm et dont les côtés mesurent respectivement 4 mm et 5 mm. La profondeur de la gravure est de 5 µm. Les cordons rectangulaires, placés au centre de la plaque sont entourés par des cordons circulaires concentriques dont la largeur est de 200 µm. Une fois les plaques gravées, elles sont recouvertes par les empilements présentés. La Figure 2.2 schématise la disposition des cordons sur la plaque. La Figure 2.3 représente une section des cordons obtenus avec ce procédé. Sur chacun des deux schémas, l'échelle n'est pas respectée. On remarque que l'épaisseur d'oxyde de silicium est de 100 nm dans ces empilements, cette épaisseur plus fine est imposée par les contraintes liées à la fabrication.

L'ensemble des cordons rectangulaires et circulaire recouvrent environ 30% de la surface totale des plaques dont le diamètre vaut 200 mm. La surface totale des cordons vaut donc environ 94 cm².

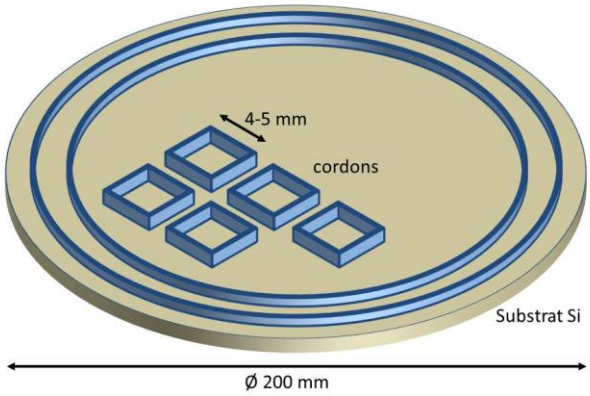


Figure 2.2 : Schématisation de la disposition des cordons sur une plaque de 200 mm de diamètre, l'échelle et le nombre des motifs ne sont pas respectés.

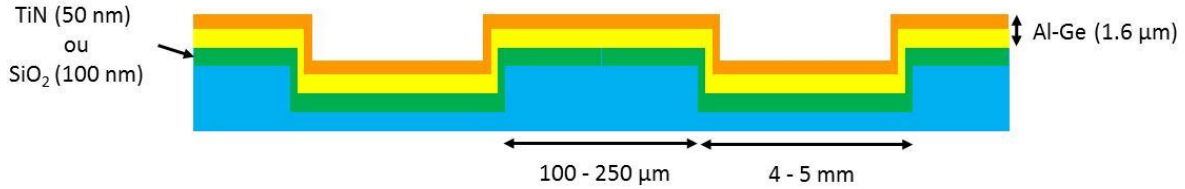


Figure 2.3 : Schéma en section des cordons obtenus avec le premier procédé, l'échelle n'est pas respectée.

Bien que facile à obtenir, cette première structure comporte cependant un inconvénient, l'Al et le Ge ne sont pas localisés uniquement au sommet des cordons. Un deuxième procédé plus complexe est donc utilisé pour obtenir des plaques comportant des motifs. La sous-couche et les éléments de l'eutectique sont tout d'abord déposés sur des plaques nues tel que décrit précédemment. Ensuite, L'ensemble de l'empilement est gravé par photolithographie. Un schéma de la structure finale obtenue est donné Figure 2.4, celui-ci ne respecte pas l'échelle. Ce second procédé à l'avantage de réaliser des motifs où l'Al et le Ge sont localisés au sommet des cordons, ce qui est plus représentatif des structures employées pour la réalisation des dispositifs réels. Cependant, du fait de la complexité de graver en une seule étape l'empilement complet, le fond des plaques comporte de nombreux défauts. On note la présence de nombreux piliers dans les cavités entre les cordons Figure 2.5. Par endroit, le procédé de gravure n'a pas réussi à retirer la totalité de l'Al qui a masqué le substrat se trouvant en dessous, empêchant ainsi sa gravure. Ce procédé de gravure devra être amélioré par la suite.

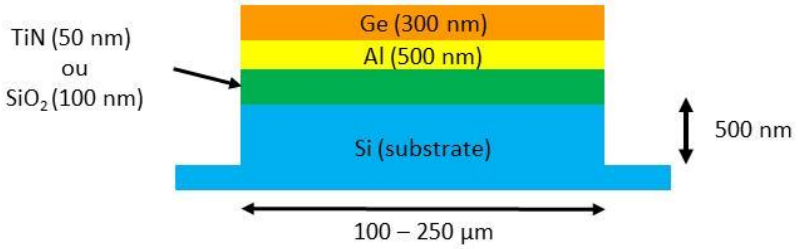


Figure 2.4 : Schéma en section d'un cordon obtenu avec le second procédé.

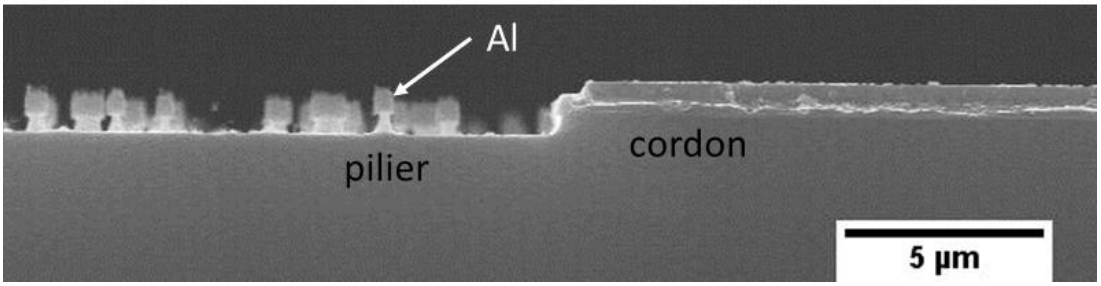


Figure 2.5 : Section MEB EDX d'un cordon réalisé avec le second procédé.

Dans la suite de l'étude des structures plus particulières pourront être utilisées. Elles seront présentées en détails dans les chapitres concernés.

2.2.2. Scellement

L'équipement utilisé pour réaliser les procédés de recuit ou de collage est la machine de collage semi-automatique CB8 produit par la société Süss Microtec qui permet d'assembler des plaques de diamètre 200 mm. Un schéma de principe de l'appareil est donné Figure 2.6. Les plaques sont fixées et mises en regard sur une porte plaque (« fixture » en terme anglo-saxon). Des espaceurs permettent de garder à distance les plaques avant le procédé et des clamps assurent leur maintien en position. Elles sont chargées par une première chambre puis acheminées vers la chambre de collage par le biais d'un robot de manutention. Deux plateaux permettent alors de chauffer par conduction les plaques. Ils assurent également la mise en contact des plaques durant l'opération de scellement ainsi que l'application d'une pression grâce à un vérin hydraulique. L'opération peut s'effectuer sous vide à 10^{-5} mbar ou sous atmosphère d'azote. Le système de pompage, permettant la mise sous vide de l'enceinte comporte une pompe primaire et une pompe secondaire turbo moléculaire.

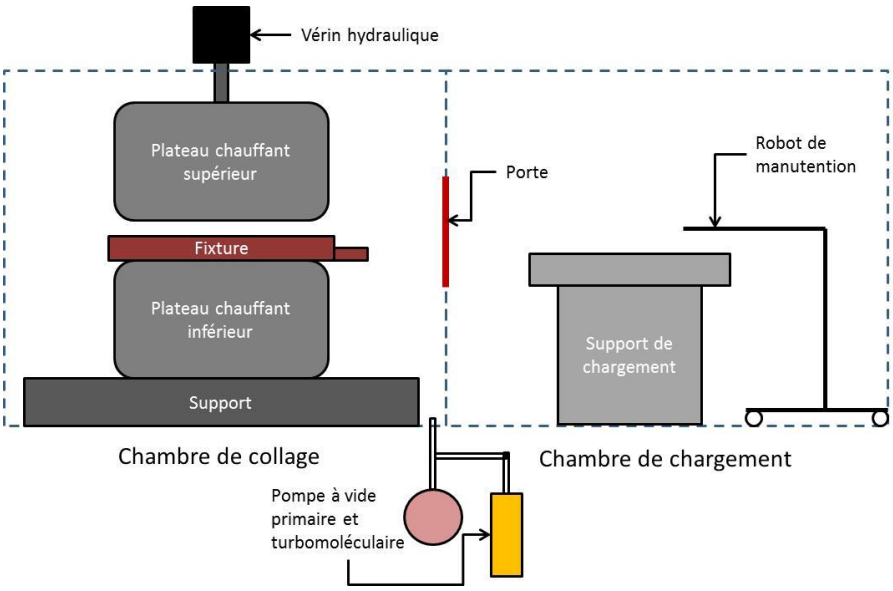


Figure 2.6 : Schéma de l'équipement de scellement CB8.

La Figure 2.7 ci-dessous montre des plaques disposées sur le « fixture » qui est positionnée à l'entrée de la chambre de collage. Un schéma illustre le fonctionnement des clamps et des espaceurs.

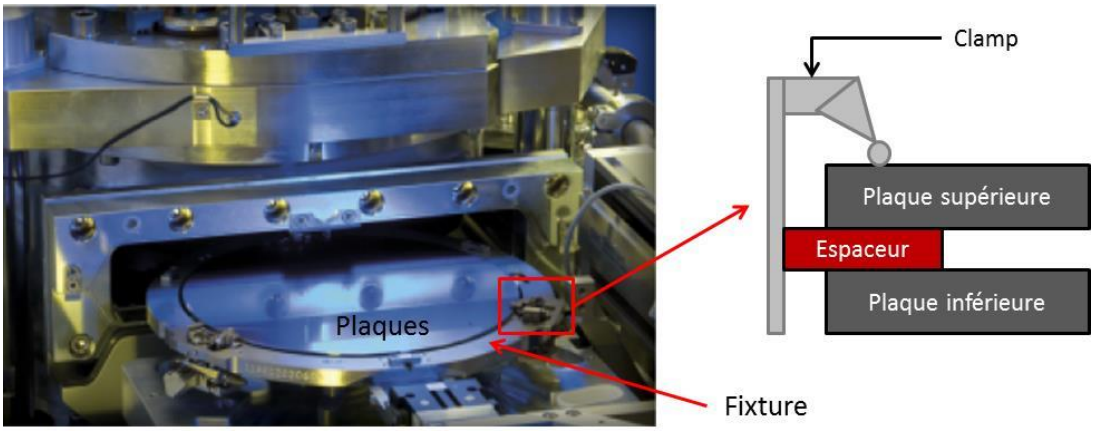


Figure 2.7 : Disposition des plaques sur le « fixture » et schéma illustrant la position des espaceurs et des clamps.

Une vue d'ensemble de l'équipement est fournie sur la Figure 2.8. On peut également observer la mise en place des plaques à l'intérieur de la chambre. Le plateau chauffant inférieur est également visible à l'intérieur de la chambre. Le Tableau 2-1 résume les capacités de l'équipement en termes de température, effort applicable et pression dans la chambre.

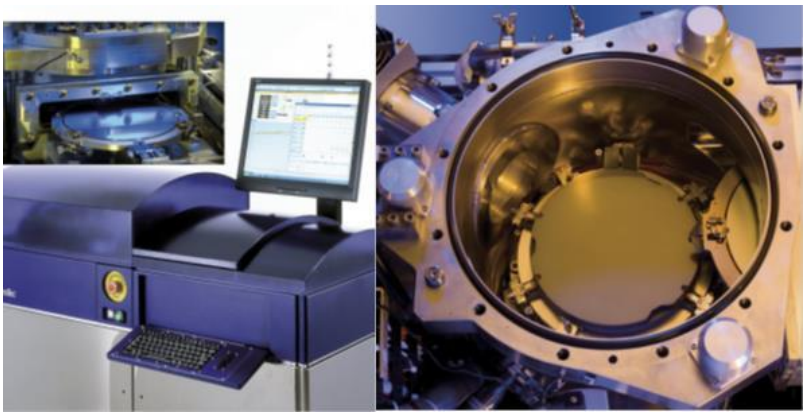


Figure 2.8 : Photographies de l'équipement de scellement avec une vue d'ensemble à gauche et l'intérieur de la chambre à droite.

Tableau 2-1 : Capacités de l'équipement de scellement.

Température de procédé	30 – 500°C
Rampe en température maximale	*En chauffe :* 30°C/min *En refroidissement :* 20°C/min
Force applicable	0 – 90 kN
Pression équivalente sur une surface de 200 mm de diamètre	0 – 2.9 MPa
Dispositif de vide	Pompe à vide secondaire (jusqu'à 10^{-5} mbar)
Atmosphère de travail	Vide ou N_2

2.2.3. Expériences de mouillabilité

L'assemblage de différents éléments par brasage fait intervenir un alliage métallique à l'état liquide. Ce procédé pose donc plusieurs défis liés aux phénomènes de mouillage et de réactivité entre des métaux liquides et des surfaces solides. En effet, une condition nécessaire d'obtention d'un bon assemblage par brasage de deux solides S1 et S2 avec un alliage de brasure A est un bon mouillage (angle de contact θ << 90°) des deux solides par l'alliage liquide A. Dans cette partie les expériences de mouillabilité sont donc présentées.

Les méthodes expérimentales utilisées sont détaillées dans un premier paragraphe. Ensuite, dans le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences est présenté. Enfin, le troisième paragraphe expose les différents matériaux et échantillons utilisés.

2.2.3.1. Méthodes de la goutte posée et déposée

La méthode classique pour la mesure d'angle de contact est celle de la goutte posée. Dans cette méthode on observe la forme d'une goutte d'un alliage métallique formée sur une surface plane pour une température supérieure à sa température de fusion Figure 2.9. Un morceau de l'alliage solide est disposé sur la surface étudié et l'ensemble est placé dans un four sous vide. L'élévation de la température au-dessus de la température de fusion conduit à la fusion de l'alliage puis à l'étalement de la goutte. Cette méthode comporte cependant plusieurs inconvénients. Tout d'abord, cette méthode ne permet pas de dissocier le processus de fusion et celui d'étalement, et donc on ne peut pas étudier l'étalement isotherme de l'alliage. Ensuite, si le mouillage entre le liquide et le solide est réactif, les réactions peuvent intervenir avant l'étalement de la goutte, durant la fusion, et le phénomène ne sera pas correctement observé. Enfin, certains métaux, lorsqu'ils sont à l'état liquide, peuvent aisément former une couche d'oxyde à leur surface. Si cette pellicule d'oxyde est stable et suffisamment résistante elle peut bloquer l'étalement de la goutte. C'est le cas par exemple de l'aluminium qui nous intéresse dans cette étude et dont l'oxyde est particulièrement stable.

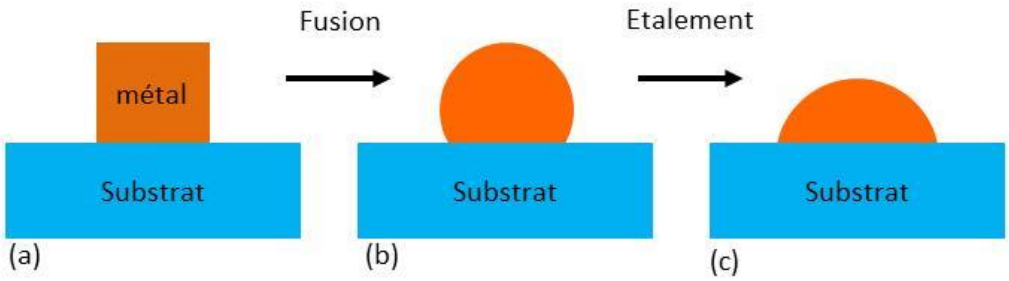


Figure 2.9 : schéma illustrant la méthode de la goutte de posée.

Les limites d'utilisation de la méthode de la goutte posée pouvant être critique dans notre cas, un protocole modifié est utilisé. Il s'agit de la méthode de la goutte déposée Figure 2.10. Elle permet de séparer les étapes de fusion et d'étalement de la goutte d'alliage métallique liquide. Le métal est placé dans un creuset en alumine qui se termine par un capillaire de diamètre 0,6 mm. Une fois la fusion opérée et la température expérimentale atteinte, un piston permet de former une goutte à l'extrémité du capillaire. Le creuset est ensuite descendu vers la surface solide à étudier et la goutte est déposée. Ce protocole offre plusieurs avantages. Tout d'abord, la couche d'oxyde formée à la surface du liquide est cassée lors du dépôt. Ensuite, si le mouillage est réactif, on s'assure qu'il n'y ait pas de réaction avant l'étalement. Enfin, les expériences peuvent être réalisées à une température

constante ce qui permet d'évaluer la cinétique d'étalement de l'alliage liquide sur un substrat en fonction de la température.

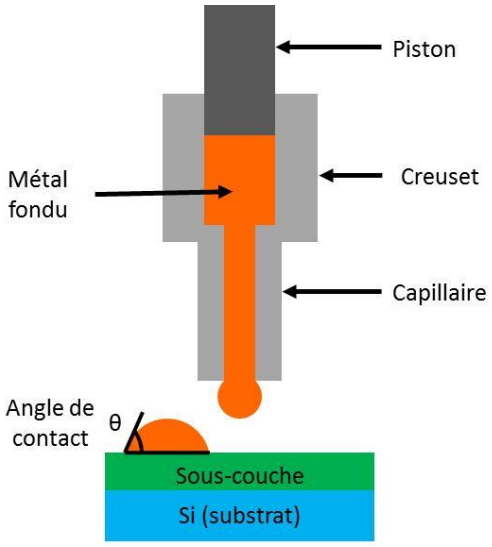


Figure 2.10 : Schéma de la mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte déposée.

Les observations sont réalisées in situ, en température, à l'aide d'une caméra (25 images/s) et à travers un hublot. L'enregistrement vidéo de l'étalement de la goutte permet ensuite la mesure et le calcul des paramètres intrinsèques des gouttes en fonction du temps via le logiciel *Drop Shape Analysis*. Un exemple de mesure d'angle de contact entre du Ge liquide à 1000 °C et une surface solide TiN est donnée Figure 2.11 (a). Les gouttes déposées ont une masse faible, généralement inférieure à 100 mg. On peut donc négliger l'influence de la gravité sur celles-ci ce qui permet de supposer qu'elles ont une forme sphérique. Cette hypothèse permet la mesure de plusieurs paramètres intrinsèques aux gouttes Figure 2.11 (b). Le rayon de base R (ou le diamètre d), la hauteur h, les angles de contact à gauche et à droite θ_g et θ_d. Le logiciel permet ensuite le calcul de l'angle de contact moyen θ_{moy} défini par :

$$\theta moy = \frac{\theta g + \theta d}{2}$$

On peut également calculer le volume V des gouttes en fonction de R et θ :

$$V = \frac{\pi R^3}{3} \times \frac{2 - 3\cos\theta + (\cos\theta)^3}{(\sin\theta)^3}$$

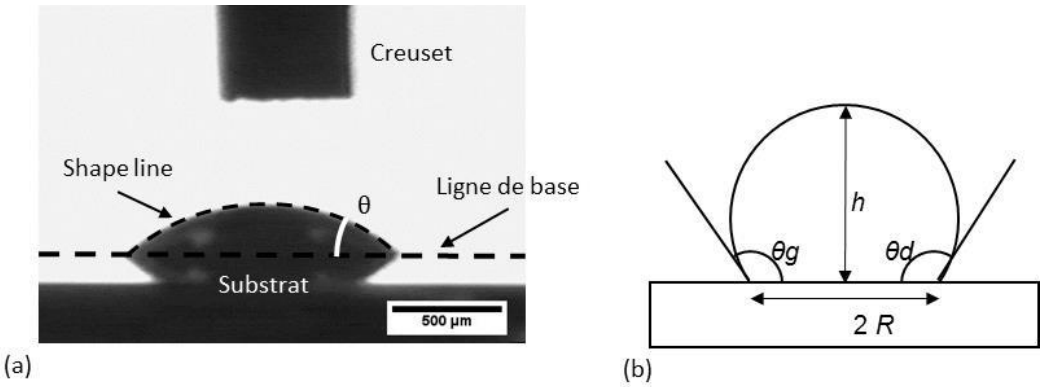


Figure 2.11 : (a) Mesure de l'angle de goutte entre le Ge liquide à 1000 °C et une surface TiN, (b) Illustration des paramètres intrinsèques des gouttes mesurés avec les expériences de dépôt de goutte.

2.2.3.2. Dispositif expérimental

Les expériences de mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte déposée sont réalisées dans l'enceinte d'un four métallique Figure 2.12. Le chauffage du four est assuré par une résistante chauffante en molybdène entourée d'écrans permettant l'isolation thermique des parois. La chambre, composée d'acier inoxydable est refroidie par une circulation d'eau. Trois hublots permettent l'observation et l'éclairage de la chambre. Les substrats sont disposés sur une platine tournante en alumine au centre de la chambre. Le creuset contenant l'alliage se trouve au-dessus de cette platine et permet de déposer précisément des gouttes à différents endroits des différents substrats grâce au capillaire et à la rotation de la platine. Le chauffage, qui est contrôlé par un système proportionnel intégral dérivé (PID) permet d'augmenter la température du four jusqu'à un maximum de 1500 °C. Deux thermocouples permettent de mesurer la température dans l'enceinte avec une précision de 3 °C. Le premier est utilisé par le système de contrôle et le second, placé sur la platine à proximité des échantillons sert aux mesures de température. Le système de pompage comporte deux pompes : une pompe primaire mécanique et une pompe secondaire à diffusion d'huile. Ces deux pompes sont également munies de pièges froids remplis d'azote liquide. Ils permettent d'empêcher le retour des vapeurs d'huile vers la chambre et améliore la qualité du pompage. Enfin, le four est relié à une bombonne de gaz inerte, de l'argon qui permet de réaliser des purges. Ce système de pompage permet d'obtenir un vide poussé pouvant aller jusqu'à 5.10^{-7} mbar.

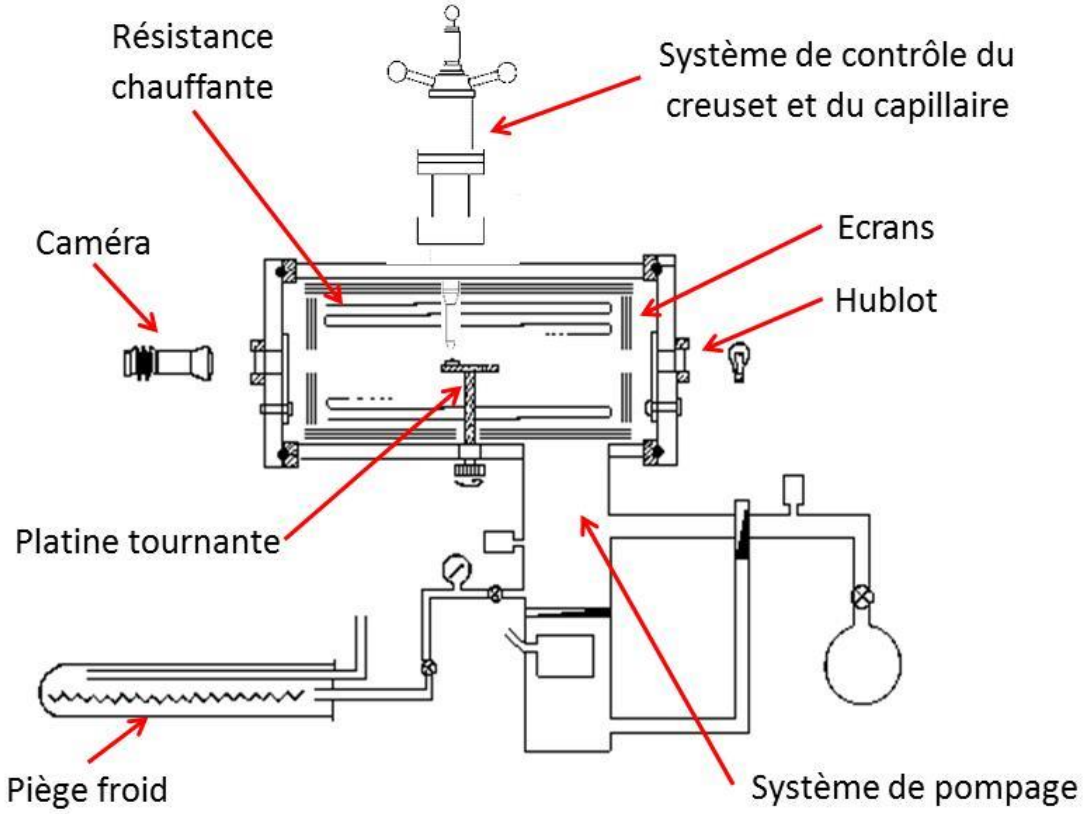


Figure 2.12 : Schéma du four métallique utilisé pour les expériences de dépôt de gouttes.

2.2.3.3. Matériaux utilisés

Trois types de substrats sont utilisés lors des expériences de mouillage : Si/SiO_2 (500 nm), Si/TiN (50 nm) et Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm). Dans le cas de ce dernier substrat, les dépôts de TiN et

d'Au ont été enchaînés afin d'éviter l'oxydation du TiN. De ce fait, lors du dépôt d'une goutte millimétrique de métal liquide, celle-ci devrait facilement dissoudre l'or et se retrouver en contact direct avec le TiN et non son oxyde natif.

La rugosité des substrats utilisés lors des expériences de dépôt de goutte a été mesurée avec un microscope à force atomique. Les valeurs de l'écart moyen quadratique Rq sont données dans le Tableau 2-2. Les rugosités des substrats sont donc suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'erreur liée à la différence entre l'angle de contact d'avancée θ_a et l'angle de recul θ_r [1].

Tableau 2-2 : Mesures AFM de rugosité des substrats servant aux expériences de la goutte déposée.

	Si/SiO_2 (500 nm)	Si/TiN (50 nm)	Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm)
Rq (nm)	0,28	1,04	0,73

Les métaux et alliages utilisés pour les expériences de mouillage sont Al pur (99,999 %) et Ge pur (99,999 %) fournis par Goodfellow et l'alliage eutectique Al-51,6wt%Ge élaboré en laboratoire à partir des éléments purs Al et Ge.

Afin d'élaborer l'alliage eutectique Al-Ge, on pèse 1,475 g d'Al et 1,571 g de Ge. On obtient donc 3,046 g d'alliage de composition 51.57 wt%Ge, ce qui est très proche de l'eutectique.

L'Al et le Ge sont ensuite placés dans un creuset en alumine dont les dimensions sont données Figure 2.13. Le creuset est ensuite placé dans un four tubulaire. Un tube en alumine à l'intérieur duquel se trouve l'échantillon est chauffé par une résistance chauffante. La température maximale de fonctionnement est 1450 °C et son contrôle est effectué par le biais d'un thermocouple dont la précision est de 3 °C. Le système de pompage, constitué d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion permet d'obtenir un vide pouvant aller jusqu'à 1.10^{-6} mbar.

Pour réaliser l'alliage eutectique Al-Ge, la température du four est élevée jusqu'à 1000 °C sous vide secondaire (10^{-6} mbar), c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion du Ge puis diminuée ~~refroidie~~ après un palier de 1h. Autour de la température de l'eutectique (424 °C), la rampe de refroidissement est diminuée à 1 °C/min pour favoriser une solidification eutectique.

Le lingot obtenu a été coupé et poli pour être observé au microscope optique, Figure 2.13. On peut noter la présence de quelques dendrites d'Al dans la zone proche de la surface du lingot. Le reste de l'alliage présente une structure eutectique homogène. Par la suite, pour s'assurer de la composition de l'alliage utilisé dans les expériences de mouillage, les morceaux de masse environ 100 mg seront prélevés dans les parties basses du lingot.

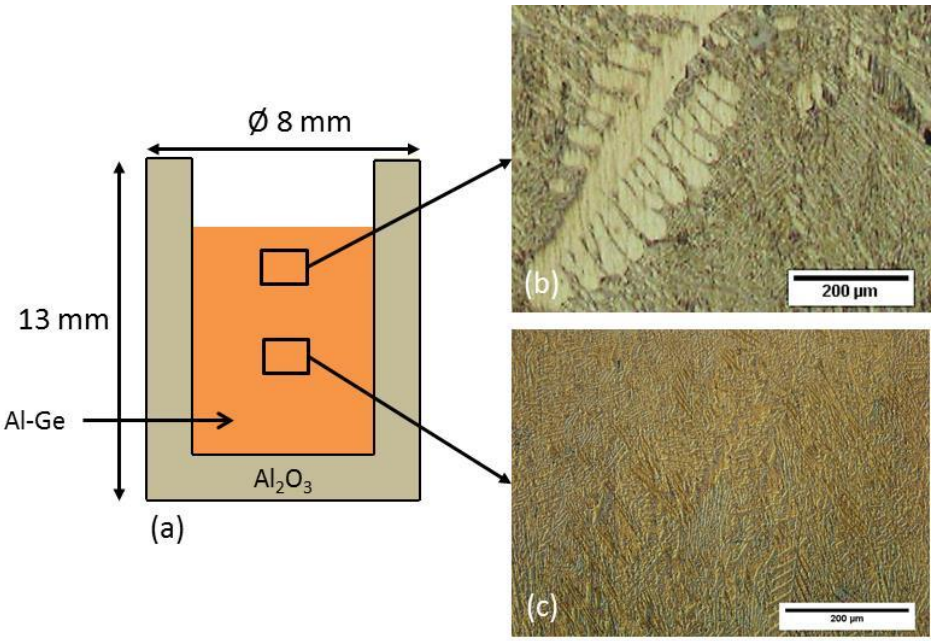


Figure 2.13 : (a) Schéma de l'alliage eutectique Al-Ge préparé dans un creuset en alumine. Microscopies optiques de l'alliage eutectique Al-Ge : (b) Dendrites de phase primaire Al, (c) eutectique Al-Ge.

La température de fusion de l'alliage qui a été préparé est mesurée avec un équipement d'analyse calorimétrique différentielle (Differential scanning calorimetry DSC). La courbe donnant la quantité de chaleur absorbée par l'échantillon en fonction de la température est fournie Figure 2.14. On mesure une température de 426,44 °C ce qui correspond à une température réelle de fusion T_f de 425,4 °C après correction. Cette valeur est très proche de la température eutectique décrite dans la littérature (424 °C). L'étalonnage en température de l'équipement de DSC, qui donne une évaluation de la température réelle en fonction de celle mesurée est présenté un peu plus loin dans l'annexe A.

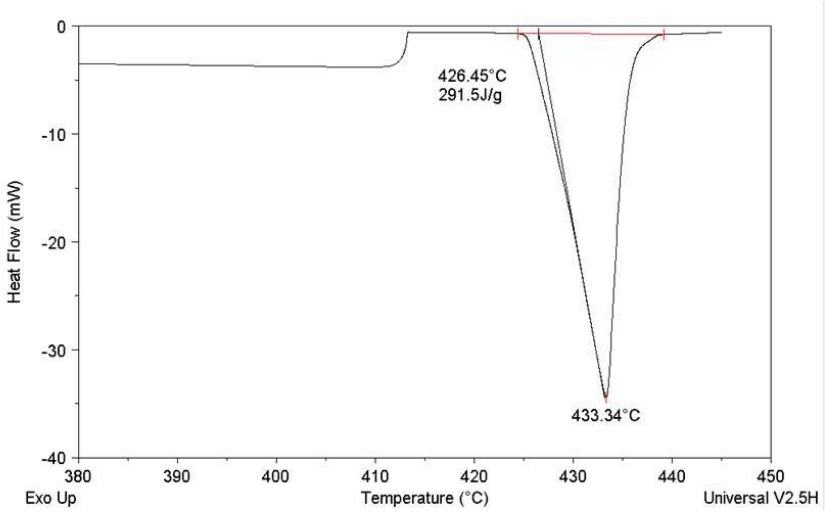


Figure 2.14: Résultat d'une mesure DSC sur un échantillon d'eutectique Al-Ge massif élaboré en laboratoire.

2.3. Méthodes de caractérisation

Dans cette partie les méthodes servant à caractériser les échantillons sont présentées. Elles sont divisées en deux catégories : celles utilisées pour étudier les échantillons et celles permettant de caractériser les assemblages collés. Ces méthodes sont utilisées pour étudier les microstructures et

les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés et pour comprendre l'influence des différents recuits et des procédés de scellement. L'ensemble des techniques utilisées est résumé dans le Tableau 2-3 ci-dessous.

Tableau 2-3 : Récapitulatif des méthodes de caractérisation utilisées.

Technique de caractérisation	Propriétés étudiées
Spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire (XPS)	Liaison et composition chimique de la surface
Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	Températures et enthalpies de changement d'état
Microscope électronique à balayage et analyse dispersive en énergie (MEB EDX)	Morphologie et composition chimique
Microscopie acoustique (SAM)	Morphologie d'une interface de scellement, présence de défauts
Microscope électronique à balayage et à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM)	Morphologie d'une interface de scellement

2.3.1. Caractérisation des échantillons

2.3.1.1. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscopy) est une technique d'analyse de la morphologie de la surface d'un échantillon [2]. Dans notre étude, l'AFM est utilisé pour mesurer la rugosité des surfaces. Durant l'analyse, une pointe connectée à un cristal piézoélectrique est amenée à proximité de la surface à étudier puis déplacée dans le plan (x,y), ses mouvements selon la dimension z perpendiculaire à la surface sont également permis. Cette technique repose sur les forces de Van Der Waals et les interactions répulsives entre la surface analysée et la pointe en silicium. Ces interactions varient en fonction de la topologie de surface et du type de matériau présent sur la surface. Les variations z de la position de la pointe sont mesurées par la réflexion d'un point laser sur la face arrière de la pointe. Cette réflexion est détectée par une photodiode et convertie en courant Figure 2.15. Un système intégral proportionnel (IDP) maintien la distance entre la pointe et la surface constante. La qualité de l'image est fonction de la forme de la sphérique de la pointe dont le rayon de courbure varie entre 5 et 10 nm.

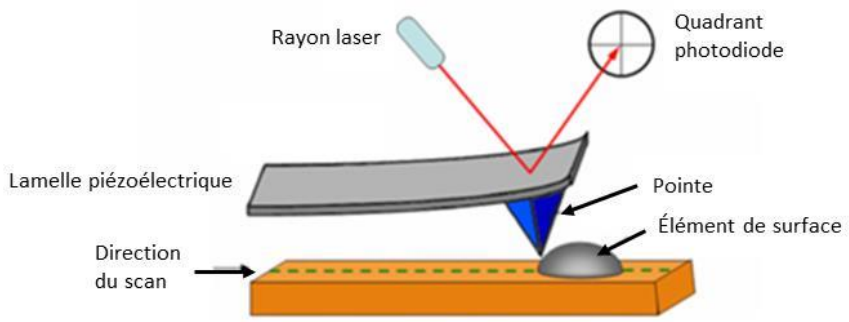


Figure 2.15 : Schéma du fonctionnement d'un AFM [3].

Lorsqu'on analyse une surface avec une mesure AFM, deux informations présentent un intérêt dans notre cas. On s'intéresse tout d'abord à la moyenne quadratique de la rugosité de surface (ou RMS pour « Roots Mean Square »), qui est la valeur standard mesurée pour l'étude de la rugosité. Elle est définie par la formule ci-dessous :

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

RMS étant la moyenne quadratique de la rugosité de surface, N le nombre de point de l'image, Z_i la hauteur du point i.

On mesure également la variation d'amplitude maximale selon l'axe perpendiculaire à la surface z, R_{max} qui est définie par la formule ci-dessous :

$$R_{max} = Z_{Max} - Z_{Min}$$

Z_{Max} étant la valeur maximale de hauteur pour toute l'image et Z_{Min} la plus basse.

2.3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

L'utilisation des rayons X permet de caractériser de manière non destructive des échantillons monocristallins ou polycristallins [4]. Dans la pratique, un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ connue est focalisé sur le matériau à caractériser. Sous certaines conditions, ce faisceau est alors diffracté par le réseau cristallin et réémis avec la même longueur d'onde. Les conditions de diffractions du faisceau incident par le cristal étudié sont données par la loi de Bragg qui s'exprime selon la formule suivante :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Avec d la distance interréticulaire entre deux plans de la famille (h,k,l), λ la longueur d'onde du faisceau, n un nombre entier qui correspond à l'ordre de diffraction.

Une illustration de la loi de Bragg est donnée Figure 2.16. Le faisceau de rayons X incident est diffracté s'il existe des plans d'espacement d qui remplissent la condition de Bragg.

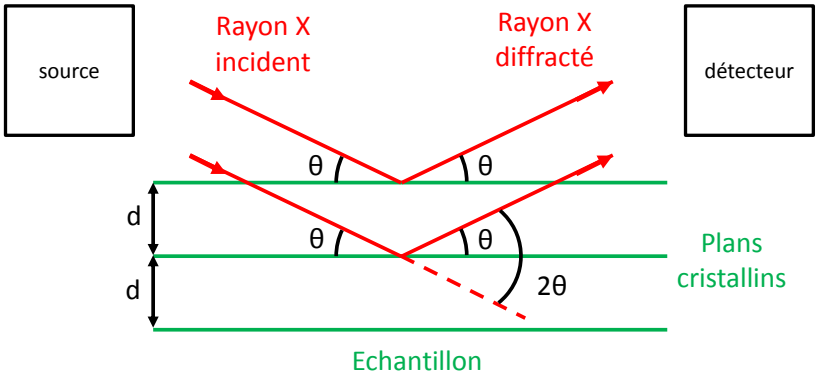


Figure 2.16 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une analyse XRD.

L'utilisation la plus courante de l'analyse par diffraction des rayons X est la caractérisation des poudres. On définit une poudre par un ensemble de petits cristaux dont l'orientation est aléatoire et qui présentent idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Lorsqu'on analyse la poudre d'un matériau par diffraction des rayons X, on obtient donc un spectre caractéristique, dit spectre de Debye Scherrer où toutes les orientations possibles des cristaux de l'élément sont représentées. Ces spectres servent de référence et permettent l'identification des différentes phases lorsqu'on analyse un matériau quelconque.

L'équipement utilisé durant ce projet réalise des analyses dites « θ-2θ ». Dans cette configuration, la source des rayons X est fixe, l'échantillon effectue une rotation avec une vitesse angulaire θ et le détecteur tourne dans le même sens mais avec une vitesse 2θ. Les analyses qui seront par la suite permettront d'étudier la cristallinité des couches Ge et Al qui sont déposées sur les substrats en identifiant les orientations cristallines présentes. La taille moyenne des grains pourra également être calculée grâce à la formule de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\tau \cos\frac{2\theta}{2}}$$

Avec L_{hkl} la taille moyenne des cristaux dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), λ la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X, τ la largeur de la raie à mi-hauteur, 2θ l'angle au sommet de la raie.

2.3.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons angulaire de rayons X (Angle Resolved X Ray Photoelectron Spectroscopy ou AR-XPS) est une technique de caractérisation non destructive qui permet une analyse de la composition chimique de la surface d'un échantillon [5]. Dans une enceinte sous vide poussé, à une pression inférieure à 10^{-7} mbar, un faisceau de rayons X d'énergie hv fixée est projeté sur l'échantillon à analyser. La surface est ainsi irradiée et ses atomes ionisés par effet photoélectrique. Cet effet conduit à l'émission de photoélectrons issus des atomes irradiés. Ce faisceau est analysé en mesurant l'énergie cinétique et l'angle de photo émission des électrons émis Figure 2.17.

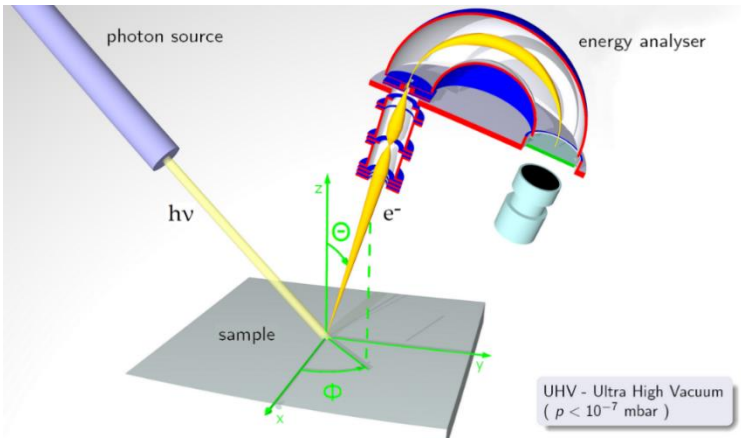


Figure 2.17 : Schéma d'une analyse XPS [6].

L'analyse repose sur le principe de conservation de l'énergie du photon. Ce principe s'applique selon la formule suivant dans notre cas :

$$E_L = h\nu - E_{C\,mes} - \phi_{spec}$$

Avec E_L l'énergie de liaison de l'électron, $h\nu$ l'énergie des photons incidents qui est un paramètre fixé par l'équipement, $E_{C\ mes}$ l'énergie cinétique du photoélectron mesurée, ϕ_{spec} le travail de sortie du spectromètre qui est un paramètre connu de l'équipement.

A la fin de l'analyse on trace un graphe donnant le nombre d'électrons émis en fonction de l'énergie de liaison. Chaque élément chimique ayant des énergies de liaison caractéristiques, l'identification des pics sur le graphe permet de remonter à la composition chimique du matériau. Un exemple de spectre obtenu suite à une analyse XPS est donné Figure 2.18.

De plus, le détecteur utilisé permet de distinguer l'angle d'émission des électrons, c'est la résolution angulaire. Cette information permet de remonter à la profondeur à laquelle se trouvent les atomes responsables de l'émission. Cette technique de caractérisation permet donc d'obtenir un profil en profondeur de la composition chimique d'un échantillon.

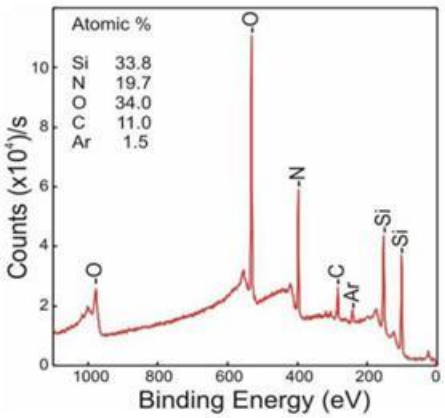


Figure 2.18 : Exemple d'un spectre XPS [7].

2.3.1.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est une mesure quantitative de la chaleur échangée entre un échantillon et son environnement en fonction de la température [8]. Un schéma est

présenté Figure 2.19. L'équipement contient un creuset vide qui sert de référence et un creuset contenant l'échantillon sur lequel se porte l'intérêt. Chacun des creusets possède sa source de chaleur, S1 ou S2. La référence est pilotée en température par une première boucle d'asservissement. Grâce à une seconde boucle on maintient la différence de température nulle entre les deux creusets. Lorsqu'une réaction endothermique ou exothermique se produit dans l'échantillon, un déséquilibre thermique intervient et la puissance thermique fournie à celui-ci est ajustée. On mesure la différence des puissances fournies à la référence et à l'échantillon en fonction de la température. La courbe obtenue présente une ligne sur laquelle apparaissent des pics correspondant à une réaction endothermique s'ils sont orientés vers le bas et exothermique dans le cas contraire. Pour les alliages métalliques cette méthode permet la mesure des températures de fusion et de solidification et une évaluation des chaleurs latentes en calculant l'aire des pics. L'appareil utilisé durant ce projet est un DSC 2920 TA Instrument.

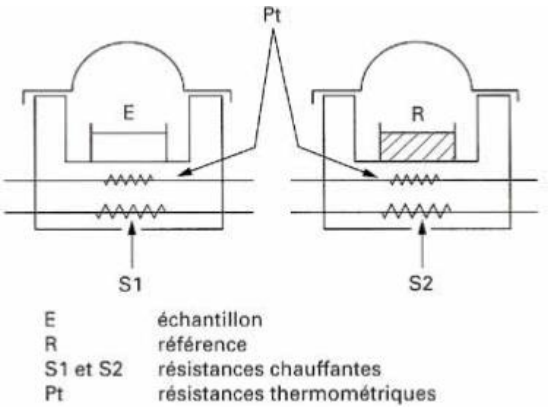


Figure 2.19 : Schéma d'une mesure DSC [8].

L'étalonnage en température de l'équipement de DSC a été réalisé en mesurant les températures de fusion de différents éléments purs (cf. Annexe A). Les mesures ont été faites pour différentes valeurs des rampes de montée et descente en température. Cette méthode a permis d'établir des équations pour corriger les valeurs de températures mesurées en fonction de la rampe. Dans toute la suite de la thèse, on indiquera dans le texte uniquement les valeurs de températures corrigées pour les mesures réalisées avec l'équipement de DSC.

2.3.1.5. Microscope électronique à balayage MEB : analyse topographique et chimique

Afin d'en caractériser la microstructure, les alliages métalliques peuvent être observés au microscope électronique à balayage (MEB). Cette méthode de caractérisation renseigne sur la topographie et la nature chimique de l'élément observé [9]. Un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon et interagit avec la matière. Les premiers produits de ces interactions sont les électrons secondaires. Il s'agit d'électrons arrachés aux atomes du matériau par ionisation qui ressortent à la surface avec une énergie faible. L'analyse des électrons secondaires permet d'obtenir un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés sont la seconde source d'information. Il s'agit des électrons primaires qui ressortent du milieu après avoir subi plusieurs chocs élastiques. Ils fournissent un contraste chimique sensible aux variations de numéro atomique du milieu. Enfin, la désexcitation des atomes de l'échantillon s'accompagne de l'émission de rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. L'analyse EDX permet alors une mesure chimique qualitative des espèces en présence.

2.3.2. Caractérisation des structures collées

2.3.2.1. Microscopie acoustique à balayage SAM

La microscopie acoustique utilise la propagation des ondes sonores à travers les matériaux. Elle permet d'obtenir une image acoustique qualitative de la microstructure mais également une mesure quantitative des propriétés mécaniques locales. Elle trouve des applications dans la microélectronique (contrôle de la qualité), la biologie, et plus généralement dans la caractérisation des matériaux [10], [11].

En microélectronique, la microscopie acoustique est utilisée pour imager en surface et en profondeur des structures complexes et en révéler les défauts. L'intensité des ondes sonores réfléchies est sensible à la différence d'impédance des matériaux qui est donnée par la formule :

$$Z_{ac} = \rho \times v$$

Avec Z l'impédance en $g.m^{-2}.s^{-1}$, ρ la masse volumique en $g.m^{-3}$ et v la vitesse de l'onde en $m.s^{-1}$. Lorsque l'onde sonore rencontre un défaut, comme une porosité contenant de l'air ou du vide, il y a rupture de l'impédance et l'appareil détecte un écho. La Figure 2.20 (a) récapitule le principe de fonctionnement d'un SAM.

En général, afin d'augmenter la résolution spatiale de cette technique les ondes sonores sont focalisées au moyen d'une lentille. Pour caractériser l'ensemble d'une structure il est alors nécessaire d'effectuer un balayage et une reconstruction d'image ultérieurement. Ce balayage impose une absence de contact entre la source acoustique et le matériau étudié, il est alors nécessaire d'assurer un bon couplage acoustique entre la tête acoustique et l'échantillon. Ce couplage est en général réalisé en plongeant l'échantillon et la lentille dans de l'eau.

Par ailleurs, pour ne détecter que l'écho éventuel de la zone d'intérêt, une sélection temporelle des échos est nécessaire. Dans le cas d'un collage des deux plaques de silicium, en général trois échos sont majoritairement visible. L'écho de surface lorsque l'onde sonore passe de l'eau au silicium, celui de l'interface de collage s'il y une délamination, et l'écho de la face arrière lorsque l'onde sonore sort de la structure. Ces trois pics reviennent successivement dans la tête acoustique qui est alors utilisée comme un capteur. Pour ne pas dépendre d'éventuelle variation de distance entre la tête acoustique et l'échantillon, on utilise astucieusement le pic de surface comme référence pour sélectionner ensuite le pic d'interface. Le temps entre le signal de surface et un éventuel signal d'interface est en effet constant et correspond à deux fois le temps de propagation acoustique dans l'épaisseur de la plaque supérieure en silicium.

L'herméticité des structures collées peut ainsi être appréciée par microscopie acoustique [12]. La Figure 2.20 (b) est un exemple d'image obtenue par SAM pour un collage Au-Si. La structure enchevêtrée des eutectiques est difficilement analysable en microscopie acoustique puisque les ondes sont sensibles à l'impédance acoustique des différents matériaux et l'écart entre les impédances des constituants de l'alliage est faible. On ne peut pas détecter la différence entre un bicouche et un mélange biphasé. Les zones sombres sont à priori les zones correctement collées alors que les zones claires correspondent à la présence de vide à l'interface de scellement.

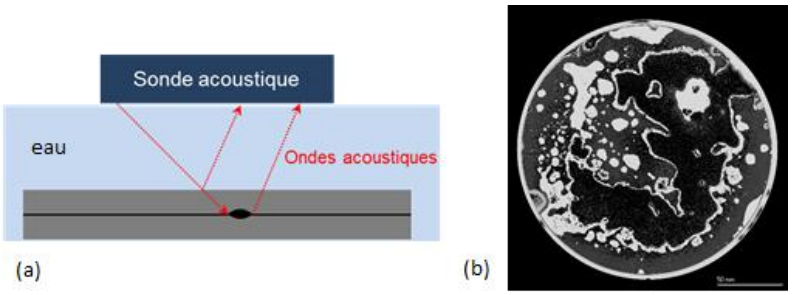


Figure 2.20 : (a) Principe de la microscopie acoustique, (b) Cliché SAM d'un scellement eutectique Au-Si réalisé au Leti.

2.3.2.2. FIB-SEM

Le FIB-SEM (*Focused Ion Beam*) est une méthode de caractérisation qui inclut une préparation des échantillons dans la colonne d'un MEB. Un canon à ions réalise des ablations de la structure à observer au MEB. On utilise généralement des ions gallium Ga^+. Ces ablations ne sont pas nécessairement réalisées perpendiculairement à la surface, ce qui permet l'observation de sections transverses. Dans le cas d'un collage, un des substrats est aminci mécaniquement entre 5 et 10 µm puis on creuse une fenêtre de 40 µm de large au niveau de l'interface scellée. On peut ainsi obtenir une découpe précise et nette d'éléments ductiles qui se déformerait lors du clivage des plaques, comme c'est le cas avec l'aluminium. Un schéma explicatif du procédé d'ablation est fourni Figure 2.21.

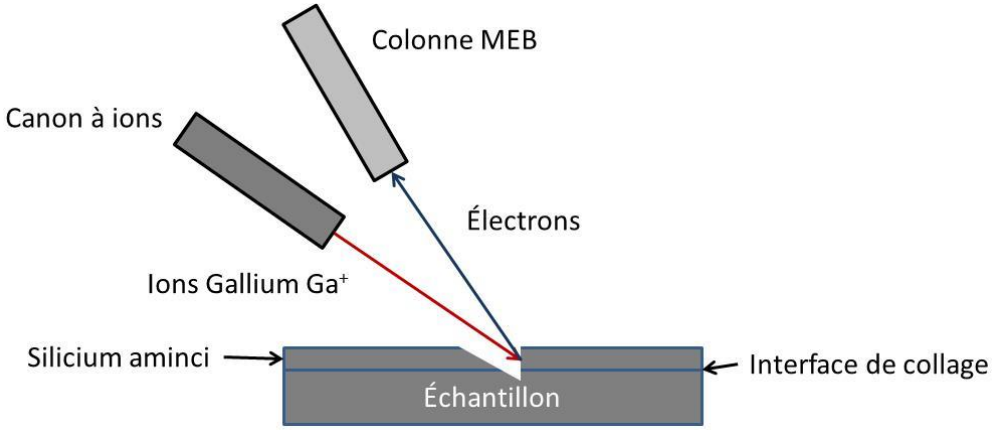


Figure 2.21 : Schéma illustrant le fonctionnement d'une analyse FIB-SEM.

Un exemple de cliché pouvant être obtenu est donné Figure 2.22. La microstructure observée est un eutectique où la phase au contraste foncé est l'aluminium et la phase au contraste clair le germanium. Le contraste chimique entre les phases Al et Ge est assez prononcé pour les identifier facilement.

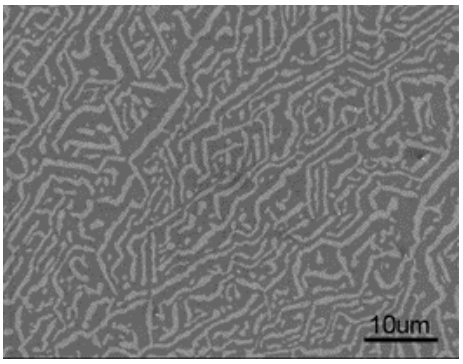


Figure 2.22 : Cliché FIB-SEM d'un scellement eutectique Al-Ge recuit à 435°C, 0,2 MPa, 30 mn [13].

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les méthodes d'élaboration des substrats et en particulier du dépôt des couches minces d'Al et de Ge. Ils peuvent se classer en deux catégories : sous-couche oxyde et sous-couche nitrurée. Les substrats utilisés dans les structures de scellement reprennent les mêmes empilements et peuvent être réalisés par deux procédés de gravure ayant chacun leurs avantages et leurs inconvénients.

Les scellements sont réalisés dans un équipement permettant le collage de plaques de 200 mm de diamètre. Il permet le contrôle de la température, de l'atmosphère de la chambre et de la force exercée sur les plaques durant le procédé.

Pour étudier le mouillage de l'alliage liquide Al-Ge sur différents substrats, on utilise la méthode complexe de la goutte déposée sous vide poussé combinée avec une caméra vidéo. Cette technique permet l'étude des cinétiques d'étalement du métal liquide en fonction de la température et de l'état de surface des différents substrats.

Enfin, il existe des techniques de caractérisation plutôt destinées aux surfaces libres et d'autres spécifiques au collage. Les méthodes servant à caractériser les collages peuvent être difficiles à mettre en œuvre et leur interprétation peut s'avérer complexe au premier abord. C'est pourquoi, dans la suite de la thèse, des études en surface libre seront conduites préalablement aux essais de collages à proprement parler. Ces premières études permettront d'identifier les phénomènes physiques importants qui impactent le procédé de scellement eutectique Al-Ge.

2.5. Bibliographie

[1] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, et B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. Elsevier Science & Technology Books, 1999.

[2] G. Binnig, C. F. Quate, et C. Gerber, « Atomic force microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, 1986.

[3] D. J. Billingsley, W. A. Bonass, N. Crampton, J. Kirkham, et N. H. Thomson, « Single-molecule studies of DNA transcription using atomic force microscopy », *Phys. Biol.*, vol. 9, n° 2, p. 021001, avr. 2012.

[4] N. BROLL, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Tech. Ing. Études Struct. Caractér.*, vol. base documentaire : TIB386DUO., n° ref. article : p1080, 1996.

[5] L. Fauquier *et al.*, « Benefits of XPS nanocharacterization for process development and industrial control of thin SiGe channel layers in advanced CMOS technologies », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 70, p. 105-110, nov. 2017.

[6] Saiht, *https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ARPESgeneral.png*. 2009.

[7] L. Diéguez, D. Caballero, J. Calderer, M. Moreno, E. Martínez, et J. Samitier, « Optical Gratings Coated with Thin Si3N4 Layer for Efficient Immunosensing by Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy », *Biosensors*, vol. 2, n° 2, p. 114-126, avr. 2012.

[8] J. GRENET et B. LEGENDRE, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Tech. Ing. Méthodes Therm. Anal.*, vol. base documentaire : TIB384DUO., n° ref. article : p1205, 2010.

[9] J. RUSTE, « Microscopie électronique à balayage Principe et équipement », *Tech. Ing. Tech. Anal. Par Imag.*, vol. base documentaire : TIB387DUO., n° ref. article : p865, 2013.

[10] Z. Yu et S. Boseck, « Scanning acoustic microscopy and its applications to material characterization », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 67, n° 4, p. 863-891, 1995.

[11] G. Matljasevic et C. C. Lee, « Void-free Au-Sn eutectic bonding of GaAs dice and its characterization using scanning acoustic microscopy », *J. Electron. Mater.*, vol. 18, n° 2, p. 327-337, 1989.

[12] W.-T. Park, J.-W. Jang, T. Clare, et L. Liu, « Microstructure and mechanical properties of aluminum–germanium eutectic bonding with polysilicon metallization for microelectromechanical systems (MEMS) packaging », *Scr. Mater.*, vol. 64, n° 8, p. 733-736, avr. 2011.

[13] F. Crnogorac, R. Birringer, R. Dauskardt, et F. Pease, « Aluminum-germanium eutectic bonding for 3D integration », in *3D System Integration, 2009. 3DIC 2009. IEEE International Conference on*, 2009, p. 1–5.

3. Chapitre 3 : Résultats préliminaires

Sommaire

3. Résultats préliminaires 65
3.1. Introduction 68
3.2. Etude en surface libre des couches minces Al-Ge 69
3.2.1. Température de fusion de l'eutectique Al-Ge déposé en couche mince 69
3.2.2. Microstructures de l'eutectique Al-Ge déposé en couche mince 71
3.3. Etude en collage des couches minces Al-Ge 73
3.3.1. Etalonnement en température de l'équipement de scellement CB8 73
3.3.2. Réalisation de collage avec des plaques entières 75
3.3.3. Réalisation de collages avec des plaques à motifs 77
3.4. Conclusion 82
3.5. Bibliographie 83

Table des illustrations

Figure 3.1 : Schéma des empilements utilisés. 69

Figure 3.2 : Résultat d'une mesure DSC sur échantillon Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm). 70

Figure 3.3 : Analyse MEB EDX d'un échantillon Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 (nm) après un recuit à 450°C pendant 10 min : (a) croissance circulaire d'un eutectique Al-Ge lamellaire autour de grains de phase primaire Ge, démouillage du liquide sur SiO_2, (b) dendrite de phase primaire. 71

Figure 3.4 : Cartographie EDX d'un échantillon Si/SiO2/Al (1000 nm)/Ge (590 (nm) après un recuit à 450°C pendant 10 min : dendrite de phase primaire Al en rouge, démouillage du liquide sur le SiO_2 en bleu. 72

Figure 3.5 : Schéma illustrant la disposition des échantillons dans l'équipement de scellement. 74

Figure 3.6 : Observations optiques en vue de dessus de dépôts Al/Ge sur sous-couche SiO_2 recuits à des températures de consigne de (a) 430°C, (b) 440°C, (c) 450°C. 74

Figure 3.7 : Observation MEB EDX en section des échantillons après un recuit à une température de consigne de 430°C pendant 10 min et utilisant des sous-couches (a) SiO_2, (b) TiN. 75

Figure 3.8 : Schéma de l'empilement utilisé pour réaliser un collage avec une plaque en verre..... 76

Figure 3.9 : Images SAM d'une plaque entière Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) collée avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble, (b) zoom sur des défauts en forme de points blancs. 76

Figure 3.10 : (a) Microscopie optique d'une plaque entière Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) collée avec une plaque en verre, (b) Schéma de l'interface de scellement présentant un trou. 77

Figure 3.11 : Schéma d'une structure de collage entre une plaque avec cordons et une plaque en verre. 77

Figure 3.12 : Images SAM d'une plaque comportant des cordons collés avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble de plusieurs cordons, (b) zoom sur un cordon comportant deux défauts distinctifs : (1) défaut de forme triangulaire, (2) trois points blancs. 78

Figure 3.13 : Observation au microscope optique des deux défauts du collage d'une plaque Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) comportant des cordons avec une plaque en verre préalablement observé au SAM : (1) défaut de forme triangulaire, (2) trois trous. 79

Figure 3.14 : Schéma de la deuxième structure de collage utilisant une plaque avec cordons et une plaque en verre. 79

Figure 3.15 : Images SAM d'une plaque comportant des cordons collés avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble de plusieurs cordons, (b) zoom sur un cordon où il semble y avoir une fuite de l'alliage. 80

Figure 3.16 : Observation au microscope optique du cordon préalablement analysé au SAM (a), (b) fuite de l'alliage liquide en dehors du cordon, (c) présence d'une dendrite d'Al et d'un trou à proximité. 81

3.1. Introduction

L'état de l'art préalablement présenté dans le chapitre 1 a montré que l'utilisation de l'alliage eutectique Al-Ge pour la réalisation de scellements peut s'avérer complexe. En effet, bien que les résultats publiés soient prometteurs il subsiste encore des phénomènes contraignants dont les mécanismes ne sont pas clairement compris. Dans ce chapitre, on se propose de réaliser des premiers essais afin de mieux appréhender les challenges à relever pour maîtriser ce procédé de scellement. La caractérisation des structures collées propres à la microélectronique peut s'avérer complexe. Le but de cette partie est donc de proposer des structures alternatives qui serviront de point de départ pour observer le comportement de couches minces Al-Ge. Ces structures devront permettre une analyse facile des résultats obtenus tout en restant proche des structures qui seront utilisées à terme.

On se propose en particulier d'observer l'adhésion de l'alliage liquide Al-Ge, les phénomènes de fuites dans des structures collées ou encore la formation de trous aux interfaces de scellements. Ces phénomènes sont liés principalement aux microstructures de solidification et au mouillage de l'alliage sur différentes surfaces solides. Comme l'a montré la littérature, ces résultats dépendent principalement de l'architecture du scellement, en particulier de la nature des surfaces solides à coller et des paramètres du procédé, tels que la température, la pression ainsi que les rampes de montées et descente en température.

Dans un premier temps, les couches minces Al-Ge déposées sur des substrats en silicium sont étudiées en surface libre. La température de fusion ainsi que les microstructures résultant de la solidification sont analysées et comparées aux résultats publiés dans la littérature en ce qui concerne l'alliage massif.

Dans un second temps, des collages entre des plaques en silicium comportant un bicouche Al-Ge et des plaques en verre sont réalisés. Cette solution permet d'observer l'interface de scellement au microscope optique sans qu'aucune préparation préalable ne soit nécessaire. De plus, elle permet également de comparer l'analyse optique du collage à celle par microscopie acoustique. L'interprétation d'une analyse SAM d'une interface de scellement eutectique peut en effet s'avérer complexe. Cette comparaison des résultats optiques et acoustiques améliorera donc notre compréhension de cette dernière caractérisation, ce qui facilitera les analyses par la suite. Finalement, dans cette partie, on analysera quels phénomènes observés en surface libre ont lieu également dans les structures collés et s'ils peuvent s'avérer critique pour la qualité de l'assemblage final.

Les phénomènes clés propres au comportement de l'alliage eutectique Al-Ge qui auront été identifiés seront étudiés plus en détail dans le chapitre 4 où des hypothèses de mécanismes seront proposées.

3.2. Etude en surface libre des couches minces Al-Ge

La caractérisation de structures collées est complexe et demande des moyens d'investigation importants. Pour faciliter l'observation, on étudie donc l'alliage en surface libre dans cette partie. Les différents échantillons utilisés sont prélevés sur des plaques en silicium. Les études sont réalisées principalement dans l'équipement de DSC présenté au chapitre 2. On mesure en particulier la température de fusion pour chacun des échantillons puis les microstructures de solidification sont analysées.

3.2.1. Température de fusion de l'eutectique Al-Ge déposé en couche mince

Dans un premier temps, la température de fusion des empilements Al-Ge qui seront utilisés dans toute l'étude est mesurée par DSC. On comparera cette valeur à celle trouvée dans la littérature pour des systèmes Al-Ge eutectiques massifs. Des échantillons d'environ 5x5 mm^2 sont prélevés sur des plaques en silicium comportant les empilements présentés sur la Figure 3.1, et les comportements des deux types de sous-couche SiO_2 et TiN sont comparées. Une fois l'échantillon placé dans l'équipement de DSC, sous atmosphère de N_2, la température est élevée jusqu'à 450°C puis l'ensemble est refroidi jusqu'à la température ambiante. Les rampes de montée et descente en température sont contrôlées autour du point de fusion eutectique et on compare trois valeurs : 1, 5 et 10°C/min.

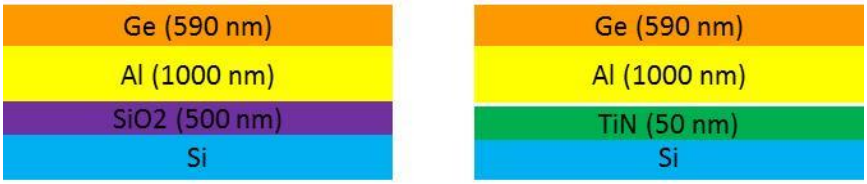


Figure 3.1 : Schéma des empilements utilisés.

Un exemple de courbe obtenue lors d'une mesure utilisant une rampe de 10°C/min est donné sur la Figure 3.2. Le pic endothermique correspondant à la fusion est facilement visible. Cependant, le pic exothermique de solidification est beaucoup plus petit. Il y a une forte différence entre la chaleur reçue lors de la fusion (35,8 mJ) et celle fournie lors de la solidification (7,3 mJ) de notre échantillon. Cette différence s'explique par l'oxydation de l'aluminium dans le liquide eutectique. En effet, lorsqu'une certaine quantité d'Al est oxydée, la quantité de liquide Al-Ge diminue et une énergie plus faible est libérée lors de la solidification. Ceci est vérifié lors de la réalisation de plusieurs cycles de montée et descente autour de la température de fusion ou lors de maintien isothermes à 450 °C. Lorsque la durée du maintien isotherme augmente, le signal de solidification diminue.

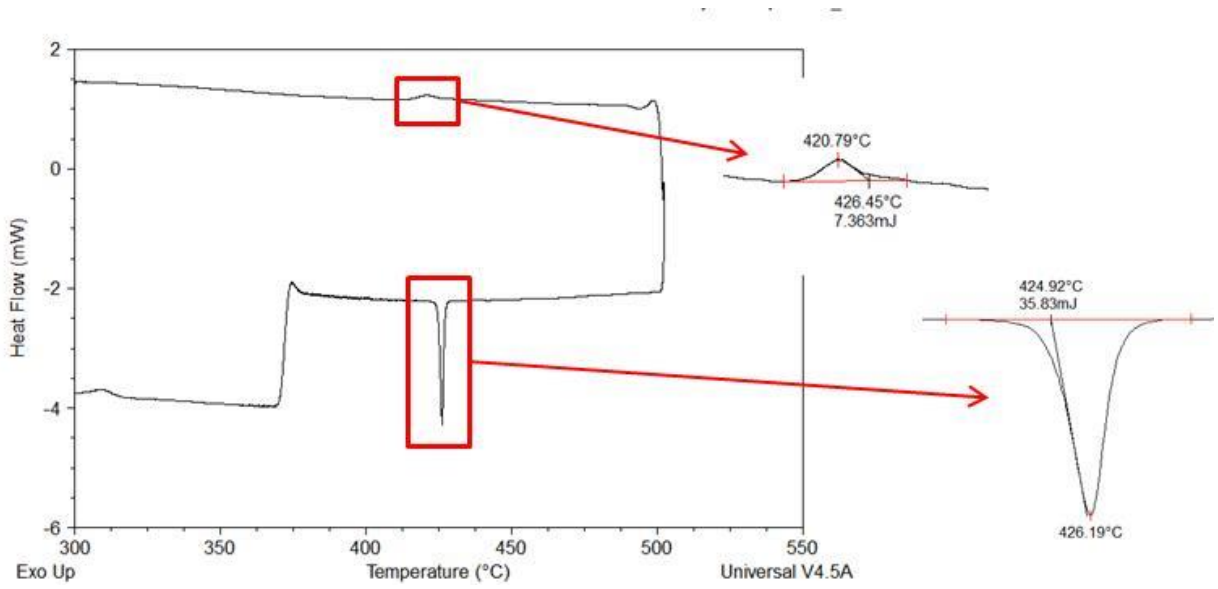


Figure 3.2 : Résultat d'une mesure DSC sur échantillon Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm).

Les valeurs moyennes obtenues pour les températures de fusion en fonction de la rampe de montée en température sont données dans le Tableau 3-1. Ces valeurs sont corrigées grâce aux équations des régressions linéaires calculées dans le chapitre 2. Lorsque la rampe augmente, la température mesurée pour la fusion de l'empilement semble augmenter. Ce résultat est cohérent avec l'analyse qui a été faite sur l'écart entre les températures réelles et mesurées. Si on s'intéresse aux valeurs après correction, on constate qu'elles sont toutes très proche de la température de fusion donnée dans la littérature pour l'eutectique Al-Ge massif, à savoir 424°C. Aucune différence n'a été remarquée entre les échantillons utilisant une sous-couche SiO_2 ou une sous-couche TiN en ce qui concerne la température de fusion.

Cependant, des différences entre les deux sous-couches ont pu être constatées en ce qui concerne le degré de surfusion. Ce phénomène sera approfondi lors de l'étude de la solidification de l'alliage Al-Ge en couches minces dans le chapitre suivant.

Les expériences ayant été réalisées plusieurs fois pour chacun des cas, on peut définir une incertitude absolue sur les mesures $\varepsilon = \frac{écart\ type}{\sqrt{nombre\ de\ mesure}}$. On en déduit que les mesures réalisées avec l'équipement de DSC sont faites avec une incertitude de 0,1 °C.

Notons enfin que l'enthalpie de fusion d'un bicouche Al-Ge mesurée par DSC a été trouvée proche de celle de la valeur théorique (voir annexe B).

Tableau 3-1 : Température de fusion de l'empilement Al-Ge mesurée par DSC en fonction de la rampe.

Rampe (°C/min)	Température moyenne de fusion mesurée (°C)	Température de fusion corrigée (°C)
1	425,1 ± 0,1	424,1 ± 0,1
5	425,6 ± 0,1	423,7 ± 0,1
10	426,1 ± 0,1	424,1 ± 0,1

3.2.2. Microstructures de l'eutectique Al-Ge déposé en couche mince

Dans ce paragraphe, on s'intéresse aux microstructures de l'alliage eutectique Al-Ge résultant de sa solidification. La solidification d'alliages Al-Ge massifs a été beaucoup étudiée, cependant le cas des couches minces est peu connu. La solidification d'un liquide est un phénomène stochastique. La dimension du système influe donc sur la probabilité qu'un germe solide se forme et de ce fait les résultats en couches minces pourraient être différents de ceux obtenus pour des systèmes massifs. Il est donc intéressant d'étudier la solidification de cet alliage en configuration couches minces et de comparer les résultats à ceux obtenus pour des systèmes de taille beaucoup plus importante (système massifs, « bulk »).

Un échantillon utilisant une sous-couche SiO_2 est analysée au MEB EDX après avoir été recuit dans l'équipement de DSC à une température de 450°C pendant 10 min (cf. Figure 3.3). Une rampe de 5°C/min a été utilisée pour les montée et descente en température dans ce cas précis. Les résultats obtenus avec une sous-couche TiN sont similaires. Les micrographies de la Figure 3.3 montrent clairement qu'il y a eu fusion de l'alliage Al-Ge qui s'est ensuite solidifié. La microstructure de solidification n'est pas homogène sur la totalité de l'échantillon (5x5 mm²). On peut distinguer principalement deux zones types montrées sur la Figure 3.3 (a) et (b). Dans la première zone, la solidification a débuté par la formation de cristaux facettés de phase primaire Ge. Ensuite, elle s'est poursuivie par une croissance de l'eutectique Al-Ge de manière circulaire autour de ces grains Ge. Cet eutectique présente une structure lamellaire avec une alternance des phases Al et Ge. L'Al apparaît en contraste foncé alors que le Ge apparaît en contraste clair. En bordure des zones circulaires d'alliage eutectique, on note l'apparition à la surface de la sous-couche SiO_2. Ce résultat laisse penser que lorsque l'alliage est en phase liquide, il démouille les surfaces SiO_2 ou TiN et se regroupe en gouttelettes de formes circulaires. Si ce phénomène est également possible dans une structure collée, cela pourrait s'avérer critique pour la tenue mécanique ainsi que l'herméticité du scellement.

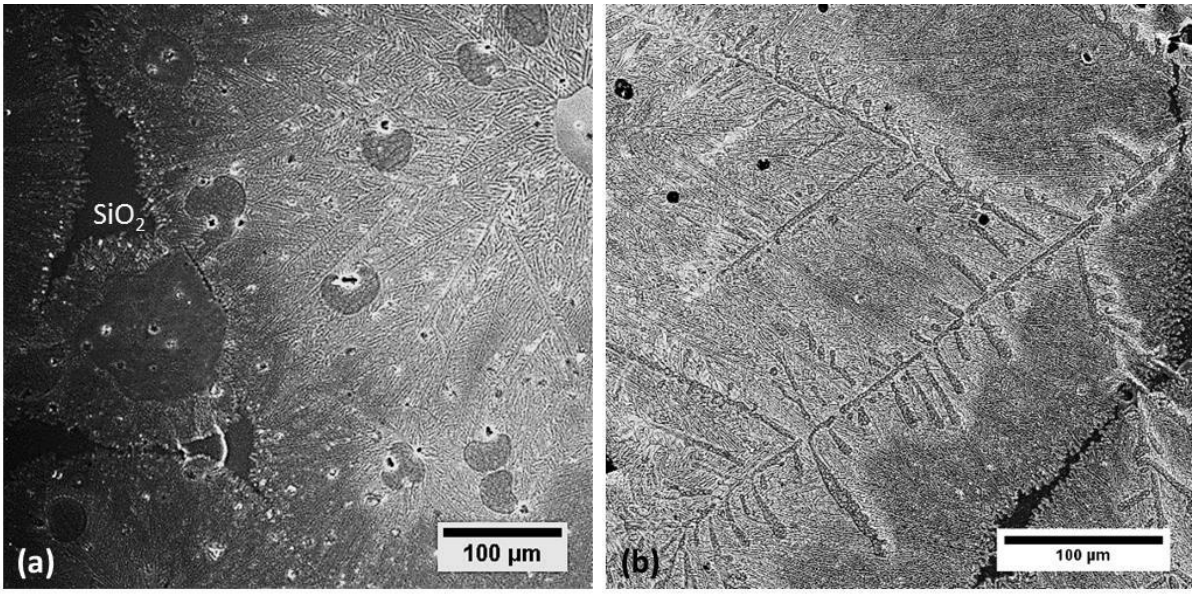


Figure 3.3 : Analyse MEB EDX d'un échantillon Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 (nm) après un recuit à 450°C pendant 10 min : (a) croissance circulaire d'un eutectique Al-Ge lamellaire autour de grains de phase primaire Ge, démouillage du liquide sur SiO_2, (b) dendrite de phase primaire.

Sur la seconde zone du même échantillon (cf. Figure 3.3 (b)), on note la présence d'une très large dendrite, de taille millimétrique. Une cartographie EDX de la zone a été réalisée (cf. Figure 3.4). Il s'agit d'une dendrite de phase primaire d'Al. Le liquide restant s'est ensuite solidifié de manière eutectique. On note également la présence de zones à contraste bleu en bordure des zones circulaires eutectiques. Il s'agit de la sous-couche SiO_2 qui n'est plus couverte par l'alliage. Ce résultat appuie encore l'hypothèse d'un démouillage de la sous-couche par le liquide qui s'est regroupé en gouttelettes.

La présence de deux phases primaires peut s'expliquer par un chemin de solidification hors équilibre thermodynamique d'un liquide de composition eutectique. En effet, la précipitation de l'eutectique Al-Ge demande une germination-croissance coopérative d'Al et de Ge. Si la barrière énergétique de ce processus est élevée, le liquide entre en surfusion. Lorsque la température diminue, la force motrice de germination d'Al et de Ge primaires augmente, ce qui peut conduire à la germination croissance de la phase primaire Ge (cristaux facettés) et/ou de la phase primaire Al (dendrites). Ensuite, la solidification se termine par la transformation eutectique. La germination croissance de l'eutectique a lieu initialement aux interfaces phases primaires (Al et Ge)/liquide.

Ce phénomène de formation de deux phases primaires dans les alliages métalliques binaires ou multiconstitués est parfois reporté dans la littérature. Citons par exemple la germination de dendrites de Sn après croissance de grosses plaquettes du composé Ag_3Sn primaire dans les alliages Ag-Sn hypereutectiques [1].

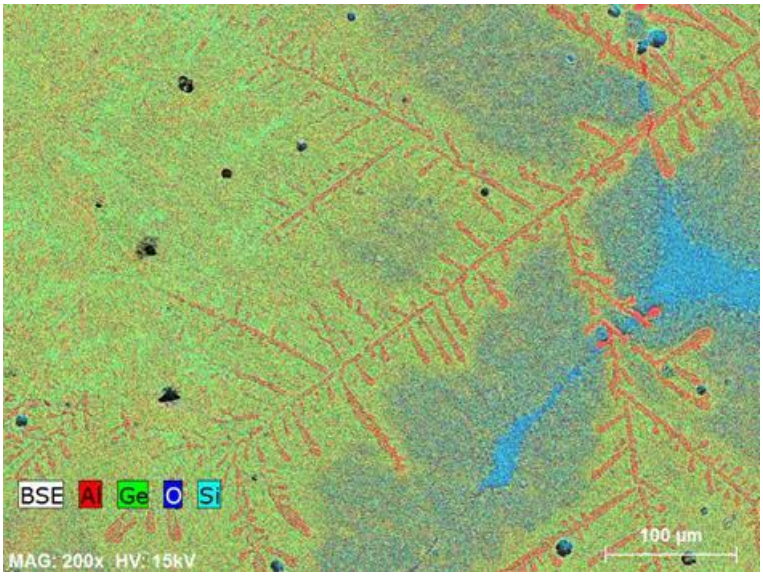


Figure 3.4 : Cartographie EDX d'un échantillon Si/SiO2/Al (1000 nm)/Ge (590 (nm) après un recuit à 450°C pendant 10 min : dendrite de phase primaire Al en rouge, démouillage du liquide sur le SiO_2 en bleu.

La présence de grains de phase primaire Ge ou de dendrites d'Al a déjà pu être observée dans le cas de système massifs [2]. Cependant, dans le cas publié par Yan et al., la solidification était effectuée avec une rampe de l'ordre de 50 K/s, soit 3000 °C/min. La diminution importante d'échelle entre le système étudié dans notre cas et les systèmes macroscopiques impliquent donc des différences majeures de comportement lors de la solidification.

En conclusion, des phénomènes de solidification primaire ainsi que de démouillage ont pu être observés lors de procédés de fusion et solidification de couches minces Al-Ge. Si ces

phénomènes se produisent également au sein de structure collées, cela pourrait s'avérer délétère pour la qualité finale des assemblages.

3.3. Etude en collage des couches minces Al-Ge

Dans la section précédente nous avons vu que le TiN ou le SiO_2 peuvent tous les deux être démouillés par l'alliage eutectique Al-Ge liquide. On s'intéresse maintenant au comportement du liquide eutectique Al-Ge et à sa solidification dans une structure collée. Pour faciliter l'observation de l'interface de scellement, les collages sont réalisés entre des substrats en silicium et des plaques en verre de 200 mm de diamètre et d'épaisseur 500 µm. La microstructure de l'interface pourra alors être observée au microscope optique à travers le verre. Cette méthode présente l'avantage qu'elle ne nécessite pas de préparation de l'interface avant analyse. De plus, elle permettra de comparer les analyses réalisées par microscopie acoustique (SAM) et les observations optiques et d'identifier la nature exacte des défauts observés au SAM.

3.3.1. Etalonnement en température de l'équipement de scellement CB8

Dans un premier temps, pour pouvoir réaliser des collages eutectiques Al-Ge, la température de l'équipement de scellement CB8 doit être étalonnée. La température lors des procédés de collage est contrôlée par le biais de thermocouples situés sur les plateaux chauffants. Il ne s'agit donc pas de la température réelle sur les plaques qui sont chauffées par conduction thermique. De plus, lorsque les expériences sont réalisées sous vide, il est connu que la thermalisation est encore plus compliquée. Il est donc nécessaire de déterminer pour quelle température de consigne on obtient une fusion des couches minces Al-Ge sur l'ensemble des plaques.

Pour ce faire, on dispose de nombreux morceaux d'environ 1x1 cm^2, prélevés sur un substrat comportant le bicouche Al-Ge, sur une plaque en silicium nue (cf. Figure 3.5). L'ensemble est placé dans la chambre de collage et disposé sur le plateau chauffant inférieur. Le plateau supérieur est ensuite amené à proximité et la température est élevée jusqu'à la température souhaitée avec une rampe de 20°C/min. L'alliage eutectique a une température de fusion bien définie. Donc, si on observe la présence d'une microstructure eutectique après recuit on pourra conclure que la température de fusion a été atteinte durant le procédé. Ce dispositif n'est cependant pas idéal puisqu'il n'y a pas de contact avec le plateau chauffant supérieur et qu'aucune pression n'est appliquée sur la plaque. Le contact mécanique entre la plaque et le dispositif de chauffage n'est donc pas optimal ce qui rend difficile la thermalisation de l'ensemble. Cependant, si un point de fonctionnement adéquat est trouvé dans cette configuration, on sait qu'il sera également adapté aux procédés de collage où la configuration sera plus propice à la thermalisation.

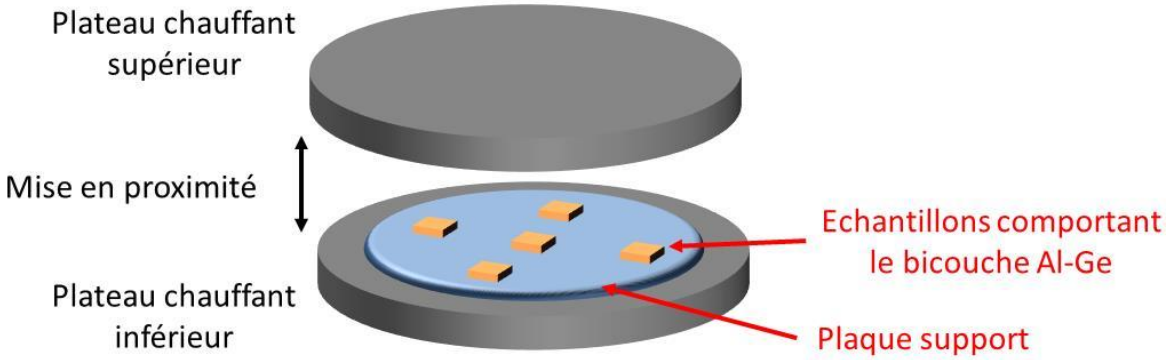


Figure 3.5 : Schéma illustrant la disposition des échantillons dans l'équipement de scellement.

Dans un premier temps, l'étalonnement en température est réalisé sous atmosphère N_2 pour faciliter la thermalisation. Après 10 min, l'ensemble est refroidi et les microstructures des différents échantillons sont observées au microscope optique. Les recuits sont effectués à des températures de consigne de 430, 440 et 450°C. L'évolution de la microstructure avec la température, observée en vue de dessus est donnée Figure 3.6.

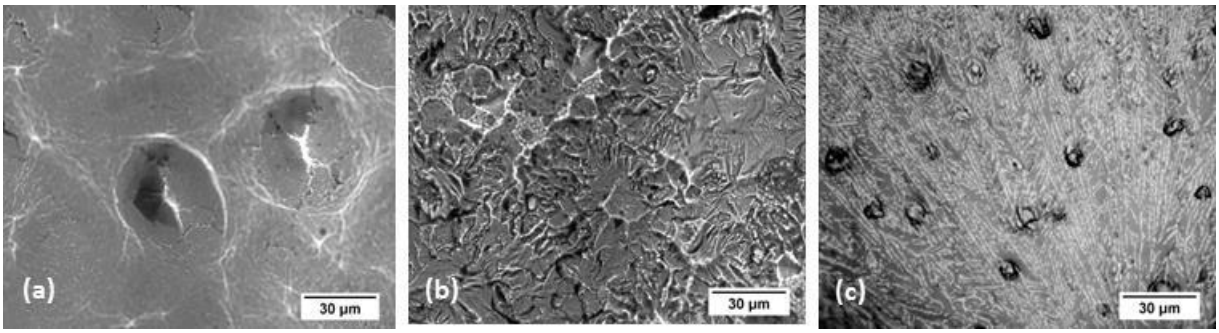


Figure 3.6 : Observations optiques en vue de dessus de dépôts Al/Ge sur sous-couche SiO_2 recuits à des températures de consigne de (a) 430°C, (b) 440°C, (c) 450°C.

Après un recuit à une température de consigne de 430°C, il n'y a pas eu de fusion de l'empilement Al-Ge. Un résultat intéressant a cependant été obtenu pour ce procédé. On note en effet une inversion des couches Al-Ge déposée sur une surface TiN lorsque l'ensemble est recuit à une température inférieure à l'eutectique (cf. Figure 3.7 (b)). Ce phénomène, bien que connu dans la littérature sous le nom de cristallisation induite par catalyse métallique (Metal Induced Crystallization MIC) est ici surprenant puisqu'il intervient dans un délai très court, 10 minutes dans notre cas contre plusieurs heures habituellement [3] et puisqu'il n'a pas été observé pour l'empilement comportant une sous-couche SiO_2. En effet, dans ce dernier cas, bien que l'interface initiale Al/Ge ait été perturbée, il n'y a pas à ce stade d'inversion de couches (cf. Figure 3.7 (a)). Il semble donc que l'emploi d'une sous-couche TiN impact le phénomène de MIC. Ce résultat intéressant sera étudié plus en détail dans le chapitre suivant.

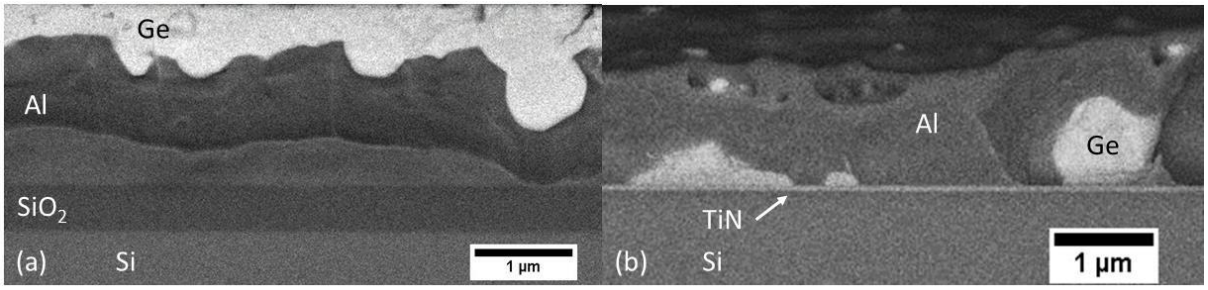


Figure 3.7 : Observation MEB EDX en section des échantillons après un recuit à une température de consigne de 430°C pendant 10 min et utilisant des sous-couches (a) SiO_2, (b) TiN.

Ensuite, lorsque le recuit est effectué avec une température de consigne de 440°C, la fusion de l'empilement Al-Ge semble se produire en certains points de la plaque. Cependant, comme ce n'est pas le cas partout, on peut en déduire que la température n'est pas homogène à tout le système. Il faut donc réaliser les recuits à une température de consigne au moins égale à 450°C pour obtenir une fusion de l'alliage Al-Ge sur l'ensemble de la plaque.

Dans un second temps, on transfert ce résultat a un procédé de recuit sous vide. On sait qu'une température de consigne de 450°C est nécessaire pour obtenir au minimum la température de fusion sur l'ensemble de la plaque. On cherche maintenant à savoir quelle est la durée nécessaire à la thermalisation de l'ensemble sous vide. Le même dispositif que précédemment est placé dans l'équipement de scellement. On augmente tout d'abord la température jusqu'à 400°C sous atmosphère N_2 puis la chambre est placée sous vide à 5.10^{-5} mbar avant d'élever la température jusqu'à 450°C. Ce procédé permet de faciliter la thermalisation. On observe ensuite les différentes microstructures pour différentes durées de recuit. Les résultats obtenus sont similaires aux précédents. On en déduit qu'il faut une durée minimale de 45 min sous vide à une température de consigne de 450°C pour permettre la fusion du bicouche Al-Ge sur l'ensemble de la plaque.

Finalement, on peut noter que pour obtenir une température au moins supérieure à la température de fusion eutectique (424 °C) en tous points de la plaque, il faut appliquer une température de consigne de 450 °C. Dans toute la suite de la thèse, lorsqu'il se fera fait mention de la température appliquée durant les expériences réalisées dans l'équipement de collage CB8, il s'agira de la température de consigne. La température réelle sur les plaques est inconnue et elle peut légèrement varier d'un point à l'autre des plaques. Pour cet équipement on retiendra :

$$T_{réelle} \approx \left(T_{consigne} - 26°C\right) \pm 10°C$$

3.3.2. Réalisation de collage avec des plaques entières

Maintenant que la température de l'équipement de scellement a été calibrée, on se propose de réaliser des collages entre des plaques comportant l'alliage Al-Ge déposé sur une sous-couche SiO_2 d'une part et des plaques en verre (Borofloat 33) d'autre part. Un schéma de la structure utilisée est donné sur la Figure 3.8. Ces expériences vont permettre d'observer de manière simple une interface de scellement Al-Ge et de comparer les analyses optiques et acoustiques (SAM). En effet, l'observation d'une interface de scellement peut s'avérer complexe et demande généralement une préparation FIB. De plus, l'interprétation des analyses SAM n'est pas toujours évidente en ce qui concerne les collages métalliques. Cette solution offre donc deux avantages.

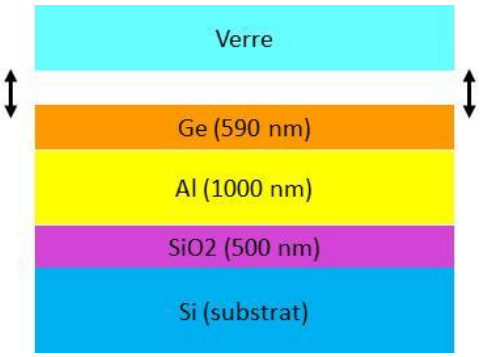


Figure 3.8 : Schéma de l'empilement utilisé pour réaliser un collage avec une plaque en verre.

Le scellement est réalisé dans l'équipement de scellement CB8. Les plaques sont mises en contact puis la température est élevée jusqu'à 400°C sous atmosphère N_2. L'enceinte est ensuite placé sous vide à 5.10^{-5} mbar et la température est élevée jusqu'à 450°C. On applique alors une force normale de 5 kN sur la plaque supérieure et la température est maintenue constante pendant 1h. Après ce palier, l'ensemble est refroidi avec une rampe de 20°C/min jusqu'à la température ambiante. Durant tout le refroidissement, la force appliquée à la structure reste constante.

On observe dans un premier temps le résultat au SAM de la Figure 3.9. L'ensemble présente de larges zones non collées, qui apparaissent en blanc sur la microscopie. Il est donc difficile de réaliser des scellements eutectiques homogènes sur des plaques entières. De plus, les différences de coefficient de dilatation thermique entre le silicium ($[2,6\text{-}4].10^{-6}K^{-1}$) et le verre ($3.25.10^{-6}.K^{-1}$) entraînent des contraintes thermiques dans les plaques lors du refroidissement ce qui pourrait être à l'origine de ce décollement. L'observation de fissures à la surface des plaques en verre après le collage appuie cette hypothèse. Nous ne nous attarderons donc pas sur ces larges zones décollées. On s'intéresse plutôt aux défauts qui apparaissent dans les zones collées. Sur le zoom (b) de la Figure 3.9, on peut noter la présence de nombreux points blancs qui semblent être des défauts circulaires.

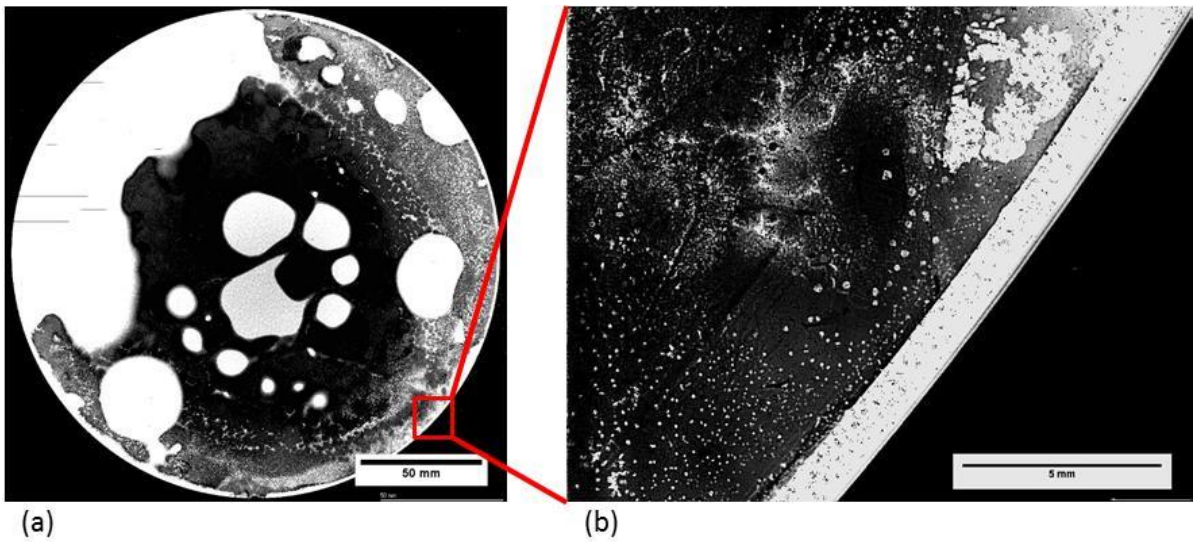


Figure 3.9 : Images SAM d'une plaque entière Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) collée avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble, (b) zoom sur des défauts en forme de points blancs.

On observe maintenant au microscope optique la zone où étaient localisés les défauts précédemment observés (cf. Figure 3.10). On note dans un premier temps la présence des phases primaires de Ge et d'Al qui apparaissent respectivement sous formes de grains ou de dendrites. Ces

microstructures avaient déjà pu être observée en surface libre et il semble donc normal qu'elle puisse apparaître dans les structures collées. Dans un second temps, on observe des zones où la sous-couche en SiO_2 est visible à travers la plaque en verre. Elle apparaît en bleu. Il s'agit des défauts observés au SAM qui sont bien des trous comme le laissait penser la première analyse. Ce résultat est d'une grande importance puisqu'il permet d'avoir des certitudes sur les zones blanches observées au SAM, ce qui n'était pas évident au premier abord. Ensuite, on constate qu'il est possible que l'alliage eutectique Al-Ge démouille les substrats à assembler. Ce phénomène peut s'avérer critique si les zones démouillées deviennent trop importantes.

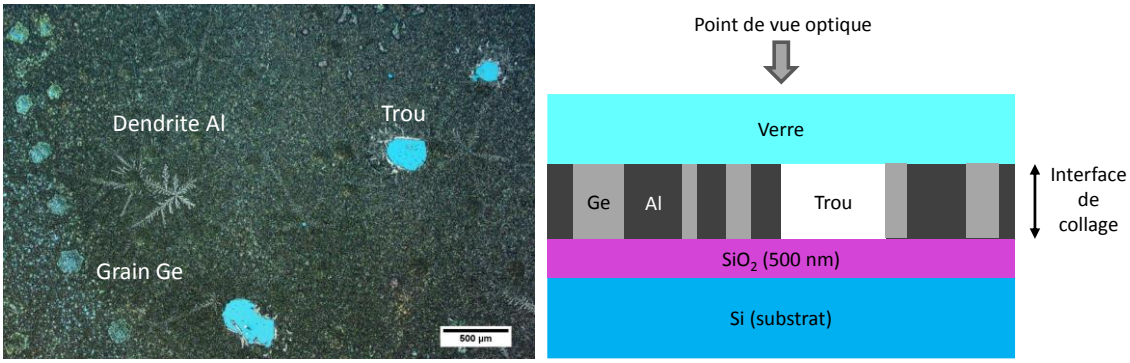


Figure 3.10 : (a) Microscopie optique d'une plaque entière Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) collée avec une plaque en verre, (b) Schéma de l'interface de scellement présentant un trou.

3.3.3. Réalisation de collages avec des plaques à motifs

Pour mieux comprendre en quoi les phénomènes précédemment observés pourraient s'avérer critique dans le cas de structures collées, on réalise maintenant des collages entre des plaques en verre et des plaques en silicium comportant des cordons de soudure. Un premier type de collage utilise la structure présentée sur la Figure 3.11. Le procédé de scellement reste le même que celui décrit précédemment. Notons que ces structures ne permettent pas d'évaluer correctement le phénomène de fuite puisque l'alliage est déposé sur toute la surface de la plaque inférieure.

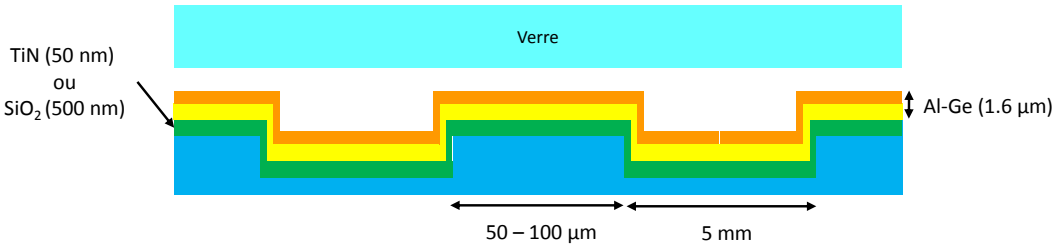


Figure 3.11 : Schéma d'une structure de collage entre une plaque avec cordons et une plaque en verre.

Tout d'abord, l'assemblage est analysé au SAM et présenté sur la Figure 3.12. Dans l'ensemble, le collage semble être de bonne qualité puisque la majorité des cordons apparaissent en noir. Cependant, en regardant en détail un cordon, on peut voir que celui-ci comporte plusieurs petits défauts qui apparaissent en blanc. On note en particulier un premier défaut de forme triangulaire puis une deuxième zone où trois points blancs apparaissent à la bordure d'un cordon.

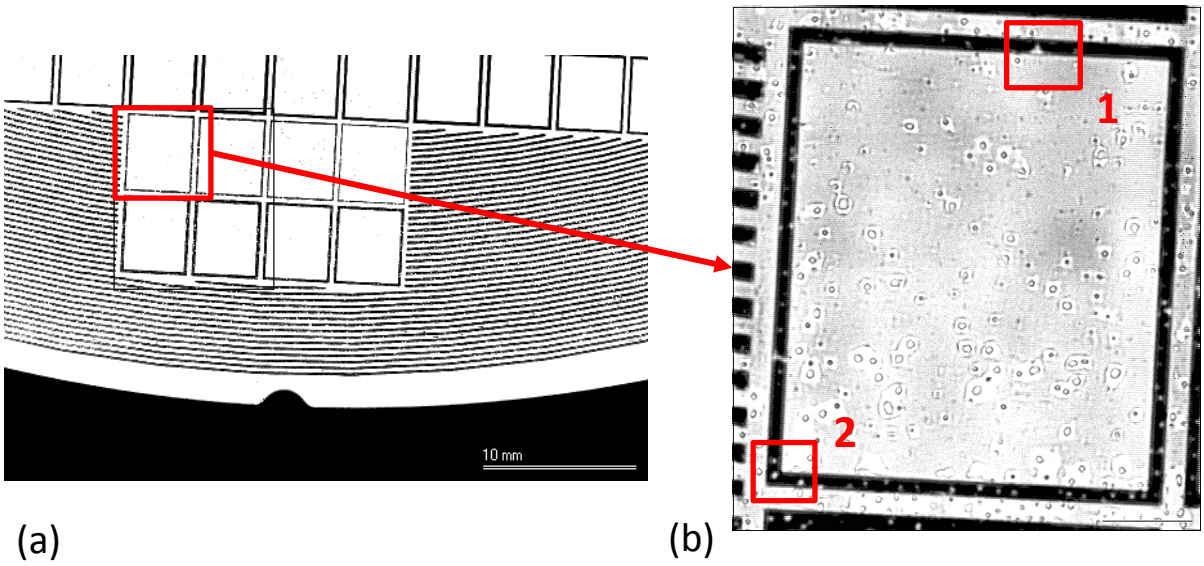


Figure 3.12 : Images SAM d'une plaque comportant des cordons collés avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble de plusieurs cordons, (b) zoom sur un cordon comportant deux défauts distinctifs : (1) défaut de forme triangulaire, (2) trois points blancs.

Les deux zones comportant des défauts sont maintenant observées par microscopie optique (cf. Figure 3.13). Sur la première microscopie on distingue une zone de forme triangulaire (1), où le SiO_2 présent au sommet du cordon est apparent. Ce qui apparaissait comme un triangle blanc était donc bien une zone non collée. L'alliage en bordure de cette zone semble former des arcs de cercle. On peut donc penser qu'il s'agit d'une zone démouillée par l'alliage liquide qui a presque traversé de part en part le cordon. Ce phénomène peut donc s'avérer critique dans le cas de scellement avec cordons puisqu'il pourrait nuire à l'herméticité du scellement. Si un trou, causé par le démouillage, venait à traverser de part en part un cordon de soudure, la cavité à l'intérieur du scellement ne serait plus hermétique. Or, le procédé d'encapsulation développé dans ce projet doit conférer aux MEMS qui seront présents à terme dans les cavités des enceintes hermétiques. En effet, comme cela a été expliqué dans le chapitre 1, il s'agit de l'un des points clés permettant le bon fonctionnement de ces capteurs.

Ensuite, ce qui apparaissait comme des points blancs au SAM s'avère bien être des trous puisqu'on voit apparaître le SiO_2, en contraste foncé, à travers le verre (cf. Figure 3.13 (2)). Ces trous ont également pu être formés par le démouillage de l'alliage en phase liquide. Une autre cause de ce phénomène pourrait être la diminution du volume de l'alliage lors de la solidification.

L'observation optique à plus fort grossissement à travers le verre n'est pas facile car de nombreux reflets viennent perturber la qualité de l'image. De ce fait, la microstructure de l'alliage Al-Ge n'a pas pu être observée en détail dans ce cas précis.

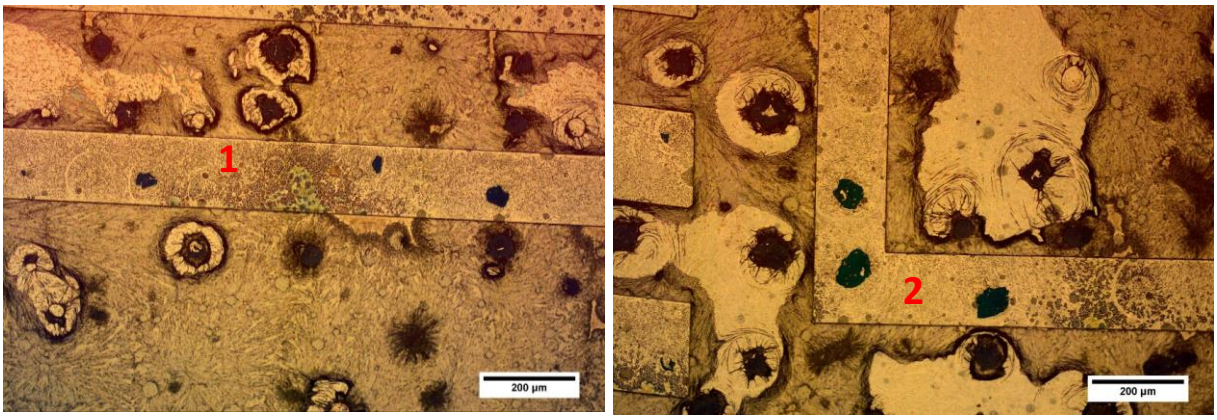


Figure 3.13 : Observation au microscope optique des deux défauts du collage d'une plaque Si/SiO_2/Al (1000 nm)/Ge (590 nm) comportant des cordons avec une plaque en verre préalablement observé au SAM : (1) défaut de forme triangulaire, (2) trois trous.

Notons que ces structures relativement à simples à réaliser ne permettent pas d'évaluer correctement les phénomènes de fuite puisque l'alliage est déposé sur toute la surface de la plaque inférieure. C'est pourquoi dans un second temps nous avons réalisé un collage avec un deuxième type de structure plus complexe présentée Figure 3.14. Les cordons de ce type demandent des procédés de gravure complexes et sont donc plus difficiles à obtenir.

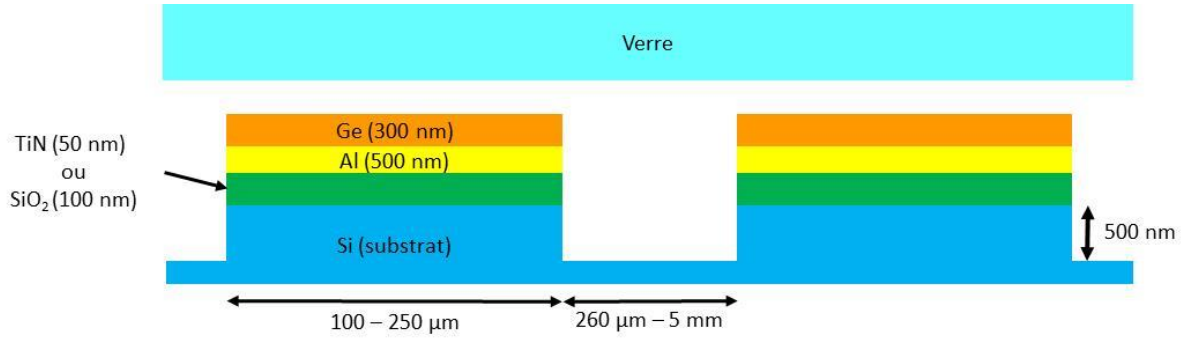


Figure 3.14 : Schéma de la deuxième structure de collage utilisant une plaque avec cordons et une plaque en verre.

L'assemblage est réalisé dans l'équipement de scellement en utilisant le même procédé que précédemment. On débute l'analyse de l'interface de scellement par une observation SAM présentée sur la Figure 3.15. Du fait de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux plaques assemblées, la structure finale présente une flèche suffisamment importante pour que l'observation dans son intégralité au SAM ne soit pas possible. La distance entre la tête du microscope et la structure collée présente des variations trop importantes d'une zone à l'autre et il n'est donc pas possible de faire la mise au point sur l'ensemble. On se concentre donc sur une zone en particulier. A première vue, le collage semble être de bonne qualité puisque les cordons apparaissent en noir. Aucun défaut de type trou n'est visible au SAM. Cependant, en regardant plus en détail un cordon, on remarque ce qui semble être un écoulement du liquide Al-Ge au niveau de l'un de ses angles.

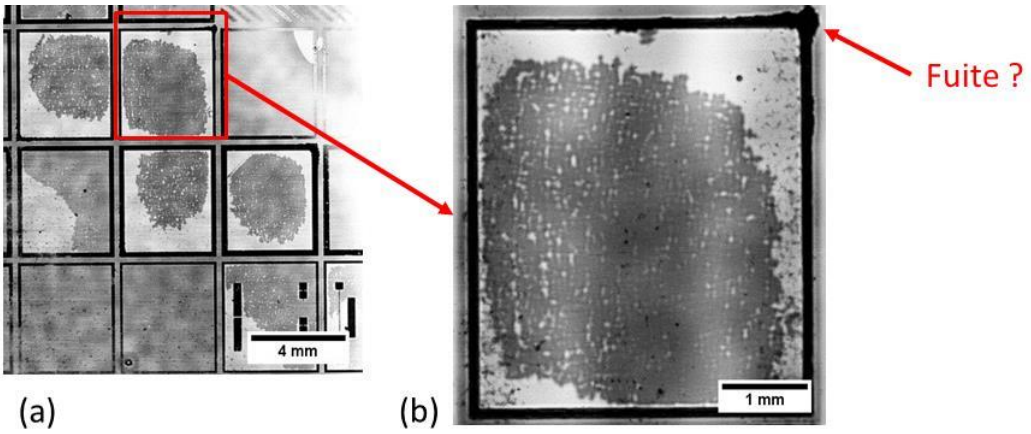


Figure 3.15 : Images SAM d'une plaque comportant des cordons collés avec une plaque en verre, (a) vue d'ensemble de plusieurs cordons, (b) zoom sur un cordon où il semble y avoir une fuite de l'alliage.

Pour confirmer l'observation faite par SAM, on obverse le cordon en question au microscope optique en vue de dessus (cf. Figure 3.16). On s'attarde dans un premier temps sur la tâche noire qui apparaissait au SAM. Elle correspond bien à une fuite de l'alliage liquide en dehors du cordon. On observe très nettement la présence de grain de phase primaire Ge ainsi qu'une microstructure eutectique dans le fond de la cavité. Le liquide a donc mouillé les parois verticales du cordon puis s'est répandu sur le fond de la plaque avant de se solidifier. L'alliage s'est répandu sur une zone relativement importante, de l'ordre de 100 µm. Ce phénomène pourrait donc se révéler critique dans le cas de collages comportant des structures réelles où des dispositifs seraient présents à proximité des cordons. De ce fait, dans le chapitre suivant une étude du mouillage de l'alliage liquide Al-Ge sera menée. Elle permettra de mieux comprendre les mécanismes responsables de cette fuite.

On observe dans un second temps une zone qui apparaissait comme collée au SAM. On note la présence de grains facettés de Ge ainsi que de dendrites d'Al. A proximité de ces deux constituants de la microstructure qui démontrent une solidification métastable, on remarque également un trou. Tout d'abord, on peut souligner que ce trou n'était pas visible au SAM. Ce point vient corroborer le fait que l'interprétation des analyses SAM d'interfaces de collage eutectique Al-Ge n'est pas aisée. Il semble que lorsque des défauts apparaissent au SAM, ils puissent être identifiés comme étant des trous ou des fuites. Cependant, tous les défauts ne sont pas forcément visibles. Dans la suite de l'étude des analyses plus approfondies devront donc compléter les observations par microscopie acoustique. Ensuite, on peut supposer que c'est la présence des phases primaires qui est responsable de l'apparition des trous. Ces phases primaires correspondent à une solidification métastable, hors équilibre qui est extrêmement rapide. Lorsqu'une dendrite se solidifie, elle pourrait former un pont solide entre les deux plaques à assembler qui seront immobilisées localement. Le liquide encore présent autour de la dendrite va ensuite se solidifier, de manière eutectique et se contracter. C'est la contraction du liquide dans une zone où les surfaces solides à assembler ne peuvent plus bouger qui pourrait conduire à la formation du trou observé [4]. Si ces trous deviennent trop important, au point par exemple de traverser le cordon, ils pourraient s'avérer critique pour le procédé puisqu'ils nuiraient à l'herméticité des assemblages.

La microstructure de l'alliage eutectique Al-Ge au niveau de l'interface de collage semble donc être un des points clés à la réalisation de scellements fiables. Dans le chapitre suivant on étudiera donc le mouillage de SiO_2 et TiN par l'alliage eutectique Al-Ge ainsi que la solidification de cet alliage dans des structures propres à la microélectronique. L'accent sera mis sur la

compréhension des mécanismes à l'origine de l'apparition des phases primaires, en particulier les dendrites. On déterminera également quels sont les paramètres qui influent sur la solidification.

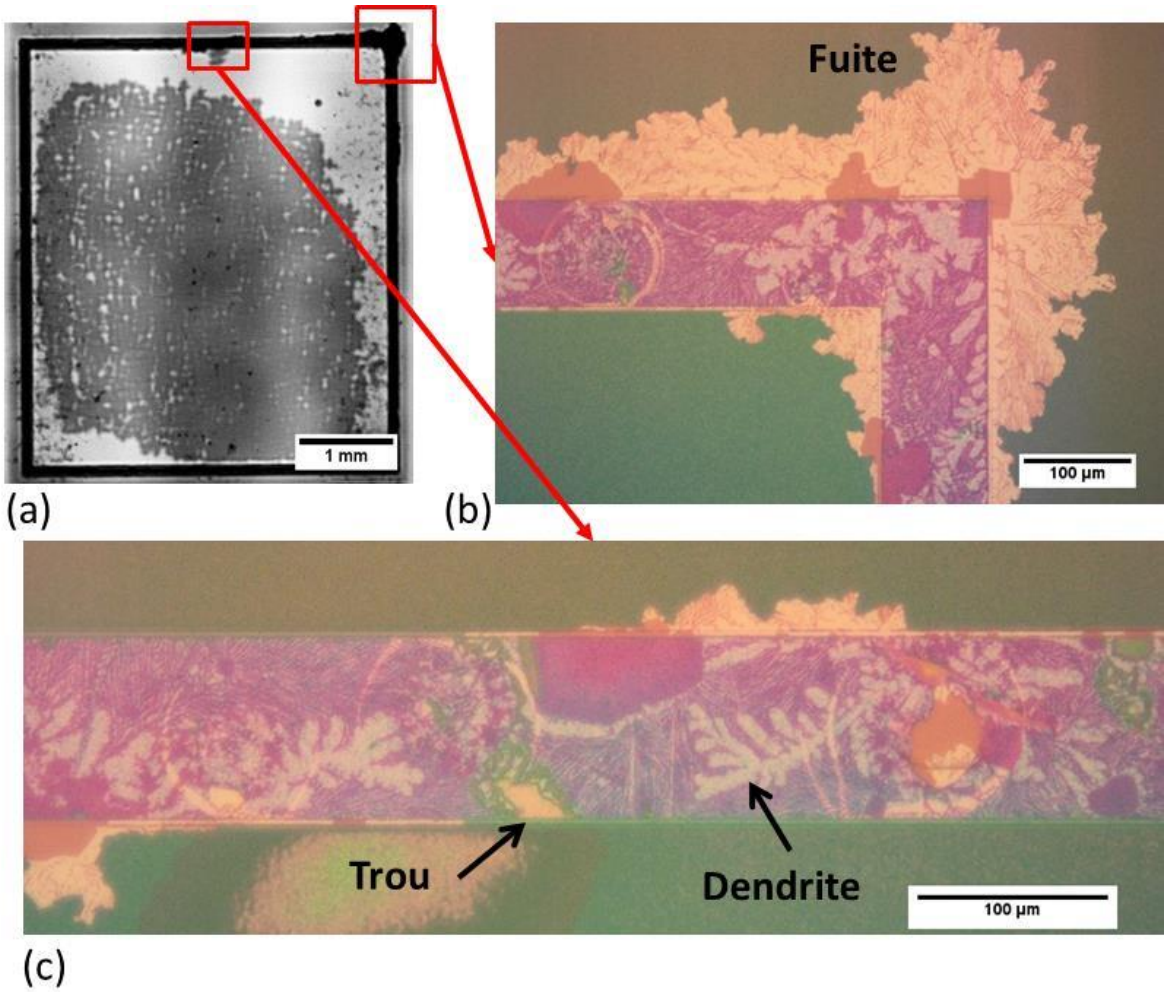


Figure 3.16 : Observation au microscope optique du cordon préalablement analysé au SAM (a), (b) fuite de l'alliage liquide en dehors du cordon, (c) présence d'une dendrite d'Al et d'un trou à proximité.

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, des essais sur des structures de tests simples ont été menés afin d'identifier les phénomènes pouvant s'avérer critiques lors de la réalisation de scellement eutectique Al-Ge. Les expériences ont été menées en surface libre ou avec des structures utilisant des plaques en verre. Les différentes microstructures de l'alliage en couche mince ont ainsi pu être observées facilement et les analyses SAM ont été comparées aux observations optiques. Les essais ont été conduits dans les équipements de DSC et de scellement, préalablement calibrés en température.

Dans un premier temps, l'alliage eutectique Al-Ge déposé en couches minces a été étudié en surface libre. Sa température de fusion a été mesurée à environ 424°C, ce qui est en accord avec la littérature. Des observations de la microstructure ont montré que l'alliage pouvait démouiller les surfaces solides sur lesquelles il est déposé et former de larges dendrites d'Al lors de sa solidification hors équilibre thermodynamique.

Dans un second temps, l'alliage a été observé dans des structures de collage. Les mêmes phénomènes de démouillage ainsi que solidification métastable ont pu être observés. Il a également été noté que l'alliage pouvait fuir en dehors des zones à coller. Il peut en résulter l'apparition de trous, critiques pour l'herméticité et la tenue mécanique, au niveau de l'interface de scellement.

Enfin, en analysant des empilements soumis à des recuits à des températures inférieures à celle de l'eutectique, des comportements de diffusion en phase solide ont été constatés. La sous-couche semble jouer un rôle dans les mécanismes responsables de ce résultat.

La microstructure, le mouillage et les phénomènes en phase solide semblent donc être des éléments clés du procédé de scellement eutectique. Dans le prochain chapitre, ces trois points seront étudiés en détail et des mécanismes régissant ce processus seront proposés.

3.5. Bibliographie

[1] K.-W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello, et C. A. Handwerker, « Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, n° 10, p. 1122‑1136, oct. 2000.

[2] N. Yan, D. L. Geng, Z. Y. Hong, et B. Wei, « Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al–Ge alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 607, p. 258‑263, sept. 2014.

[3] K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, et T. Suemasu, « Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on conducting layer coated glass substrates », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 4S, p. 04EH01, janv. 2014.

[4] A. Garnier, X. Baillin, et F. Hodaj, « Solidification and interfacial interactions in gold–tin system during eutectic or thermo-compression bonding for 200 mm MEMS wafer level hermetic packaging », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 12, p. 5000‑5013, déc. 2013.

4. Chapitre 4 : Phénomènes de base

Sommaire

4. Phénomènes de base 85
4.1. Introduction 90
4.2. Mouillage de l'alliage Al-Ge et de ses composants purs 91
4.2.1. Objectifs 91
4.2.2. Mouillage de Al-Ge sur SiO_2 91
4.2.3. Mouillage de Al-Ge sur TiN 97
4.2.3.1. Nettoyage chimique de la surface TiN 99
4.2.3.2. Mouillage de TiN sous vide à haute température 100
4.2.3.3. Surface de TiN recouvert par une couche d'or 101
4.2.4. Mouillage de Al et Ge purs sur SiO_2 et TiN 105
4.2.4.1. Mouillage sur SiO_2 106
4.2.4.2. Mouillage sur TiN 106
4.2.5. Synthèse 108
4.3. Solidification de l'alliage Al-Ge en couches minces 108
4.3.1. Objectifs 108
4.3.2. Protocole expérimental 109
4.3.3. Influence de la vitesse de refroidissement et de la sous-couche 110
4.3.4. Synthèse 113
4.4. Phénomènes de diffusion en phase solide 114
4.4.1. Caractérisation des échantillons avant recuit 114
4.4.2. Impact de la durée du recuit 116
4.4.2.1. Recuit 10 min à 415°C 117
4.4.2.2. Recuit 4h à 415°C 119
4.4.3. Impact de l'interface Ge/atmosphère sur le phénomène d'inversion de couches 120
4.4.4. Impact de l'épaisseur de la couche de Ge 121
4.4.5. Impact de la recristallisation de Ge 123
4.4.6. Synthèse 124
4.5. Conclusion 125
4.6. Bibliographie 126

Table des illustrations

Figure 4.1 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO_2 (500 nm) puis refroidie après un palier de 45 min à 450°C. 92

Figure 4.2 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO_2 (500 nm) puis refroidit après un palier de 45 min. 92

Figure 4.3 : Configurations géométriques pour la dissolution de SiO_2 dans ((Al, Ge)) liquide, (a) couche mince, (b) goutte déposée. 93

Figure 4.4 : Coupe isotherme à 450°C (723 K) du diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Si calculé avec le logiciel FactSage© en ne tenant pas compte des interactions dans l'alliage ternaire, (a) le point S correspond à la solution solide Ge-40at%Si en équilibre avec le liquide ternaire (I) et Al solide , (b) zoom sur la phase liquide avec e l'eutectique Al-Ge et le point I indiquant la solubilité maximale de Si dans le liquide Al-Ge-Si. 94

Figure 4.5 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO2 (500 nm), puis chauffée à 1000°C avant d'être refroidie. 96

Figure 4.6 : Cartographie EDX d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO2 (500 nm), puis chauffée à 1000°C avant d'être refroidie. 96

Figure 4.7 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge qui est tombée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidie après un palier de 45 min. 98

Figure 4.8 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'eutectique Al-Ge qui est tombée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min. 98

Figure 4.9 : Observation SAM de l'interface de scellement d'un collage direct TiN/TiN, la zone identifiée présente peu de défauts. 99

Figure 4.10 : Photographies et schémas de gouttes d'Al-Ge déposées sur des substrats Si/TiN (50 nm), (a) à 1000°C, (b) à 450°C. 100

Figure 4.11 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm) à 1000°C. 100

Figure 4.12: Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 1000°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidie à température ambiante. 101

Figure 4.13 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) à 450°C. 102

Figure 4.14 : Vitesse d'étalement d'une goutte Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN/Au à 450°C en fonction de l'angle de contact. 102

Figure 4.15 : Microscopie optique en vue de dessus d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm). 103

Figure 4.16 : Microscopie optique d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min. 103

Figure 4.17 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min, (a) Stabilité de la couche TiN, (b) grain riche en or. 104

Figure 4.18 : Schéma détaillant un mécanisme d'étalement d'une goutte d'Al-Ge sur un substrat Si/TiN/Au, (a) mouillage non réactif sur l'or, (b) étalement de la goutte sur le composé Al_2Au, (c) dissolution du composé dans la goutte..... 105

Figure 4.19 : Coupe isotherme à 450°C (723 K) du diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Au calculé avec le logiciel FactSage© en ne tenant pas compte des interactions dans l'alliage ternaire, (a) section complète, (b) zoom sur la phase liquide avec et la solubilité maximale de Au dans le liquide Al-Ge-Au. 105

Figure 4.20 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm) à 720°C. 106

Figure 4.21 : Microscopie optique d'une goutte d'Al déposée à 1000°C sur un substrat Si/TiN (50 nm). 107

Figure 4.22 : Microscopie optique en vue de dessus d'un cordon Si/TiN/Al/Ge après traitement thermique à 450°C pendant 10 min et refroidissement à 20°C/min. 109

Figure 4.23 : Schéma des empilements utilisés pour l'étude de la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge. 109

Figure 4.24 : Microscopies optiques en vue de dessus d'alliages eutectiques Al-Ge déposés sur SiO_2 ou TiN et refroidis avec différentes rampe. 111

Figure 4.25 : Courbe obtenue lors du recuit d'un échantillon Si/SiO2/Al/Ge dans l'équipement de DSC, rampe de montée en température 1°C/min, rampe de descente en température 10°C/min. 112

Figure 4.26 : Spectres de DRX pour des échantillons Si/SiO_2/Al/Ge et Si/TiN/Al/Ge non recuit. 115

Figure 4.27 : Diagramme de poudre de référence (a) du Ge et (b) d'Al. 115

Figure 4.28 : Spectres de DRX pour des échantillons Si/SiO_2/Al/Ge et Si/TiN/Al/Ge recuit à 415°C pendant 10 min. 117

Figure 4.29 : Section MEB EDX d'échantillons recuits 10 min à 415°C (a) Si/SiO_2/Al/Ge, (b) Si/TiN/Al/Ge. 118

Figure 4.30 : Section TEM en champ clair d'un échantillon Si/TiN/Al/Ge non recuit. 118

Figure 4.31 : Section TEM en champ clair d'un échantillon Si/TiN/Al/Ge recuit 10 min à 415°C. 118

Figure 4.32 : Cartographie EDX de sections TEM d'échantillons Si/TiN/Al/Ge (a) non recuit, (b) recuit 10 min à 415°C. 119

Figure 4.33 : Représentation schématique de la section TEM de l'empilement Si/TiN/Al/Ge recuit 10 min à 415°C (cf. Figure 4.31). 119

Figure 4.34 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 4h, (a) et (b) Si/SiO2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm). ... 120

Figure 4.35 : Schéma des empilements utilisés. 120

Figure 4.36 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 10 min, (a) et (b) Si/SiO_2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm). 121

Figure 4.37 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 4h, (a) et (b) Si/SiO2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm). 121

Figure 4.38 : Schéma de principe d'un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde à la surface. 122

Figure 4.39 : Schéma des empilements utilisés. 122

Figure 4.40 : Empilement Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (10nm) recuit à 415°C pendant 10 min, (a) image MEB, (b) cartographie EDX. 122

Figure 4.41 : Empilement Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (10nm) recuit à 415°C pendant 4h, (a) image MEB, (b) cartographie EDX. 123

4.1. Introduction

Ce chapitre 4 a pour objectifs l'étude des phénomènes physiques qui interviennent dans les scellements eutectiques Al-Ge. En effet, dans le chapitre 3, les essais préliminaires ont révélé plusieurs points qui peuvent s'avérer critiques pour l'herméticité ou la tenue mécanique de ces scellements.

Tout d'abord, il semble que le comportement de l'alliage liquide vis-à-vis des surfaces à assembler soit déterminant. Nous avons vu que l'alliage pouvait d'une part démouiller les surfaces à assembler, conduisant à la formation de trous et d'autre part s'écouler dans les cavités du scellement en mouillant les parois verticales des cordons. Ces phénomènes sont liés au mouillage de l'alliage liquide sur les différentes surfaces impliquées. Dans une première partie, des mesures de l'angle de contact de l'alliage eutectique Al-Ge et de ses constituants purs Al et Ge sur différents substrats sont donc effectuées. La méthode utilisée est celle de la goutte déposée sous vide, présentée dans le chapitre 2. L'impact de la température et de l'état de surface des substrats sur l'étalement des différentes gouttes est discuté et des mécanismes d'étalement sont proposés.

Ensuite, dans une seconde partie, la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge déposé en couche mince est étudiée. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la microstructure de cet alliage pouvait comporter des grains de phase primaire qui peuvent générer des défauts à l'interface de scellement. De nombreuses expériences sont donc menées dans un équipement de DSC pour évaluer l'impact de la rampe de refroidissement et de la sous-couche sur la microstructure et le degré de surfusion.

Enfin, dans une troisième partie, l'impact de recuits à des températures inférieures au point de fusion eutectique sur la structure d'un bicouche Al/Ge est présenté. En effet, des comportements différents sont observés suivant que les empilements comportent une sous-couche SiO_2 ou TiN. La compréhension des mécanismes intervenant pour ces températures plus basses pourrait être mise à profit pour réaliser des scellements par thermocompression Al/Al. Ils sont donc d'un réel intérêt.

4.2. Mouillage de l'alliage Al-Ge et de ses composants purs

4.2.1. Objectifs

Le scellement eutectique Al-Ge est un procédé de brasage qui fait intervenir une phase métallique liquide. Cet alliage métallique en fusion doit adhérer sur les surfaces solides à assembler afin de conférer une bonne tenue mécanique à l'assemblage final d'une part et assurer l'herméticité de la cavité scellée d'autre part. Comme mentionné au premier chapitre, une condition nécessaire pour avoir un bon brasage est un bon mouillage des matériaux à assembler par la brasure liquide (Al-Ge dans notre cas). Les expériences présentées dans le chapitre 3 ont illustré deux phénomènes liés au mouillage qui justifient une étude plus approfondie.

Tout d'abord, nous avons vu que l'alliage liquide pouvait démouiller les surfaces à assembler et se regrouper en gouttelettes. Ce comportement conduit par la suite à la formation de trous à l'interface de collage qui ont pu être observés.

Ensuite, lorsque les scellements sont réalisés avec des plaques comportant des cordons de soudure, le liquide peut mouiller les parois verticales des cordons et s'écouler dans des zones où sa présence n'est pas souhaitée.

Nous voyons donc qu'il y a un double enjeu à l'étude du mouillage du liquide eutectique ((Al-Ge)). L'angle de contact formé entre le liquide et les surfaces solides doit être suffisamment faible pour garantir une bonne adhésion. Cependant, plus l'angle de contact diminue, plus le phénomène de fuite du liquide est à même de se produire.

Deux surfaces ont finalement été retenues pour cette étude, SiO_2 et TiN. Le protocole expérimental ainsi que les échantillons utilisés ont déjà été présentés dans le chapitre 2. Les résultats obtenus pour chacune des surfaces sont présentés dans des parties distinctes. L'impact de la température et de l'état de surface sont évalués pour chacun des deux cas en s'appuyant sur les mesures d'angles de contact de l'Al, du Ge et de l'eutectique Al-Ge.

4.2.2. Mouillage de Al-Ge sur SiO_2

Dans un premier temps on étudie le mouillage d'une surface SiO_2 par l'alliage Al-Ge. Une attention particulière est portée à l'impact de la température sur les angles de mouillage et sur la stabilité de la couche SiO_2. Dans une première série d'expérience, une goutte de l'alliage eutectique Al-Ge liquide est déposée à 450°C sur le substrat Si/SiO_2 (500 nm). Aucune cinétique d'étalement n'a été observée. Le mouillage est instantané. Il n'y a pas de variation de l'angle de contact dans les 45 min qui suivent le dépôt de la goutte. La valeur de l'angle de contact mesurée pour cette goutte d'Al-Ge sur SiO_2 est :

$$\theta_{AlGe/SiO2}(450\,°C) = 118\,°$$

L'oxyde de silicium n'est donc pas mouillé par l'alliage eutectique Al-Ge. Pour vérifier que le mouillage est non réactif, l'échantillon est enrobé dans la résine puis découpé et poli. On observe le résultat en section au microscope optique (cf. Figure 0.1). On remarque tout d'abord que le substrat en silicium est fissuré sous la goutte d'Al-Ge. Cette fissure est apparue durant la préparation de l'échantillon. Il s'agit d'une rupture cohésive, ce n'est pas l'interface SiO_2/Al-Ge qui a cédé mais le

substrat en silicium. Bien que l'angle de contact soit supérieur à 90°, l'adhésion de l'alliage sur le SiO_2 semble suffisamment forte pour assurer une bonne tenue mécanique.

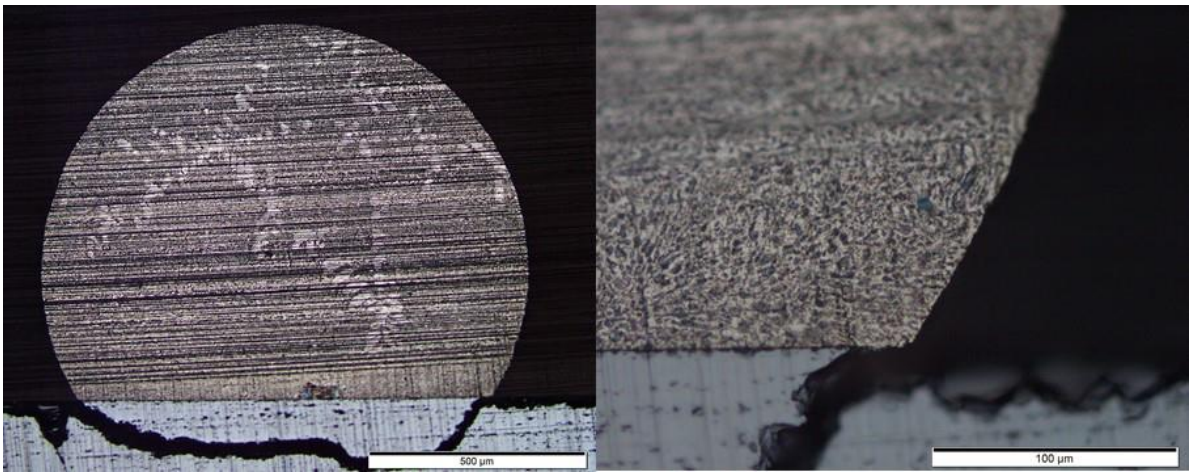


Figure 0.1 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO_2 (500 nm) puis refroidie après un palier de 45 min à 450°C.

Pour vérifier la stabilité de la couche de SiO_2, on observe l'interface entre la goutte et le substrat au MEB assisté par EDX. La cartographie obtenue est donnée Figure 0.2. On identifie la microstructure lamellaire de l'eutectique Al-Ge dans la goutte et la couche de SiO_2 intercalée entre l'alliage et le substrat. L'épaisseur du SiO_2 mesure environ 500 nm, il n'y a donc pas dissolution détectable de cette couche dans l'alliage et l'alliage eutectique Al-Ge bien visible dans la goutte ne semble pas avoir diffusé dans le substrat en silicium. On peut en conclure que le SiO_2 est stable à 450°C et pour cette gamme de température. Cette couche remplit bien son rôle de barrière à la diffusion entre la brasure et le substrat.

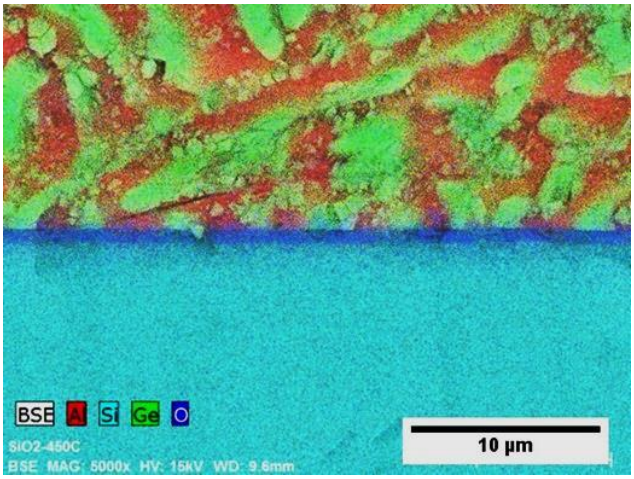


Figure 0.2 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO_2 (500 nm) puis refroidit après un palier de 45 min.

Afin de vérifier si, d'un point de vue thermodynamique, la couche de SiO_2 est stable ou non en contact avec l'alliage liquide Al-Ge de composition eutectique, nous avons étudié la réaction entre SiO_2 solide et l'alliage liquide binaire ((Al, Ge)) :

$$3\langle SiO_2\rangle + 4\big((Al)\big) \leftrightarrow 3\big((Si)\big) + 2\langle Al_2O_3\rangle \qquad (4.1)$$

Le degré d'avancement d'une telle réaction dépendra principalement de l'activité du Si dans l'alliage ternaire ((Al, Ge, Si)).

De ce fait, ce degré d'avancement dépendra très significativement de la configuration géométrique du système :

(i) Configuration assemblage où la souche de SiO_2 (ou deux couches de SiO_2) d'épaisseur 0,5 µm sera en contact avec une couche de l'alliage liquide Al-29,5at%Ge d'environ 1,6 µm d'épaisseur (cf. Figure 0.3 (a)).

(ii) Configuration goutte posée où la couche de SiO_2 d'épaisseur 0,5 µm sera en contact avec une goutte d'alliage liquide Al-29,5at%Ge de rayon d'environ 500 µm et avec un angle de contact d'environ 120° (cf. Figure 0.3 (b)).

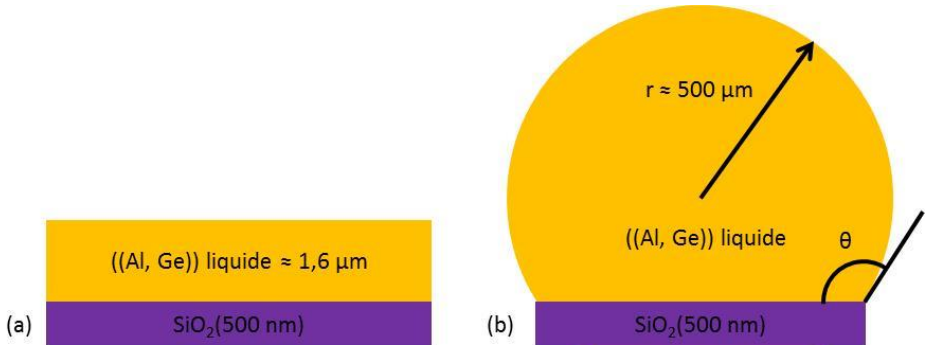


Figure 0.3 : Configurations géométriques pour la dissolution de SiO_2 dans ((Al, Ge)) liquide, (a) couche mince, (b) goutte déposée.

D'après la Figure 0.3, il est très clair que le rapport entre le nombre de moles de Si dans SiO_2 (n_{Si}) et celui d'Al dans le liquide (n_{Al}) est très différent dans les deux cas. En effet, avec les volumes molaires atomiques de l'alliage Al-Ge liquide contenant 70,5 at%Al en utilisant la loi de Végard (0,093 mol/cm^3) de la silice (0,132 mol d'atomes/cm^3) et, on trouve :

$$\left(\frac{n_{Si}}{n_{Al}}\right)_a \approx \frac{0{,}5 \times 0{,}33 \times 0{,}132}{1{,}6 \times 0{,}705 \times 0{,}093} \approx 0{,}2 \gg \left(\frac{n_{Si}}{n_{Al}}\right)_b \approx \frac{0{,}5 \times 0{,}33 \times 0{,}132}{500 \times 0{,}705 \times 0{,}093} \approx 0{,}0007$$

De ce fait, le degré d'avancement de la réaction (4.1) sera plus élevé (ou beaucoup plus élevé) dans le cas (b).

En effet, dans le cas où toute la couche de silice est dissoute dans la configuration goutte posée, la fraction molaire finale du Si dans l'alliage liquide serait de l'ordre 0,0007 donc de l'ordre de 0,07at%Si alors qu'il serait de l'ordre de 0,2 donc de l'ordre de 20at%Si dans le cas de la configuration assemblage (a).

La Figure 0.4 présente une section isotherme du système ternaire Al-Ge-Si à T = 450°C. Cette figure montre que la solubilité maximale du Si dans l'alliage liquide Al-Ge-Si à 450°C est d'environ 1at%Si ($x_{Si}(I) \approx 0{,}01$) au point I où le liquide est en équilibre triphasé avec Al et la solution solide Ge-40at%Si.

Notons que la valeur $x_{Si}(I) \approx 0{,}01$ est beaucoup plus élevée que la fraction molaire de Si dans la goutte liquide de la Figure 0.3 (b) dans le cas où toute la couche de la silice serait dissoute dans la goutte $x_{Si}^{max}(goutte) \approx 7.10^{-4}$.

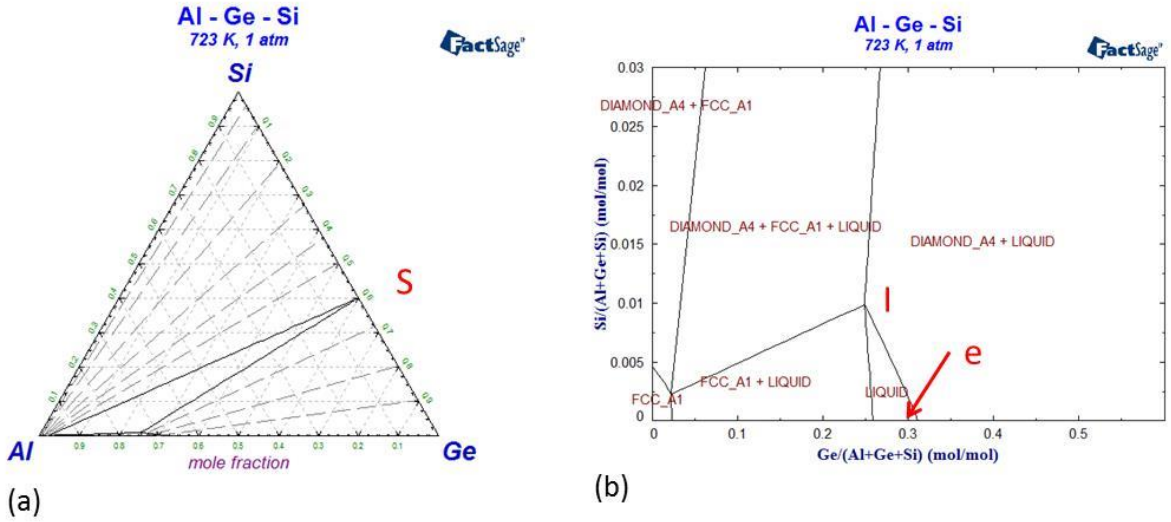


Figure 0.4 : Coupe isotherme à 450°C (723 K) du diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Si calculé avec le logiciel FactSage© en ne tenant pas compte des interactions dans l'alliage ternaire, (a) le point S correspond à la solution solide Ge-40at%Si en équilibre avec le liquide ternaire (I) et Al solide , (b) zoom sur la phase liquide avec e l'eutectique Al-Ge et le point I indiquant la solubilité maximale de Si dans le liquide Al-Ge-Si.

Donc, l'activité maximale de Si dans la goutte correspondant à la dissolution totale de la couche de silice sera très inférieure à celle correspondant au point I et la teneur en Al et Ge de la goutte ne changera pratiquement pas lors de ce processus. Autrement dit, l'activité d'Al dans le liquide restera pratiquement constante égale à celle de l'Al dans l'alliage liquide binaire de composition eutectique $a_{Al}(e)$.

La variation de l'enthalpie libre de la réaction (4.1) dans le sens de la réduction de la silice par l'Al contenu dans l'alliage ((Al-Ge)) liquide est donnée par :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTln\frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4} \qquad (4.2)$$

ΔG^0 est l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$3\langle SiO_2\rangle + 4\langle Al\rangle \leftrightarrow 3\langle Si\rangle + 2\langle Al_2O_3\rangle \qquad (4.3)$$

En prenant comme état de référence les corps purs stables à la température considérée, T = 450°C (T=723 K), c'est-à-dire les corps purs solides, ΔG^0 (T = 723 K) ≈ -544,9 kJ [1], T est la température en K et R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ la constante des gaz parfaits. a_{Si} et a_{Al} sont les activité thermodynamiques du Si et de l'Al dans l'alliage liquide ternaire Al-Ge-Si référées à Al pur solide et Si pur solide respectivement.

La réaction (4.1) se déplacera à droite tant que ΔG<0 c'est-à-dire tant que $\Delta G^0 + RTln\frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4} < 0$ et elle serait à l'équilibre si ΔG = 0.

Dans le cas de la configuration goutte posée on a $a_{Si} < a_{Si}(I)$ et a_{Al} ≈ constante= $a_{Al}(e)$ = activité d'Al dans le liquide eutectique binaire Al-29,5at%Ge.

De ce fait on a :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTln\frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4} < \Delta G^0 + RTln\frac{a_{Si}^3(I)}{a_{Al}^4(e)} \quad (4.4)$$

Avec la valeur ΔG^0 ≈ -544,9 kJ [1], $a_{Si}(I)$ ≈ 0,476 et $a_{Al}(e)$ ≈ 0,893 (cf. Annexe C), on a $RTln\frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4} \approx -10{,}7$ kJ et ΔG < - 555 kJ << 0 même après la dissolution totale de la couche de SiO_2 dans la goutte de l'alliage liquide ((Al, Ge)).

Donc, d'un point de vue thermodynamique, la dissolution d'une couche de silice d'épaisseur 0,5 µm serait dissout dans une goutte millimétrique d'alliage liquide Al-Ge eutectique à 450°C. Ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement, car la cinétique de dissolution de SiO_2 dans l'alliage Al-Ge à 450°C doit être extrêmement lente.

De ce fait, nous n'avons pas besoin d'effectuer de calcul thermodynamique dans le cas de la configuration (a) couche mince car, pour des raisons cinétiques, cette configuration est stable aussi à 450°C.

Notons enfin que dans le cas de la configuration (b) goutte posée, le terme $RTln\frac{a_{Si}^3}{a_{Al}^4}$ est toujours négligeable devant ΔG^0 dans le domaine de température 450-1000°C (cf. Annexe D) étant donné que les activités dans la solution liquide varient peu avec la température [2]. De ce fait, dans tout le domaine 450-1000°C on aura ΔG<<0 et donc la force motrice thermodynamique de dissolution de SiO_2 dans l'alliage liquide Al-Ge sera très élevée.

Afin de voir si la couche de SiO_2 se dissout dans l'alliage liquide Al-Ge à haute température, dans une série d'expériences de mouillage de l'alliage Al-Ge sur le substrat Si/SiO_2 (500 nm) à 450°C, nous avons chauffé l'enceinte jusqu'à 1000°C. L'évolution de la forme de la goutte entre 450 et 1000°C n'a pas été suivie par caméra. Néanmoins, lorsque T = 1000°C, l'alliage liquide Al-Ge présente la forme d'une calotte sphérique avec un angle apparent θ = 80°.

Afin de vérifier si cet angle correspond à celui sur la couche de SiO_2 ou non, après préparation nous avons caractérisé une section verticale de l'échantillon par microscopie optique et MEB. La Figure 0.5 montre très clairement qu'il y a eu une dissolution importante du Si dans l'alliage liquide lors du maintien isotherme d'environ 1 heure à 1000 °C. La couche de SiO_2 est évidemment dissoute dans l'alliage liquide. La face supérieure du substrat étant orientée (100), il semble que la dissolution se soit faite préférentiellement selon les plans (111) du Si. Cette dissolution du silicium par un liquide eutectique selon les plans (111) a déjà été observée par Chen et al. [3] dans le cas de scellement à base d'eutectique Au-Si. De ce fait, l'angle θ = 80° est bien un angle apparent et ne correspond ni à l'angle de contact sur SiO_2 ni sur Si (étant donné la dissolution importante de Si dans l'alliage liquide).

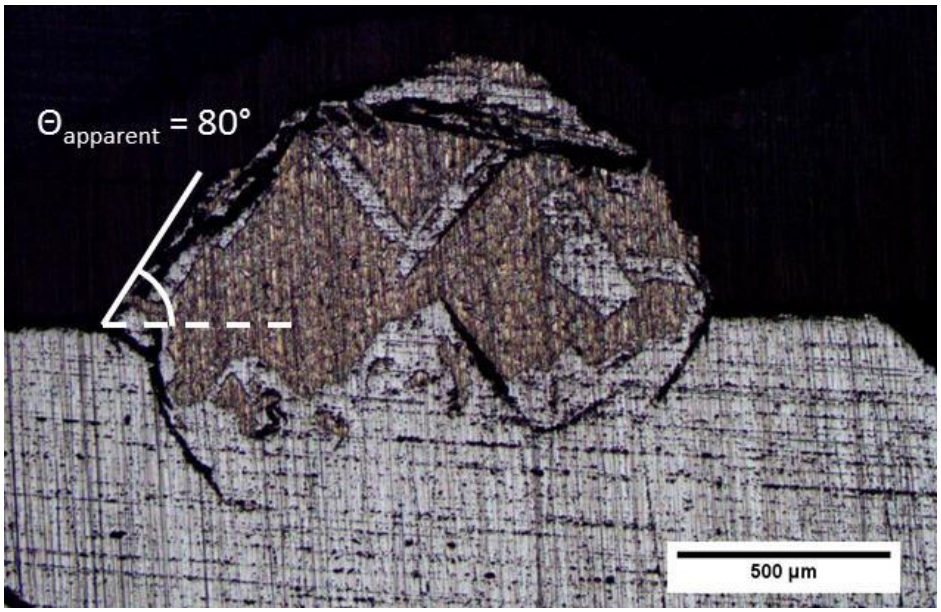


Figure 0.5 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO2 (500 nm), puis chauffée à 1000°C avant d'être refroidie.

Cette même goutte est également observée au MEB et on réalise une cartographie EDX (cf. Figure 0.6). Le liquide eutectique ((Al-Ge)) a dissout le SiO_2 puis s'est retrouvé en contact avec le silicium du substrat. On distingue plusieurs zones dans la microstructure. Une zone eutectique Al-Ge et des plaquettes de solution solide Si-Ge. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Si (cf. Figure 0.6). Lorsque le Si est dissout à une température fixée dans le liquide Al-Ge, une fois la solubilité atteinte, on précipite une solution solide Si-Ge qui est en équilibre avec le liquide.

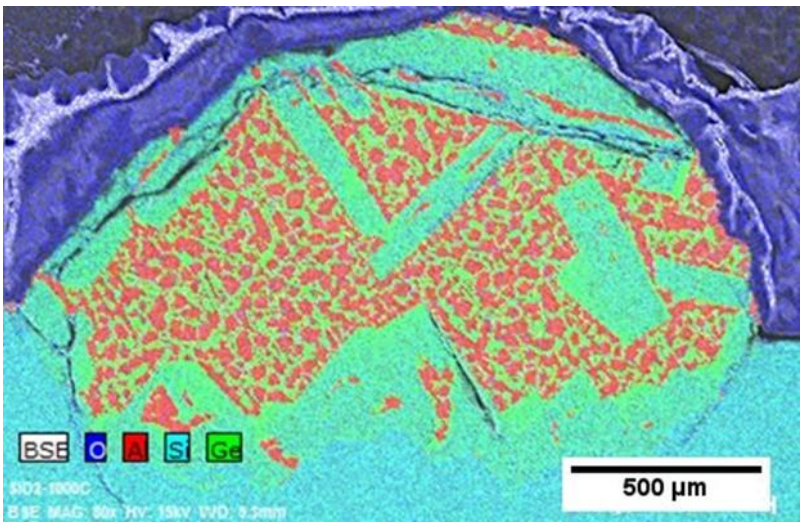


Figure 0.6 : Cartographie EDX d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/SiO2 (500 nm), puis chauffée à 1000°C avant d'être refroidie.

Notons finalement qu'il y a une très bonne adhésion entre la goutte et le substrat Si puisque les ruptures ont lieu principalement dans le substrat de Si et localement à l'interface Si/alliage.

4.2.3.Mouillage de Al-Ge sur TiN

Dans cette partie on s'intéresse aux résultats des expériences de mouillage sur les substrats Si/TiN (50 nm). On analyse tout d'abord les résultats obtenus pour les gouttes d'Al-Ge déposées à 450°C. Das le cas de 4 expériences, le mouillage est instantané durant les 45 min qu'a duré l'observation, nous n'avons pas relevé de cinétique d'étalement. La valeur moyenne obtenue pour l'angle de contact est :

$$\theta_{AlGe/TiN}\ (450\ °C) = 115 \pm 3°$$

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Xiao et Derby [4] qui ont observé le non mouillage de TiN_x ($0,8 \leq x \leq 1$) par le Cu et Ag liquide à 1150°C sous vide secondaire (10^{-5} mbar). Ils sont en désaccord avec les résultats de mouillage de AlN par Al liquide obtenus par Rhee et al. [5] qui ont trouvé que sous vide très poussé (3.10^{-7} mbar) l'angle de contact varie entre 80° et 40° lorsque la température augmente de 700 à 820°C.

Comme il a été déjà mentionné au chapitre 1, le mouillage de TiN (et en général des nitrures et carbures) dépend à la fois de l'état de la surface de TiN (formation de couches nanométriques d'oxynitrures TiN_xO_y non mouillées par les métaux liquides) ainsi que la stœchiométrie de TiN. Par exemple, dans les mêmes conditions expérimentales l'angle de contact de Cu et Ag liquide sur $TiN_{0,6}$ et $TiN_{0,8}$ est d'environ 40° et 120° respectivement.

Notons que, lors d'une expérience de mouillage de Si/TiN par Al-Ge, dès que la température a atteint 450°C, une goutte d'Al-Ge liquide est tombée d'elle-même sur le substrat. La distance entre la goutte et le substrat était d'environ 5 mm. Le mouillage était instantané et l'angle de contact θ = 70° est resté constant pendant toute la durée de l'expérience, environ 45 min. Ce résultat est relativement surprenant car c'est la seule expérience (parmi 5 expériences à 450°C) pour laquelle on a obtenu un angle $\theta < 90°$.

Deux raisons pourraient être à l'origine de ce résultat.

(i) L'état de surface de TiN est le même que pour les autres expériences (TiN oxydé) et l'angle observé est un angle d'avance $\theta_a \approx 70°$. La goutte a pu avancer au-delà de l'angle d'équilibre et rester coincée sur une rugosité du substrat. Or, étant donné le fait que la rugosité du TiN est très faible ($R_a \approx 1$ nm) et que l'écart entre $\theta_y \approx 115°$ et $\theta_a \approx 70°$ est très élevé, cette hypothèse paraît très peu probable.

(ii) L'état de surface de TiN est tel que TiN soit oxydé très peu au tout début de l'expérience puis il s'oxyde de plus en plus lors du maintien en température à 450°C. Ce point important sera discuté en détail au paragraphe suivant.

La Figure 0.7 présente deux images de microscopie optique de la première goutte d'Al-Ge qui a été déposé sur le substrat Si/TiN (50 nm). Cette goutte a formé un angle de 70° avec le substrat et est restée liquide durant 45 min à 450°C avant d'être refroidie (la seconde goutte qui a formé un angle de 110° a été détériorée lors de la préparation et n'a pas pu être observée). Comme dans le cas du mouillage sur SiO_2, on observe une rupture dans le substrat en silicium. Ce résultat montre une bonne adhérence de l'alliage sur la surface TiN. On distingue clairement la structure eutectique lamellaire présente dans la goutte.

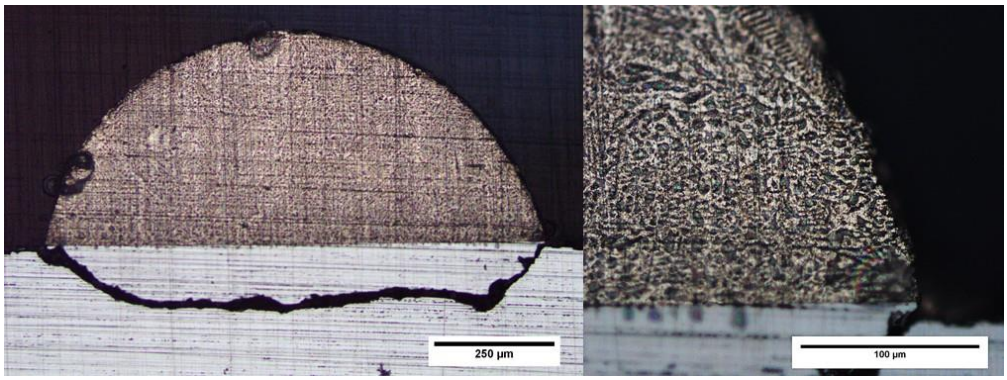


Figure 0.7 : Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge qui est tombée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidie après un palier de 45 min.

Pour vérifier la stabilité de la couche de TiN, cette même goutte est observée au MEB et on réalise une cartographie EDX (cf. Figure 0.8). On identifie les phases Al et Ge qui forment une microstructure eutectique dans la goutte. La couche de TiN est toujours présente et son épaisseur ne semble pas avoir diminué. Aucune trace d'Al ou de Ge n'est détectée dans le substrat en silicium. La couche de TiN est donc stable à 450°C et pour des durées inférieures à 45 min. Cette information est d'une grande importance pour la réalisation des futurs collages puisqu'elle confirme l'efficacité de ce matériau en tant que barrière à la diffusion de l'alliage liquide dans le cas de scellements eutectiques Al-Ge.

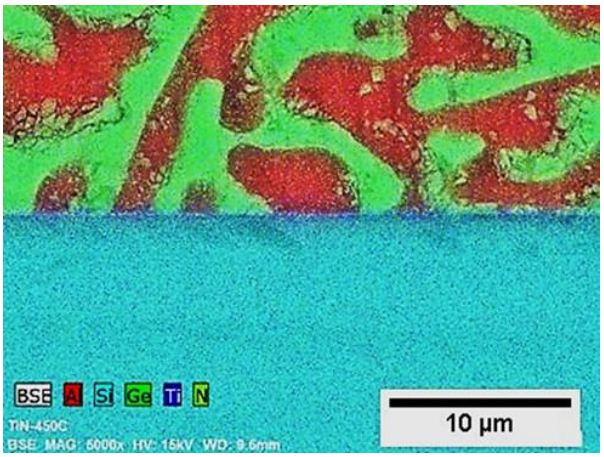


Figure 0.8 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'eutectique Al-Ge qui est tombée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min.

Lors de cette expérience nous avons donc obtenu deux valeurs différentes pour l'angle de contact entre le liquide eutectique Al-Ge et une surface TiN (70° et 115°). Nous supposons que cette différence est due à l'oxydation de la surface TiN en contact avec l'atmosphère et/ou au cours l'expérience.

Afin d'essayer de mesurer l'angle de contact entre l'alliage liquide Al-Ge et TiN non oxydé, nous avons mis en place trois types d'expériences :

(i) Nettoyage chimique de la surface TiN
(ii) Expériences de mouillage à haute température (1000 °C) sous vide
(iii) Recouvrir d'une couche d'or la surface TiN immédiatement après son dépôt et dans la même chambre sous vide.

4.2.3.1. Nettoyage chimique de la surface TiN

L'objectif est d'insérer un substrat avec une surface TiN non oxydée dans l'enceinte du four puis de déposer des gouttes de liquide eutectique à intervalles réguliers.

Dans un premier temps, deux plaques comportant le même empilement Si/TiN que précédemment sont nettoyées avec une solution d'acide fluorhydrique HF concentrée à 1% pendant environ 1 min afin de retirer l'oxyde natif de TiN. Immédiatement après cette étape de nettoyage, les plaques sont collées l'une sur l'autre par collage direct entre les deux surfaces TiN. On espère ainsi sceller l'interface et empêcher l'oxydation de la surface TiN jusqu'à l'expérience de mesure d'angle de contact. Afin de trouver une zone correctement collée, on observe l'assemblage au SAM. Bien que dans l'ensemble le scellement soit de mauvaise qualité, une zone comportant peu de défauts a été localisée (cf. Figure 0.9). C'est dans cette zone que les échantillons sont prélevés pour réaliser l'expérience de mouillage. Il est en effet toujours très délicat d'éviter toute contamination particulaire sur les surfaces hydrophobes.

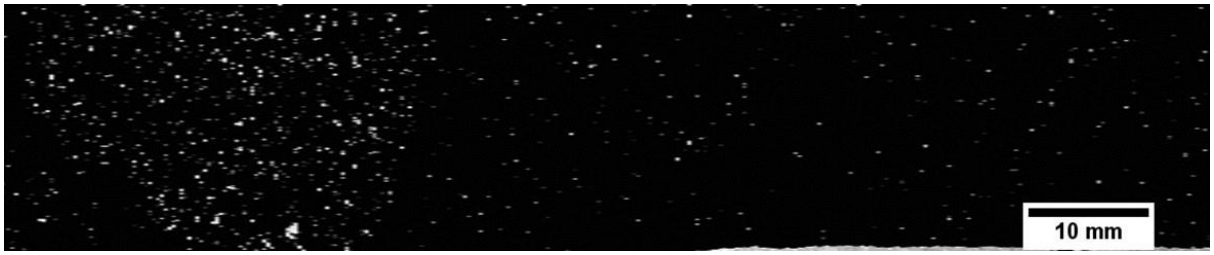


Figure 0.9 : Observation SAM de l'interface de scellement d'un collage direct TiN/TiN, la zone identifiée présente peu de défauts.

Dans un second temps, une fois l'expérience de mouillage prête, les plaques collées enfermant les surfaces TiN propres sont ouvertes en insérant une lame à l'interface puis des échantillons sont prélevés et rapidement placés dans l'enceinte du four sous vide. Cependant, étant donné les contraintes techniques, ces échantillons sont restés plusieurs minutes au contact de l'air.

Des gouttes d'Al-Ge liquide ont ensuite été déposées sur cette surface TiN à 450°C. Bien que l'objectif était de déposer une première goutte immédiatement après que la température cible ait été atteinte, du fait de la complexité du procédé, la première mesure a été effectuée après 8 min 30 s à 450°C. Les autres dépôts ont suivi à intervalles réguliers. Les résultats sont donnés dans le Tableau 0-1. Dans tous les cas, aucune cinétique d'étalement n'a été observée durant l'heure qui suivait le dépôt de la goutte. Dès la première goutte, on peut constater que la surface n'est pas mouillée par le liquide Al-Ge puisqu'on mesure un angle de contact de 111°. Les gouttes déposées par la suite, après des temps d'exposition de plus en plus long, forment également des angles de contact de l'ordre de 110° avec la surface TiN. Aucune évolution n'a pu être observée durant l'expérience. On suppose que la surface TiN était oxydée avant le dépôt de la première goutte. De ce fait cette solution ne paraît pas satisfaisante.

Tableau 0-1 : Mesure de l'angle de contact d'une goutte Al-Ge déposée sur une surface TiN après différentes durées à 450°C.

Durée du maintien à 450°C (min)	9	11	18	25	36	49
Angle de contact	111°	113°	113°	107°	117°	115°

4.2.3.2. Mouillage de TiN sous vide à haute température

On se propose maintenant de chauffer les substrats à 1000°C sous vide (5.10^{-7} mbar) pour tenter de les désoxyder. On réalise le dépôt d'une goutte d'Al-Ge sur TiN à 1000°C.

Le premier angle mesuré après un temps de contact inférieur à 25 ms (caméra CCD 40 images/s) est de 58°. Si l'on suppose que le TiN n'est pas complètement dissout dans l'alliage liquide Al-Ge pendant 25 ms alors θ = 58° correspondrait à l'angle de contact de cet alliage sur TiN non oxydé ou sur TiN partiellement oxydé. La Figure 0.10 montre des photographies et schémas de gouttes d'Al-Ge déposées sur des substrats Si/TiN (50 nm) à 1000°C et 450°C. A T = 1000°C, on suppose que la surface TiN est majoritairement désoxydée alors qu'à 450°C un film nanométrique d'oxynitrure de Ti couvre la surface de TiN et empêche ainsi un bon mouillage de cette surface.

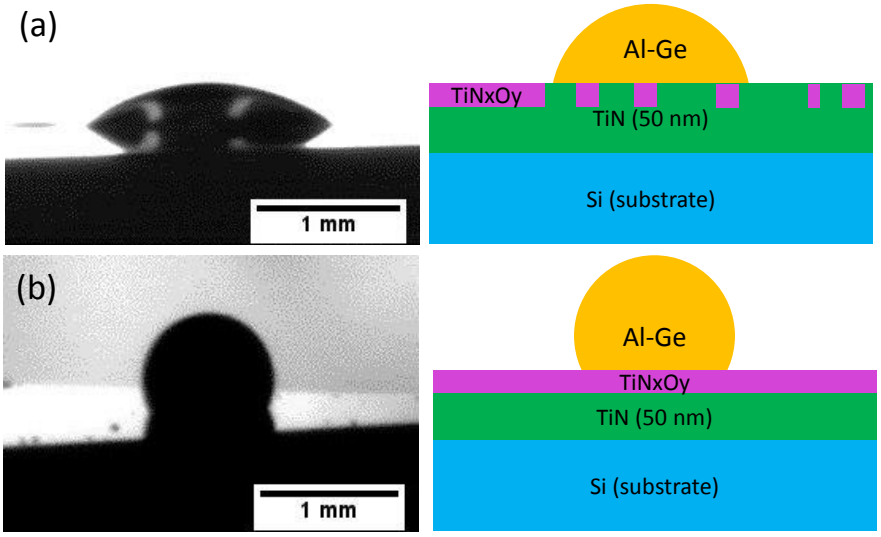


Figure 0.10 : Photographies et schémas de gouttes d'Al-Ge déposées sur des substrats Si/TiN (50 nm), (a) à 1000°C, (b) à 450°C.

Un étalement de la goutte est observé et l'angle de contact est passé de 58 ° à 50 °en approximativement 100s avant de se stabiliser autour de cette valeur finale (cf. Figure 0.11). La cinétique d'étalement est d'abord très rapide les 10 premières secondes puis plus lente.

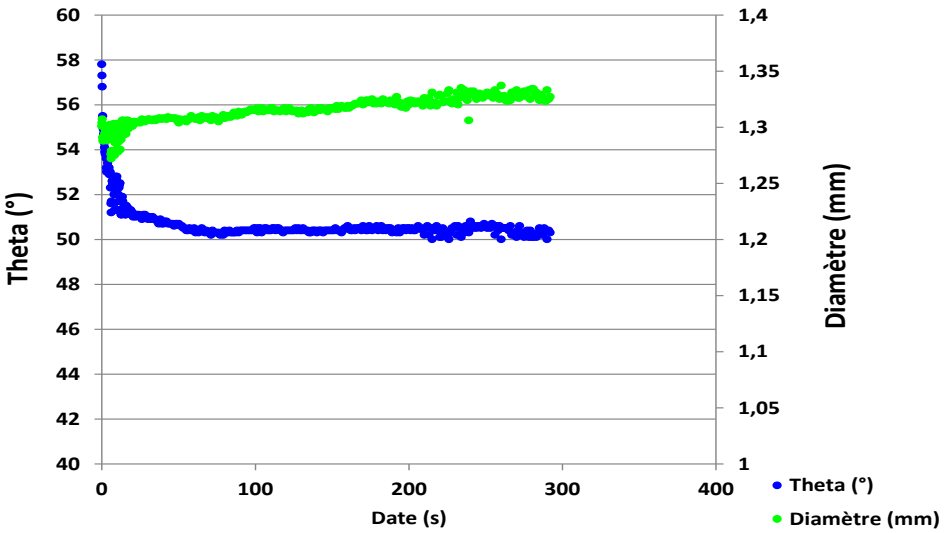


Figure 0.11 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm) à 1000°C.

Afin de vérifier la stabilité de la sous-couche TiN à 1000°C, la goutte d'Al-Ge déposée sur cette surface à cette température est observée en section au microscope optique (cf. Figure 0.12). On observe une dissolution du substrat en silicium par l'alliage Al-Ge sur une épaisseur d'environ 270 µm. Comme lors de l'expérience précédente impliquant une surface SiO_2, cette dissolution s'est faite préférentiellement selon les plans (111) du silicium.

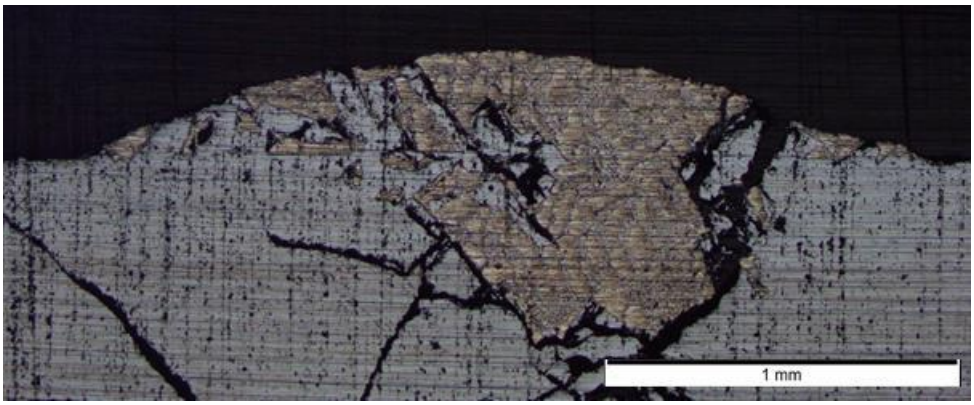


Figure 0.12: Microscopie optique d'une goutte d'eutectique Al-Ge déposée à 1000°C sur un substrat Si/TiN (50 nm) puis refroidie à température ambiante.

Notons cependant que comme la cinétique de dissolution de TiN dans Al-Ge liquide à 1000°C n'est pas connue, il est difficile d'affirmer définitivement que l'angle de contact d'Al-Ge liquide sur TiN à 1000°C est de 58°. Par contre, si θ = 58° correspond à l'angle de contact de Al-Ge sur TiN, la cinétique d'étalement de la goutte de θ = 58° à θ = 50° correspondrait au mouillage dissolutif de Al-Ge sur le substrat de Si. Cela suppose que la dissolution de la couche de TiN a lieu rapidement, en quelques secondes.

4.2.3.3. Surface de TiN recouvert par une couche d'or

Dans cette partie, une troisième solution est présentée pour mesurer l'angle de contact entre le liquide eutectique Al-Ge et une surface TiN non oxydée. Pour empêcher l'oxydation du TiN, immédiatement après son dépôt et dans la même chambre sous vide, on le recouvre d'une couche d'or d'épaisseur 50 nm. Il s'agit d'un procédé courant qui permet de recouvrir une surface et d'empêcher son oxydation. Cette méthode a notamment été utilisée par Descours et al. dans le cas du mouillage de surfaces WN par un liquide Sn-Au [6]. On réalise ensuite des mesures d'angle de contact sur les substrats Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm).

Lors d'une première expérience des gouttes d'Al-Ge sont déposées sur ces substrats à 450°C. Pour chacun des cas on observe une cinétique d'étalement des gouttes (cf. Figure 0.13). Dans l'exemple présenté, l'angle de contact passe de 65° à 40° en 150 s approximativement.

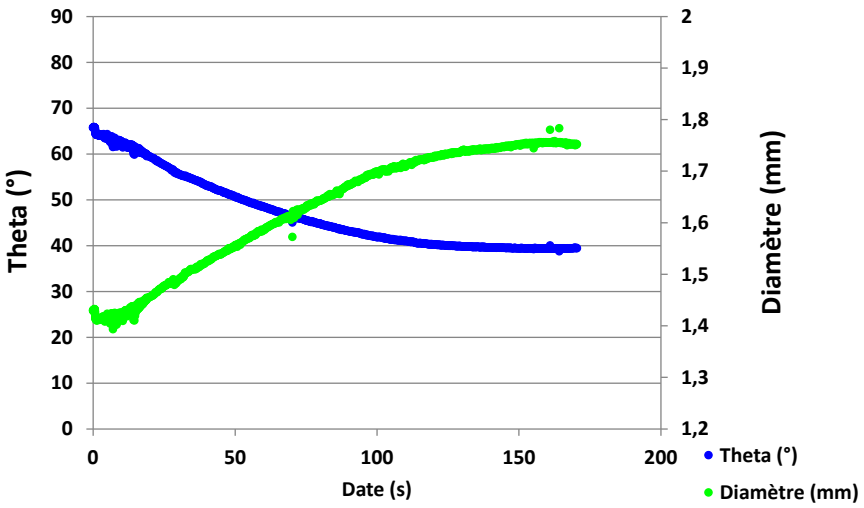


Figure 0.13 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) à 450°C.

On constate une variation pratiquement linéaire du diamètre de base de la goutte au cours du temps. Ceci est bien vérifié lorsque l'on trace la vitesse d'étalement de la goutte en fonction du temps ou de l'angle de contact (cf. Figure 0.14). De ce fait, la cinétique d'étalement de la goutte est limitée par la cinétique réactionnelle au niveau de la ligne triple (formation d'une couche réactionnelle ou dissolution d'une couche protectrice [7]).

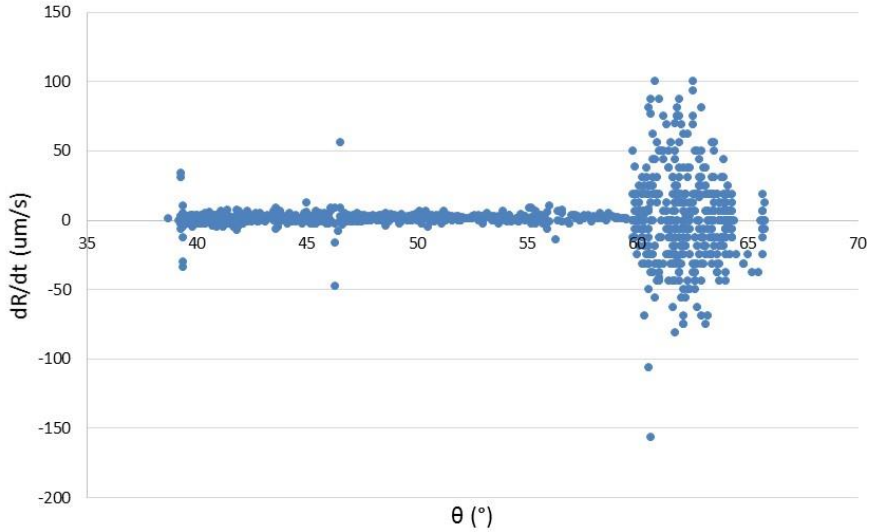


Figure 0.14 : Vitesse d'étalement d'une goutte Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN/Au à 450°C en fonction de l'angle de contact.

La Figure 0.15 donne une image optique en vue de dessus d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm). La goutte a une forme circulaire. Tout autour de la goutte on observe le mouillage des joints de grains de la couche d'Au par l'alliage liquide Al-Ge (mouillage secondaire sur une distance d'environ 200 µm).

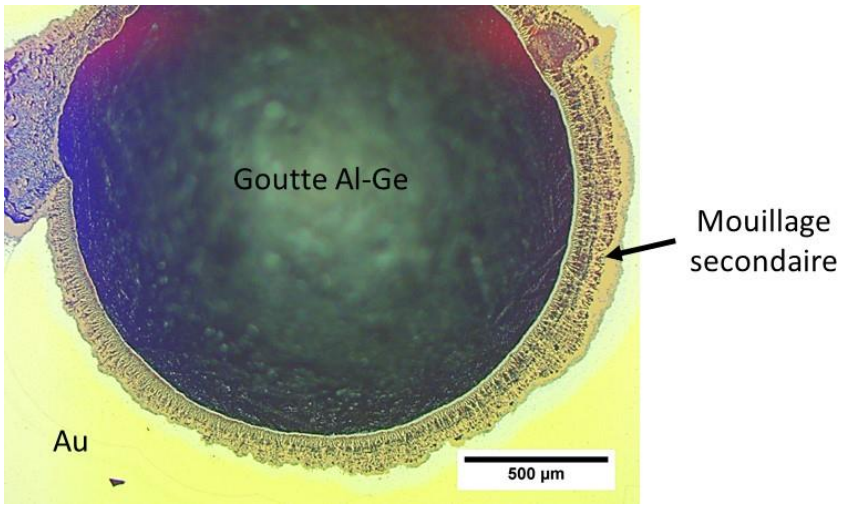


Figure 0.15 : Microscopie optique en vue de dessus d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm).

Pour mieux comprendre le mécanisme à l'origine de la cinétique d'étalement observée, la goutte d'Al-Ge déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) à 450°C puis refroidie après un palier 45 min est observée en section au microscope optique, Figure 0.16. Lors de la préparation de l'échantillon il y a eu une rupture cohésive au niveau de la goutte qui s'est propagée dans le substrat en silicium. Il y a donc une bonne adhérence de l'alliage sur le substrat. On observe dans la goutte la microstructure eutectique lamellaire de l'alliage Al-Ge. Aucune trace de dissolution du substrat en silicium n'est visible.

Figure 0.16 : Microscopie optique d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min.

On effectue une analyse MEB-EDX de l'interface entre la goutte et le substrat. Dans un premier temps, on constate la présence de la couche de TiN à l'interface entre la goutte d'Al-Ge et le substrat en silicium (cf. Figure 0.17 (a)). L'épaisseur de cette couche ne semble pas avoir diminuée. Ceci est en accord avec les résultats précédents et on peut donc en conclure que le TiN est stable à 450°C et pour des durées inférieures à 45 min. Dans un second temps, on note que la couche d'or n'est plus visible sous la goutte, donc elle a été dissoute. Cependant, si on regarde plus précisément certaines zones, des grains de taille environ 10 µm comportant une grande quantité d'or sont présents au niveau de l'interface entre la goutte et le TiN (cf. Figure 0.17 (b)).

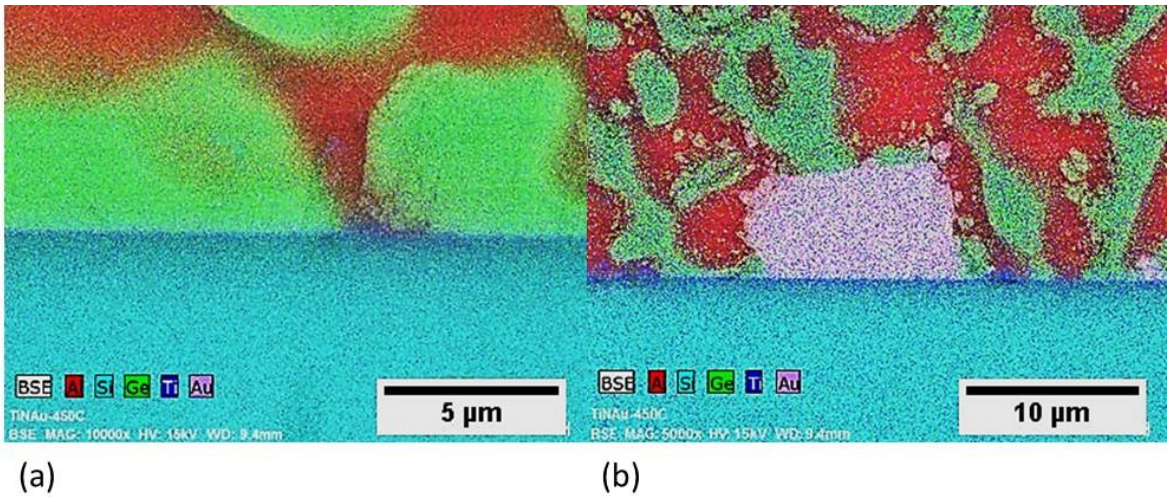


Figure 0.17 : Cartographie EDX de l'interface d'une goutte d'Al-Ge déposée à 450°C sur un substrat Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) puis refroidit après un palier de 45 min, (a) Stabilité de la couche TiN, (b) grain riche en or.

Le mouillage non réactif de la goutte a eu lieu pour des durées inférieures à 10 ms. L'angle de contact entre l'eutectique Al-Ge et l'or est donc supérieur à 65° puisque cette première mesure a été faite 25 ms après le dépôt de la goutte. Une fois la goutte étalée de manière non réactive sur l'or, deux scénarios sont possibles.

Dans le premier scénario, la dissolution verticale de la couche d'or d'épaisseur 50 nm dans le liquide est très rapide. La goutte se retrouve alors au contact du TiN avec un angle de 65°. La diminution de l'angle de contact correspond ensuite à l'étalement de la goutte sur le TiN non oxydé avec une cinétique qui dépend de la dissolution latérale de l'or au niveau de la ligne triple. Ceci est en accord avec le fait que la cinétique d'étalement est linéaire.

Dans le second scénario, proposé par Descours et al. dans le cadre de l'étude du mouillage de substrats WN par des alliages Au-Sn [6], un intermétallique est formé à l'interface entre le liquide et l'or. Il pourrait par exemple s'agir du composé Al_2Au qui est très stable puisqu'il a une température de fusion de 1060°C comme l'indique le diagramme de phase Al-Au [8]. Cet intermétallique est formé par une réaction à l'interface entre le liquide et la couche d'or (cf. Figure 0.18). Si l'angle de contact de l'alliage Al-Ge sur l'intermétallique θ_i est inférieur à 65°, alors il y aura croissance latérale de l'intermétallique à la ligne triple jusqu'à ce que l'angle de contact soit égal à θ_i (≈40°). Ensuite, comme l'intermétallique est dans un état métastable (la solubilité de l'or dans Al-Ge liquide est d'environ 0,018 at% (cf. Figure 0.19)) il y aura une dissolution complète de celui-ci dans le liquide Al-Ge et le liquide se retrouve en contact avec le TiN. Puisque l'étalement ne se poursuit pas plus loin, on peut en déduire que l'angle de contact de l'eutectique Al-Ge sur une surface TiN non oxydée est supérieur à 40° sans pour autant être de l'ordre de 90°. En effet, si la différence entre l'angle de contact sur TiN et l'angle observé était très grande, il y aurait une force motrice importante pour le recul de la goutte. Lorsqu'une goutte métallique recule pour augmenter son angle de contact, on peut observer des petites gouttes à l'endroit où elle se trouvait initialement [6]. Or, aucun retrait n'est observé (cf. Figure 0.15). Ce que l'on pourrait prendre pour une zone de retrait en bordure de la goutte observée en vue de dessus au microscope optique correspond en fait au mouillage secondaire, qui peut se produire par infiltration du liquide au niveau des joints de grains.

Ce résultat est en accord avec l'angle de 58° mesuré pour le mouillage d'une surface TiN à 1000°C si on néglige l'impact de la température sur l'angle de contact final.

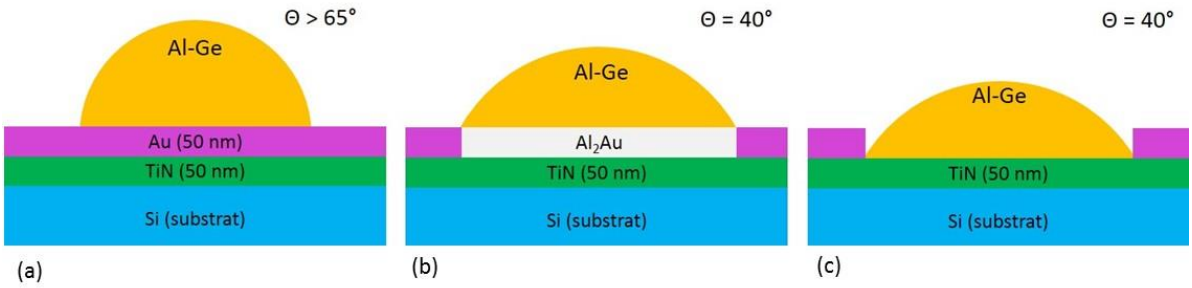


Figure 0.18 : Schéma détaillant un mécanisme d'étalement d'une goutte d'Al-Ge sur un substrat Si/TiN/Au, (a) mouillage non réactif sur l'or, (b) étalement de la goutte sur le composé Al_2Au, (c) dissolution du composé dans la goutte.

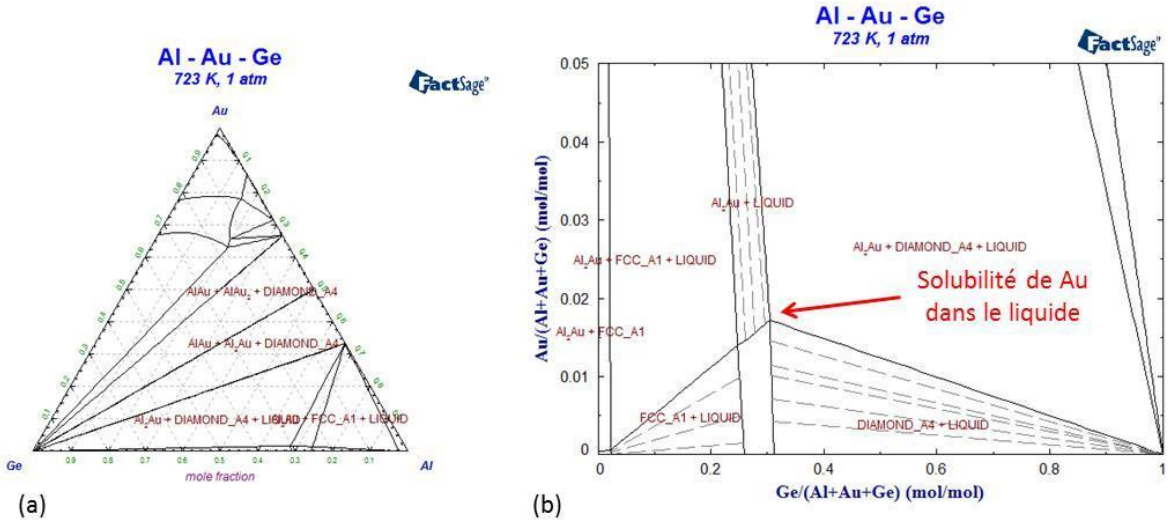


Figure 0.19 : Coupe isotherme à 450°C (723 K) du diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Au calculé avec le logiciel FactSage© en ne tenant pas compte des interactions dans l'alliage ternaire, (a) section complète, (b) zoom sur la phase liquide avec et la solubilité maximale de Au dans le liquide Al-Ge-Au.

Finalement, quel que soit le mécanisme responsable de la cinétique d'étalement, on peut en conclure que l'angle de contact entre le liquide eutectique ((Al-Ge)) et le TiN non oxydé est très inférieur à l'angle de 111° mesuré lors des premières expériences.

Une dernière expérience est réalisée en déposant une goutte d'Al-Ge sur un substrat Si/TiN/Au à 1000°C. Le mouillage est instantané, aucune cinétique d'étalement n'est observée et le premier angle mesuré après 25 ms de contact est :

$$\theta_{AlGe/TiNAu}\,(1000\,°C) = 26\,°$$

Notons cependant qu'à 1000°C la couche de TiN d'épaisseur 50 nm peut être dissoute très rapidement et de ce fait on ne peut pas affirmer si cet angle correspond à l'angle d'équilibre sur TiN. Des expériences spécifiques de mouillage de Al-Ge sur TiN massif sont nécessaires afin de conclure sur ce sujet.

4.2.4. Mouillage de Al et Ge purs sur SiO_2 et TiN

Dans cette partie, on étudie le mouillage des surfaces SiO_2 et TiN par les composants purs Al (99,999 %) et Ge (99,999 %) de l'alliage eutectique. Les expériences réalisées permettront d'évaluer les affinités des métaux avec les différentes sous-couches. Ces résultats pourront être mis à profit

dans les parties suivantes de ce chapitre qui traitent de la solidification et des phénomènes en phase solide en fonction notamment de la sous-couche.

4.2.4.1. Mouillage sur SiO_2

Tout d'abord, des gouttes d'Al liquide sont déposées à 720°C sur un substrat Si/SiO_2 (500 nm). Le mouillage est instantané, comme dans le cas des expériences avec l'alliage liquide. On mesure un angle de contact moyen :

$$\theta_{Al/SiO2}(720\ °C) = 90\ °$$

Le SiO_2 n'est donc pas mouillé par l'Al liquide. Cette valeur est en accord avec celles trouvées dans la littérature [7].

Ensuite, une goutte de Ge est déposée à 1000°C sur cette surface SiO_2. Le mouillage est instantané. On mesure un angle de contact de :

$$\theta_{Ge/SiO2}(1000\ °C) = 133\ °$$

L'oxyde de silicium n'est donc pas mouillé par le Ge à 1000°C. Des valeurs similaires pour cet angle de contact ont été mesurées par Kaiser et al. [9].

4.2.4.2. Mouillage sur TiN

On analyse maintenant les résultats du dépôt d'une goutte d'Al sur une surface TiN à 720°C. Cette fois-ci on observe une cinétique d'étalement (cf. Figure 0.20). En approximativement 2 minutes, l'angle de contact passe de 130 ° à 70 °.

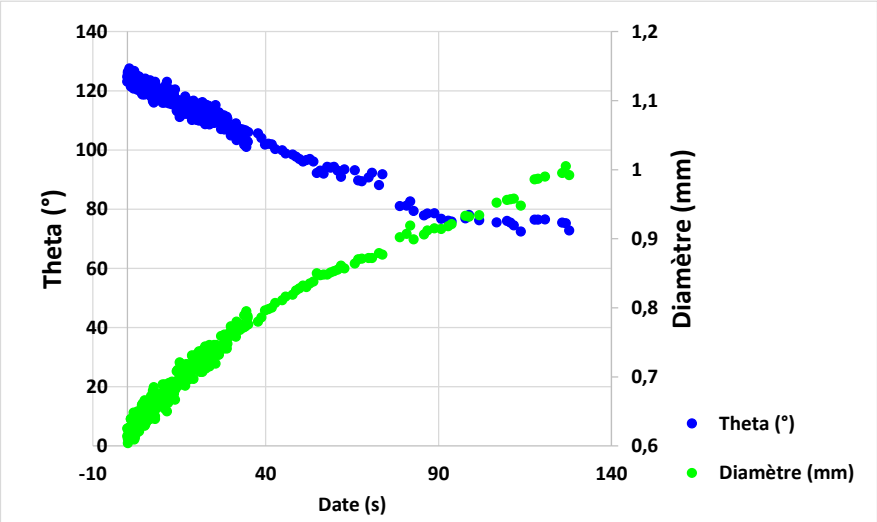


Figure 0.20 : Cinétique d'étalement d'une goutte d'Al déposée sur un substrat Si/TiN (50 nm) à 720°C.

Après l'étalement de la goutte, la température a été augmentée jusqu'à 1000°C afin de déposer une deuxième goutte d'Al sur TiN à 1000°C. De ce fait, cet échantillon n'a pas été refroidi juste après l'étalement à 720°C et la caractérisation de l'interface entre la goutte et le substrat après l'étalement à 720°C n'a pas pu être réalisée. La Figure 0.21 donne une image en microscopie optique d'une section d'une goutte d'Al déposée à 1000°C et maintenue à cette température pendant environ 1h avant d'être refroidie jusqu'à la température ambiante. Pour réaliser cette observation, le substrat et la goutte sont découpés à la scie puis polis. On observe une dissolution du substrat en silicium par la goutte d'Al liquide.

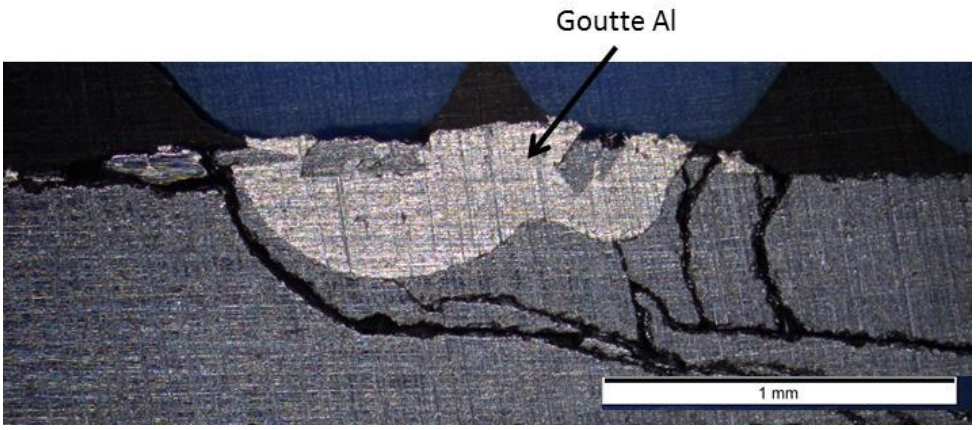


Figure 0.21 : Microscopie optique d'une goutte d'Al déposée à 1000°C sur un substrat Si/TiN (50 nm).

Ce résultat montre clairement que la couche de TiN n'est pas stable à 1000°C. Elle a été dissoute dans la goutte liquide d'Al ce qui a permis le contact entre celle-ci et le substrat. Le TiN solide pourrait en effet réagir avec l'Al liquide selon la réaction (4.5) et cette réaction pourrait être totale dans nos conditions expérimentales.

$$(Al) + \langle TiN \rangle \leftrightarrow \langle AlN \rangle + \big((Ti)\big) \qquad (4.5)$$

Un calcul simple montre que la dissolution complète de la couche de TiN de densité 5,22 g.cm^{-3} et d'épaisseur 0,5 µm dans une goutte d'Al de densité 2,385 g.cm^{-3} formant un angle θ = 90° et ayant un rayon de base r = 500 µm porterait la concentration de Ti dans le liquide à environ 0,01 at%Ti. Donc l'alliage liquide peut être considéré comme infiniment dilué en Ti quel que soit le degré d'avancement de la réaction (4.5). Dans ces conditions on peut montrer par des calculs thermodynamiques (cf. Annexe E) qu'à T=720°C et 1000°C la réaction (4.5) est totale, c'est-à-dire que la variation de l'enthalpie libre de cette réaction est toujours négative tant que la teneur en Ti dans l'Al liquide est inférieure ou égale à 0.01 at%Ti. On peut alors conclure que d'un point de vue thermodynamique la couche de TiN n'est pas stable lorsqu'elle est mise en contact avec une goutte millimétrique d'Al à liquide à 720°C ou 1000°C.

De ce fait, la cinétique d'étalement de la goutte d'Al sur Si/TiN pourrait correspondre soit à la dissolution de la couche d'oxynitrure de Ti dans l'Al liquide (dissolution de la barrière de mouillage) soit à la dissolution du substrat Si dans la goutte d'Al (mouillage dissolutif). Des investigations supplémentaires de mouillage de TiN par Al liquide sont nécessaires pour conclure sur ce sujet.

Dans ce dernier paragraphe, les résultats obtenus pour les dépôts de gouttes d'Al et de Ge sur une surface TiN à 1000°C sont présentés. Le mouillage des gouttes d'Al et de Ge sont instantanés et on trouve les valeurs suivantes :

$$\theta_{Ge/TiN}\,(1000\,°C) = 40\,°$$

$$\theta_{Al/TiN}\,(1000\,°C) = 60\,°$$

A 1000°C, la surface TiN est mouillée par l'Al et le Ge purs. Comme lors des expériences avec l'alliage eutectique Al-Ge, lorsque la température augmente, l'angle de contact entre une goutte d'Al ou de Ge et la surface TiN diminue. Cette diminution de l'angle de contact entre une goutte Al et une surface TiN a déjà été observée par Rhee et al. [5], qui note une variation de l'angle de contact de 85°

à 45° lorsque la température passe de 700°C à 800°C. Les détails du mécanisme ne sont cependant pas développés dans cette référence.

Dans notre cas, ce résultat semble confirmer la désoxydation du TiN avec une augmentation de la température dans une enceinte sous vide poussé. Puisqu'aucune cinétique d'étalement n'a été observée à 1000°C, on peut considérer que la fraction surfacique d'oxyde est trop faible pour que la dissolution de celui-ci soit détectée.

Finalement, on étudie le mouillage de substrats Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm) par les liquides Al et Ge purs. Lors d'une première expérience, une goutte d'Al est déposée sur un de ces substrats à 720°C. On n'observe pas de cinétique d'étalement, le mouillage est instantané. On obtient la valeur suivante pour l'angle de contact :

$$\theta_{Al/TiNAu}\ (720\ °C) = 12\ °$$

On conduit ensuite des expériences à 1000°C avec Al et Ge, les résultats sont similaires. Le mouillage est instantané et on mesure les angles de contact suivant :

$$\theta_{Al/TiNAu}\ (1000\ °C) = 12\ °$$

$$\theta_{Ge/TiNAu}\ (1000\ °C) = 12\ °$$

Lorsque la température augmente, le même comportement est observé pour les liquides Al pur, Ge pur et ((Al-Ge)) eutectique déposés sur des substrats Si/TiN (50 nm)/Au (50 nm). Aucune cinétique d'étalement n'est observée sachant que la première image est prise après environ 25 ms de contact. Cependant, aucune hypothèse satisfaisante expliquant la diminution des angles de contact finaux n'a été formulée. Pour mieux comprendre ce phénomène, des expériences complémentaires pourront être menées, en utilisant des couches d'or plus épaisses par exemple. Par manque de temps, ces expériences n'ont cependant pas été faites durant la thèse.

4.2.5.Synthèse

Dans cette partie, le mouillage de l'alliage eutectique Al-Ge et de ses constituants purs sur différentes surfaces (SiO_2 et TiN) a été étudié. L'angle de contact θ dépend du substrat mais également de son état de surface, par exemple s'il est oxydé ou non. Dans le cas où la surface du substrat est oxydée, la température peut avoir un impact sur θ. L'alliage eutectique liquide (Al-Ge) à 450°C, ne mouille pas les surfaces SiO_2 et TiN lorsqu'elle est oxydée. Cependant, les expériences ont montré que lorsque la surface TiN n'est pas ou peu oxydée, l'angle de contact entre le liquide eutectique et la surface diminue. Une surface TiN non oxydée semble donc être le meilleur candidat pour permettre un contact intime entre les surfaces à coller et la brasure. Une attention particulière devra donc être portée à l'état de surface de la couche de TiN lorsque celle-ci sera utilisée dans les scellements.

4.3. Solidification de l'alliage Al-Ge en couches minces

4.3.1.Objectifs

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge. En effet, la microstructure finale de la brasure est d'une grande importance puisqu'elle doit assurer la tenue mécanique et l'étanchéité de l'assemblage. Dans le chapitre précédent, les expériences ont

montré que cette transformation de phase pouvait donner lieu à l'apparition de différentes microstructures et en particulier des dendrites de phase primaire d'aluminium. Comme cela a été expliqué au chapitre 3, ces dendrites sont très larges compte tenu de la taille de notre système et leur présence doit donc être évitée (cf. Figure 0.22). On cherche maintenant à comprendre quels sont les mécanismes qui sont à l'origine des différentes microstructures afin de contrôler la qualité de l'assemblage final.

La microstructure de solidification des alliages métalliques dépend beaucoup de la germination et de la croissance des phases solides au sein du liquide. Dans le cas de notre système hétérogène (alliage Al-Ge liquide en contact avec une sous-couche SiO_2 ou TiN) on aura une germination hétérogène à l'interface sous-couche/alliage liquide et/ou sur les impuretés solides qui se trouvent éventuellement au sein de l'alliage.

La germination hétérogène dépendra principalement de l'angle de contact θ du cristal sur le solide (SiO_2, TiN ou impureté) et du degré de surfusion $\Delta T = T_{fusion} - T$ Donc, les propriétés de mouillage sur les sous-couches utilisées dans cette étude, donc les surfaces sur lesquelles est déposé l'alliage liquide devraient jouer un rôle sur la germination et ce fait, sur la microstructure de solidification.

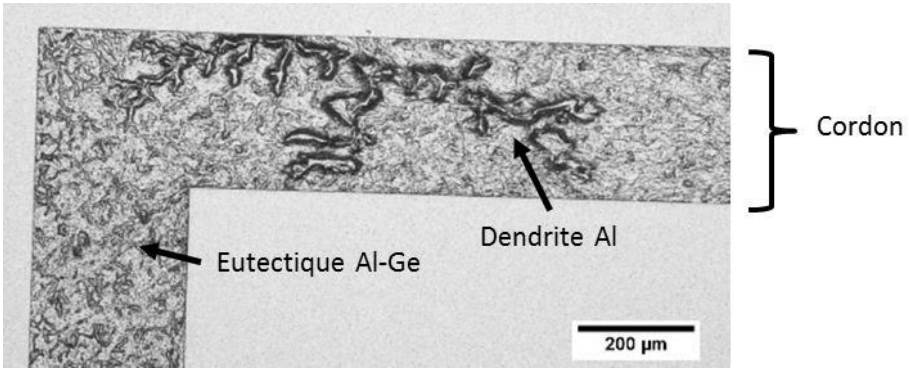


Figure 0.22 : Microscopie optique en vue de dessus d'un cordon Si/TiN/Al/Ge après traitement thermique à 450°C pendant 10 min et refroidissement à 20°C/min.

Pour comprendre les mécanismes de la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge on étudiera donc l'influence de la vitesse de refroidissement et de la sous-couche utilisée. On s'intéressera en particulier à la présence de dendrites de phase primaire d'aluminium qui peuvent s'avérer critiques pour la qualité finale des assemblages comme cela a été expliqué au chapitre 3.

4.3.2.Protocole expérimental

L'étude est réalisée en surface libre en utilisant des échantillons d'environ 5x5 mm² qui sont prélevés sur des substrats en silicium. Les sous-couches TiN et SiO_2 sont comparées. Les empilements utilisés sont présentés Figure 0.23.

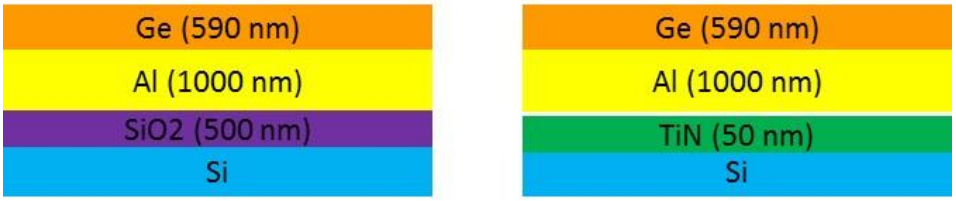


Figure 0.23 : Schéma des empilements utilisés pour l'étude de la solidification de l'alliage eutectique Al-Ge.

Les recuits sont effectués à la fois dans l'équipement de DSC et dans l'équipement de scellement CB8 qui permet d'imposer une vitesse de refroidissement plus élevée. Une fois les échantillons placés dans une enceinte sous atmosphère N_2, la température est élevée jusqu'à 450°C et maintenue constante pendant une durée de 10 min. Le refroidissement est enfin effectué avec une des quatre valeurs de rampe sélectionnées : 1, 5, 10, 20°C/min. Dans ce dernier cas, les expériences sont réalisées dans l'équipement de scellement. Les expériences sont réalisées sous atmosphère N_2 et non pas sous vide car cette solution permet une meilleure thermalisation du système et parce que le vide n'est pas requis dans ce cas précis.

Lorsque les expériences sont réalisées dans l'équipement de DSC, on mesure dans chacun des cas le degré de surfusion qui sont comparés à ceux présentés dans la littérature pour des systèmes Al-Ge massifs. Les microstructures sont finalement observées au microscope optique et au MEB assisté par une analyse EDX.

4.3.3. Influence de la vitesse de refroidissement et de la sous-couche

On effectue maintenant une comparaison croisée de l'influence de la sous-couche et de la rampe de refroidissement sur la microstructure de solidification de l'alliage Al-Ge. Les échantillons sont observés au microscope optique (cf. Figure 0.24). On cherche à identifier les différentes microstructures qui ont été décelées dans le chapitre 3 : eutectique lamellaire, grain de phase primaire Ge, dendrite de phase primaire Al.

Tout d'abord, pour les vitesses de refroidissement faibles, 1°C/min, la solidification du liquide eutectique ((Al-Ge)) débute par la croissance de grains de phase primaire Ge facettés, de forme hexagonale. Le liquide restant, regroupé de manière sphérique autour de ces grains, se solidifie alors de manière eutectique et forme une alternance de lamelles d'Al et de Ge.

Notons que la croissance de cristaux primaires (dendrites, plaquettes…) au sein d'un liquide eutectique en surfusion est un phénomène bien connu dans la littérature. Citons par exemple la croissance de dendrites primaires de Sn dans un alliage eutectique ternaire Sn-Ag-Cu (base Sn) [10]. Dans le cas d'un eutectique binaire A-B, la croissance de cristaux primaires de A (ou de B) dans le liquide en surfusion est due à la difficulté de la germination et croissance coopérative des constituants A et B simultanément. La précipitation de cristaux primaires de A (par exemple) conduit à un enrichissement du liquide en B. De ce fait, la solidification peut se poursuivre soit par la croissance de cristaux primaires de B suivie de la transformation eutectique, soit par la croissance de l'eutectique. Dans tous les cas, la solidification a lieu dans des conditions métastables.

Ensuite, lorsque la rampe augmente, on note l'apparition de dendrites de phase primaire Al, en plus des cristaux de phase primaire Ge et de l'eutectique Al-Ge. On peut donc supposer que dans ces cas la solidification a débuté brutalement par la germination et la croissance de ces dendrites d'Al qui traduisent une solidification dans un liquide métastable, hors équilibre. Le liquide restant s'est ensuite solidifié avec le même mécanisme que dans le cas des expériences utilisant une rampe lente, germination et croissance de cristaux primaires de Ge puis croissance eutectique. Notons cependant qu'il est difficile de savoir lequel des cristaux primaires (dendrite d'Al ou grain de Ge) se forme en premier.

Lorsque la sous-couche utilisée est le TiN, en dessous d'une vitesse de refroidissement de 10°C/min, on n'observe plus de dendrites. Cependant, lorsque la solidification s'effectue sur une sous-couche SiO_2, il faut abaisser la vitesse de refroidissement jusqu'à 1°C/min pour qu'il n'y ait plus de formation de dendrites. Il existe donc une valeur critique pour la rampe de refroidissement au-dessus de laquelle la solidification dans des conditions métastable conduit à l'apparition de dendrites d'Al. Cette valeur critique dépend de la sous-couche. En l'occurrence, une solidification sur SiO_2 est plus sensible à l'apparition de dendrites.

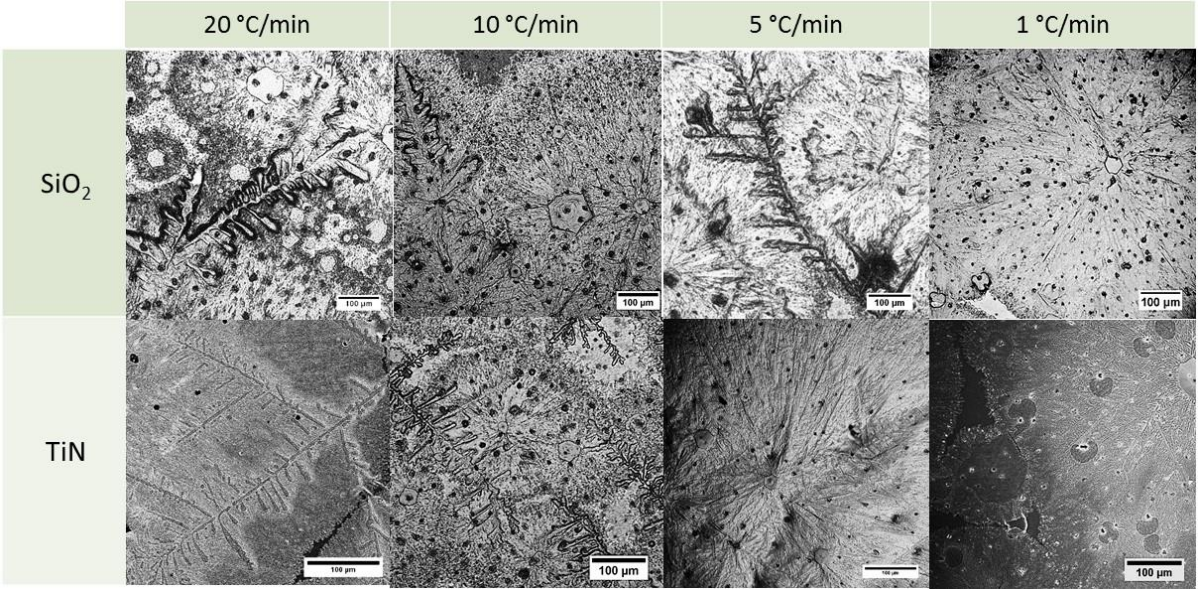


Figure 0.24 : Microscopies optiques en vue de dessus d'alliages eutectiques Al-Ge déposés sur SiO_2 ou TiN et refroidis avec différentes rampe.

On compare maintenant les degrés de surfusion obtenus pour les différentes rampes en fonction de la sous-couche utilisée. Un exemple de courbe obtenu pour un recuit dans l'équipement de DSC est donné Figure 0.25, avec température de fusion T_F = 424°C et de solidification T_S = 418°C donc une surfusion $\Delta T \approx 6$°C. Les valeurs moyennes des surfusions obtenues sont résumées dans le Tableau 0-2. Dans un premier temps, on constate que quelle que soit la sous-couche utilisée, le degré de surfusion augmente avec la vitesse de refroidissement. En effet, lorsque la rampe de refroidissement augmente, l'intervalle de temps Δt pendant lequel le liquide surfondu se trouve entre T et T-ΔT diminue et de ce fait la probabilité de germination entre T et T-ΔT diminue aussi et de ce fait la solidification a lieu à des températures plus basses.

Dans un second temps, on note que, pour une même valeur de la rampe de refroidissement, le degré de surfusion mesuré sur la sous-couche TiN est plus élevé que celui sur SiO_2. Ce résultat montre clairement que la germination hétérogène de cristaux primaires a lieu aux interfaces TiN/liquide et SiO_2/liquide (car le degré de surfusion dépend de la sous-couche utilisée). Il semble donc que dans le cas de nos systèmes l'interface avec la sous-couche joue un rôle prépondérant.

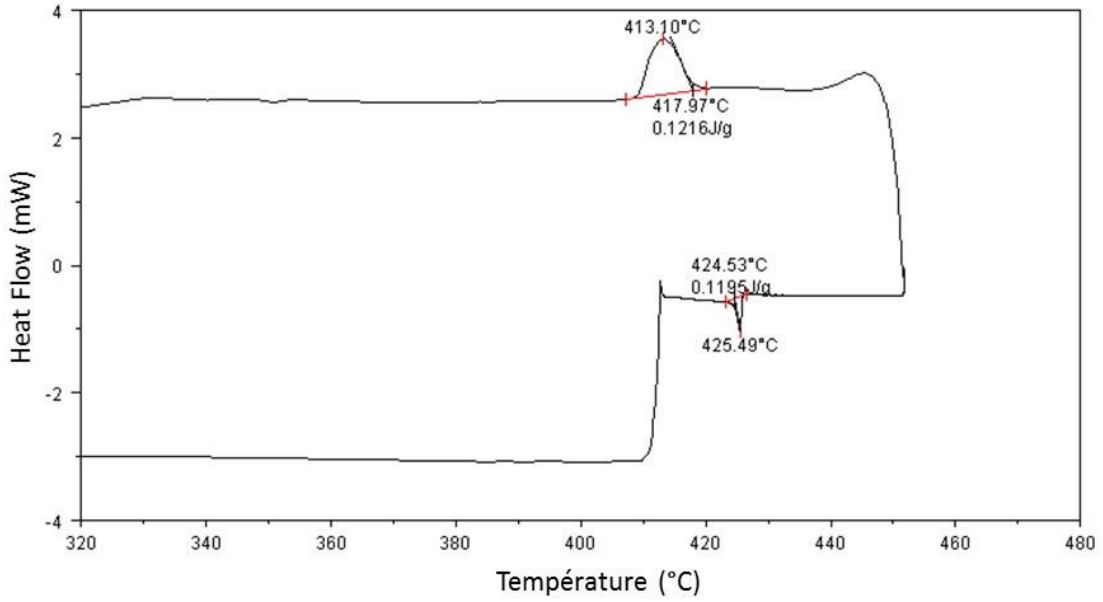


Figure 0.25 : Courbe obtenue lors du recuit d'un échantillon Si/SiO2/Al/Ge dans l'équipement de DSC, rampe de montée en température 1°C/min, rampe de descente en température 10°C/min.

Tableau 0-2 : Mesure des degrés de surfusion en fonction de la rampe et de la sous-couche.

Vitesse de refroidissement / Sous-couche	1°C/min	5°C/min	10°C/min
SiO_2	2,2	4,9	5,5
TiN	5,9	7,1	10,2

Dans le chapitre précédent, l'élaboration d'un alliage eutectique Al-Ge massif a été présentée afin de réaliser par la suite des expériences de mesure d'angle de contact de cet alliage sur TiN et SiO_2. La température de fusion de cet alliage ainsi que le degré de surfusion ont été mesurés grâce à l'équipement de DSC. En utilisant une rampe de refroidissement de 1°C/min, le degré de surfusion suivant a été mesuré :

$$\Delta T_{massif}\ (1°C/min) = 7{,}3°C$$

Pour la même vitesse de refroidissement (1°C/min), la surfusion de l'alliage eutectique Al-Ge massif (ΔT_{massif} = 7,3°C) est plus élevée que celles obtenues pour cet alliage en couches minces ($\Delta T_{sur\ SiO2}$ = 2,2°C et $\Delta T_{sur\ TiN}$ = 5,9°C). Notons aussi que la microstructure de solidification de l'alliage massif refroidi à 1°C/min (dendrites d'Al et eutectique) est différente de celle de l'alliage en couches minces refroidi avec la même vitesse de refroidissement (cristaux primaires de Ge et eutectique). Ces résultats montrent une fois de plus que la germination des cristaux primaires dans l'alliage liquide en couche mince n'a pas lieu sur les impuretés solides mais sur les sous-couches SiO_2 et TiN. A notre connaissance, il n'y a aucune étude dans la littérature sur la microstructure de solidification de l'alliage Al-Ge en couches minces.

Dans notre étude, quel que soit la vitesse de refroidissement utilisée et pour des degrés de surfusion inférieurs à 10°C, on note toujours la présence de grains facettés de phase primaire Ge. L'apparition de grains de phase primaire Ge a déjà été observée dans la littérature par Yan et al. [11]. mais dans le cas de la solidification d'alliages eutectiques Al-Ge massifs. Dans cette étude ils analysent la solidification en comparant des systèmes classiques et des systèmes en lévitation, n'ayant donc aucun contact avec une surface solide. Pour chacun des cas, les vitesses de refroidissement et les degrés de surfusion respectifs sont (600°C/min, 12°C) et (3000°C/min, 95°C en lévitation).

Dans le cas dit normal, la solidification qui a débuté avec une surfusion de 12°C a conduit à la croissance de dendrites primaires d'Al puis d'eutectique lamellaire ce qui est en accord avec nos résultats de solidification de Al-Ge massif.

Cependant, dans le deuxième cas, la surfusion plus élevée (95°C) a permis la germination et la croissance de grains facettés de phase primaire Ge en plus de dendrites d'Al et d'eutectique lamellaire.

Pour comprendre ce phénomène, l'auteur compare les taux de germination de Ge et Al. Leurs valeurs sont fonction de la température de liquidus, de l'énergie d'interface solide/liquide, de l'enthalpie de fusion et du degré de surfusion. Dans le cas d'une germination homogène, ils trouvent que le taux de germination d'Al est très grand par rapport à celui de Ge c'est donc Al qui va germer préférentiellement. Cependant, dans le cas d'une germination hétérogène, le taux de germination dépend également d'un facteur d'angle f(θ), θ étant l'angle de contact du germe cristallin sur le « catalyseur » solide qui peut être une inclusion ou une surface solide. Si ce facteur de forme devient très proche de zéro, c'est-à-dire pour des angles de contact également proches de zéro, les taux de nucléations d'Al et de Ge sont très proches. Il y alors germination compétitive entre Al et Ge.

L'auteur distingue finalement deux conditions possibles à la germination de grains de phase primaire Ge, soit une surfusion supérieure à 80°C soit une germination hétérogène avec un facteur d'angle très faible.

Finalement, dans notre cas des couches minces Al-Ge, bien que la surfusion soit faible, l'interface avec la sous-couche a une influence suffisamment forte pour favoriser la germination hétérogène des grains de phase primaire Ge et ce quel que soit la vitesse de refroidissement.

4.3.4.Synthèse

Dans cette partie, la solidification de l'alliage eutectique déposé en couches minces a été étudiée. L'impact de la rampe de refroidissement et de la surface solide sur laquelle est déposée l'alliage a été mis en avant. Tout d'abord, quel que soit la rampe de refroidissement utilisée, on observe la présence de grains facettés de phase primaire Ge. Ensuite, lorsque la rampe augmente au-dessus d'une valeur critique qui est fonction de la sous-couche, la germination et la croissance de dendrites de phase primaire Al est également possible. Ces éléments de microstructures correspondent à une solidification hors équilibre thermodynamique. Lorsqu'ils sont présents à une interface de scellement, ils peuvent générer des défauts impactant l'herméticité et la tenue mécanique de l'assemblage. Leur présence sera donc à surveiller pour la réalisation des assemblages futurs.

Ensuite, à partir d'une certaine température, la solidification se termine par la germination et la croissance de l'eutectique qui a lieu initialement au niveau des interfaces entre les phases primaires et le liquide.

4.4. Phénomènes de diffusion en phase solide

Dans cette partie on s'intéresse aux phénomènes pouvant intervenir avant la fusion de la brasure, c'est-à-dire aux réactions en phases solides entre Al, Ge et le substrat. On s'intéresse en particulier aux modifications que peut apporter la température à l'empilement juste avant que le scellement ne soit réalisé. En effet, dans le chapitre 3, des phénomènes de diffusion en phase solide ont été mis en avant. Lorsqu'ils sont recuits à des températures inférieures à celle de l'eutectique, des empilements Al-Ge ont montrés des comportements différents suivant s'ils étaient déposés sur une sous-couche SiO_2 ou TiN. Le phénomène d'inversion des couches Al et Ge est déjà connu dans la littérature sous le nom de Metal Induced Crystallization (MIC). Il est employé pour obtenir des couches de Ge cristallin à bas coût. Cependant, l'impact de la surface sur laquelle sont déposées les couches Al et Ge est peu connu.

Si l'encapsulation de l'Al par le Ge et l'inversion des couches étaient réalisées sous vide, ce procédé permettrait d'obtenir des surfaces Al non oxydées. Or, on sait que l'un des problèmes principaux à la réalisation de scellements par thermocompression Al/Al est la présence d'oxyde natif d'aluminium à l'interface [12]. Ce phénomène d'inversion des couches pourrait donc être mis à profit pour réaliser de tels scellements en s'affranchissant de l'oxyde d'aluminium.

On se propose donc d'étudier l'impact des sous-couches SiO_2 et TiN sur le phénomène d'inversion des couches d'Al et de Ge.

Dans un premier temps, des empilements Al/Ge déposés soit sur TiN soit sur SiO_2 sont d'abord caractérisés avant recuit. On cherche à savoir s'il existe des différences dans la cristallographie des couches qui pourraient expliquer un comportement différent lors des recuits.

Ensuite, l'impact de la durée du recuit est étudié. Nous savons que l'échange des couches Al et Ge est possible à la fois sur SiO_2 et sur TiN. Cependant, les résultats obtenus dans le chapitre 3 laissent penser que la sous-couche peut avoir un impact sur la cinétique de l'échange des couches Al et Ge. C'est ce dernier point que nous cherchons à vérifier ici.

Dans un troisième paragraphe, on s'intéresse à l'influence de l'interface germanium/atmosphère sur le phénomène. Dans ce cas, le Ge est recouvert d'une deuxième couche d'Al plus épaisse que la précédente pour minimiser l'impact de l'atmosphère.

Enfin, l'impact de l'épaisseur de la couche de germanium est étudié. Afin de réaliser des scellements par thermocompression Al/Al, il faut assurer une continuité des grains d'Al de l'une à l'autre des surfaces à assembler. Il faut donc minimiser la quantité de Ge présente à l'interface. C'est pour cela que des empilements utilisant des couches de Ge plus fines seront utilisés dans ce dernier paragraphe.

4.4.1. Caractérisation des échantillons avant recuit

Dans un premier temps on s'intéresse à la caractérisation des couches Al et Ge avant le recuit. Les bicouches Al/Ge sont déposés par évaporation sur des substrats en silicium comportant une sous-couche soit SiO_2 soit TiN. On utilise les empilements présentés dans le chapitre 2 (Figure 2.1).

On cherche s'il existe des différences entre les structures des couches Al d'une part et Ge d'autre part avant les recuits.

On étudie donc la cristallographie des structures. Les couches d'Al et de Ge sont caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). On réalise des scans 2θ-Ω pour chacun des cas (cf. Figure 0.26).

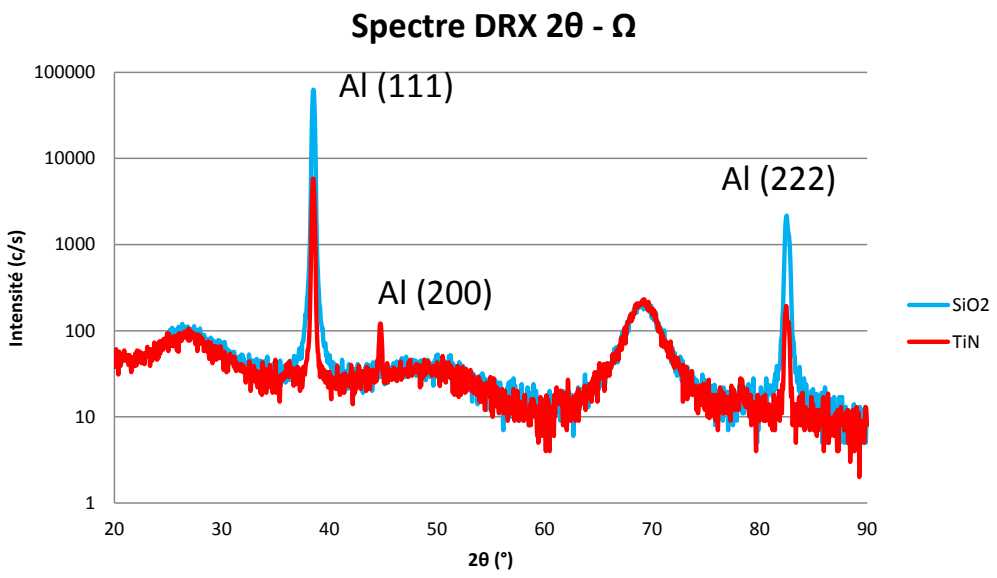


Figure 0.26 : Spectres de DRX pour des échantillons Si/SiO_2/Al/Ge et Si/TiN/Al/Ge non recuit.

Tout d'abord, on note que dans les deux cas aucun pic du Ge n'est visible, alors que cet élément présente des pics de diffraction intenses entre 20° et 60° pour les plans (111), (220), (311) (cf. Figure 0.27 (a)). Le Ge est déposé à froid, à une température inférieure à 200°C et par évaporation. Au vu du spectre DRX, les couches de Ge déposées sont donc probablement amorphes quelle que soit la sous-couche employée (SiO_2 ou TiN).

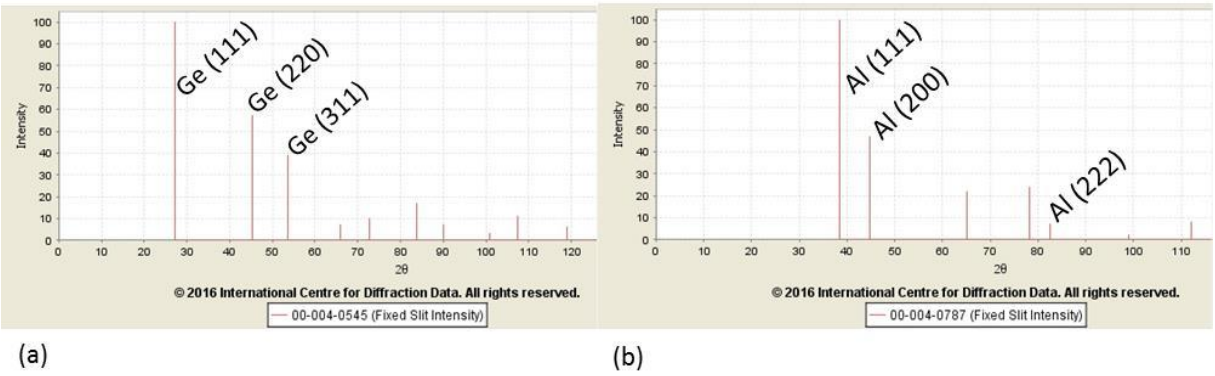


Figure 0.27 : Diagramme de poudre de référence (a) du Ge et (b) d'Al.

Ensuite, on s'intéresse aux pics de diffraction de l'Al. Le diagramme de poudre de référence d'Al est donné en Figure 0.27 (b). Lorsque le dépôt est réalisé sur une sous-couche SiO_2, on note les pics de diffraction des plans (111) et (222). Pour le second échantillon, comportant du TiN, ces deux premiers pics sont également présents mais leur intensité est légèrement plus faible. Un troisième pic, celui des plans (200) est également présent pour cet empilement (sous-couche TiN) bien que son intensité soit assez faible. Pour vérifier si la présence du pic (200) peut être significative, on estime la fraction de grains possédant cette orientation. Pour cela on compare les ratios d'intensité entre les

pics (200) et (111) pour notre échantillon et pour un diagramme de poudre de référence de l'Al. Le diagramme de poudre sert de référence car on considère que toutes les orientations sont représentées dans les mêmes proportions. Les différences d'intensité observées sur le diagramme de référence ne dépendent donc pas de la proportion des différentes orientations qui est estimée équivalente. Les résultats sont donnés dans le Tableau 0-3. Dans le cas de notre empilement, le ratio d'intensité Al(200)/Al(111) est très inférieur à celui obtenu pour une poudre. On peut donc considérer que la fraction surfacique de grains orientés (200) est très faible par rapport aux grains (111). Il ne s'agit donc pas d'une différence majeure entre nos deux échantillons comportant les sous-couches SiO_2 et TiN.

Tableau 0-3 : Calcul des ratios d'intensité des pics Al (200) et Al (111) pour l'échantillon Si/TiN/Al/Ge et pour le diagramme de poudre de référence de l'Al.

	Poudre	Dépôt
Ratio d'intensité Al(200)/Al(111)	0,47	0,02

Donc l'orientation des grains de la couche d'Al ne variait pas que cet élément soit déposé sur SiO_2 ou sur TiN. On s'intéresse maintenant à la taille des grains d'Al. On estime la taille moyenne des grains pour l'orientation (111) grâce à la formule de Scherrer. Les résultats sont donnés dans le Tableau 0-4. Les grains d'Al déposés sur TiN (≈ 400 nm) ont une taille légèrement supérieure que ceux déposés sur SiO_2 (≈ 300 nm). Cependant cette différence ne semble pas non plus significative.

Tableau 0-4 : Calcul de la taille des grains Al (111) pour les échantillons Si/SiO_2/Al/Ge et Si/TiN/Al/Ge non recuits.

	Sous-couche SiO_2	Sous-couche TiN
Taille des grains Al (111) (nm)	300	400

En résumé, la sous-couche ne semble pas avoir d'impact sur la structure des couches d'Al et de Ge déposées par évaporation. Quel que soit le cas, la couche de Ge semble amorphe. Une observation au microscope électronique en transmission (TEM) de cette couche pourrait confirmer ce résultat. Les couches d'Al comportent majoritairement des grains orientés (111) par rapport à la surface. Ces grains ont une taille moyenne de 300 nm sur SiO_2 et 400 nm sur TiN.

4.4.2.Impact de la durée du recuit

Comme on vient de le voir, aucune différence majeure n'a pu être détectée entre les couches d'Al et de Ge déposées sur SiO_2 ou sur TiN. On se propose donc maintenant d'étudier plus en détail le phénomène d'inversion desdites couches pour mieux en comprendre les mécanismes. Dans ce paragraphe, on s'intéresse à l'impact de la durée d'un recuit à 415°C sur les structures. Sous atmosphère N_2, la température est augmentée jusqu'à 415°C avec une rampe de 10°C/min. Après un palier dont la durée varie, le refroidissement est effectué avec une vitesse de 5°C/min.

Deux durées de palier sont comparées, 10 min et 4h. Aucun recuit plus long n'a été effectué. En effet, l'objectif à plus long terme de cette étude est de mettre à profit les résultats découverts pour réaliser des scellements pour la microélectronique. Il n'est donc pas intéressant de développer un procédé qui soit trop long. Dans les deux cas, les résultats obtenus pour les sous-couches SiO_2 et TiN sont comparés.

4.4.2.1. Recuit 10 min à 415°C

Dans un premier temps, les substrats comportant les bicouches Al/Ge sont recuits à 415°C pendant 10 min. La surface des échantillons est d'abord caractérisée par DRX. Les spectres 2θ-Ω obtenus sont présentés Figure 0.28. Les pics de diffraction de l'Al sont toujours présents et n'ont pas évolués. On note cependant l'apparition des pics de diffraction du Ge : (111), (200), (311), (422) pour les deux échantillons. Sous l'effet de la température, et pour les deux échantillons, le Ge s'est recristallisé. Il s'agit du phénomène déjà développé dans la littérature et connu sous le nom de cristallisation induite par catalyse métallique (Metal Induced Crystallization MIC). Pour l'échantillon avec une sous-couche TiN on remarque également l'apparition de deux pics. Le premier, situé entre les pics (111) et (200) de l'aluminium (à 2θ ≈ 40°) n'a pas pu être identifié. Le second (situé à 2θ ≈ 57°) pourrait correspondre à l'oxyde de germanium GeO_2. C'est la seule différence notable entre les deux échantillons à ce stade.

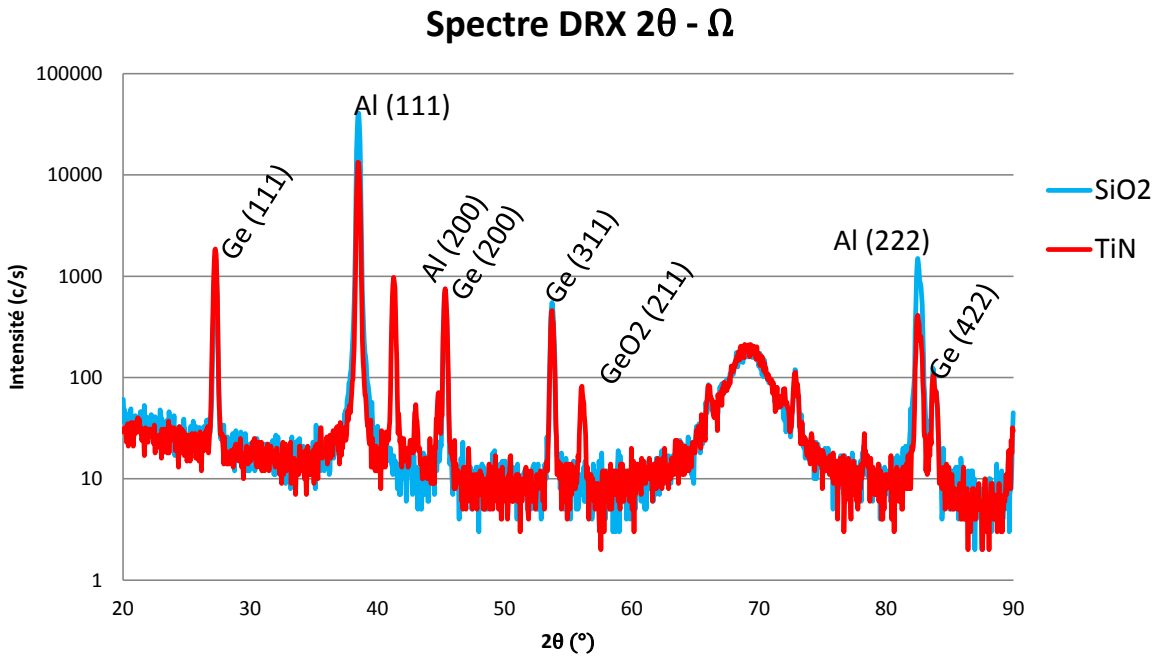


Figure 0.28 : Spectres de DRX pour des échantillons Si/SiO_2/Al/Ge et Si/TiN/Al/Ge recuit à 415°C pendant 10 min.

On observe ensuite les empilements en section au MEB complétée d'une analyse EDX (cf. Figure 0.29). Sur SiO_2, l'interface entre Al et Ge a évolué, traduisant une inter-diffusion des deux espèces. Mais, sur TiN, on observe une inversion quasi-complète des couches Al et Ge. Le Ge a migré vers le TiN où il s'est recristallisé et se présente sous forme d'ilots alors que l'Al recouvre lui toute la surface de l'échantillon. Ce phénomène est également décrit dans les articles abordant le MIC, à la différence qu'il est normalement observé pour des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de 24h, et que l'inversion des couches métalliques intervient quelle que soit la sous-couche.

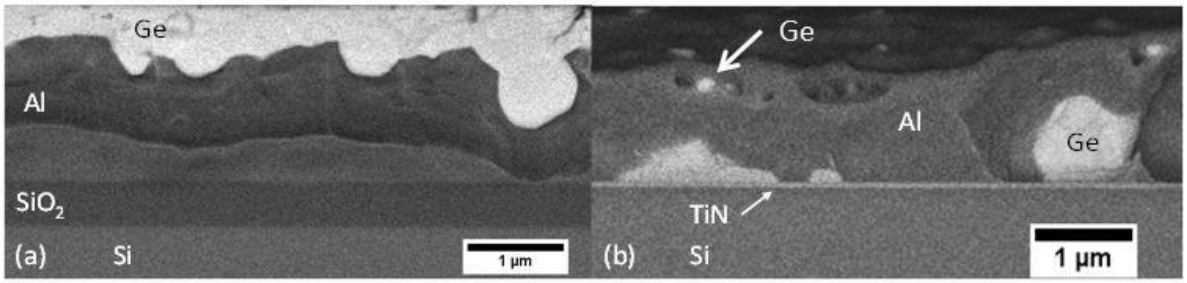


Figure 0.29 : Section MEB EDX d'échantillons recuits 10 min à 415°C (a) Si/SiO_2/Al/Ge, (b) Si/TiN/Al/Ge.

Les échantillons comportant l'empilement Si/TiN/Al/Ge, avant et après recuit sont enfin caractérisés par TEM. Avant recuit, l'image en champ clair, sensible à l'orientation cristalline, ne montre pas de différence de contraste dans le Ge (cf. Figure 0.30). Le Ge tel que déposé est donc bien amorphe, comme le laissaient entendre les spectres DRX (cf. Figure 0.26). On peut noter que l'Al déposé est polycristallin et que la taille des grains (300-500 nm) correspond à l'ordre de grandeur estimé à partir de l'analyse DRX et de la formule de Scherrer (cf. Tableau 0-4). Puisque des grains de Ge sont présents dans les joints de grains d'Al, on peut supposer que la diffusion du Ge a déjà lieu à la température du dépôt. Après recuit, le Ge a entièrement migré vers le TiN où il s'est recristallisé (cf. Figure 0.31). L'Al a été « repoussé » en surface même s'il reste certains grains présents à l'interface avec le TiN. Enfin, on remarque que l'interface initiale entre Ge et Al semble avoir été préservée. Une analyse EDX des empilements avant et après recuit dévoile des traces d'oxygène au niveau de cette interface comme le montre la Figure 0.32. Malgré, l'enchaînement des dépôts Al et Ge dans le même bâti sous vide, il semble que l'Al soit légèrement oxydé à sa surface. L'inversion des couches Al et Ge se fait autour de cette couche d'oxyde apparemment « immobile ». Ce résultat montre que l'oxyde natif d'Al n'est pas forcément hermétique à la diffusion de Ge et Al.

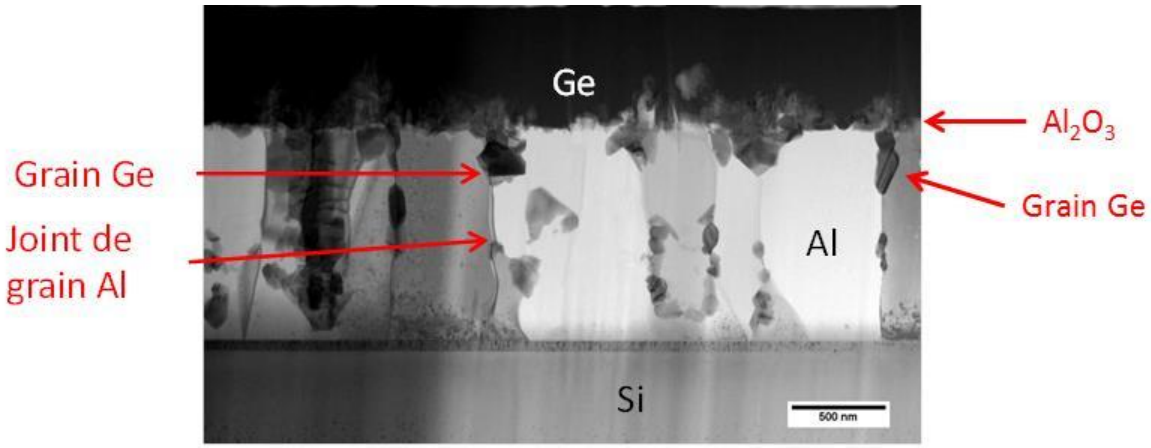


Figure 0.30 : Section TEM en champ clair d'un échantillon Si/TiN/Al/Ge non recuit.

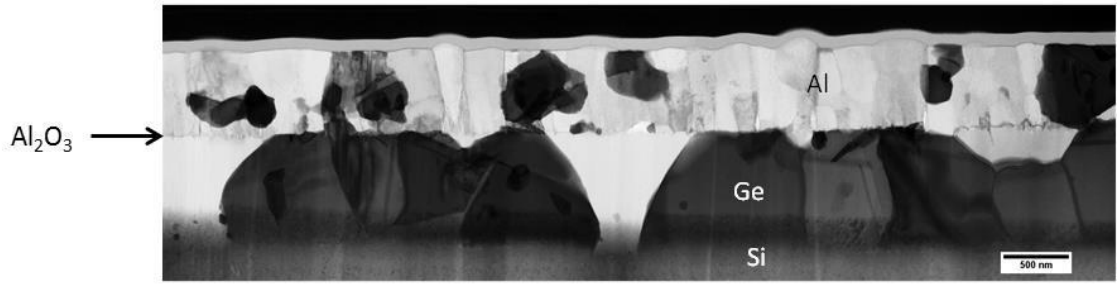


Figure 0.31 : Section TEM en champ clair d'un échantillon Si/TiN/Al/Ge recuit 10 min à 415°C.

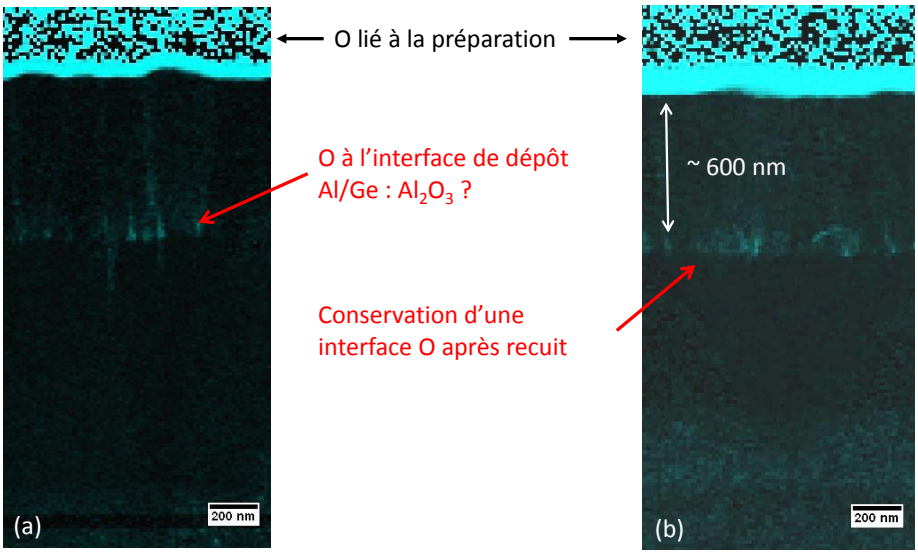


Figure 0.32 : Cartographie EDX de sections TEM d'échantillons Si/TiN/Al/Ge (a) non recuit, (b) recuit 10 min à 415°C.

Il est intéressant de noter la position relative du Ge et de l'Al sur la couche de TiN. Des ilots de Ge sur TiN sont entourés d'Al et l'angle θ formé est inférieur à 90° (cf. Figure 0.33). En considérant qu'il s'agit d'une configuration correspondant à l'équilibre thermodynamique on peut en déduire que $\sigma_{Ge/TiN} < \sigma_{Al/TiN}$. Donc, une des forces motrices du phénomène d'inversion des couches d'Al et de Ge est le remplacement de l'interface TiN/Al par une interface TiN/Ge d'énergie interfaciale plus faible.

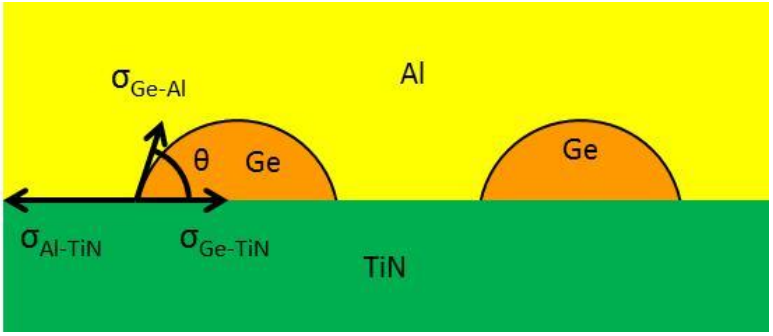


Figure 0.33 : Représentation schématique de la section TEM de l'empilement Si/TiN/Al/Ge recuit 10 min à 415°C (cf. Figure 0.31).

4.4.2.2. Recuit 4h à 415°C

Dans un second temps, les échantillons sont recuits à 415°C pendant une durée de 4h. Après recuit, les échantillons sont analysés en section au MEB EDX (cf. Figure 0.34). Lorsque l'empilement est déposé sur une sous-couche TiN, on note une inversion complète des couches Al et Ge. Le Ge a migré vers le TiN et s'est regroupé en larges grains. L'épaisseur de ces grains est d'environ 1 µm. Il s'agit de l'épaisseur initiale de la couche d'Al. Il semble donc que le Ge, après avoir migré sur le TiN, ait formé des grains qui ont grossi jusqu'à l'interface initiale entre le Ge et l'Al. Il n'y a plus aucun grain de Ge visible au niveau de la surface. Pour l'échantillon comportant une sous-couche SiO_2, bien que le Ge soit majoritairement resté à la surface, on remarque la présence de certains grains au contact du SiO_2. Ce n'était pas le cas lorsque la durée du recuit était de 10 min. Le phénomène d'inversion des couches Al et Ge est donc également possible sur une sous-couche SiO_2, ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, la cinétique d'inversion des couches semble plus lente dans ce cas.

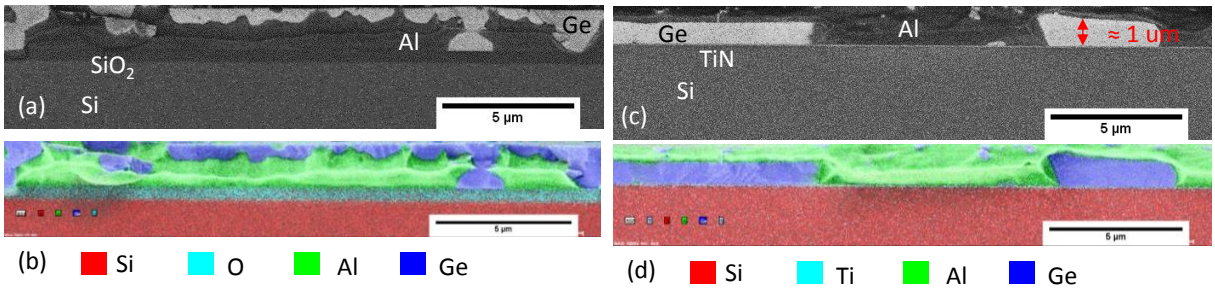


Figure 0.34 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 4h, (a) et (b) Si/SiO2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm).

4.4.3.Impact de l'interface Ge/atmosphère sur le phénomène d'inversion de couches

Pour comprendre le mécanisme à l'origine de l'inversion des couches Al et Ge, il faut prendre en compte plusieurs interfaces : substrat/Al, substrat/Ge, Al/Ge, Ge/atmosphère et Al/atmosphère. Pour que le Ge puisse migrer à travers l'Al, il faut une force motrice. Le système cherche à minimiser son énergie. Pour cela, il peut remplacer une interface par une autre, par exemple Al/TiN par Ge/TiN mais aussi Ge/atmosphère par Al/atmosphère. Dans cette partie on cherche à minimiser l'impact de l'interface avec l'atmosphère. On sait que l'Al forme, au contact de l'air, un oxyde natif très stable. On supprime donc l'interface Ge/atmosphère en recouvrant la couche de Ge par une couche d'Al la plus épaisse possible (dans les conditions du dépôt par évaporation). On ainsi créé deux nouvelles interfaces : Ge/Al et Al/atmosphère. La couche de Ge est donc recouverte de 2 µm d'Al déposés par évaporation sans remise à l'air des plaques (cf. Figure 0.35). Ensuite, les échantillons sont recuits à 415°C sous atmosphère N_2.

Figure 0.35 : Schéma des empilements utilisés.

Les résultats obtenus pour un recuit d'une durée de 10 min sont analysés en section au MEB EDX (cf. Figure 0.36). Lorsque l'empilement est déposé sur une sous-couche TiN, la couche de Ge s'est morcelée en plusieurs grains et certains ont migré vers le TiN. Aucun des grains de Ge n'est remonté à la surface. Le phénomène d'inversion des couches est donc également possible dans cette configuration. Cependant, la cinétique semble plus lente dans ce cas. En effet, pour les mêmes paramètres de recuits, lorsque l'empilement précédent était utilisé, l'inversion des couches était presque totale (cf. Figure 0.29). La création des nouvelles interfaces a donc un impact sur le phénomène. Lorsque l'empilement est déposé sur une sous-couche SiO_2, on constate également que la couche de Ge s'est morcelée en plusieurs grains. Cependant, dans ce cas précis les grains n'ont pas migré vers l'interface avec le SiO_2 mais sont remontés vers la surface.

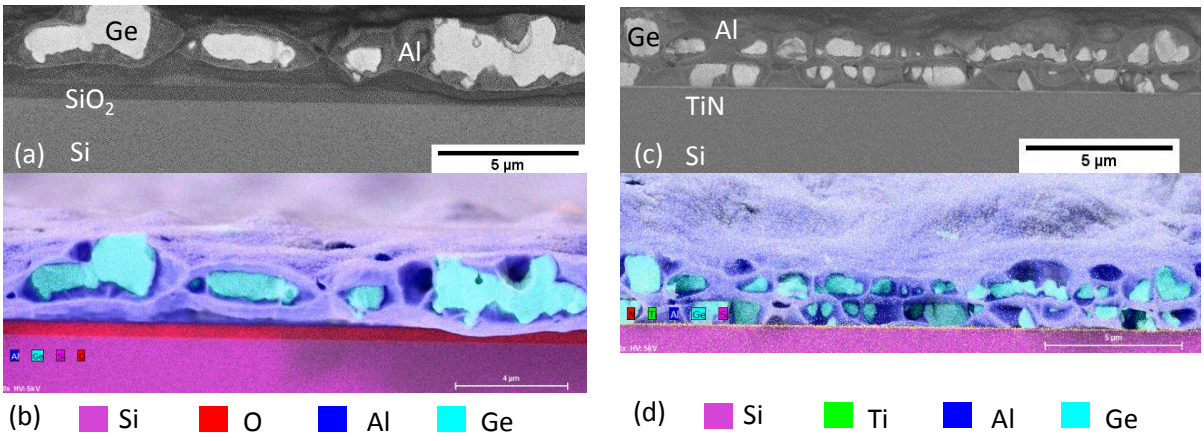


Figure 0.36 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 10 min, (a) et (b) Si/SiO_2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm).

Afin de mieux comprendre ce phénomène, les empilements sont maintenant recuits pendant une durée de 4h. Les résultats sont analysés en section au MEB EDX (cf. Figure 0.37). Dans le cas de l'échantillon contenant la sous-couche TiN, le phénomène d'inversion de couche s'est accentué. Des grains de Ge plus larges se sont formés à l'interface avec le TiN et aucun n'est remonté à la surface. Cependant, s'il n'y a pas création d'une nouvelle interface Al/atmosphère (ce qui est le cas ici), la cinétique semble ralentie. Dans l'empilement contenant du SiO_2, le Ge n'a pas migré vers la sous-couche. On note plutôt une tendance de celui-ci à remonter vers la surface. Ce résultat est surprenant, comte tenue de ce qui avait été obtenu avec les structures précédentes. Lorsqu'une sous-couche SiO_2 est utilisée, il semble que le remplacement de l'interface Al/SiO_2 par une interface Ge/SiO_2 ne conduit pas une force motrice suffisante pour permettre l'échange des couches Ge et Al.

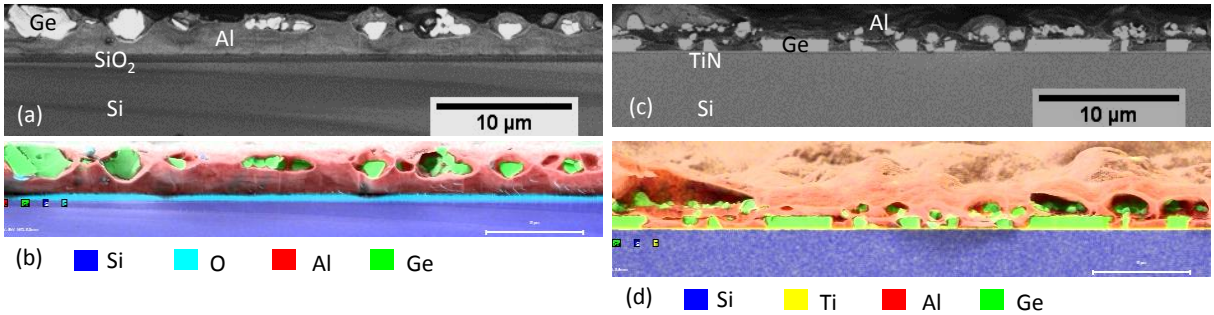


Figure 0.37 : Analyses MEB et cartographies EDX d'empilements recuits à 415°C pendant 4h, (a) et (b) Si/SiO2 (500 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm), (c) et (d) Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (590nm)/Al (2000 nm).

4.4.4.Impact de l'épaisseur de la couche de Ge

Une fois bien maîtrisé, ce phénomène d'inversion des couches Al et Ge pourrait servir à réaliser des collages par thermocompression Al/Al (beaucoup plus facile que la thermocompression Ge/Ge) en s'assurant que l'Al n'est pas oxydé à sa surface. L'inversion de couche serait réalisée dans le bâti de scellement pour deux empilements Si/TiN/Al/Ge symétriques, sous atmosphère inerte ou sous vide. Cette inversion serait alors directement suivie d'un procédé de thermocompression pour réaliser un collage Al/Al sans oxyde à l'interface. La présence d'oxyde natif à la surface de l'Al est en effet un point critique de ce procédé. Un schéma de principe de la réalisation est donné Figure 0.38.

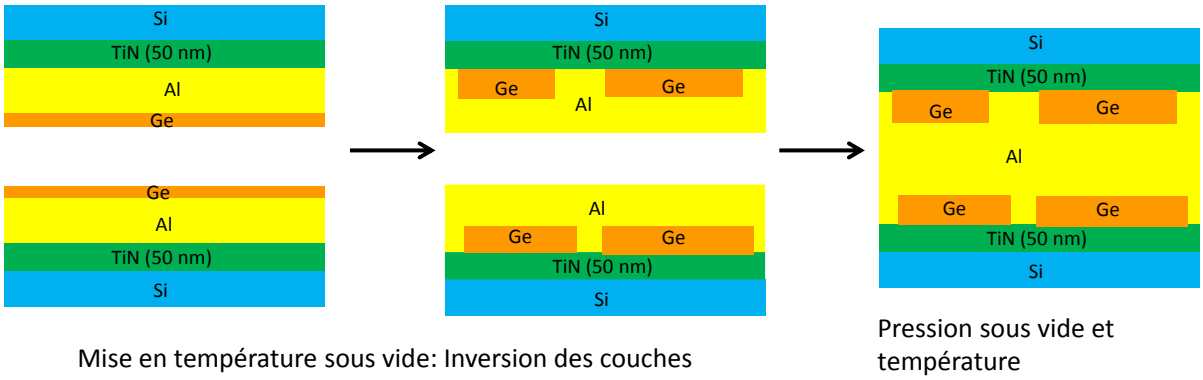


Figure 0.38 : Schéma de principe d'un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde à la surface.

Pour s'assurer de la continuité de la phase Al entre les surfaces à coller, le Ge doit être déposé en couche fine pour ne pas former des grains trop larges. On décide donc de déposer une couche de 10 nm de Ge sur les couches d'Al (cf. Figure 0.39). Cette expérience permettra également d'évaluer l'impact de l'épaisseur de Ge sur le phénomène d'inversion des couches et de finalement proposer des mécanismes.

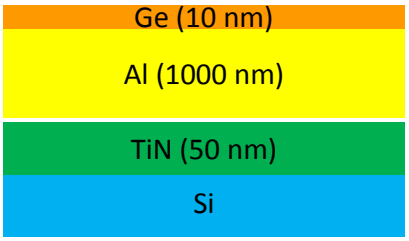


Figure 0.39 : Schéma des empilements utilisés.

Dans un premier temps, l'empilement est soumis à un recuit de 10 min à 415°C. Le résultat est analysé en section au MEB EDX (cf. Figure 0.40). Il n'y a pas eu d'inversion des couches Al et Ge. La couche de Ge s'est morcelé en grains qui ont grossi et se sont regroupés à la surface de l'Al. Il semble donc que l'épaisseur de la couche de Ge ait un impact sur le phénomène d'inversion de couches. Si le Ge est trop fin, cette inversion n'a à priori pas lieu.

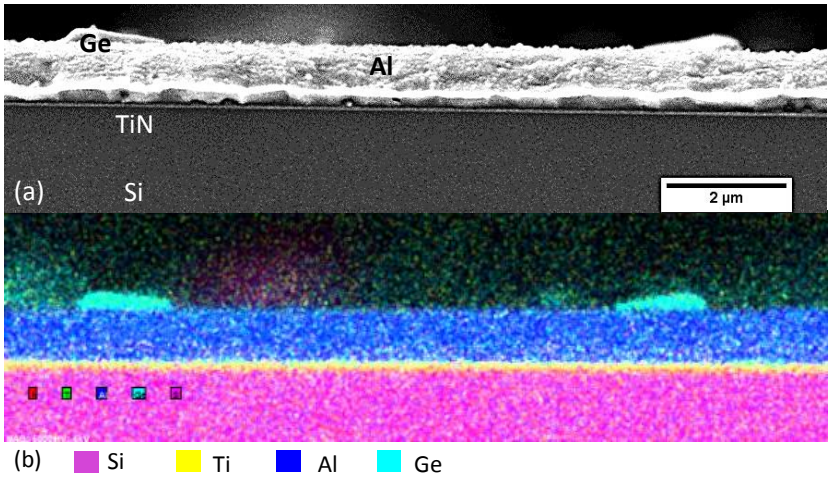


Figure 0.40 : Empilement Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (10nm) recuit à 415°C pendant 10 min, (a) image MEB, (b) cartographie EDX.

Dans un second temps, on soumet les empilements à des recuits de 4h à 415°C et on analyse les résultats en sections au MEB EDX (cf. Figure 0.41). Sous l'effet de la température, la couche initiale de Ge s'est morcelée en plusieurs grains. Certains de ces grains sont restés à la surface tandis que d'autres ont migré vers l'interface avec le TiN. L'inversion des couches Al et Ge est donc également possible lorsque le Ge est déposé en couche fine. Cependant, il semble que la cinétique soit plus lente dans ce dernier cas.

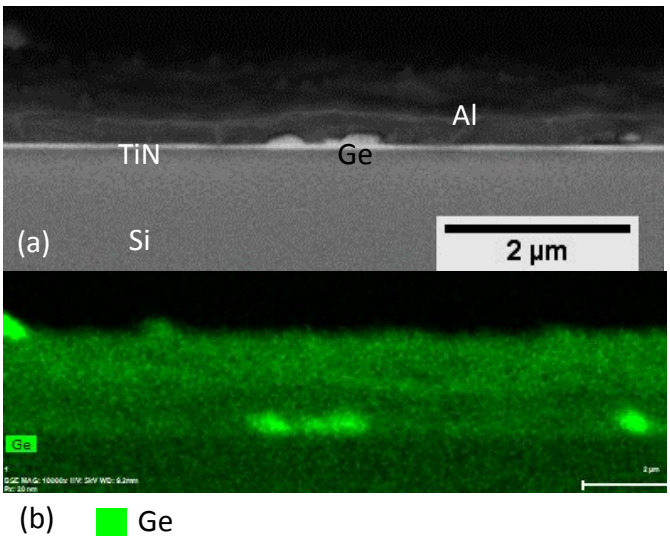


Figure 0.41 : Empilement Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (10nm) recuit à 415°C pendant 4h, (a) image MEB, (b) cartographie EDX.

4.4.5.Impact de la recristallisation de Ge

Dans la littérature, les articles traitant du procédé de MIC évoquent la recristallisation du Ge comme force motrice à l'inversion des couches Al et Ge [13]. Même s'il est difficile de voir dans quelle mesure le processus de cristallisation du Ge constitue une force motrice à l'inversion des couches, nous considérerons ci-dessous les conditions de cette transformation dans le cas des couches minces. L'enthalpie libre associée à la transformation Ge amorphe → Ge cristallin est négative :

$$\Delta G_{c,v} < 0$$

Or cette transformation spontanée dans le cas des systèmes massifs (macroscopiques) pourrrait ne pas avoir lieu dans le cas des petits systèmes pour lesquels les énergies interfaciales ne sont plus négligeables devant l'enthalpie libre de cristallisation.

En effet, lors de la transformation Ge amorphe → Ge cristallin on remplace les interfaces amorphe/atmosphère (a-v) at amorphe/Al (a-Al) par cristal/atmosphère (c-v) cristal/Al (c-Al). De ce fait, la transformation Ge amorphe → Ge cristallin en configuration couche mince (épaisseur e, surface A) devient possible si :

$$\Delta G_{c,tot} = Ae\Delta G_{vc} + A(\sigma_{cv} + \sigma_{c-Al} - \sigma_{av} - \sigma_{a-Al}) = Ae\Delta G_{vc} + A\Delta\sigma < 0$$

C'est-à-dire pour :

$$e > e_c = \frac{-\Delta\sigma}{\Delta G_{vc}}$$

Notons que le calcul n'a de sens que si Δσ est négatif. Or, étant donné qu'aucune donnée sur les grandeurs $\sigma_{c\text{-}Al}$ et $\sigma_{a\text{-}Al}$ n'existe dans la littérature, nous ne pouvons pas évaluer Δσ afin de conclure définitivement sur l'existence d'une épaisseur critique de cristallisation de Ge.

Notons enfin que même si la cristallisation du Ge n'a pas lieu avant l'inversion des couches (pour les raisons citées ci-dessus), elle peut avoir lieu après le processus d'interdiffusion aux joints de grains d'Al ou même à l'interface TiN/Al.

4.4.6.Synthèse

Dans cette partie, des phénomènes de diffusion en phase solide ont été mis en avant. Après recuit, on observe une inversion des couches Al et Ge déposées sur TiN et SiO_2. Pour que ce phénomène soit possible, l'inversion des couches Al et Ge doit permettre une diminution de l'énergie totale du système. Initialement le système se trouve donc dans un état où son énergie n'est pas minimale et il existe une force motrice pour réaliser l'inversion des couches. Nous avons vu que l'épaisseur de Ge ainsi que les interfaces avec l'atmosphère et la sous-couche ont un impact sur le phénomène. Ces paramètres peuvent ralentir ou accélérer la cinétique d'inversion des couches. On peut donc en déduire que la force motrice pourrait dépendre de tous ces facteurs en même temps.

Dans notre étude, il semble que dans le cas de la sous-couche TiN la force motrice de l'inversion des couches est la différence entre les énergies interfaciales.

$$\sigma_{Ge-TiN} < \sigma_{Al-TiN}$$

$$\sigma_{sv}(Ge) > \sigma_{sv}(Al)$$

Dans la littérature, les valeurs de $\sigma_{sv}(Al)$ varient entre 0,855 et 1,16 $J.m^{-2}$ [14], [15] et celles de $\sigma_{sv}(Ge)$ entre 1,30 et 1,84 $J.m^{-2}$ [16]. Donc le remplacement de l'interface Ge/atmosphère par une interface Al/atmosphère peut constituer une des forces motrices de cette inversion de couches.

Par contre, il n'y a aucune donnée dans la littérature sur les énergies des interfaces Ge/TiN et Al/TiN. Notons cependant que d'après la forme des quelques grains de Ge sur TiN et recouvert d'Al nous avons déduits que $\sigma_{Ge/TiN} < \sigma_{Al/TiN}$. Ce qui est en accord avec le phénomène d'inversion des couches.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs phénomènes de base régissant la qualité des scellements Al-Ge ont été étudiés. Ils ont été identifiés dans le chapitre 3 et discutés ici en trois parties distinctes. Il s'agit du mouillage, de la solidification et de la diffusion en phase solide de l'alliage eutectique Al-Ge déposé en couches minces.

Dans la première partie, le mouillage de l'alliage eutectique Al-Ge et de ses constituants purs sur les surfaces SiO_2 et TiN a été étudié. Nous avons vu que l'angle de contact θ dépend du substrat et de son état de surface. Ce sont les surfaces TiN non oxydées qui permettent la meilleure adhésion de l'alliage. Cette sous-couche apparaît donc comme la plus prometteuse du point de vue de l'adhésion de de la brasure sur les surfaces à assembler. Deux points doivent cependant être soulignés. Premièrement, des précautions devront être prises pour s'assurer que le TiN est peu ou pas oxydé. Deuxièmement, puisque l'angle de contact de l'alliage est plus faible sur cette surface, la fuite du liquide en dehors des cordons de soudure risque également d'être plus à même de se produire.

Ensuite, dans la seconde partie, la solidification de l'alliage eutectique déposé en couches minces a été étudiée. Nous avons vu que, quelle que soit la vitesse de refoidissement utilisée, des grains facettés de germanium sont présents et qu'ils deviennent ensuite les lieux de la germination de l'eutectique qui croît de manière circulaire autour de ces grains. Il ne semble à priori pas possible de s'affranchir de la présence des grains de phase primaire Ge dans notre cas. De plus, il a été montré qu'il existe une valeur critique pour la rampe de refroidissement au-dessus de laquelle des dendrites de phase primaire Al. Cette valeur dépend de la sous-couche et elle est plus faible pour le SiO_2 qui est donc plus sensible à ce phénomène. Dans la suite de la thèse, les scellements seront donc toujours réaliser avec une rampe lente, 1°C/min pour ne pas favoriser l'apparition de ces dendrites.

Enfin, la diffusion en phase solide dans le bicouche Al/Ge a été étudiée dans la troisième partie. Ce phénomène est connu dans la littérature sous le nom de MIC. Dans cette thèse, nous avons montré qu'il y a plusieurs facteurs qui impactent la force motrice à l'échange des couches Al et Ge comme la création d'une interface Al/air ou la création d'une interface Ge/TiN. Cet échange de couches pourrait être mis à profit pour réaliser des scellements par thermocompression Al/Al. Nous avons montré qu'une sous-couche TiN était la plus à même de permettre cet échange dans un délai réduit. Cependant, pour assurer la continuité des grains Al à travers l'interface de scellement, la quantité de Ge doit être minimisée.

4.6. Bibliographie

[1] M. W. Chase, N. I. of Standards, et Technology (U.S.), *NIST-JANAF thermochemical tables*, 4th ed. [Washington, D.C.] : American Chemical Society ; Woodbury, N.Y. : American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.

[2] P. Desré et F. Hodaj., *Thermodynamique des matériaux: équilibres de phases et métastabilité.* EDP Sciences, 2010.

[3] P. H. Chen, C. L. Lin, et C. Y. Liu, « Amorphous Si⁄Au wafer bonding », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 13, p. 132120, mars 2007.

[4] P. Xiao et B. Derby, « Wetting of titanium nitride and titanium carbide by liquid metals », *Acta Mater.*, vol. 44, n° 1, p. 307-314, janv. 1996.

[5] S. K. Rhee, « Wetting of Ceramics by Liquid Aluminum », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, n° 7, p. 386-389, 1970.

[6] P. Descours, R. Voytovych, A. Garnier, F. Greco, et F. Hodaj, « Interfacial Interactions Between W x N Substrates and a Gold-Tin Alloy », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, n° 5, p. 590-594, mai 2012.

[7] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, et B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. Elsevier Science & Technology Books, 1999.

[8] H. Okamoto, « Al-Au (Aluminum-Gold) », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 26, n° 4, p. 391-393, août 2005.

[9] N. Kaiser, A. Cröll, F. R. Szofran, S. D. Cobb, et K. W. Benz, « Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials », *J. Cryst. Growth*, vol. 231, n° 4, p. 448-457, oct. 2001.

[10] K.-W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello, et C. A. Handwerker, « Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, n° 10, p. 1122-1136, oct. 2000.

[11] N. Yan, D. L. Geng, Z. Y. Hong, et B. Wei, « Ultrasonic levitation processing and rapid eutectic solidification of liquid Al–Ge alloys », *J. Alloys Compd.*, vol. 607, p. 258-263, sept. 2014.

[12] N. Malik, K. Schjølberg-Henriksen, E. Poppe, M. M. V. Taklo, et T. G. Finstad, « AlAl thermocompression bonding for wafer-level MEMS sealing », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 211, p. 115-120, mai 2014.

[13] K. Nakazawa, K. Toko, N. Usami, et T. Suemasu, « Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films on conducting layer coated glass substrates », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 4S, p. 04EH01, janv. 2014.

[14] V. Kuznetsov, R. Kadyrov, et G. Rudenskii, « Calculation of surface energy of metals and alloys by the electron density functional method », *J. Mater. Sci. Technol. -Shenyang-*, vol. 14, p. 320-322, juill. 1998.

[15] H. L. Skriver et N. M. Rosengaard, « Surface energy and work function of elemental metals », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 11, p. 7157-7168, sept. 1992.

[16] R. J. Jaccodine, « Surface Energy of Germanium and Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, n° 6, p. 524-527, janv. 1963.

5. Chapitre 5 : Techniques de scellement

Sommaire

5. Chapitre 5 : Techniques de scellement 127
5.1. Introduction 133
5.2. Optimisation d'un procédé de scellement eutectique Al-Ge 134
5.2.1. Objectifs 134
5.2.2. Impact de la structure sur la qualité du scellement 134
5.2.2.1. Utilisation d'une structure symétrique 134
5.2.2.2. Utilisation d'une structure asymétrique 145
5.2.2.3. Utilisation d'une structure hybride 149
5.2.3. Gestion du phénomène de fuite 158
5.2.4. Evaluation de l'herméticité 166
5.2.5. Synthèse 170
5.3. Optimisation d'un procédé de scellement par thermocompression Al/Al 171
5.3.1. Objectifs 171
5.3.2. Optimisation du procédé 172
5.3.3. Synthèse 177
5.4. Conclusion 178
5.5. Bibliographie 179

Table des illustrations

Figure 5.1 : Schéma des structures de collage symétriques, (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN. 135

Figure 5.2 : Photographie de la bordure d'un collage montrant des billes de métal révélatrice d'une fuite de l'alliage liquide durant le scellement. 135

Figure 5.3 : Observations SAM de collages symétriques en pleine plaque (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN. 136

Figure 5.4 : Coupe FIB-SEM d'un collage pleine plaque symétrique Si/SiO_2/Al/Ge : (a) morphologie eutectique Al/Ge, (b) présence d'une fissure. 136

Figure 5.5 : Coupe FIB-SEM d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge : (a) morphologie eutectique Al/Ge, (b) présence d'une ligne continue de défauts (fissure). 137

Figure 5.6 : Analyse MEB EDX en section du centre d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge. 137

Figure 5.7 : Analyse MEB EDX en section du bord d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge. 138

Figure 5.8 : Observations SAM de collages symétriques avec sous-couche SiO_2 (a) protocole habituel, (b) ajout d'une feuille d'aluminium circulaire, (c) schéma de la structure. 138

Figure 5.9 : Schéma d'une structure de collage symétrique entre une plaque avec cordons et une plaque nue. 139

Figure 5.10 : Observation SAM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon. 139

Figure 5.11 : Analyse MEB EDX en section d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) schéma de la structure, (b) image MEB. ... 140

Figure 5.12 : Analyse MEB EDX en section d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, vue d'ensemble d'une cavité située entre deux cordons, (a) partie gauche, (b) partie droite. 140

Figure 5.13 : Observation SAM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon. 141

Figure 5.14 : Analyse FIB-SEM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) schéma de la structure, (b) image MEB. 141

Figure 5.15 : (1) Schéma du mécanisme de collage utilisant une structure symétrique, (2) fusion des deux bicouches Al-Ge et formation d'une pellicule d'oxyde à la surface du liquide, (3) mise en contact des plaques sans rupture des pellicules d'oxyde. 142

Figure 5.16 : Cartographie EDX d'une interface de scellement symétrique utilisant une sous-couche SiO_2. 142

Figure 5.17 : Processus de réalisation d'une structure comportant l'alliage Al-Ge sans interface de scellement (a) Dépôts successifs des couches Al/Ge/Al/SiO_2, (b) dépôt d'une couche de SiO_2 par CVD, (c) diminution de la rugosité par CMP, (d) collage direct SiO_2/Si. 143

Figure 5.18 : Observation de la structure représentée Figure 5.17 (a) avant recuit, (b) après recuit. 143

Figure 5.19 : Observation FIB-MEB de l'interface de la structure présentée Figure 5.17 après recuit. 144

Figure 5.20 : Schéma des structures de collage asymétriques, (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN. 145

Figure 5.21 : Observations SAM de collages asymétriques en pleine plaque (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN. 145

Figure 5.22 : Coupe FIB-MEB d'un collage pleine plaque asymétrique Si/SiO_2/Al/Ge : présence de cavités entre l'alliage et la plaque supérieure Si/SiO_2. 146

Figure 5.23 : Coupe FIB-MEB d'un collage pleine plaque asymétrique Si/TiN/Al/Ge : mauvaise adhérence de l'alliage sur la plaque supérieure Si/TiN. 147

Figure 5.24 : Schéma d'une structure de collage asymétrique entre une plaque avec cordons et une plaque nue. 147

Figure 5.25 : Observation SAM d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon. 147

Figure 5.26 : Analyse FIB-MEB d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) schéma de la structure, (b) image MEB. 148

Figure 5.27 : Observation SAM d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon. 148

Figure 5.28 : Analyse FIB-MEB d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) schéma de la structure, (b) image MEB. 149

Figure 5.29 : Réalisation d'un collage asymétrique avec une plaque comportant une surface TiN recouverte d'or (a) schéma de la structure, (b) analyse SAM de l'assemblage. 149

Figure 5.30 : Schéma d'une structure de collage hybride. 150

Figure 5.31 : Observation SAM d'un collage Si/SiO_2/Al//Ge/SiO_2/Si après immersion dans l'eau (a) 2 min, (b) 6 min, (c) 20 min. 151

Figure 5.32 : Observation SAM de collages Si/SiO_2/Al//Ge/SiO_2/Si ayant subi une préparation IBE avant scellement (a) schéma de la structure, (b) enchaînement rapide entre la préparation IBE et le collage, (c) délai de 12h entre la préparation et le collage. 152

Figure 5.33 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si directement réalisé après une préparation IBE de la surface Al (a) image MEB, (b) cartographie EDX. 152

Figure 5.34 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si réalisé 12h après une préparation IBE de la surface Al (a) image MEB, (b) cartographie EDX. 153

Figure 5.35 : Spectre XPS d'une surface Al avant et après traitement IBE. 154

Figure 5.36 : (a) Schéma de la structure utilisée, (b) résultat de la mesure DSC. 155

Figure 5.37 : (a) Schéma de la structure de collage, (b) observation SAM du collage. 155

Figure 5.38 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale. 156

Figure 5.39 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale, (a) image MEB, (b) cartographie EDX. 156

Figure 5.40 : (a) Schéma de la structure de collage, (b) observation SAM du collage. 157

Figure 5.41 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/TiN/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/TiN/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale. 157

Figure 5.42 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/TiN/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/TiN/Si montrant un grain de phase primaire Ge. 158

Figure 5.43 : Schéma d'un mécanisme de fusion possible, (a) structure initiale, (b) diffusion des 10 nm de Ge à travers Al_2O_3 et formation d'une couche liquide avec Al, (c) diffusion d'Al et de Ge à travers les couches d'oxyde, (d) dissolution complète d'Al et de Ge dans le liquide et morcèlement des particules d'oxyde. 158

Figure 5.44 : Schéma de la structure des cordons de scellement avec une architecture hybride, plaque inférieure de l'assemblage. 159

Figure 5.45 : Observation MEB de la bordure d'un cordon de soudure. 159

Figure 5.46 : Schéma de la structure de la plaque BSOI, plaque supérieure de l'assemblage. 160

Figure 5.47 : Observation SAM de l'interface de collage entre une plaque avec motifs utilisant une structure hybride et une plaque BSOI. 160

Figure 5.48 : Schéma représentant l'alliage liquide contenu entre un cordon de soudure et une surface solide. 161

Figure 5.49 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon dans un état avant débordement. 162

Figure 5.50 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon, évolution de la géométrie en fonction des états, (a) état initial, (b) état quelconque avant débordement, (c) état critique. 162

Figure 5.51 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur les surfaces verticales du cordon à l'état critique. 163

Figure 5.52 : Schéma d'un cordon de soudure avec butées en vue de dessus. 165

Figure 5.53 : Schéma d'un cordon de soudure avec butées en section. 165

Figure 5.54 : Observation SAM après scellement d'un cordon de soudure avec butées. 166

Figure 5.55 : Schéma illustrant la déflexion d'une membrane soumise à une différence de pression. 167

Figure 5.56 : Schéma de la structure collée après amincissement de la plaque supérieure. 167

Figure 5.57 : Cartographie des hauteurs relatives de la surface au niveau de 4 membranes du collage schématisé sur la Figure 5.56 obtenu avec un interféromètre optique. 167

Figure 5.58 : Profil de la surface suivant l'axe X de la Figure 5.57. 168

Figure 5.59 : Profil de la surface suivant l'axe Y de la Figure 5.57. 168

Figure 5.60 : Schéma de la structure de collage entre un MEMS et un transistor CMOS..... 169

Figure 5.61 : Zoom sur la zone en pointillée de la Figure 5.60, structure détaillée d'un cordon de soudure..... 169

Figure 5.62 : Analyse FIB-MEB d'un collage entre un une plaque MEMS et une plaque CMOS..... 170

Figure 5.63 : Analyse FIB-MEB de l'interface de scellement entre une plaque MEMS et une plaque CMOS, zoom sur la zone en pointillés de la Figure 5.62. 170

Figure 5.64 : Schéma du principe d'un collage par thermocompression Al/Al mettant à profit l'inversion des couches Al et Ge, (a) mise en place dans l'équipement de scellement sous vide, (b) inversion des couches Al et Ge sous l'effet de la température et création d'une surface Al non oxydée, (c) diffusion des atomes d'Al sous l'effet de la pression et de la température. 172

Figure 5.65 : Schéma d'une structure utilisée pour réaliser un collage par thermocompression Al/Al. 173

Figure 5.66 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min..... 173

Figure 5.67 : Schéma d'une structure utilisée pour un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde d'aluminium à l'interface..... 174

Figure 5.68 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau pendant (a) 5 min, (b) 12 min, (c) 17 min, (d) 30 min. 174

Figure 5.69 : Schéma de l'interface de scellement par thermocompression Al/Al utilisant une couche de 10 nm de Ge pour encapsuler l'Al. 175

Figure 5.70 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al (a) Après 3 semaines de stockage en salle blanche, (b) insertion d'une lame à l'interface. 175

Figure 5.71 : Schéma d'une structure utilisée pour un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde d'aluminium à l'interface..... 176

Figure 5.72 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau pendant (a) 1 min, (b) 4 min, (c) 10 min..... 176

Figure 5.73 : Analyse FIB-MEB d'une interface de collage par thermocompression Al/Al sans oxyde natif d'Al. 177

5.1. Introduction

Le chapitre 5 est le dernier de cette thèse. Il vise à mettre en application les découvertes qui ont été faites dans les chapitres précédents en les appliquant à la réalisation de scellements pour l'encapsulation des MEMS. Comme cela a déjà été expliqué dans le chapitre 1, ces procédés doivent répondre à un certain nombres de critères. Compatibles avec les technologies CMOS et d'un encombrement réduit, les scellements doivent constituer un joint étanche entre la plaque « composant » et la plaque « capot ». Deux procédés ont été retenus dans cette étude : le scellement eutectique Al-Ge et la thermocompression Al/Al qui sont tous les deux présentés dans la littérature comme des solutions intéressantes pour l'intégration des MEMS [1], [2].

Dans un premier temps, l'étude se porte sur le scellement eutectique Al-Ge. Ce procédé permet de réaliser des scellements à des températures inférieures à 450 °C et comporte une grande tolérance à la rugosité du fait du passage de l'alliage en phase liquide. Le chapitre précédent a permis d'établir des mécanismes pour la solidification et le mouillage de cet alliage sur différentes surfaces. Ces analyses sont donc utilisées pour comprendre les résultats obtenus pendant les scellements. Les évolutions et les améliorations apportées aux structures de scellement utilisées sont présentées étape par étape.

Dans un second temps, l'élaboration d'un procédé de scellement par thermocompression Al/Al est présentée. Cette solution présente une alternative intéressante aux scellements eutectiques Al-Ge puisque la température utilisée durant le procédé est inférieure au point de fusion eutectique. Le phénomène d'inversion des couches Al et Ge est ici mis à profit pour s'affranchir de la présence d'oxyde natif d'aluminium au niveau de l'interface de collage. Un état de l'art montre en fait que c'est un des principaux points critiques de ce type de scellements.

5.2. Optimisation d'un procédé de scellement eutectique Al-Ge

5.2.1. Objectifs

Cette partie vise à l'étude de l'encapsulation des MEMS en utilisant un procédé de scellement eutectique Al-Ge. L'objectif est de comprendre quels sont les points clés de cette méthode et de proposer un scellement qui confère à l'assemblage une bonne tenue mécanique et qui assure son herméticité.

Différentes architectures sont proposées en analysant dans chacun des cas les avantages et les inconvénients. La nature des défauts est identifiée par des analyses de la morphologie de l'interface et des mécanismes sont proposés en s'appuyant sur les résultats du chapitre 4. Les sous-couches SiO_2 et TiN présentes au sein des structures sont également comparées.

Les scellements sont réalisés sur des plaques avec ou sans motifs et les structures utilisées sont améliorées jusqu'à obtenir un scellement sans défaut. Enfin, une solution est sélectionnée pour réaliser des scellements avec des plaques permettant une évaluation de la qualité du vide dans les cavités.

5.2.2. Impact de la structure sur la qualité du scellement

5.2.2.1. Utilisation d'une structure symétrique

Dans ce paragraphe, une première structure de scellement dite symétrique est utilisée. Ce type de structure est très répandu dans la littérature c'est pourquoi il a été sélectionné.

a) Collage avec des plaques entières (ne comportant pas de motifs)

On réalise dans un premier temps des collages avec des plaques en silicium de 200 mm de diamètre ne comportant pas de motifs. Les plaques contiennent soit une sous-couche SiO_2 soit une sous-couche TiN. Les structures utilisées sont présentées Figure 5.1. Les scellements sont réalisés dans l'équipement CB8. Puisque les plaques ne comportent pas de cavités, il n'est pas nécessaire de réaliser les expériences sous vide. On place donc l'enceinte sous atmosphère N_2 afin d'assurer une thermalisation plus rapide. Une fois installées dans la chambre, les plaques sont mises en contact puis la température est élevée jusqu'à une valeur consigne de 450°C qui permet de s'assurer de la fusion de l'alliage eutectique, comme cela a été montré dans le chapitre 3. On applique alors une force de contact de 5 kN qui est la valeur minimale permise par l'équipement. Après un palier de 10 min, la température est diminuée avec une rampe de 1 °C/min jusqu'à 400 °C, le refroidissement s'effectue ensuite avec une rampe de 20 °C/min jusqu'à la température ambiante. La force appliquée est maintenue constante durant toute la fin du procédé. La valeur de la rampe de refroidissement est sélectionnée pour éviter la formation de dendrites de phase primaire Al qui peuvent s'avérer délétères.

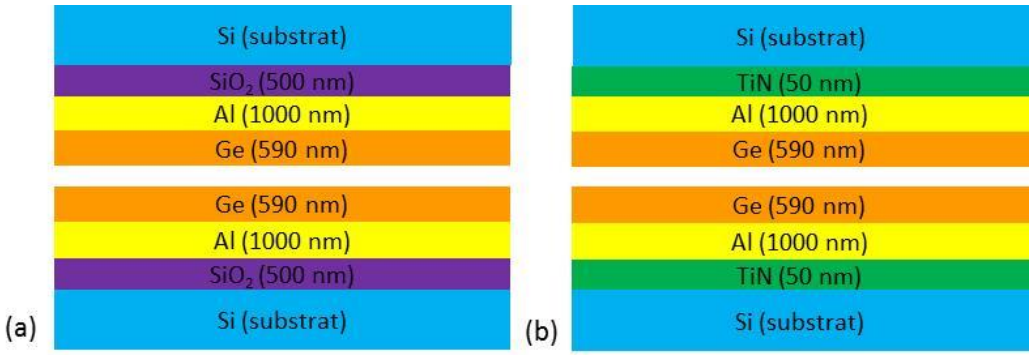


Figure 5.1 : Schéma des structures de collage symétriques, (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN.

Tout d'abord, en observant les assemblages à l'œil, on peut noter que des billes de métal sont présentes sur le tour des plaques après collage. Il y a donc eu une fuite du liquide en dehors de la zone à coller (cf. Figure 5.2). La force appliquée, qui est presque uniformément réparti sur les plaques est supposée être une des causes de ce débordement. On ne peut pas réduire la force appliquée pour diminuer ce phénomène puisque la valeur sélectionnée est déjà la force minimale de notre équipement si on demande une pression. Un essai est donc réalisé en utilisant les mêmes paramètres que précédemment sauf qu'aucun effort n'est appliqué sur les plaques. Cette expérience s'est soldée par un échec. Après le scellement, les plaques ont pu être séparées à la main. On attribue ce résultat à la topographie des plaques qui ne sont pas parfaitement planes. Il semble donc nécessaire d'appliquer un effort sur celles-ci pour les déformer et assurer le contact entre les surfaces à assembler afin de casser la couche d'oxyde de surface qui doit toujours se former avec l'oxygène résiduel de l'atmosphère de l'équipement. Il n'est donc pas possible d'éviter le phénomène de fuites dans cette configuration. De plus, pour les scellements utilisant des plaques comportant des motifs, la surface sur laquelle s'appliquera l'effort sera plus petite. La pression au niveau de l'interface de collage sera donc plus grande que dans ce cas-ci et on peut supposer que le phénomène de fuite sera plus important.

Figure 5.2 : Photographie de la bordure d'un collage montrant des billes de métal révélatrice d'une fuite de l'alliage liquide durant le scellement.

On compare maintenant les analyses SAM des deux assemblages réalisés (cf. Figure 5.3). Les deux collages présentent de nombreux défauts. En ce qui concerne l'assemblage contenant une sous-couche SiO_2, on note une large zone blanche. Il s'agit d'une cavité présente au niveau de l'interface de collage. Ce résultat a été causé par un défaut de l'équipement de scellement qui a été corrigé par la suite. Si on exclue cette zone non représentative, on peut noter que le collage utilisant le TiN semble de moins bonne qualité. Quoi qu'il en soit, dans les deux cas c'est le bord des plaques qui semble avoir été le mieux collé. Ce dernier point sera discuté par la suite.

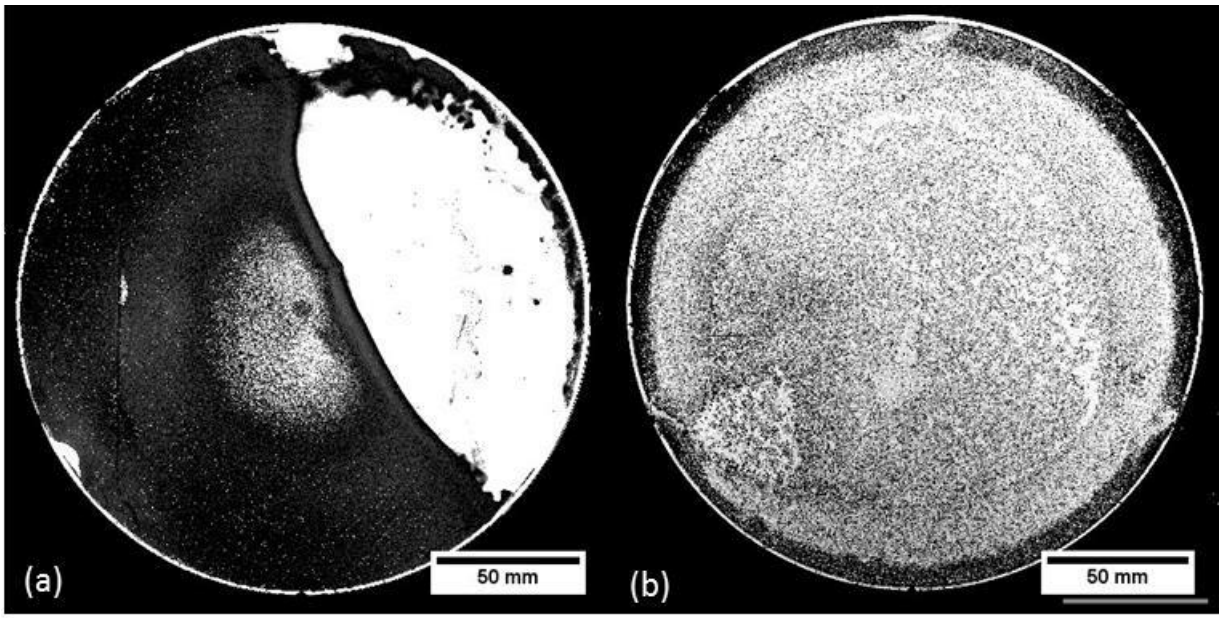


Figure 5.3 : Observations SAM de collages symétriques en pleine plaque (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN.

On observe ensuite les interfaces de collages dans les zones comportant peu de défauts. Après une préparation par faisceau d'ion (FIB), l'observation est réalisée au MEB (cf. Figure 5.4 et Figure 5.5). Dans les deux cas il y a eu fusion complète de l'alliage qui s'est solidifié avec une microstructure eutectique lamellaire. Aucun défaut n'est présent au niveau des interfaces avec les sous-couches. Il y a une bonne adhésion de la brasure sur le SiO_2 et le TiN dans le cas de ces structures. Cependant, on note la présence de défauts au sein de l'alliage. Dans les deux cas, il semble que les cavités forment une fissure qui peut se distinguer sur toute la longueur de la microscopie. Si ces défauts sont présents dans les collages avec des motifs et que la fissure traverse toute la largeur d'un cordon cela pourra s'avérer critique pour l'herméticité du scellement.

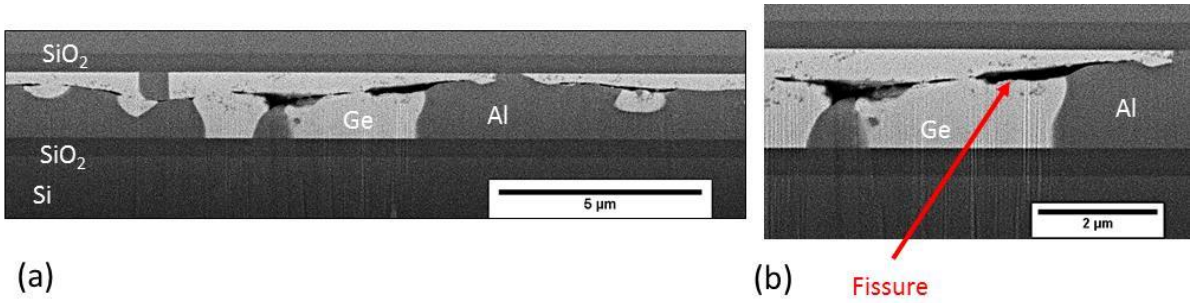


Figure 5.4 : Coupe FIB-SEM d'un collage pleine plaque symétrique $Si/SiO_2/Al/Ge$: (a) morphologie eutectique Al/Ge, (b) présence d'une fissure.

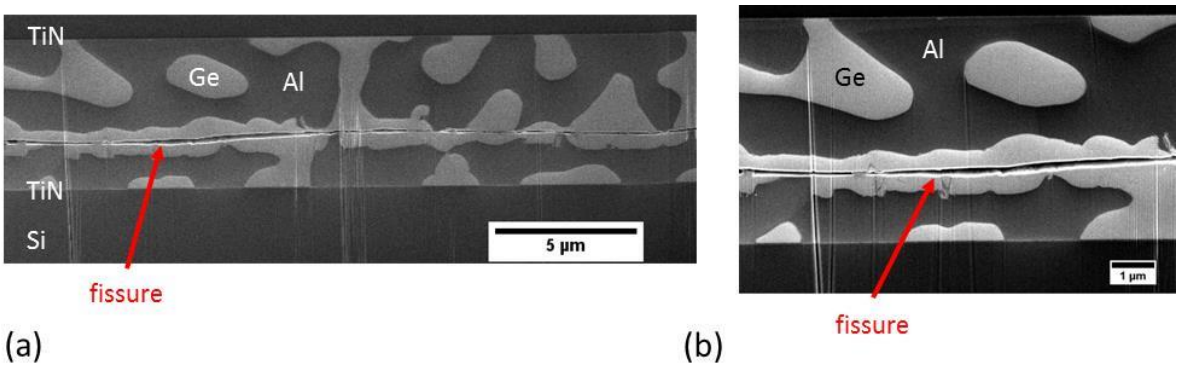


Figure 5.5 : Coupe FIB-SEM d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge : (a) morphologie eutectique Al/Ge, (b) présence d'une ligne continue de défauts (fissure).

Il a été noté à plusieurs reprises que les collages semblaient de meilleure qualité en bordure des plaques. Afin de vérifier ce phénomène et d'en comprendre la nature, on compare les interfaces de scellement au centre et en bordure d'un collage symétrique utilisant une sous-couche TiN (cf. Figure 5.6 et Figure 5.7). Dans les deux zones l'alliage s'est solidifié avec une microstructure eutectique. On peut toutefois noter la présence de larges cavités dans la zone présente au centre du collage. Ensuite, une mesure des épaisseurs d'interface montre que la zone au centre mesure environ 6 µm alors que celle en bordure fait environ 1 µm d'épaisseur. L'épaisseur initiale d'alliage présente à l'interface est d'environ 3 µm. Il y a donc eu une diminution de l'épaisseur en bord des plaques et une augmentation au centre. Il semble que l'effort appliqué sur les plaques durant le scellement soit préférentiellement réparti au niveau des bords de la structure. Cette inhomogénéité de pression de notre équipement pourrait être la cause de ce phénomène.

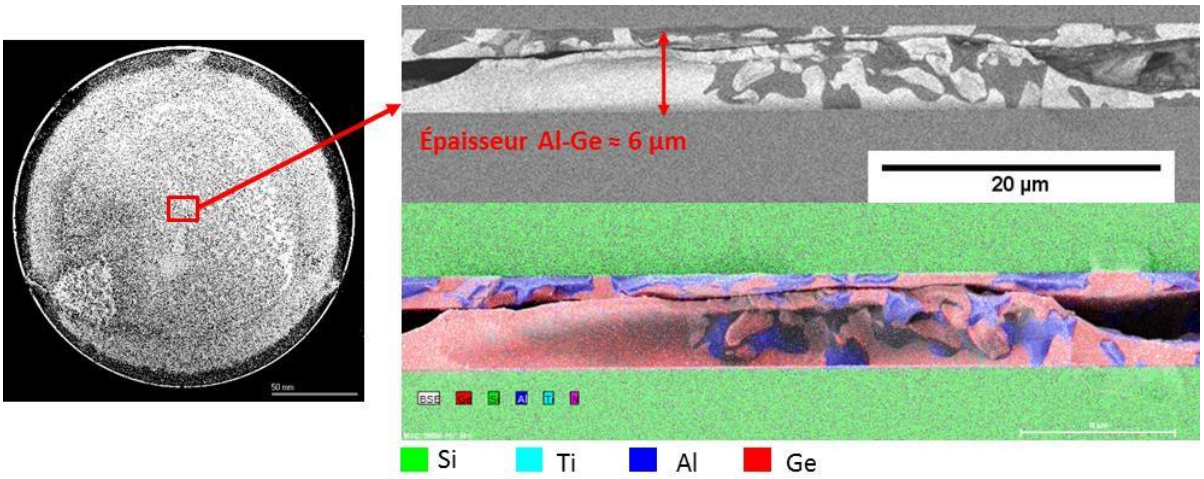


Figure 5.6 : Analyse MEB EDX en section du centre d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge.

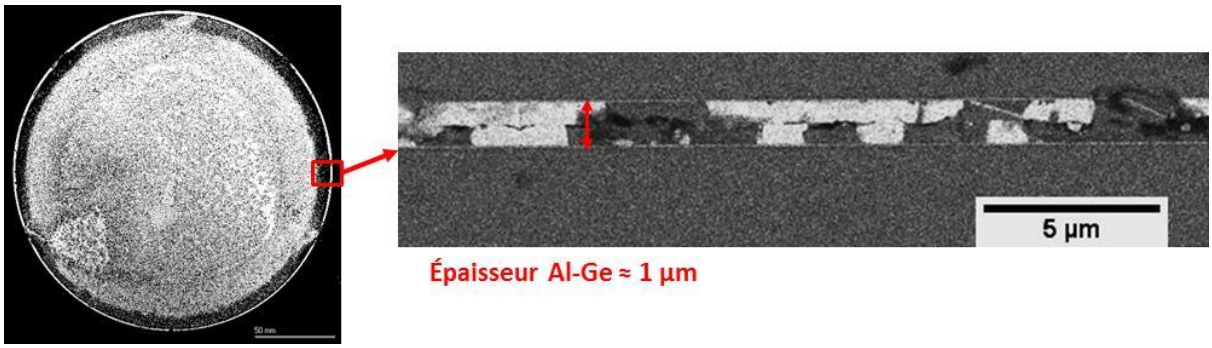


Figure 5.7 : Analyse MEB EDX en section du bord d'un collage pleine plaque symétrique Si/TiN/Al/Ge.

Pour vérifier l'hypothèse faite dans le paragraphe précédent, on réalise un nouveau collage symétrique utilisant une sous-couche SiO_2. Dans cette nouvelle expérience on place un disque d'environ 100 mm de diamètre de feuille d'aluminium alimentaire au centre de la plaque supérieure du collage. L'épaisseur de cette feuille d'aluminium est d'environ 20 µm. Le résultat obtenu est observé au SAM et comparé au scellement précédent (cf. Figure 5.8). Un schéma explicatif est également fourni. On constate que dans le deuxième cas les défauts ne sont plus localisés préférentiellement au centre mais plutôt en bordure des plaques. Le centre du collage semble lui de très bonne qualité. Il semble donc bien que ce soit la répartition de l'effort sur les plaques qui soit responsable des différences observées entre le bord et le centre en l'absence d'une déformation naturelle des plaques. Ce point devra être pris en compte dans la suite des études.

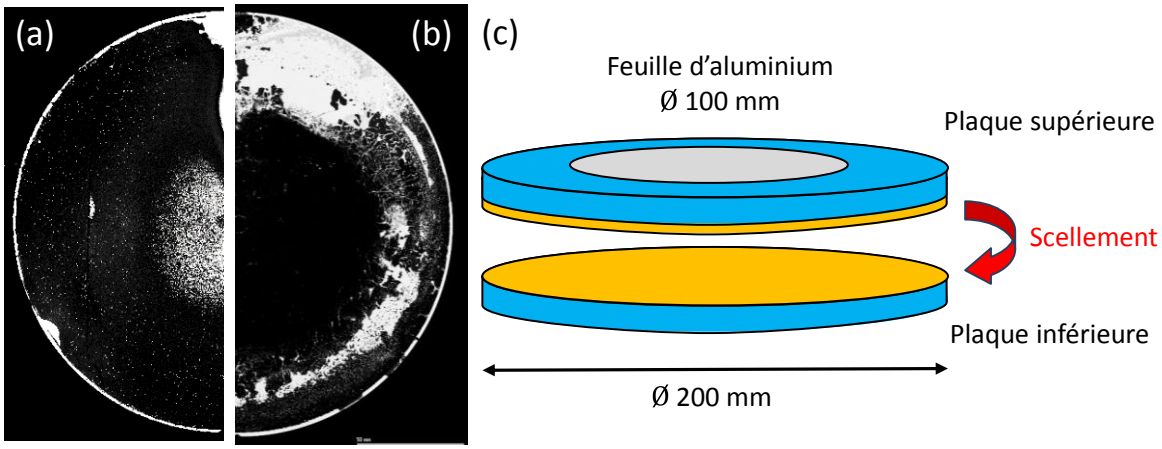


Figure 5.8 : Observations SAM de collages symétriques avec sous-couche SiO_2 (a) protocole habituel, (b) ajout d'une feuille d'aluminium circulaire, (c) schéma de la structure.

b) Collage avec des plaques comportant des motifs

Ensuite, on s'intéresse aux résultats obtenus pour des collages avec des plaques comportant des motifs. Les dépôts des couches d'Al et de Ge sont toujours réalisés de manière symétrique. On compare également dans cette partie les sous-couches SiO_2 et TiN. Un schéma des structures est donné Figure 5.9. Les structures sont placées dans l'enceinte de l'équipement de scellement CB8 pour réaliser les collages. On augmente tout d'abord la température jusqu'à 400 °C sous atmosphère N_2 puis la chambre est placée sous vide à 5.10^{-5} mbar. On place alors les surfaces en contact et une force normale de 5 kN est appliquée sur la face arrière des plaques. On élève alors la température jusqu'à 450 °C. L'augmentation de la température se fait avec une rampe de 20 °C/min. Après un palier de 45 min, la température est diminuée jusqu'à 400 °C avec une rampe de 1 °C/min puis le refroidissement se poursuit jusqu'à la température ambiante avec une rampe de 20 °C/min. Ce

procédé permet d'éviter la formation de dendrites de phase primaire Al au niveau de l'interface de scellement.

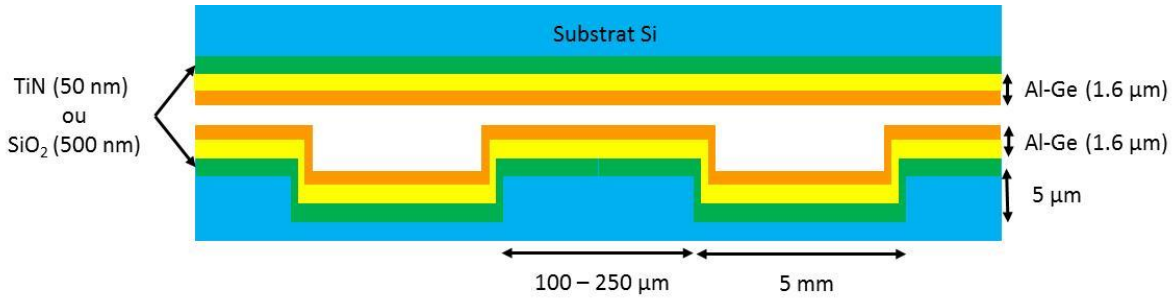


Figure 5.9 : Schéma d'une structure de collage symétrique entre une plaque avec cordons et une plaque nue.

On analyse tout d'abord le collage utilisant une sous-couche SiO_2. L'observation SAM est donnée Figure 5.10. On constate dans un premier temps que la différence de qualité de scellement entre le bord et le centre des plaques semblent s'être estompée. La force appliquée est la même que dans les collages avec des plaques entières. Cependant, la surface sur laquelle s'applique cette force a diminué puisqu'une des plaques comporte des cordons. Il y a donc une augmentation de la pression appliquée au niveau de l'interface de scellement et celle-ci semble suffisante pour empêcher le décollement des plaques au centre. Dans un second temps, on analyse plus en détail un cordon de soudure présent en bordure du collage. Le cordon apparaît en noir, tandis que la cavité au centre a un contraste plus clair. Cette analyse ne révèle pas la présence de défauts au niveau de l'interface.

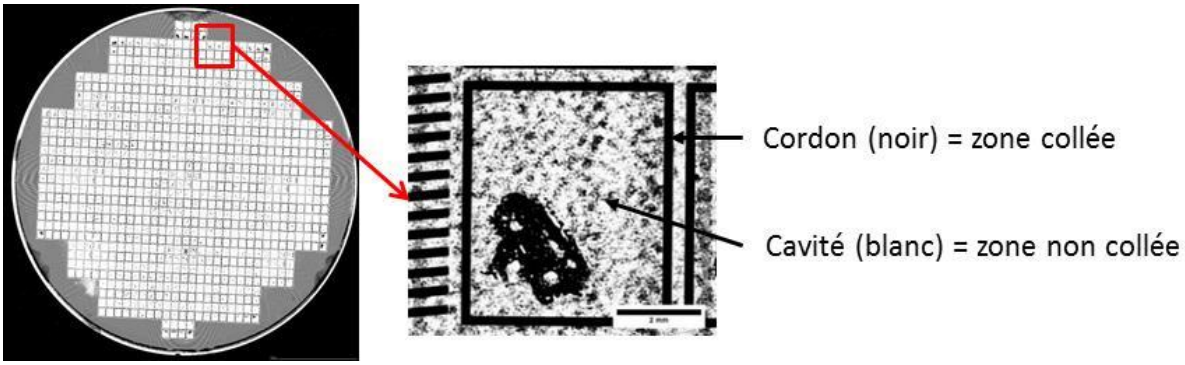


Figure 5.10 : Observation SAM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon.

Une caractérisation FIB-SEM est donc utilisée pour observer l'interface plus en détails (cf. Figure 5.11). Comme dans le cas d'un collage avec des plaques entières, l'alliage a fondu et s'est solidifié avec une microstructure eutectique en maintenant une bonne adhérence avec les surfaces à assembler. On remarque cependant encore la présence d'une fissure continue au sein de l'alliage. L'utilisation d'une observation au SAM n'est donc pas suffisante pour juger de la qualité d'un scellement. On mesure également l'épaisseur de l'interface de collage. Comme dans le cas d'une structure sans motifs, celle-ci mesure environ 1 µm. Il y a donc eu une diminution de l'épaisseur de l'alliage lors du scellement.

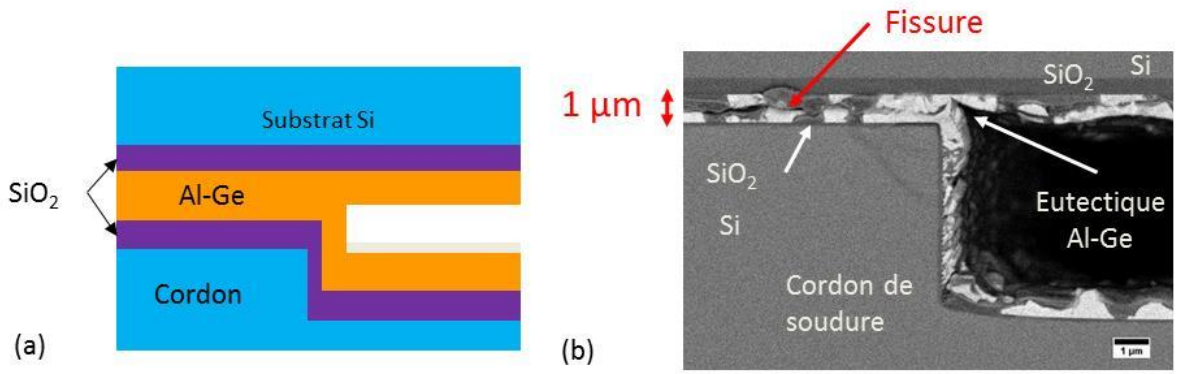


Figure 5.11 : Analyse MEB EDX en section d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) schéma de la structure, (b) image MEB.

Pour vérifier que l'alliage qui s'est écoulé en dehors du cordon s'est bien retrouvé dans la cavité attenante, on observe l'intégralité de celle-ci (cf. Figure 5.12). L'épaisseur de l'alliage sur chacune des faces de la cavité est d'environ 1,5 µm, soit celle déposée initialement. On note cependant qu'il y a des zones plus épaisses. On peut donc supposer que ce phénomène est dû à la fuite de l'alliage en dehors du cordon. De plus le rapport des largeurs du cordon et de la cavité est inférieur à 5%, ainsi une diminution de l'épaisseur de l'alliage au niveau du cordon de Δa entraînerait une augmentation d'environ 0,05 Δa de l'épaisseur de l'alliage dans la cavité, ce qui serait difficilement détectable.

On remarque également la présence d'une zone où le liquide a démouillé la sous-couche SiO_2. Cette zone est située en bordure d'un cordon (cf. Figure 5.11 (b), en bas à droite). L'alliage est cependant toujours présent dans le cordon attenant. Ce phénomène est donc plus propice à se produire en surface libre que dans les structures collées.

Le volume d'alliage venant des cordons et des zones qui démouillent peuvent alors expliquer que l'on observe des zones collées au sein des cavités (cf. Figure 5.10). Des « bosses » pourraient se former et toucher les deux plaques de temps en temps.

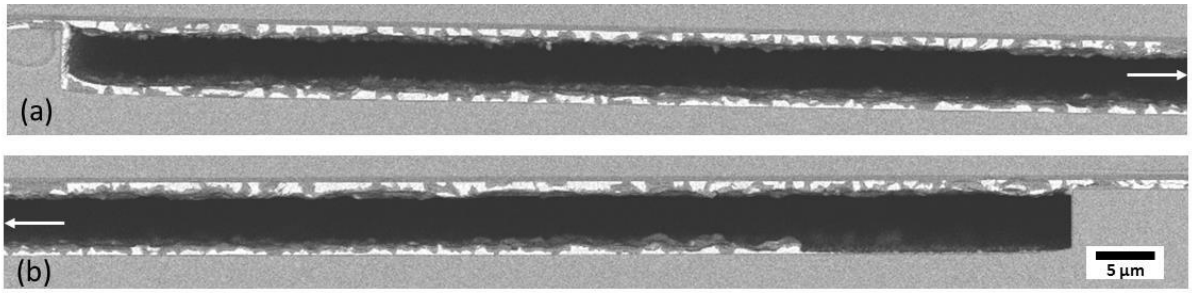


Figure 5.12 : Analyse MEB EDX en section d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, vue d'ensemble d'une cavité située entre deux cordons, (a) partie gauche, (b) partie droite.

On analyse maintenant un collage symétrique comportant des motifs et utilisant une sous-couche TiN. Comme précédemment le résultat est d'abord observé au SAM. Aucun défaut n'est observé dans les cordons qui apparaissent complètement noirs.

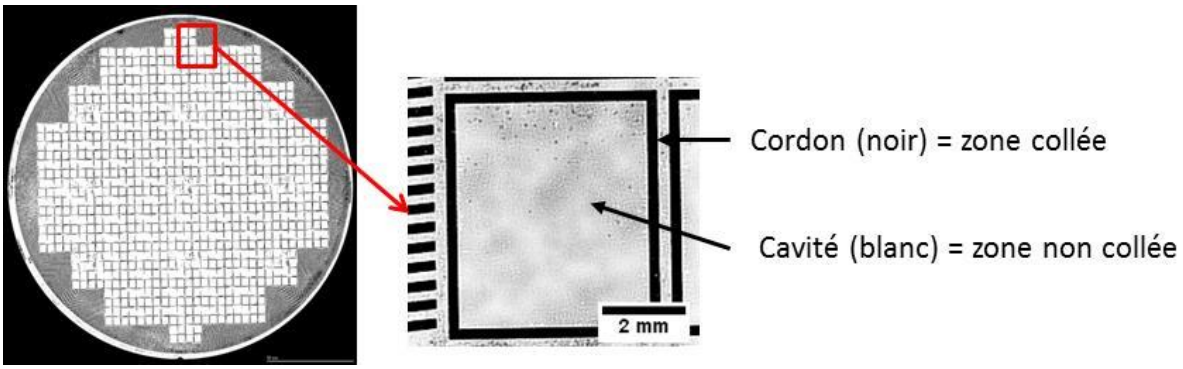


Figure 5.13 : Observation SAM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon.

L'interface du scellement est ensuite analysée au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.14). L'alliage présente une structure eutectique lamellaire et semble avoir une bonne adhésion sur la sous-couche TiN. On remarque encore une fois la présence d'une fissure au sein de la brasure. Ce défaut semble toujours présent dans le cas des collages utilisant une structure symétrique. Il n'est cependant pas toujours visible au SAM.

On remarque également que le flanc du cordon recouvert de TiN a été démouillé par l'Al-Ge liquide. Celui-ci s'est regroupé en bas et a formé une goutte plus épaisse que le dépôt initial.

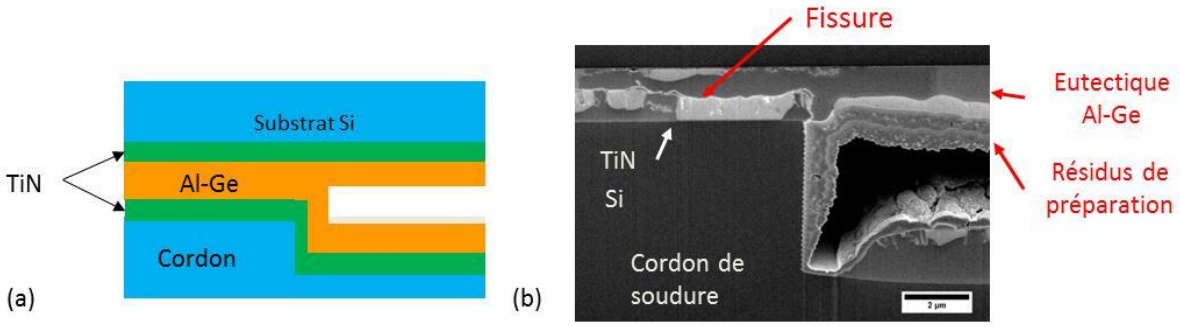


Figure 5.14 : Analyse FIB-SEM d'un collage symétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) schéma de la structure, (b) image MEB.

Dans tous les collages utilisant une structure symétrique, on a pu noter la présence d'une ligne continue de défauts pouvant aller jusqu'à former une fissure. Cette fissure pourrait s'avérer très critique pour la tenue mécanique des assemblages finaux ainsi que pour leur herméticité. Il est donc important de comprendre les mécanismes responsables de ce phénomène. Durant le scellement, les deux bicouches Al-Ge sont d'abord fondus puis mis en contact. On peut donc supposer qu'il se forme une pellicule d'oxyde à la surface de chacun des films liquides. Lorsque les deux liquides sont mis en contact, ils sont séparés par cette pellicule d'oxyde qui, si elle n'est pas rompue, va flotter entre les deux jusqu'à la solidification. Cette ligne continue d'oxyde se déplaçant au niveau de l'interface de scellement pourrait alors conduire lors du refroidissement à l'apparition d'une fissure. Un schéma explicatif de cette hypothèse est donné Figure 5.15. C'est ainsi que l'on explique d'ailleurs l'absence d'adhérence du collage précédent sans pression (cf. §5.2.2.1).

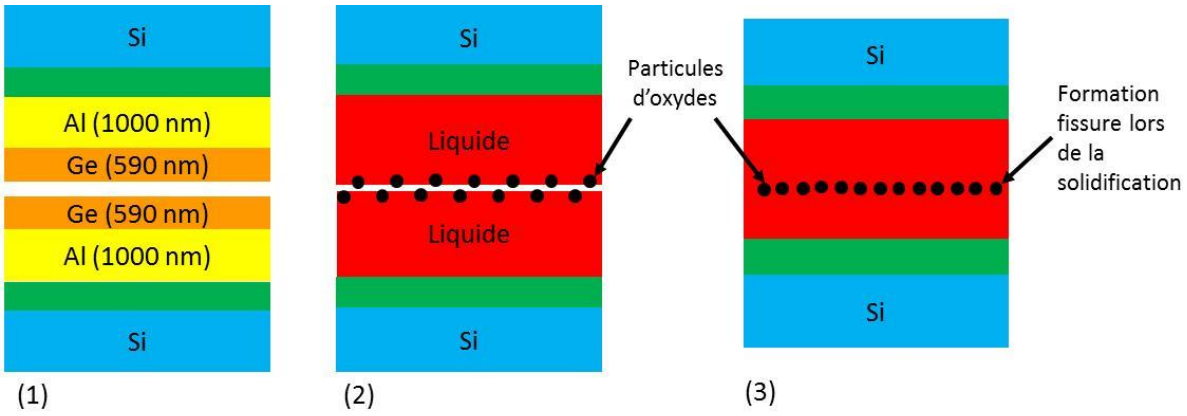


Figure 5.15 : (1) Schéma du mécanisme de collage utilisant une structure symétrique, (2) fusion des deux bicouches Al-Ge et formation d'une pellicule d'oxyde à la surface du liquide, (3) mise en contact des plaques sans rupture des pellicules d'oxyde.

Pour confirmer cette hypothèse, on réalise dans un premier temps la cartographie EDX de l'interface du scellement symétrique utilisant une sous-couche SiO_2 (cf. Figure 5.16). L'analyse semble indiquer qu'il y a de l'oxygène tout le long de la fissure. Deux raisons pourraient expliquer ce résultat. La présence d'oxygène au niveau de la fissure pourrait être due soit à la formation d'un film d'oxyde durant le scellement avec l'oxygène résiduelle de notre équipement soit à la préparation de l'échantillon.

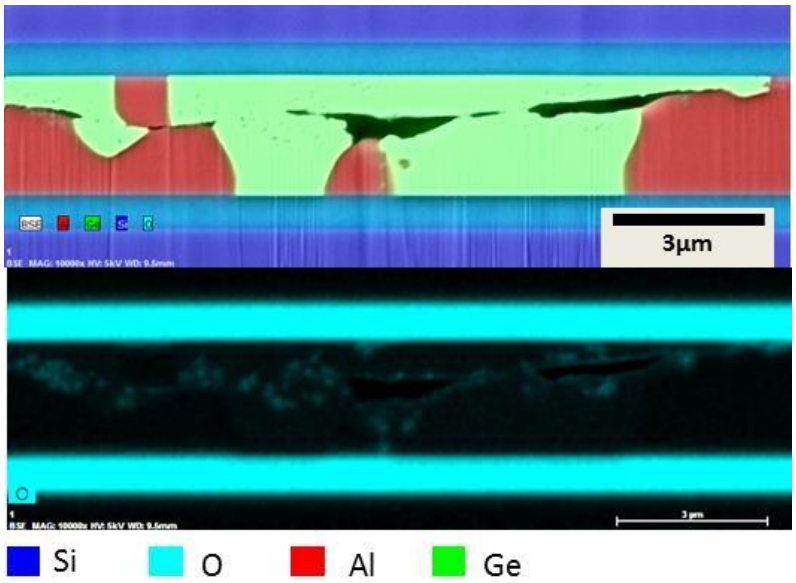


Figure 5.16 : Cartographie EDX d'une interface de scellement symétrique utilisant une sous-couche SiO_2.

On réalise donc une deuxième expérience pour confirmer la formation d'un film d'oxyde au niveau de l'interface de scellement durant le procédé sous vide. Pour cela, on se propose de réaliser une structure symétrique complète en déplaçant l'interface de scellement. Après avoir oxydé thermiquement un substrat en silicium sur une épaisseur de 500 nm, on dépose successivement et dans la même enceinte sous vide l'empilement Al (1000 nm)/Ge (1200 nm)/Al (1000 nm)/SiO_2 (200 nm) (cf. Figure 5.17). On souhaite maintenant assembler ce substrat avec une autre plaque en silicium par un procédé de collage direct. Cependant, la surface de notre substrat à une rugosité Rq de 15,4 nm. Pour réaliser un collage direct SiO_2/Si il faut une rugosité inférieure à 0.6 nm [3]. On dépose donc 600 nm d'oxyde de silicium par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor

Deposition CVD) sur notre plaque. On abaisse ensuite la rugosité de la surface par un procédé de planarisation mécano-chimique (Chemical-mechanical planarization CMP) couramment utilisé au LETI. Ce substrat est alors collé à une plaque en silicium. Cette interface de scellement est observée au SAM (cf. Figure 5.18(a)).

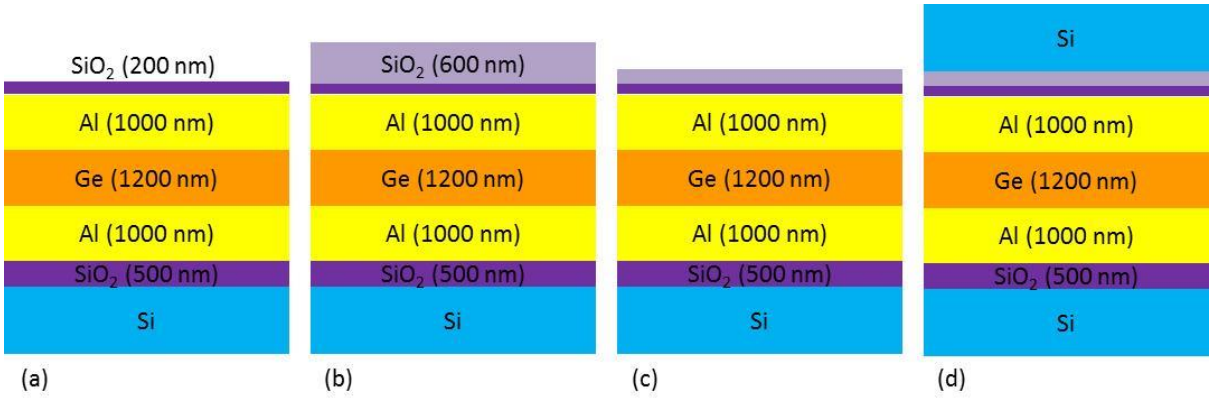


Figure 5.17 : Processus de réalisation d'une structure comportant l'alliage Al-Ge sans interface de scellement (a) Dépôts successifs des couches Al/Ge/Al/SiO_2, (b) dépôt d'une couche de SiO_2 par CVD, (c) diminution de la rugosité par CMP, (d) collage direct SiO_2/Si.

On place le collage ainsi réalisé dans l'équipement de scellement CB8 sous atmosphère N_2. La température est alors augmentée jusqu'à 200°C et maintenue constante pendant 2h. Cette étape a pour but de consolider l'interface de collage direct SiO_2/Si. On élève alors la température jusqu'à 450°C avec une rampe de 20°C/min et on applique une force de 5 kN. Après un palier de 10 min, la température est diminuée jusqu'à 400°C avec une rampe de 1°C/min puis le refroidissement se poursuit jusqu'à la température ambiante avec une rampe de 20°C/min. On analyse le résultat au SAM (cf. Figure 5.18(b)). On peut noter que durant le recuit, de nombreux défauts, qui n'étaient pas présents au niveau de l'interface de scellement SiO_2/Si sont apparus.

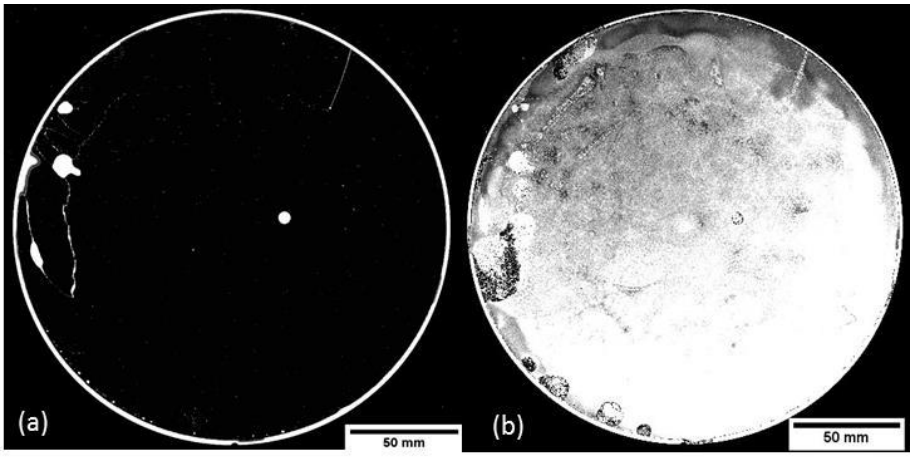


Figure 5.18 : Observation de la structure représentée Figure 5.17 (a) avant recuit, (b) après recuit.

On observe donc cette interface au MEB assisté d'une préparation FIB pour identifier la nature de ces défauts (cf. Figure 5.19). Aucun trou n'est visible au niveau de l'interface de collage direct SiO_2/Si. On note cependant la présence de larges cavités dans l'alliage eutectique Al-Ge qui a fondu puis s'est solidifié avec une microstructure eutectique lamellaire. Ces défauts ne forment pas une fissure continue. Il s'agit plus vraisemblablement de trous qui ont été formés durant la solidification du métal qui s'est rétracté lors du passage de l'état liquide à l'état solide. Les valeurs de

masse volumique pour l'aluminium et le germanium solides et liquides à leur température de fusion respective sont données dans le

Tableau 5-1 [4].

Tableau 5-1 : Masses volumiques des éléments Al et Ge.

Elément	Al solide	Ge solide	Al liquide	Ge liquide
Masse volumique (g/cm^3)	2,70	5,32	2,385	5,60

Si on néglige les interactions entre Al et Ge dans l'alliage liquide et l'influence de la température, on peut estimer les masses volumiques pour l'alliage eutectiques en phase solide et en phase liquide.

$$\rho_{Al-Ge\ solide} = 3{,}7\ g.cm^{-3}$$

$$\rho_{Al-Ge\ liquide} = 3{,}6\ g.cm^{-3}$$

Pour une masse donnée d'alliage, il y a donc une variation du volume de 3 % durant la solidification. Lorsque solidification débute par la germination localisée d'un ou plusieurs grains, des trous pourraient apparaître dans d'autres zones pour compenser la diminution du volume. On remarque aussi que les grains d'Al et de Ge touchent les deux interfaces. La différence importante de coefficient de dilatation thermique entre l'Al et le Ge pourrait aussi expliquer l'apparition d'une certaine défectivité. Cependant, on pourrait s'attendre à ce que les contraintes thermiques engendrées par ce phénomène conduisent à l'apparition de fissures et non de trous comme c'est le cas ici.

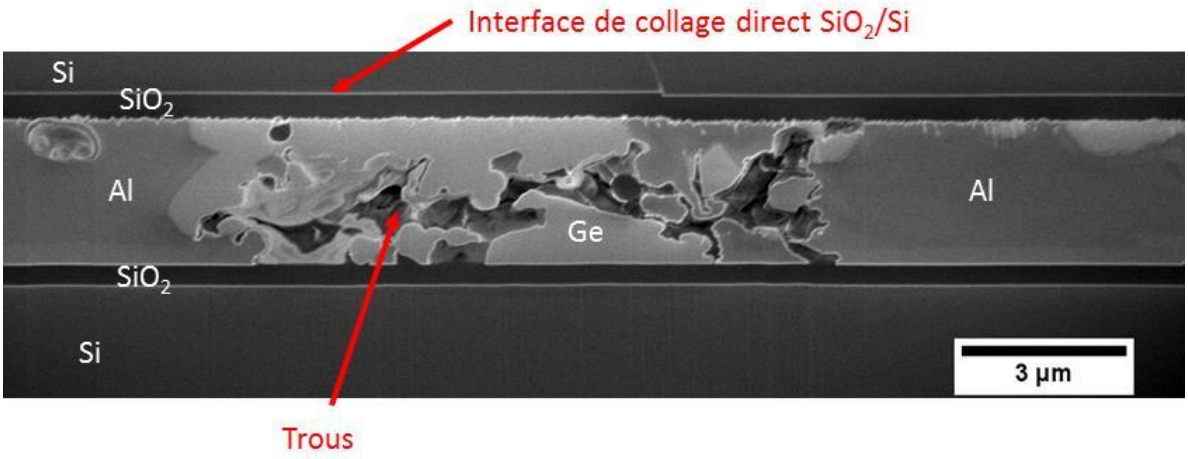


Figure 5.19 : Observation FIB-MEB de l'interface de la structure présentée Figure 5.17 après recuit.

Finalement, on peut en conclure que c'est bien la formation de films d'oxyde à la surface des deux couches liquides d'alliage eutectique Al-Ge qui est responsable de la formation d'une fissure au niveau de l'interface de scellement. Cette structure de scellement dite symétrique n'est donc pas satisfaisante.

5.2.2.2. Utilisation d'une structure asymétrique

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'utilisation d'une structure symétrique conduisait à la formation d'une fissure au niveau de l'interface de scellement. C'est l'oxydation des deux volumes distincts de liquide eutectique Al-Ge qui, en empêchant ainsi leur contact direct, en est la cause. Dans ce paragraphe, on étudie une deuxième structure présentée dans la littérature (cf. Figure 5.20). Cette structure sera dite asymétrique dans la suite du manuscrit. Dans cette configuration, il n'y a qu'un seul volume liquide. On ne devrait donc pas voir apparaître de fissure au sein de l'alliage. Comme dans le paragraphe précédent, on compare les sous-couches TiN et SiO_2.

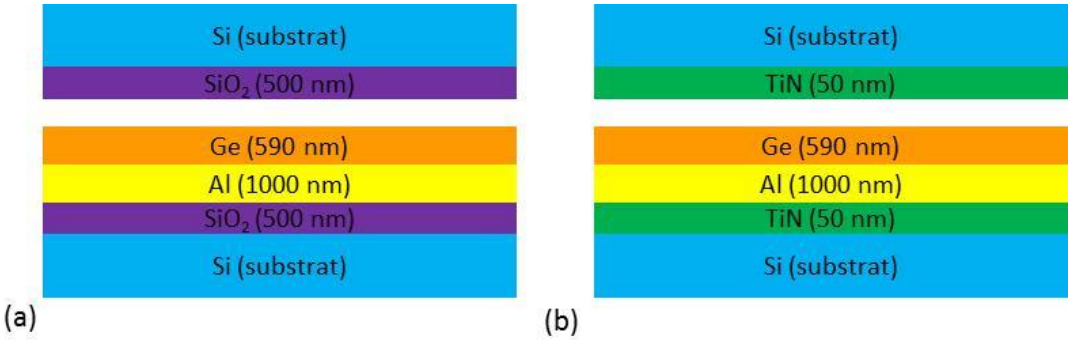


Figure 5.20 : Schéma des structures de collage asymétriques, (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN.

a) Collage avec des plaques entières (sans motifs)

On réalise tout d'abord des collages avec des plaques sans motifs dans l'équipement CB8. Les paramètres du procédé sont les mêmes que ceux utilisés dans le paragraphe précédent. Les structures collées sont observées au SAM (cf. Figure 5.21). Dans les deux cas le collage semble de moins bonne qualité que celui symétrique utilisant la même sous-couche. On remarque cependant que celui utilisant le SiO_2 semble collé au niveau du bord des plaques. Ce phénomène a déjà été observé plus tôt et identifié comme étant dépendant de l'équipement de scellement utilisé et de la structure des plaques.

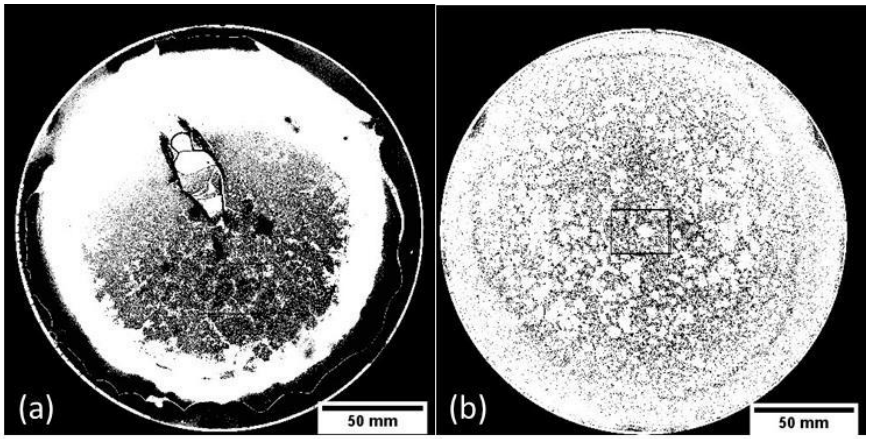


Figure 5.21 : Observations SAM de collages asymétriques en pleine plaque (a) sous-couche SiO_2, (b) sous-couche TiN.

Afin de mieux comprendre la nature des défauts, les structures collées sont amincies pour être analysées au FIB-SEM (cf. Figure 5.22 et Figure 5.23). On peut noter que les deux assemblages ont montré une tenue mécanique suffisante pour être aminci. Dans un premier temps, on peut

remarquer qu'aucun défaut n'est présent dans l'alliage. On n'observe pas la fissure qui était présente dans les structures symétriques.

Ensuite, en ce qui concerne le collage utilisant une sous-couche SiO_2, bien que la brasure semble avoir une bonne adhérence sur chacune des surfaces à assembler, on remarque la présence de cavités au niveau de l'interface avec la surface supérieure. L'adhérence est moins bonne sur cette surface. Pour le collage utilisant le TiN, le phénomène est accentué. Il y a de larges cavités au niveau de l'interface avec la plaque supérieure.

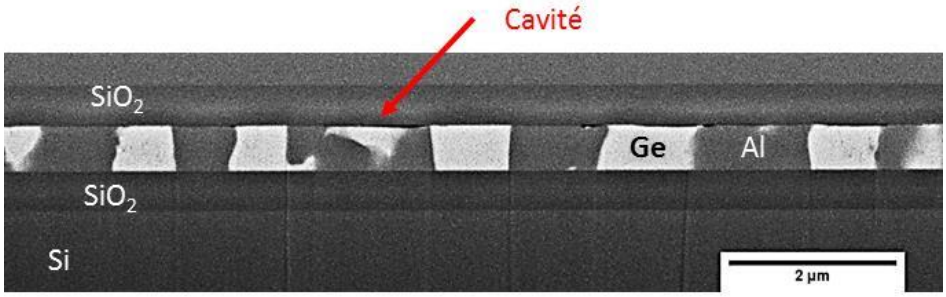


Figure 5.22 : Coupe FIB-MEB d'un collage pleine plaque asymétrique Si/SiO_2/Al/Ge : présence de cavités entre l'alliage et la plaque supérieure Si/SiO_2.

L'alliage semble donc adhérer sur la surface sur laquelle il a été déposé mais pas sur celle de la plaque supérieure. Plusieurs aspects peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, le bicouche Al-Ge a été déposé par évaporation sur la première surface, ce qui a pu créer des interactions et une adhésion plus forte qu'avec la plaque supérieure qui est uniquement mise en contact de manière mécanique. Ensuite, on peut supposer que le film liquide d'Al-Ge formé sur la première surface est oxydé. De même que dans le paragraphe précédent, cette pellicule d'oxyde pourrait isoler le liquide de la surface solide et empêcher l'adhésion. Enfin, dans le cas particulier impliquant une surface TiN, il a été montré dans le chapitre 4 que son état de surface pouvait influencer son mouillage par le liquide Al-Ge. Lorsque la surface TiN est oxydée, elle n'est pas mouillée par le liquide eutectique. A contrario, si son oxydation n'est que partielle, le liquide Al-Ge mouille cette surface jusqu'à former un angle de contact d'environ 40°. Or, la surface sur laquelle a directement été déposé l'alliage n'a passé que peu de temps à l'air, moins de 1 heure, avant qu'elle ne soit recouverte par la couche d'Al. Son oxydation est donc limitée. Cependant, la surface TiN de la plaque supérieure a au contraire passée plusieurs semaines dans l'atmosphère de la salle blanche. Une couche d'oxyde natif de TiN a donc pu recouvrir entièrement sa surface. Puisque le liquide eutectique ne mouille pas l'oxyde de TiN, l'adhérence entre les deux est mauvaise et c'est ce qui peut être à l'origine des cavités observées dans le scellement. Dans le cas du collage utilisant une sous-couche SiO_2, ce phénomène n'est pas possible, c'est pourquoi l'adhérence de la brasure sur la plaque supérieure est meilleure dans ce dernier cas.

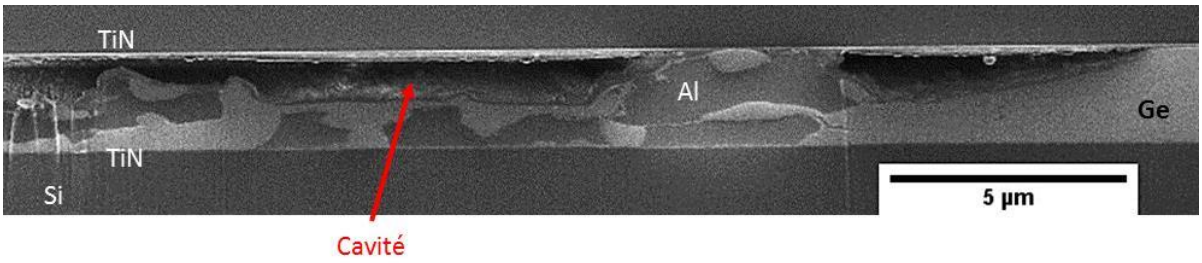


Figure 5.23 : Coupe FIB-MEB d'un collage pleine plaque asymétrique Si/TiN/Al/Ge : mauvaise adhérence de l'alliage sur la plaque supérieure Si/TiN.

b) Collage avec des plaques comportant des motifs

On réalise maintenant des collages utilisant une structure asymétrique avec des plaques comportant des motifs. Un schéma explicatif des structures utilisées est donné Figure 5.24. L'alliage est déposé sur l'intégralité de la plaque comportant des cordons qui est assemblée avec une plaque nue recouverte d'une des deux sous-couches. Les scellements sont réalisés sous vide, dans l'équipement CB8 en utilisant le même procédé que précédemment.

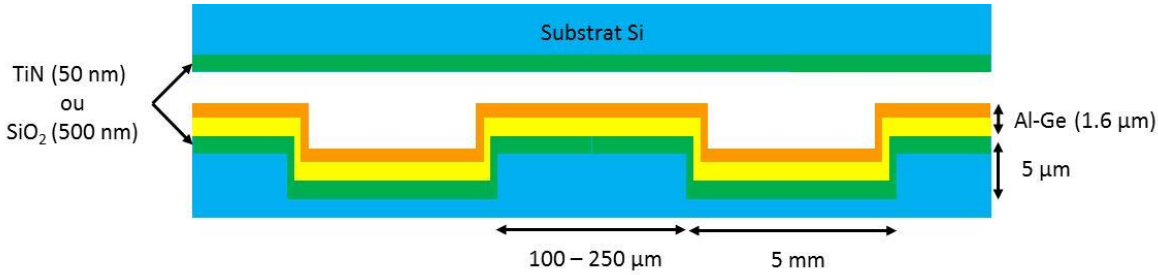


Figure 5.24 : Schéma d'une structure de collage asymétrique entre une plaque avec cordons et une plaque nue.

Le résultat obtenu avec une sous-couche SiO_2 est observé dans un premier temps au SAM. Cette fois-ci, on note la présence de nombreuses zones blanches au sein des cordons (cf. Figure 5.25). Il s'agit à priori de défauts.

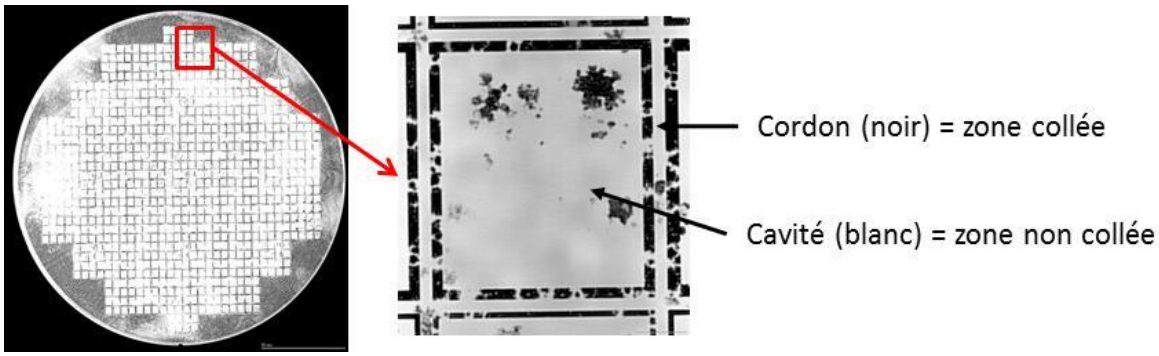


Figure 5.25 : Observation SAM d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon.

Pour confirmer la présence de défauts à l'interface de ce collage, on observe celle-ci au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.26). Il n'y a aucune adhésion entre la brasure et la plaque supérieure dans la zone observée. Cependant, puisque l'assemblage a résisté à l'amincissement mécanique préalable à la préparation FIB, on peut supposer qu'il y a des zones où le collage est effectif comme en témoigne les images SAM. Ce résultat montre bien que, même lorsqu'une sous-couche SiO_2 est utilisée, il n'y a pas ou peu d'adhésion de la brasure sur la plaque supérieure dans

une structure asymétrique. Dans ce cas précis, on ne peut pas supposer que c'est l'oxydation de la sous-couche qui est responsable de ce phénomène, comme cela pourrait être le cas avec une sous-couche TiN. Dans le cas d'une structure utilisant une sous-couche SiO_2, pour avoir une bonne adhésion entre les deux surfaces à assembler, il faut donc déposer les éléments de l'alliage sur les deux surfaces et également éviter l'oxydation du liquide.

On remarque également que l'alliage a démouillé les flancs du cordon pour se regrouper dans la cavité attenante. Il n'y a cependant pas de démouillage dans la zone de collage.

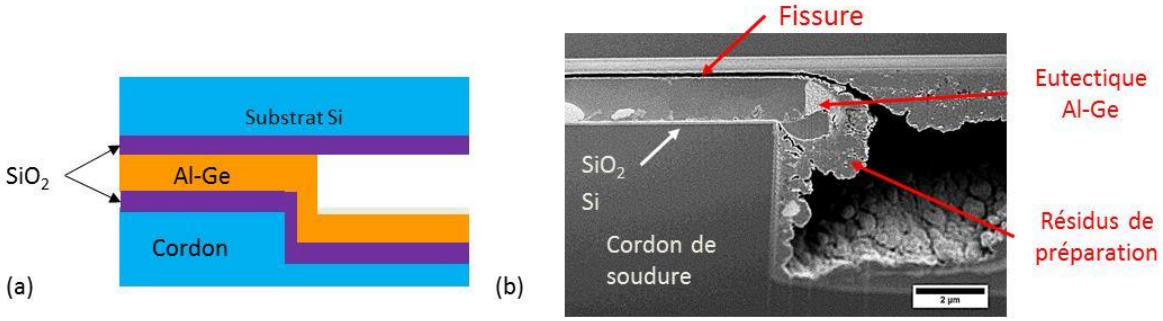


Figure 5.26 : Analyse FIB-MEB d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche SiO_2, (a) schéma de la structure, (b) image MEB.

On compare maintenant le résultat précédent à un collage asymétrique avec une sous-couche TiN. L'observation SAM est donnée Figure 5.27. En observant le collage dans son ensemble, on constate qu'il y a de larges zones apparaissant avec un contraste clair. Il semble donc que le collage comporte de nombreux défauts. En regardant de plus près un cordon de soudure, on remarque qu'il comporte des zones sombres, à priori bien collées mais également des zones claires.

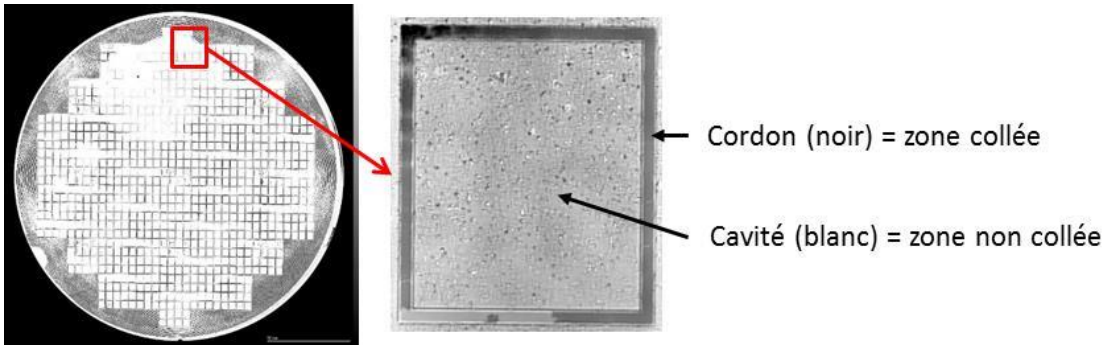


Figure 5.27 : Observation SAM d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) structure entière, (b) zoom sur un cordon.

Pour préciser cette analyse, l'interface est observée au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.28). On note la présence de larges cavités entre l'alliage et la plaque supérieure. Comme dans le cas des collages asymétriques avec des plaques entières, il semble y avoir une mauvaise adhésion entre la brasure et la sous-couche TiN qui a été exposée à l'air. Compte tenu des analyses présentées dans l'étude sur le mouillage, ce résultat est cohérent. En effet, il a été noté que l'alliage Al-Ge liquide peut mouiller les surfaces TiN si celles-ci ne sont que partiellement oxydées.

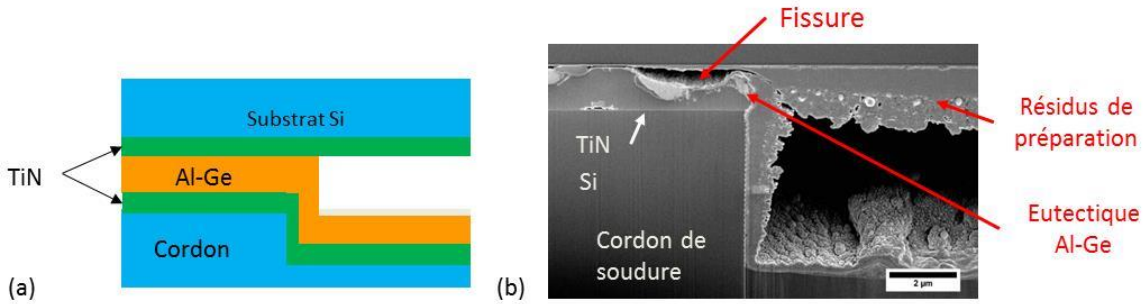


Figure 5.28 : Analyse FIB-MEB d'un collage asymétrique entre une plaque nue et une plaque avec cordons utilisant une sous-couche TiN, (a) schéma de la structure, (b) image MEB.

Dans le chapitre 4, l'étude du mouillage des surfaces TiN par l'alliage liquide Al-Ge a montré qu'un angle de contact très faible pouvait être obtenu lorsque le TiN non oxydé était recouvert d'une couche d'or. On réalise donc un collage impliquant une plaque comportant un bicouche Al-Ge et une plaque recouverte d'un empilement TiN/Au (cf. Figure 5.29(a)). L'interface de scellement de la structure est analysée au SAM (cf. Figure 5.29(b)). L'assemblage semble de bien meilleure qualité que celui pour lequel le TiN n'était pas recouvert d'or (cf. Figure 5.21). Pour mieux identifier l'origine des défauts, une observation de l'interface au MEB après une préparation FIB serait nécessaire mais elle n'a pas pu avoir lieux dans le temps impartie pour cette étude. Néanmoins, on peut avancer que l'oxydation du TiN est en grande partie responsable des défauts observés dans les structures asymétriques.

Bien que permettant d'obtenir des résultats qui semblent satisfaisant, cette solution ne peut être retenue car elle implique d'utiliser de l'or dans le scellement alors que l'objectif de cette thèse est justement de développer un procédé de collage sans matériau contaminant vis-à-vis des transistors.

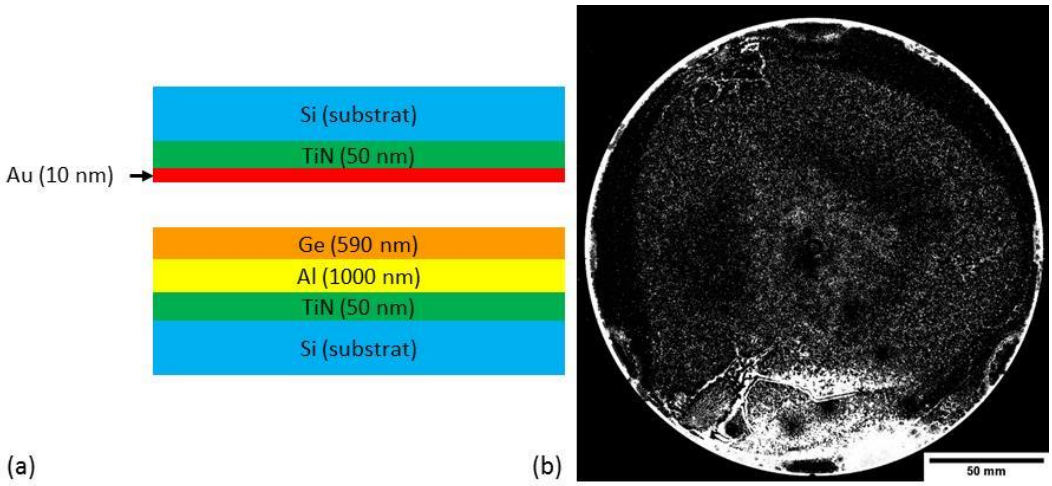


Figure 5.29 : Réalisation d'un collage asymétrique avec une plaque comportant une surface TiN recouverte d'or (a) schéma de la structure, (b) analyse SAM de l'assemblage.

5.2.2.3. Utilisation d'une structure hybride

Les structures utilisées dans les deux précédents paragraphes ont mis en évidence deux points clés du procédé de scellement eutectique Al-Ge. Tout d'abord, nous avons vu que l'alliage liquide pouvait former une pellicule d'oxyde à sa surface conduisant à la formation d'une fissure continue à

l'interface de collage. Ensuite, pour assurer une bonne adhésion de la brasure sur les surfaces à assembler, il semble nécessaire que des éléments de l'alliage soient déposés des deux côtés de l'assemblage. Dans ce paragraphe une troisième structure prenant en compte les éléments évoqués est donc développée. Dans ce cas précis, l'Al et le Ge sont déposés séparément, chacun sur une des surfaces à assembler (cf. Figure 5.30). Dans cette thèse ce type particulier de structure sera désigné sous le terme hybride. On assure ainsi l'adhésion de la brasure sur les surfaces. De plus, étant donnée la configuration, durant le procédé une seule phase liquide sera présente, ce qui devrait éviter la formation d'une fissure. Cependant, cette architecture implique la présence de l'oxyde natif d'aluminium à l'interface qui est décrit dans la littérature comme pouvant bloquer la fusion de l'alliage [5]. Il est alors recommandé d'appliquer une pression très forte sur les plaques, supérieure à 10 MPa par exemple pour réaliser le scellement. Cependant, cette pression peut être trop importante pour les dispositifs qui se trouvent sur les plaques que l'on souhaite coller d'une part et elle favorise le phénomène de fuite de l'alliage d'autre part. En comparaison, lorsqu'un effort de 5 kN est appliqué sur des plaques de 200 mm ne comportant pas de motifs, si on considère une répartition homogène de l'effort la pression est d'environ 0,16 MPa. Dans ce paragraphe deux alternatives sont proposées pour réaliser des scellements eutectiques Al-Ge avec une telle structure hybride tout en maintenant une pression relativement basse.

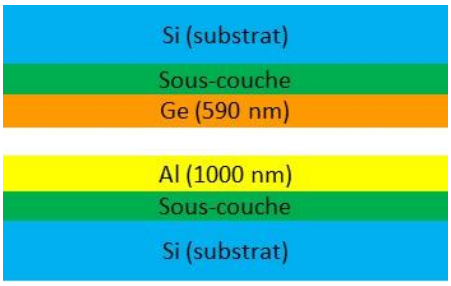


Figure 5.30 : Schéma d'une structure de collage hybride.

Dans un premier temps, on vérifie qu'il est bien difficile de réaliser un scellement eutectique Al-Ge dans une configuration hybride sans prendre de précaution concernant l'oxyde natif d'Al. On place donc une telle structure dans l'équipement CB8 et on réalise le collage en utilisant le même procédé que précédemment, sous atmosphère N_2. L'effort appliqué est donc de 5 kN ce qui correspond à une pression de 0,16 MPa. A l'issue du procédé, on observe l'interface de collage au SAM (cf. Figure 5.31). On rappelle que pour réaliser des analyses par microscopie acoustique, les structures doivent être plongées dans l'eau. Après deux minutes d'immersion dans l'eau, le scellement présente une zone noire, circulaire en bordure des plaques et une zone blanche au centre. Lorsque la durée d'immersion dans l'eau augmente, en réalisant des images successives on peut voir progresser la zone noire vers le centre des plaques. Il s'agit en fait de l'eau qui pénètre au niveau de l'interface en remplissant les cavités, donnant ainsi l'impression que le collage ne comporte pas de défaut. Ce phénomène a déjà été observé par Goncharton et al. [6] dans le cas d'une thermocompression Cu/Cu. Le collage n'est donc pas effectif, probablement à cause de la présence d'oxyde natif d'aluminium à l'interface entre Al et Ge.

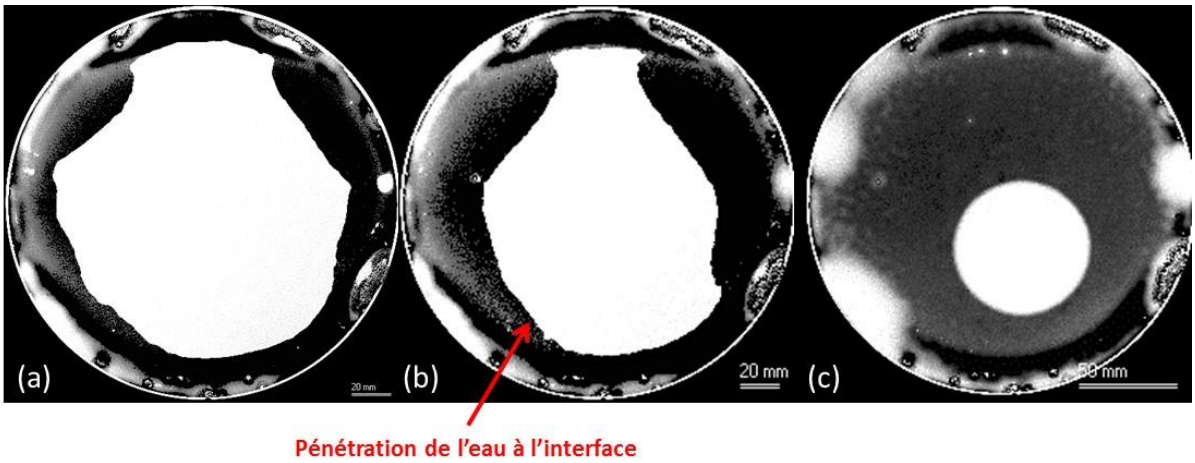


Figure 5.31 : Observation SAM d'un collage Si/SiO_2/Al//Ge/SiO_2/Si après immersion dans l'eau (a) 2 min, (b) 6 min, (c) 20 min.

Une première alternative à l'application d'une forte pression est proposée par Chua et al. [4]. Des résultats satisfaisants ont pu être obtenus en gravant les surfaces d'Al avec un faisceau d'ion avant le scellement (ion beam etching IBE). L'étape de préparation IBE est supposée retirer l'oxyde d'Al, suite à quoi le collage est effectué le plus rapidement possible en limitant la durée d'exposition à l'air de la surface Al. En effet, la gravure et le collage sont réalisés dans des enceintes sous vide différentes. Cependant, des études ont montrées que l'aluminium forme presque instantanément une couche d'oxyde stable de quelques nanomètres lorsqu'il est exposé à l'air à une température et à une pression normale [7]. On peut donc se demander si les collages sont effectivement réalisés sans oxyde d'aluminium à l'interface entre Al et Ge.

Dans notre étude, les scellements sont effectués avec une plaque Si/SiO_2/Al et une plaque Si/SiO_2/Ge (cf. Figure 5.32). Les paramètres du procédé de scellement restent les mêmes que ceux utilisés précédemment lorsque celui-ci a lieu sous vide. Cependant, avant le collage, la surface d'Al subie une gravure IBE utilisant des ions argon durant 1 min. Un premier collage est réalisé juste après la préparation IBE. Cette précaution est supposée éviter la réoxydation de l'Al. Pour évaluer l'impact de la durée d'exposition de la surface Al à l'atmosphère de la salle blanche, on réalise un second collage en introduisant un délai de 12h entre la gravure IBE et le procédé de scellement.

Les résultats sont observés au SAM (cf. Figure 5.32). Les deux images sont presque identiques et sont également semblables aux résultats obtenus pour des collages avec des structures symétriques. Le scellement semble de bonne qualité en bordure des plaques. Ce phénomène a déjà été discuté précédemment. A ce stade, il ne semble pas que l'intervalle de temps entre la préparation IBE et le collage ait un impact sur le résultat. Mais l'IBE semble bien permettre un collage eutectique.

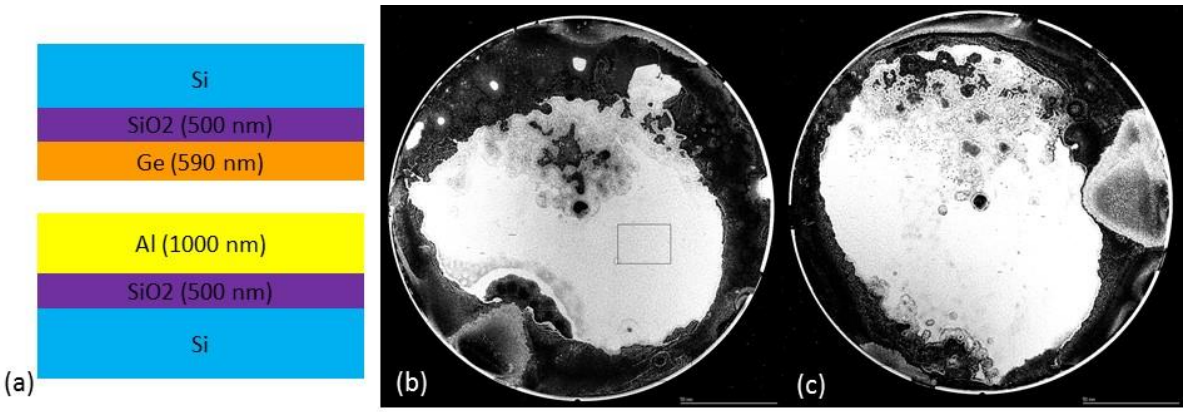


Figure 5.32 : Observation SAM de collages Si/SiO_2/Al//Ge/SiO_2/Si ayant subi une préparation IBE avant scellement (a) schéma de la structure, (b) enchaînement rapide entre la préparation IBE et le collage, (c) délai de 12h entre la préparation et le collage.

On observe maintenant les interfaces de scellements en section au MEB EDX. Dans les deux cas, la fusion de l'empilement Al-Ge a bien eu lieu (cf. Figure 5.33 et Figure 5.34). On peut noter que les grains d'Al et de Ge sont continus entre les deux surfaces SiO_2. Il n'y a pas de fissures présentent au sein des collages. On note toutefois la présence de cavités dans l'assemblage dont l'origine pourrait être la variation de volume entre les phases liquides et solides de l'alliage. Il n'y a aucune différence entre le collage dont la plaque Al est restée exposée à l'atmosphère et celui pour lequel cette exposition a été limitée. Bien que la préparation IBE puisse retirer l'oxyde natif d'Al, celui-ci se reforme directement à la sortie de l'équipement. Il semble donc que cette préparation apporte une modification durable à la surface de l'Al qui, même lorsqu'elle est oxydée permet de réaliser un scellement.

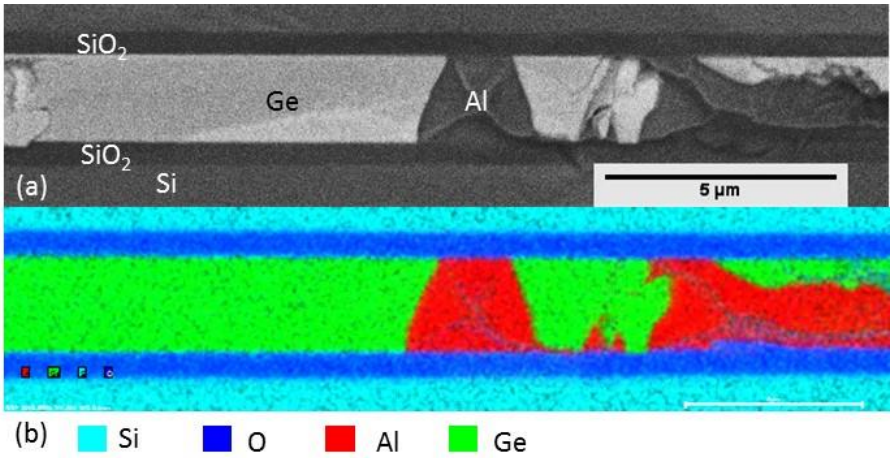


Figure 5.33 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si directement réalisé après une préparation IBE de la surface Al (a) image MEB, (b) cartographie EDX.

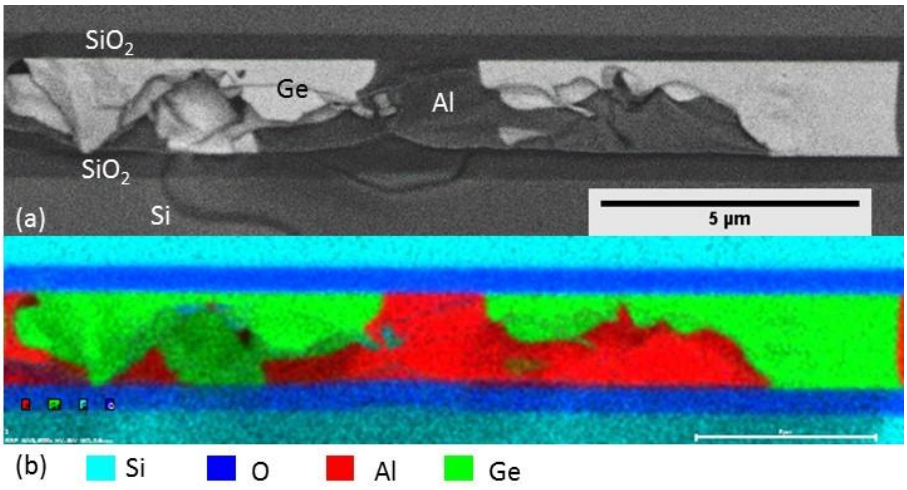


Figure 5.34 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si réalisé 12h après une préparation IBE de la surface Al (a) image MEB, (b) cartographie EDX.

Afin de mieux comprendre l'impact de la gravure IBE sur la surface d'Al, on effectue une analyse XPS à résolution angulaire de cette surface. Une première mesure est effectuée sur une plaque Si/SiO_2/Al directement après le dépôt Al et une autre 1h après que la même plaque ait subie une gravure IBE. Les spectres obtenus sont donnés Figure 5.35. Tout d'abord, on peut noter que le pic de l'argon n'est pas détecté malgré la sensibilité de l'appareil. La quantité d'argon adsorbé par la surface d'Al après gravure IBE est donc très faible ce qui ne devrait pas impacter le résultat en collage. Ensuite, si on s'intéresse au spectre de la surface Al initiale, on peut reconnaître deux pics qui correspondent respectivement à l'aluminium massif (74 eV) et à ses oxydes (77 eV). Ces deux pics, ainsi que l'intégralité du spectre sont décalés de 2 eV par rapport à la théorie. Il s'agit d'un écart habituellement observé et qui est généré par l'équipement d'analyse. Le spectre de la surface Al après traitement IBE présente également les pics de l'Al et de ses oxydes. Elle est donc bel et bien oxydée. Cependant, le pic des oxydes est décalé vers la gauche d'environ 1 eV. Après la gravure IBE, les oxydes reformés à la surface de l'Al contiennent donc une plus grande fraction d'atomes d'oxygène. On peut également estimer l'épaisseur des oxydes en comparant pour chacun des spectres les intensités des pics de l'Al et de l'oxyde. Pour la surface n'ayant pas subie de gravure on trouve une épaisseur d'oxyde d'environ 2,5 nm ± 10% contre 3,0 nm ± 10% après IBE. Finalement, après avoir subie une gravure par faisceau d'ions argon, une surface d'aluminium reforme un oxyde qui contient une plus grande fraction d'oxygène et qui est un peu plus épais. La croissance plus importante de la couche d'oxyde d'Al après l'IBE pourrait être due à la fois à un changement de sa chimie mais aussi de sa morphologie. Ceci conduirait à une interdiffusion plus rapide de l'oxygène et/ou de l'Al à travers cette couche. De ce fait, ce phénomène pourrait également conduire à une interdiffusion plus rapide de Ge et/ou d'Al à travers cette couche d'oxyde et donc permettre la fusion de l'alliage Al-Ge qui conduit finalement à sceller l'interface.

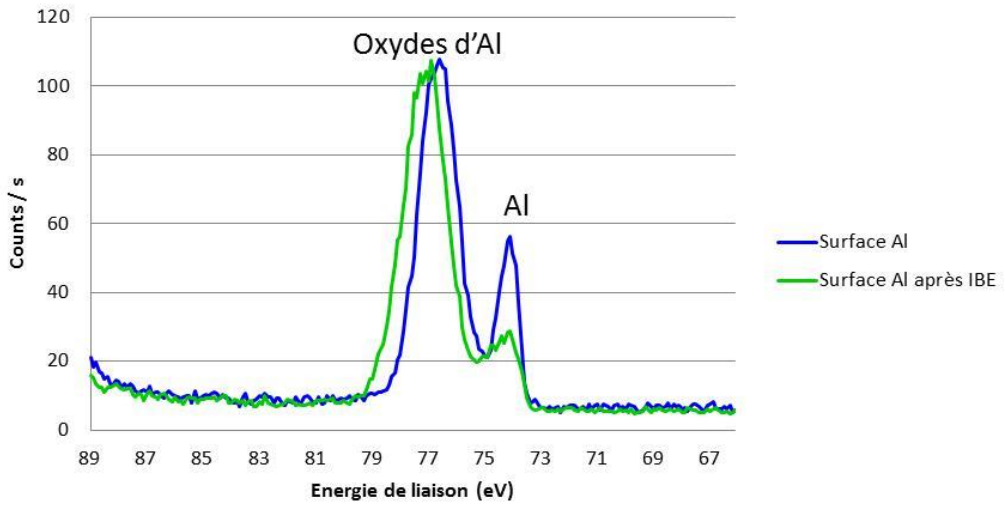


Figure 5.35 : Spectre XPS d'une surface Al avant et après traitement IBE.

Nous avons vu que la gravure de la surface d'Al par IBE avant le scellement permettait d'obtenir de bons résultats. Cependant, ce procédé n'est pas forcément compatible avec les structures présentes dans le MEMS. Une autre alternative doit donc être trouvée. Dans la littérature, lorsqu'il est question de cristallisation induite par catalyse métallique du germanium amorphe au contact de l'aluminium, il est parfois fait mention d'une couche d'oxyde d'Al intercalée entre les deux éléments [8], [9]. Intercalée entre le Ge et l'Al, cette couche d'oxyde natif influence l'orientation des grains de Ge recristallisés. Il semble donc qu'un contact intime entre le Ge et l'oxyde natif d'Al, typiquement lorsque le Ge est directement déposé sur l'oxyde, permette l'interdiffusion du Ge et de l'Al à travers l'oxyde. Dans notre cas, si on réalise cette interdiffusion à une température supérieure au point de fusion eutectique, ce phénomène devrait conduire à la fusion de l'ensemble.

Dans un premier temps on cherche donc à savoir si la fusion d'un empilement Al/oxyde/Ge déposé sur un substrat en silicium est possible. Des plaques de silicium de 200 mm de diamètre sont thermiquement oxydées sur 500 nm. On dépose ensuite par évaporation 1 µm d'Al. Les plaques sont alors remises à l'air pendant environ 1h pour permettre l'oxydation de l'aluminium. On dépose enfin 590 nm de Ge sur la surface oxydée (cf. Figure 5.36). La température de fusion de plusieurs échantillons d'environ 5x5 mm^2 est mesurée avec un équipement de DSC. Un exemple de courbe obtenue est donné Figure 5.36. Dans un premier temps on peut noter que la fusion de l'empilement a bien lieu. La valeur moyenne trouvée pour la température de fusion est T_f = 425 °C. Cette valeur est très légèrement supérieure à celle trouvée pour la température de fusion des empilements Al/Ge sans oxyde natif. La couche d'oxyde natif d'Al est donc poreuse et permet le contact par diffusion d'Al et de Ge lorsque la température augmente. Ensuite, on constate que les pics caractérisant la fusion de l'empilement sont plus larges lorsque l'oxyde est présent entre Al et Ge par comparaison à un contact direct. Dans ce cas la largeur moyenne des pics est d'environ 10 °C contre 5 °C pour les empilements de référence. La rampe de montée en température étant de 10 °C/min, il faut en moyenne 1 min à l'empilement contenant l'oxyde pour fondre. La cinétique est donc plus lente lorsque de l'alumine est présente entre l'Al et le Ge. Enfin, pour certains échantillons, plusieurs pics secondaires sont visibles. Ces pics secondaires traduisent également des changements d'état du solide vers le liquide. On peut supposer que la diffusion à travers l'oxyde natif est un phénomène local et que la fusion de l'empilement peut avoir lieu à différents endroits à des températures de liquidus plus ou moins élevées.

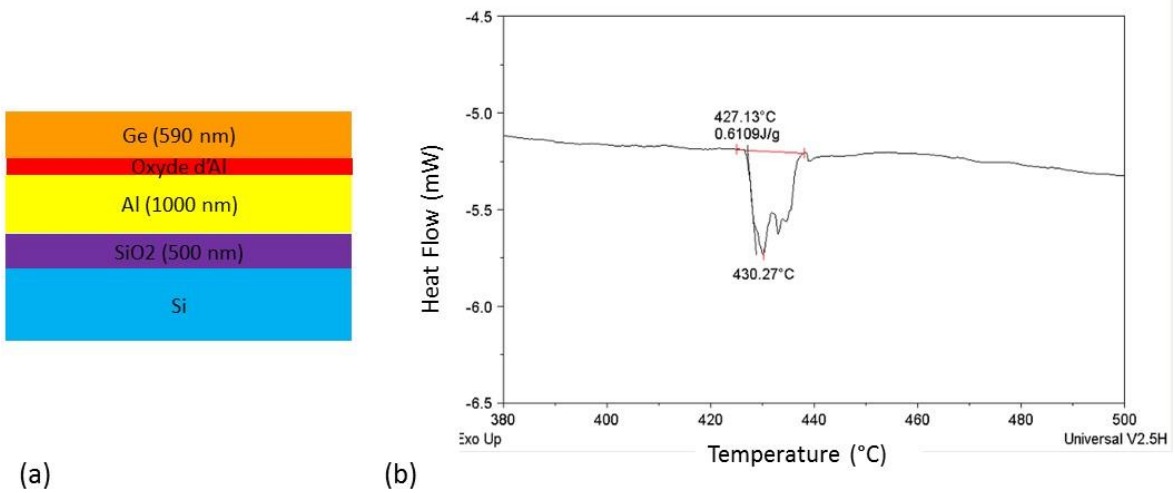


Figure 5.36 : (a) Schéma de la structure utilisée, (b) résultat de la mesure DSC.

Nous avons vu que lorsque le Ge est déposé directement sur l'oxyde natif d'Al, ce contact intime permet la diffusion des espèces à travers l'oxyde et la fusion du bicouche. On se propose maintenant de mettre à profit ce résultat pour réaliser un scellement en présence d'oxyde natif d'Al. Un schéma de la structure utilisée est donné Figure 5.37(a). Un substrat en silicium est thermiquement oxydé puis recouvert d'une couche de 1 µm d'Al déposée par évaporation. L'Al est ensuite exposé à l'air de la salle blanche pendant 1h après quoi on dépose 10 nm de Ge sur la couche oxydée. L'ensemble est collé avec une plaque de silicium thermiquement oxydée et recouverte de 590 nm de Ge. Les paramètres du procédé de collage sont les même que ceux utilisés précédemment.

Dans un premier temps, on observe la structure au SAM (cf. Figure 5.37(b)). Bien que le collage semble comporter de nombreux défauts, on ne voit pas l'eau pénétrer à l'interface. La qualité de l'interface semble similaire, voir meilleure, à celle pouvant être obtenue avec des structures symétriques.

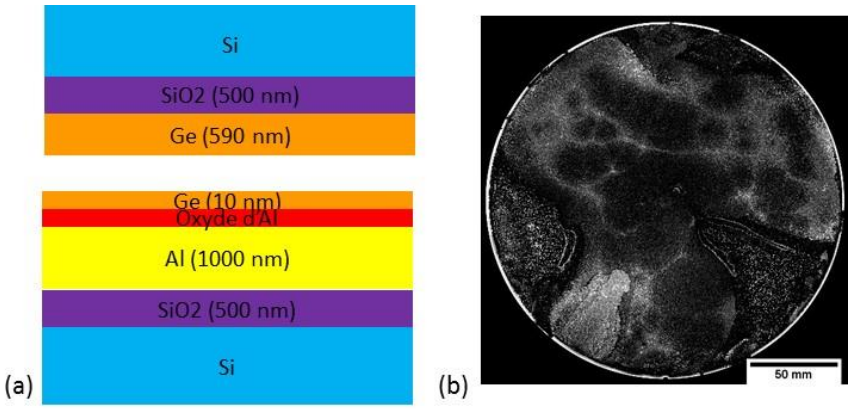


Figure 5.37 : (a) Schéma de la structure de collage, (b) observation SAM du collage.

Dans un second temps on observe l'interface de scellement au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.38). Il y a eu fusion complète du bicouche qui s'est solidifié en formant une microstructure eutectique lamellaire. On peut noter que les phases Al et Ge forment des grains continus entre les deux surfaces. De plus, il n'y a pas de défauts au niveau des interfaces avec les sous-couches, ce qui démontre une bonne adhésion. Le seul défaut visible dans toute la zone analysée est un trou. On n'observe plus la présence d'une fissure au sein de l'interface de collage.

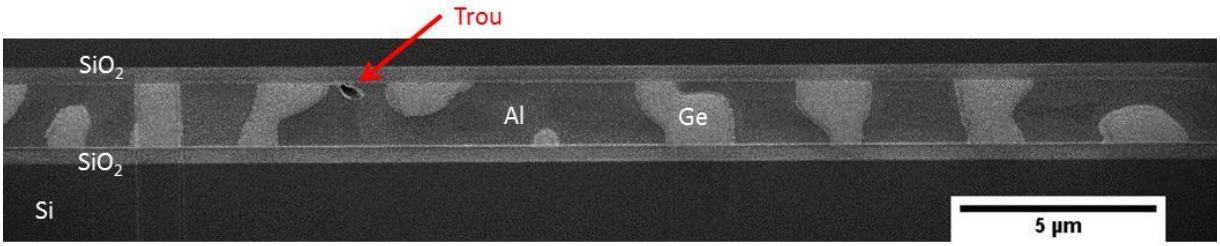


Figure 5.38 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale.

On complète ce résultat en observant l'interface de collage dans une autre zone au MEB EDX (cf. Figure 5.39). Comme précédemment, les grains de Ge et d'Al sont continus entre les deux surfaces à coller. Il n'y a pas de fissure présente à l'interface. On note cependant la présence de trous dont la taille est de l'ordre du micromètre. Deux phénomènes peuvent expliquer l'origine de ces trous. Tout d'abord, étant donné les différences de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux, la structure est soumise à des contraintes thermiques lors du refroidissement. Ensuite, du fait de la différence de masse volumique entre les phases liquides et solides de l'alliage, celui-ci se rétracte lors du refroidissement. Si le mouvement des plaques l'une par rapport à l'autre est bloqué pour une quelconque raison, la présence d'un grain de phase primaire Ge par exemple, le liquide va se rétracter et les plaques vont rester immobile, ce qui peut impliquer la création de cavités.

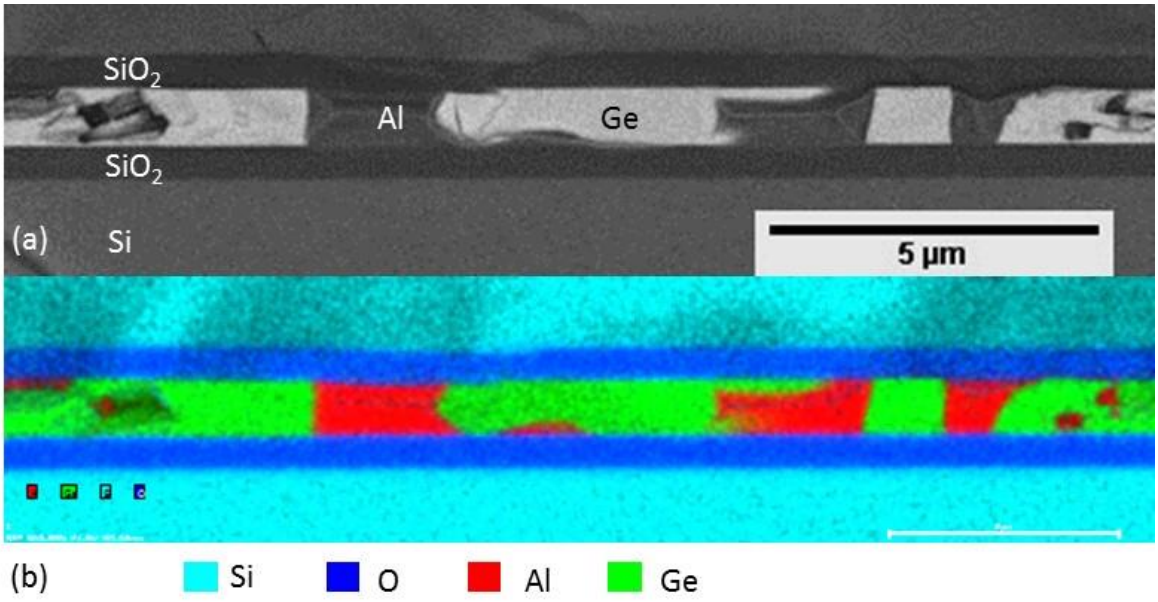


Figure 5.39 : Analyse MEB EDX en section d'un collage Si/SiO_2/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/SiO_2/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale, (a) image MEB, (b) cartographie EDX.

On répète le même procédé de collage avec une structure utilisant une sous-couche TiN (cf. Figure 5.40 (a)). L'analyse SAM ne révèle que peu de défauts au niveau de l'interface de ce scellement (cf. Figure 5.40(b)). Le résultat semble donc de très bonne qualité.

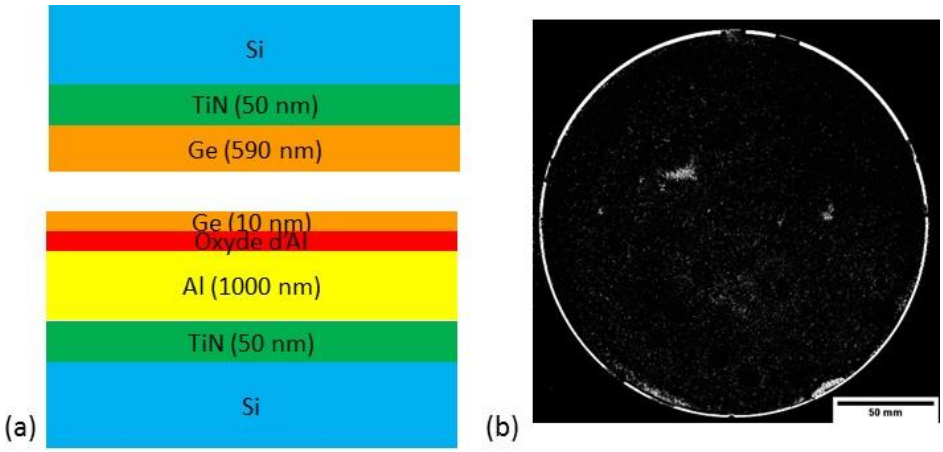


Figure 5.40 : (a) Schéma de la structure de collage, (b) observation SAM du collage.

En observant ensuite l'interface au MEB après une préparation FIB, on peut voir que les couches Al et Ge ont complètement fondues (cf. Figure 5.41). Il y a une bonne adhérence de la brasure sur les deux surfaces à assembler et, comme dans le cas précédent, on ne distingue pas de fissure dans le scellement. Cependant, comme c'était le cas pour le collage utilisant une sous-couche SiO_2, on note la présence de trous dans l'alliage.

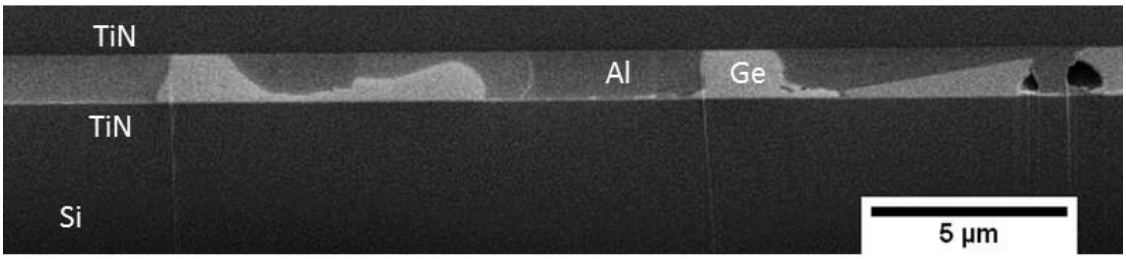


Figure 5.41 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/TiN/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/TiN/Si montrant une disparition complète de l'interface de collage initiale.

L'observation d'une seconde zone du collage révèle la présence d'un large grain de phase primaire de Ge (cf. Figure 5.42). En bordure de ce grain, on peut voir des cavités. On peut supposer que la solidification a débuté dans cette zone par la germination et la croissance du grain Ge primaire. Ce grain solide a ainsi localement bloqué le mouvement des plaques l'une par rapport à l'autre. Le liquide restant autour s'est ensuite solidifié par transformation eutectique en se rétractant. Comme les plaques sont immobilisées, elles ne peuvent plus se rapprocher pour compenser la diminution du volume entre les phases liquide et solide et des trous se forment dans cette zone. Ce mécanisme de solidification est cohérent avec ce qui a été observé dans le chapitre 4. On avait en effet constaté que quel que soit la rampe des grains de phase primaire Ge étaient présents et qu'ils servaient de sites pour la germination de l'eutectique.

Figure 5.42 : Coupe FIB-SEM d'un collage Si/TiN/Al (1000 nm)/oxyde/Ge (10nm) // Ge (590 nm)/TiN/Si montrant un grain de phase primaire Ge.

Dans cette partie, nous n'avons pas noté la présence d'une fissure au sein des interfaces des collages comme cela était le cas auparavant. Une hypothèse de mécanisme de fusion de l'alliage est avancée ici pour expliquer ce phénomène. Lors du procédé utilisant une fine couche de Ge déposée sur l'oxyde d'Al, on commence par former un film liquide à la surface de la couche d'Al (cf. Figure 5.43 (b)). Ce liquide va pouvoir s'oxyder sur sa surface et de ce fait il se trouvera sous la forme d'un film entouré par des particules d'oxyde à la surface et à l'interface liquide/Al. Les deux plaques sont ensuite mises en contact. Ensuite, les éléments Al et Ge diffusent à travers les couches d'oxyde et sont dissoutes dans le liquide jusqu'à la fusion complète de l'alliage. Cette inter-diffusion des éléments Al, Ge à travers la couche d'oxyde permet de la fracturer et d'en disperser les particules. Ainsi, lorsque l'alliage se solidifie, il n'y a plus de film continu d'oxyde au sein de l'interface de scellement et on ne forme plus de fissure.

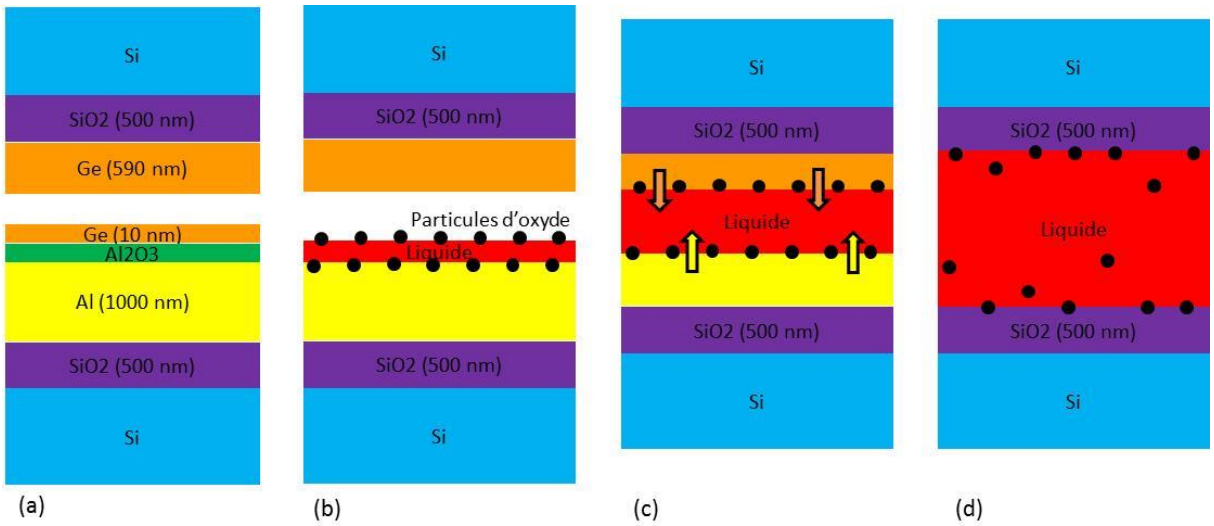


Figure 5.43 : Schéma d'un mécanisme de fusion possible, (a) structure initiale, (b) diffusion des 10 nm de Ge à travers Al_2O_3 et formation d'une couche liquide avec Al, (c) diffusion d'Al et de Ge à travers les couches d'oxyde, (d) dissolution complète d'Al et de Ge dans le liquide et morcèlement des particules d'oxyde.

5.2.3. Gestion du phénomène de fuite

On utilise maintenant la structure qui a été développée pour réaliser des collages avec des plaques comportant des motifs. Dans cette partie, on s'intéressera en particulier au phénomène de débordement de l'alliage liquide en dehors des cordons de soudure. En s'appuyant sur les résultats obtenus dans le chapitre 4, les conditions permettant au liquide de mouiller les parois verticales des cordons et s'écouler dans les cavités seront déterminées.

Afin de simplifier le processus de fabrication des plaques avec motif, il a été décidé de graver les cordons en une seule étape. Ce choix permet non seulement de limiter le nombre d'étapes de fabrication mais aussi de réaliser l'insolation de la résine sans aligner précisément le masque. En effet, lorsque plusieurs gravures sont effectuées pour réaliser un motif, il faut prévoir des marques permettant l'alignement du masque dans la position pour chaque étape. Cependant, ce choix implique également des contraintes. Il est relativement difficile de graver des couches d'aluminium et de silicium durant le même procédé. On choisit donc de déposer une couche plus épaisse de TiN qui sera gravée pour réaliser le cordon. On commence donc par déposer un empilement TiN (500 nm)/Al (500 nm) sur un substrat en silicium (cf. Figure 5.44). L'épaisseur de la couche d'aluminium est réduite pour remplir les contraintes liées à l'étape de gravure. L'empilement est ensuite gravé pour réaliser des cordons de soudure tels que décrits dans le chapitre 2. Une mesure réalisée au profilomètre donne une épaisseur de marche de 1,2 µm, ce qui implique que 200 nm de silicium ont également été gravés ce qui est vérifié par une observation au MEB des cordons (cf. Figure 5.45). Les plaques sont finalement recouvertes d'une couche de Ge de 10 nm qui est donc déposé sur l'oxyde natif d'aluminium.

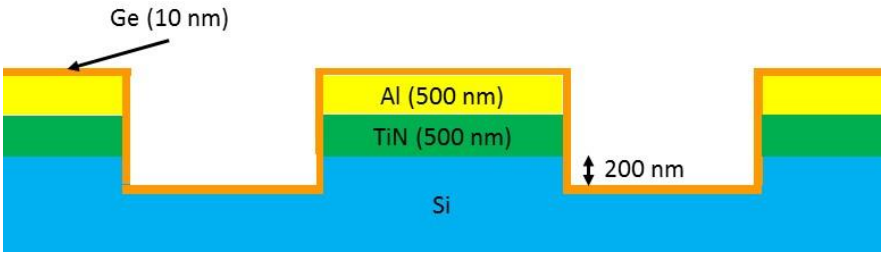


Figure 5.44 : Schéma de la structure des cordons de scellement avec une architecture hybride, plaque inférieure de l'assemblage.

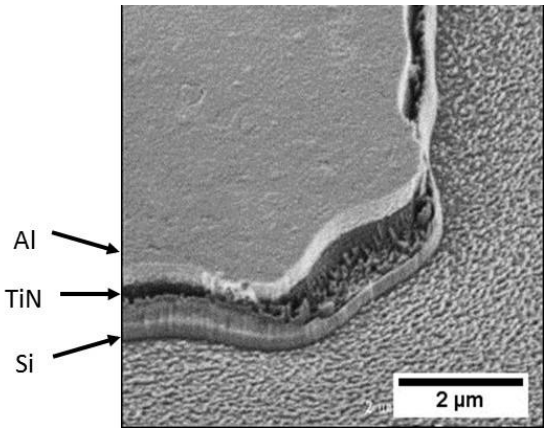


Figure 5.45 : Observation MEB de la bordure d'un cordon de soudure.

Par la suite, il pourrait être intéressant d'évaluer la qualité du vide à l'intérieur des cordons de soudure après scellement. On souhaite pour cela réaliser des membranes sur chacune des puces qui subiront une déflexion dépendant de la différence de pression entre l'intérieur de la cavité et l'atmosphère.

On se propose donc de coller la plaque comportant les motifs avec une plaque silicium sur isolant épaisse (BSOI) sur laquelle est déposé un empilement TiN/Ge (cf. Figure 5.46). Ainsi, après le procédé de scellement, le silicium de la face arrière de la plaque BSOI sera aminci mécaniquement

puis gravé chimiquement pour obtenir des membranes de 200 µm d'épaisseur. Le choix de l'épaisseur de la membrane sera discuté dans la partie suivante.

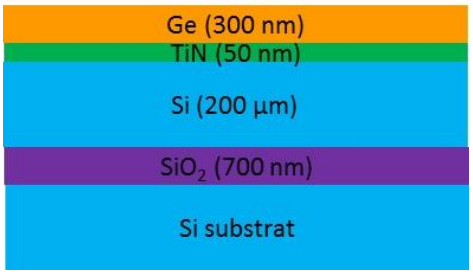


Figure 5.46 : Schéma de la structure de la plaque BSOI, plaque supérieure de l'assemblage.

On place les plaques obtenues dans l'enceinte de l'équipement de scellement CB8 pour réaliser les collages. Le procédé reste le même que précédemment, sous vide à 5.10^{-5} mbar et à 450 °C. L'interface de collage est observée au SAM (cf. Figure 5.47). Dans l'ensemble, l'interface de scellement comporte peu de défauts de type trous, qui apparaissent en blanc dans les cordons de scellement. Cependant, on peut voir des zones où l'alliage liquide a débordé en dehors des cordons de soudure. Ce phénomène est lié au mouillage du liquide sur les surfaces à assembler et à la pression exercée au niveau de l'interface.

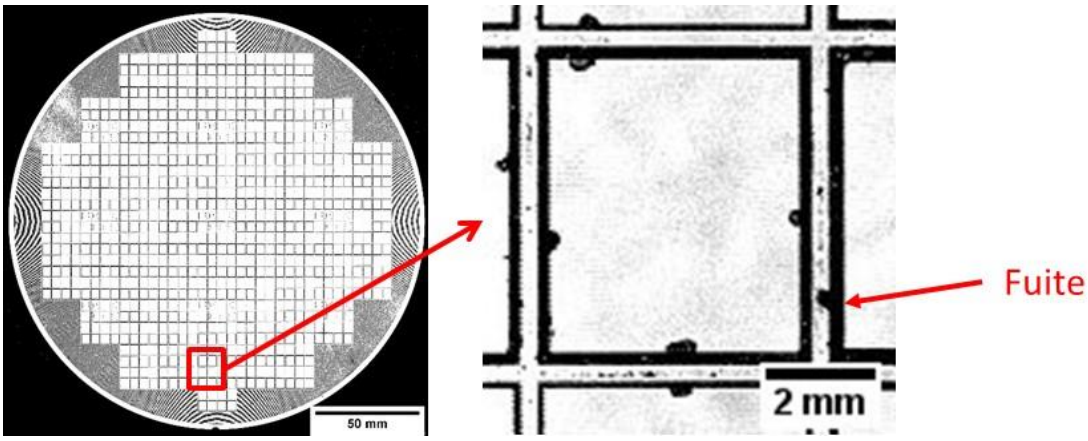


Figure 5.47 : Observation SAM de l'interface de collage entre une plaque avec motifs utilisant une structure hybride et une plaque BSOI.

Les cordons recouvrent environ 30 % de la surface totale d'une plaque de silicium de diamètre 200 mm. Ainsi si on suppose une répartition homogène de l'effort normal appliqué sur les plaques, la pression exercée au niveau de l'interface de collage vaut 0,53 MPa. En utilisant les résultats obtenus dans l'étude du mouillage des surfaces TiN et SiO_2 par le liquide eutectique Al-Ge, on peut estimer si cette pression est suffisante pour permettre le débordement du liquide en dehors des cordons.

Etant donné la longueur d'un cordon, on considère le problème comme plan. On modélise alors notre système par une surface liquide contenu entre un cordon et une surface solide tous les deux mouillés par le liquide avec le même angle de contact θ (cf. Figure 5.48). Compte tenu des dimensions du système réel, on suppose que les surfaces libres du liquide sont de forme circulaire. Dans cette configuration, le liquide va mouiller les parois verticales du cordon et déborder si l'angle β devient supérieur ou égale à l'angle de contact θ [10]. De plus, on écrire la relation suivante entre la

pression extérieure P_A, la pression dans le liquide P_L, l'énergie d'interface liquide/vapeur σ_{lv} et le rayon R des limites circulaires du liquide :

$$P_L = P_A + \frac{\sigma_{lv}}{R} \tag{5.1}$$

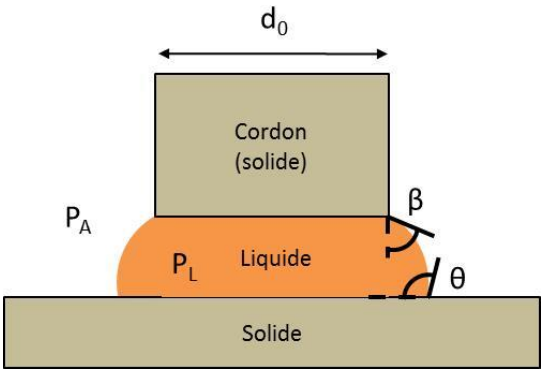


Figure 5.48 : Schéma représentant l'alliage liquide contenu entre un cordon de soudure et une surface solide.

On note e la distance entre le cordon et la surface solide à tout instant, à l'état initiale cette épaisseur est notée e_0 et sera considérée comme égale à l'épaisseur initialement déposée d'alliage solide Al-Ge et d_0 la largeur du cordon. En utilisant les relations de trigonométries on peut alors écrire (cf. Figure 5.49) :

$$e = AA_1 + OB_1 = R\sin\beta + R\sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) = R\sin\beta - R\cos\theta = R(\sin\beta - \cos\theta) \tag{5.2}$$

Ensuite puisque les expériences étant réalisées sous vide à 5.10^{-5} mbar (5.10^{-9} MPa), on néglige la pression extérieure P_A. On peut donc écrire :

$$P_L = \frac{\sigma_{lv}}{R} = \frac{\sigma_{lv}}{e}(\sin\beta - \cos\theta) \tag{5.3}$$

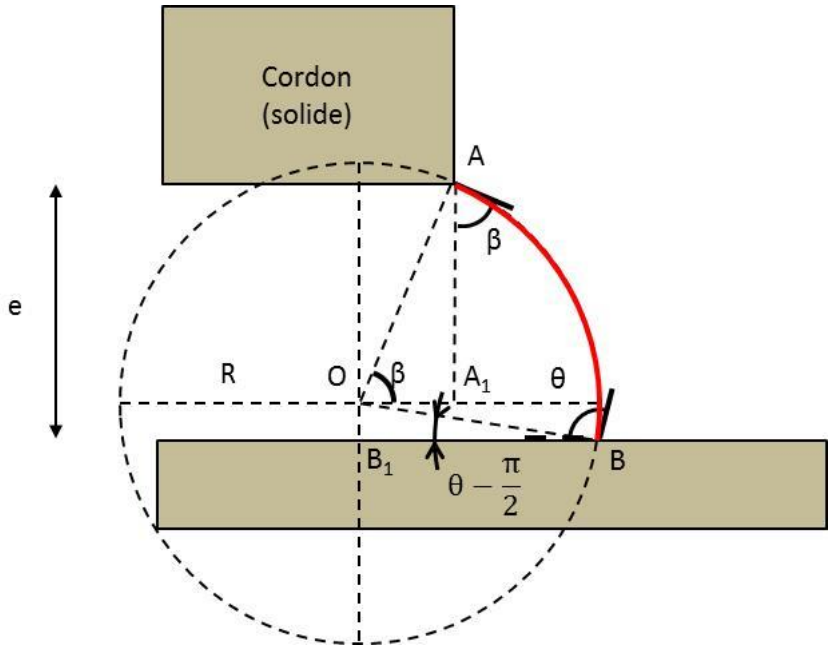


Figure 5.49 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon dans un état avant débordement.

Si on schématise le liquide dans son état initial par un rectangle de largeur e_0 (qui est en fait l'épaisseur initiale de l'alliage) et de longueur L_0, on peut schématiser l'évolution de sa géométrie avec l'augmentation de la pression dans le liquide P_L tel qu'indiqué sur la Figure 5.50. Lorsque P_L augmente, l'épaisseur e diminue et la largeur L augmente. A l'état critique, lorsque l'angle apparent β = θ, l'épaisseur est minimale et est égale à l'épaisseur critique e*.

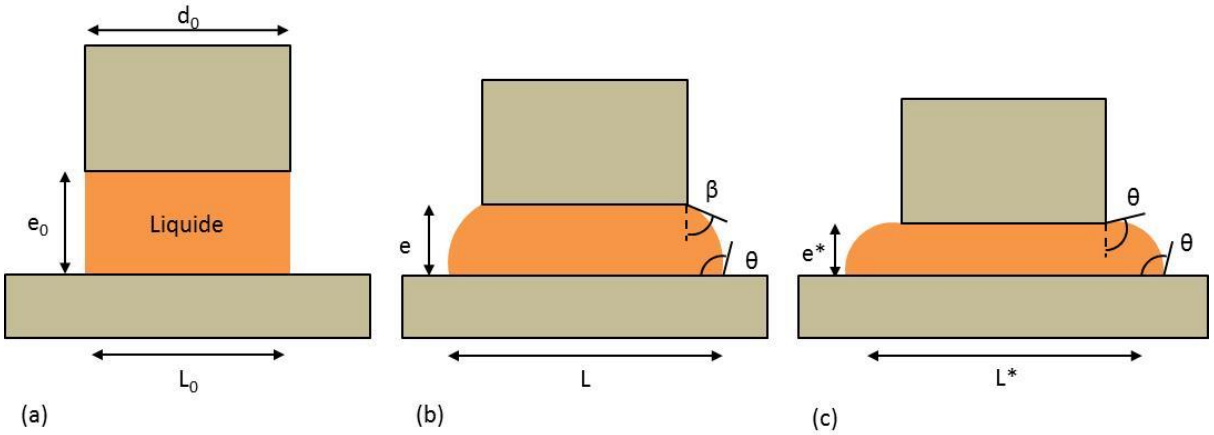


Figure 5.50 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon, évolution de la géométrie en fonction des états, (a) état initial, (b) état quelconque avant débordement, (c) état critique.

On définit l'état critique comme étant l'état dans lequel le liquide peut mouiller les parois verticales du cordon, c'est-à-dire quand β = θ (cf. Figure 5.51). On note e* la distance entre le cordon et la surface solide et P_L* la pression dans le liquide dans cet état critique. Il s'agit donc de l'épaisseur et de la pression pour lesquelles le liquide peut déborder. On peut donc écrire :

$$R^* = \frac{e^*}{(\sin\theta - \cos\theta)} \tag{5.4}$$

$$P_L^* = \frac{\sigma_{lv}}{e^*}(\sin\theta - \cos\theta) \tag{5.5}$$

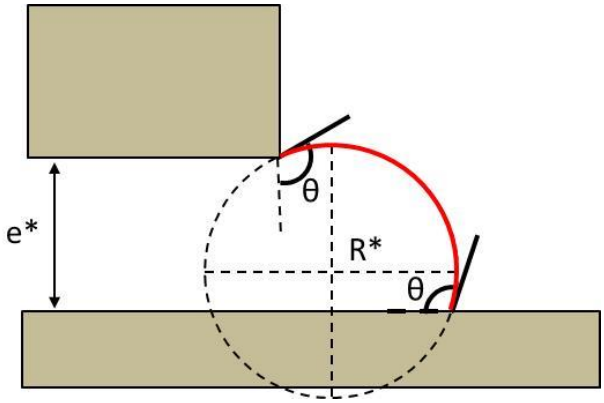


Figure 5.51 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur les surfaces verticales du cordon à l'état critique.

On peut alors calculer les valeurs des pressions et épaisseurs critiques en fonction des données initiales du système en imposant le volume du liquide constant. La résolution détaillée du problème est donnée en Annexe F. Pour la résolution, on prend les valeurs suivantes pour les angles de contact :

$$\theta_{AlGe/SiO2} = 118\,°$$

$$\theta_{AlGe/TiN} = 40\,°$$

Ensuite on considère une épaisseur initiale d'alliage e_0 = 0,8 µm correspondant à l'épaisseur cumulée d'Al et de Ge déposés à l'interface dans la configuration d'une structure hybride. Les valeurs des épaisseurs critiques obtenues pour les différentes largeurs de cordon d_0 et suivant que les surfaces solides considérées soient TiN ou SiO_2 sont résumées dans le Tableau 5-2:

Tableau 5-2 : Valeurs des épaisseurs critiques e* de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon pour les sous-couches SiO_2 et TiN.

Largeur du cordon d_0 (µm)	100	150	200	250
e^*_{TiN} (µm)	0,54	0,59	0,62	0,65
e^*_{SiO2} (µm)	0,78	0,79	0,79	0,80

On peut noter que l'épaisseur critique augmente avec la largeur du cordon. Plus le cordon est étroit, plus le débordement est facile. De plus, les épaisseurs critiques sont plus élevées lorsqu'une sous-couche SiO_2 est utilisée. Ce résultat est cohérent puisque l'angle de mouillage de l'alliage liquide Al-Ge sur SiO_2 est plus grand que sur TiN. Enfin, on constate que lorsqu'une sous-couche TiN est utilisée, l'épaisseur critique est inférieure à l'épaisseur initiale du bicouche Al/Ge quel que soit la largeur du cordon. Le débordement est donc possible en tout point du collage à condition d'avoir une pression exercée P > P*.

On calcule maintenant la valeur de la pression critique P* pour dans chacun des cas (cf. Tableau 5-3). On utilise la valeur de l'énergie d'interface liquide/vapeur σ_{lv} mesurée pour l'eutectique Al-Ge par Taranets et al. [11] :

$$\sigma_{lv} = 684\, mN.m^{-1}$$

Tableau 5-3 : Valeurs des pressions critiques P* pour les sous-couches SiO_2 et TiN.

Largeur du cordon d_0 (µm)	100	150	200	250
P^*_{TiN} (MPa)	- 0,16	- 0,14	- 0,14	- 0,13
P^*_{SiO2} (MPa)	1,17	1,17	1,17	1,16

On constate tout d'abord que la pression critique est toujours négative lorsqu'une sous-couche TiN est employée. Donc que quel que soit la force exercée sur les plaques, l'alliage liquide aura toujours une très légère tendance à fuir en dehors des cordons dans cette configuration. Ceci est en accord avec l'étude théorique de ce phénomène [10] qui démontre que, d'un point de vue thermodynamique, lorsque l'angle de contact est inférieur à 45° il y a mouillage des surfaces verticales du cordon. Ensuite, lorsqu'une sous-couche SiO_2 est utilisée, la pression critique diminue avec l'augmentation de la largeur du cordon. Pour que cette pression soit atteinte à l'interface du collage, il faut appliquer une force de 15 kN sur les plaques. L'utilisation d'une sous-couche SiO_2 permet donc de limiter le risque de fuite de l'alliage liquide en dehors des cordons de soudure.

Dans le chapitre 3, lorsque des collages avaient été réalisés entre des plaques en silicium comportant un bicouche Al/Ge déposés sur des cordons recouverts de SiO_2 et des plaques en verre, on avait pu observer des zones où le liquide avait débordé en dehors du cordon. Or dans ce cas l'épaisseur initiale e_0 de l'alliage valait environ 1,6 µm ce qui implique une pression critique de 0,60 MPa. Durant le procédé, une force de 5 kN était appliquée, ce qui équivaut à une pression de 0,53 MPa qui est très proche de la pression critique. On peut donc supposer que la pression dans le liquide a pu atteindre localement la valeur critique ce qui a conduit à la fuite de l'alliage liquide en dehors du cordon.

Utiliser comme sous-couche, le SiO_2 permet donc de contrôler plus facilement le phénomène de fuite de l'alliage liquide en dehors des zones de collage. Cependant, contrairement au TiN, il ne permet pas d'assurer la conductivité électrique à travers le scellement ce qui peut être un avantage intéressant. De plus, les plaques utilisées durant cette thèse ont subi peu d'étapes de fabrication par rapport à des plaques contenant des MEMS réels. Leur topographie présente donc moins d'irrégularité. Lorsque des plaques comportant des dispositifs réels sont utilisées, la hauteur des cordons de soudure varie d'un point à l'autre. Il est donc nécessaire d'appliquer une pression plus grande durant le procédé de scellement pour déformer ces plaques et assurer le contact en tout point de l'interface. Le phénomène de fuite sera donc plus à même de se produire.

Finalement, que ce soit pour utiliser une sous-couche TiN ou avoir la liberté d'appliquer une pression plus grande, il peut être intéressant de trouver une solution pour limiter le débordement de l'alliage liquide en dehors des cordons. Nous proposons ici d'ajouter sur les plaques des butées dont le rôle est d'empêcher l'écrasement total des phases liquides (cf. Figure 5.52 et Figure 5.53). Ainsi,

lorsque la pression dans le liquide excède la pression critique, la plaque supérieure vient au contact de ces butées et on conserve une épaisseur d'alliage minimale à l'interface. On remarque que c'est un alliage Al-Si contenant un faible pourcentage de Si qui a été déposé en lieu et place de la couche d'Al pur. Cet alliage est utilisé pour améliorer l'adhésion du dépôt sur la sous-couche. Pour cette expérience, une sous-couche en nitrure de silicium est intercalée entre les éléments de l'alliage et les substrats.

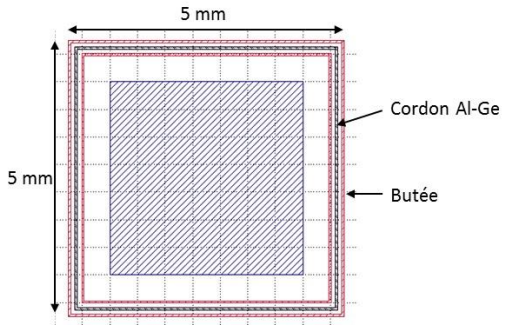


Figure 5.52 : Schéma d'un cordon de soudure avec butées en vue de dessus.

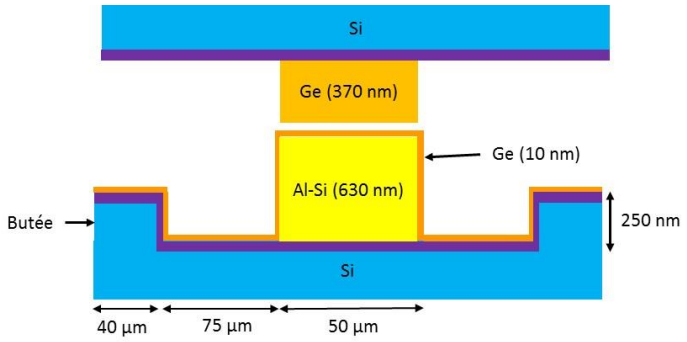


Figure 5.53 : Schéma d'un cordon de soudure avec butées en section.

Le collage a été réalisé à une température de 450 °C et en appliquant une force de 60 kN. En observant l'interface au SAM, on voit que l'alliage qui s'est écoulé a été contenu entre les butées situées de part et d'autre du cordon (cf. Figure 5.54). On peut noter que les butées ne sont pas visibles sur l'intégralité du cordon. Puisque nous réalisons une observation SAM, lorsque ces butées apparaissent en noir, cela signifie qu'elles sont collées avec la plaque supérieure de l'assemblage. Il y a donc des zones ou l'alliage liquide a mouillé l'espace situé entre les butées et la plaque supérieur et scellé l'interface en se refroidissant. Cette dernière structure étudiée semble donc prometteuse et donne des pistes pour la poursuite des travaux conduits durant la thèse.

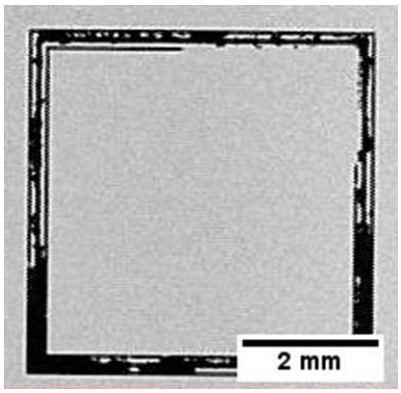


Figure 5.54 : Observation SAM après scellement d'un cordon de soudure avec butées.

5.2.4. Evaluation de l'herméticité

Dans cette dernière partie, l'herméticité de deux types de structures collées est évaluée. Elles utilisent toutes les deux la solution hybride développée dans la partie précédente. Dans un premier temps, on étudie le collage présenté dans la partie précédente et réalisé entre une plaque avec des cordons de soudure (cf. Figure 5.44) et une plaque BSOI (cf. Figure 5.46).

L'utilisation d'une plaque BSOI permet d'obtenir une couche de Si dont l'épaisseur est contrôlée. De plus, cette couche étant isolée du reste du substrat par une épaisseur d'oxyde, après assemblage on peut amincir mécaniquement et chimiquement de manière précise la face arrière de du BSOI. On obtient alors des membranes de Si d'épaisseur connue collées sur les cordons de soudure de la plaque inférieure. Ces membranes subissent alors une déflexion qui est fonction de la différence entre les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité.

Cependant, il ne faut pas que les membranes soient trop fines pour ne pas risquer qu'elles touchent le fond des cavités du fait de leur déformation (cf. Figure 5.55). La déflexion des membranes a été étudiée par Schomburg [12] pour des géométries carrés et circulaires. Plusieurs modèles sont décrits, notamment si la membrane est considérée fine ou épaisse vis-à-vis de sa déflexion. Dans notre cas, la profondeur des cavités est de 1200 nm. La déflexion des membranes ne doit donc pas excéder cette valeur. On néglige l'influence du SiO_2, du TiN et du Ge sur la déflection de la membrane en silicium et on suppose que dans notre cas l'épaisseur de la membrane est grande vis-à-vis de sa déflexion. Les membranes utilisées dans cette thèse sont rectangulaires et leurs côtés mesurent respectivement 4 mm et 5 mm. On se place donc dans le cas le plus contraignant et on considère une membrane carrée de 5 mm de côté. Ensuite, la différence de pression maximale pouvant exister entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité est égale à la pression atmosphérique que l'on prendra égale à 101325 Pa. Pour le calcul on prend comme valeur pour le module de Young du silicium 169 GPa et 0,29 pour son coefficient de Poisson. On utilise alors la formule donnée par Schomburg :

$$w_0 = \frac{1}{66}\frac{a^4}{d^3}\frac{1-\nu^2}{E}\Delta P \qquad (5.6)$$

Avec w_0 la déflexion, a la longueur du côté de la membrane, d l'épaisseur de la membrane, ν le coefficient de Poisson du Si, E le module de Young du Si et ΔP la différence de pression.

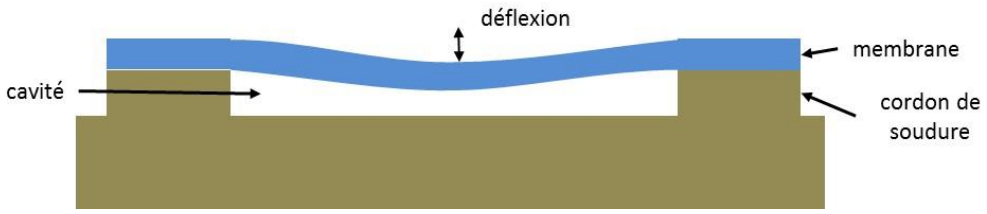


Figure 5.55 : Schéma illustrant la déflexion d'une membrane soumise à une différence de pression.

On choisit ainsi une épaisseur de 200 µm pour la membrane ce qui donne une déflexion maximale de 650 nm.

Une fois le collage réalisé, la face arrière de la plaque supérieure est amincie mécaniquement et chimiquement (cf. Figure 5.56).

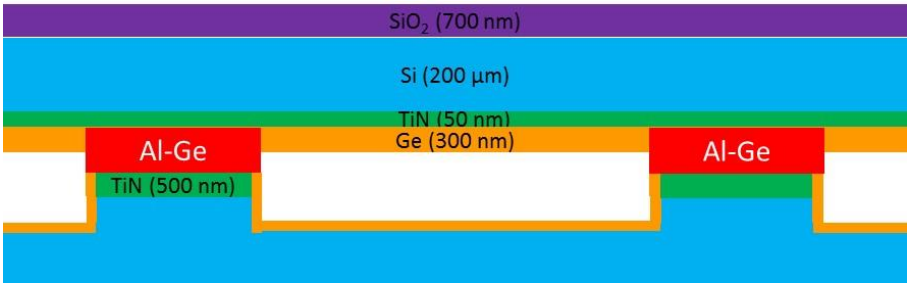


Figure 5.56 : Schéma de la structure collée après amincissement de la plaque supérieure.

On analyse le profil de la surface avec un interféromètre optique (cf. Figure 5.57). Cette technique de caractérisation permet de mesurer les variations d'altitude relative pour une surface relativement large, environ 9x10 cm² dans notre cas. Sur l'image obtenue, on peut distinguer quatre membranes qui apparaissent en contraste bleu entourées par des cordons de scellement en rouge. Les profils des hauteurs relatives suivant les axes X et Y sont donnés sur les Figure 5.58 et Figure 5.59 respectivement. Les déflections des membranes observées varient donc de 390 à 470 nm.

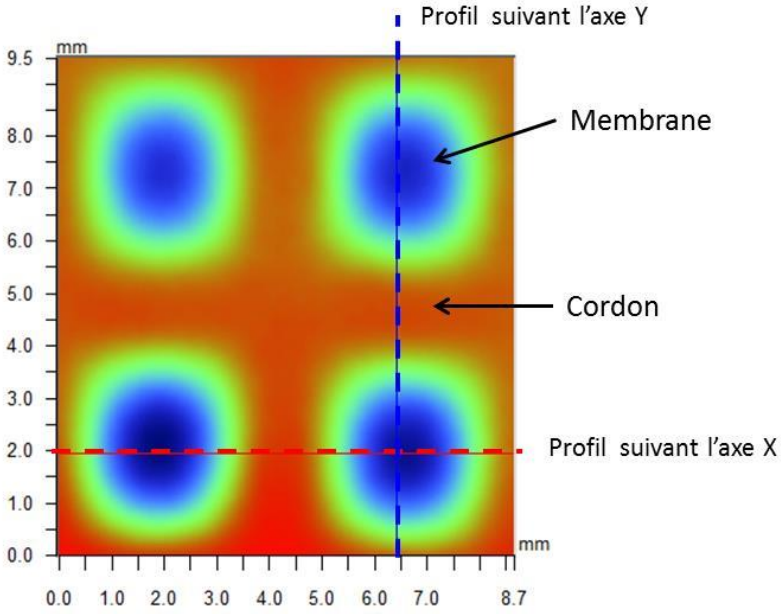


Figure 5.57 : Cartographie des hauteurs relatives de la surface au niveau de 4 membranes du collage schématisé sur la Figure 5.56 obtenu avec un interféromètre optique.

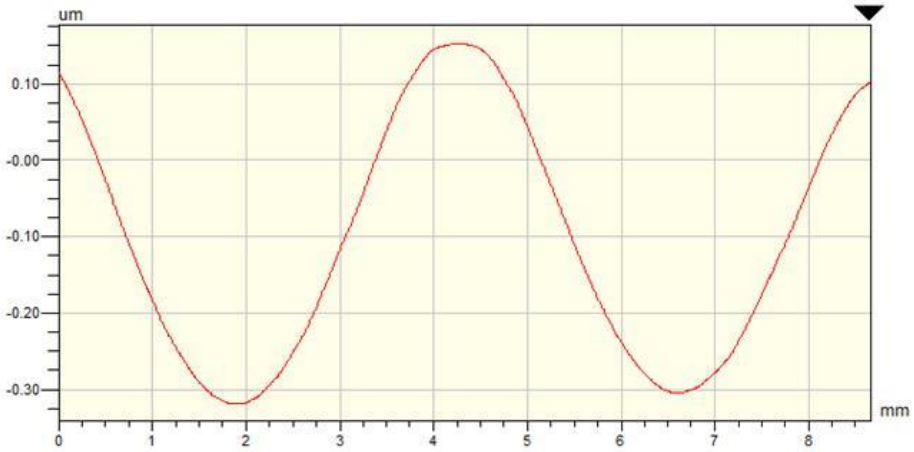


Figure 5.58 : Profil de la surface suivant l'axe X de la Figure 5.57.

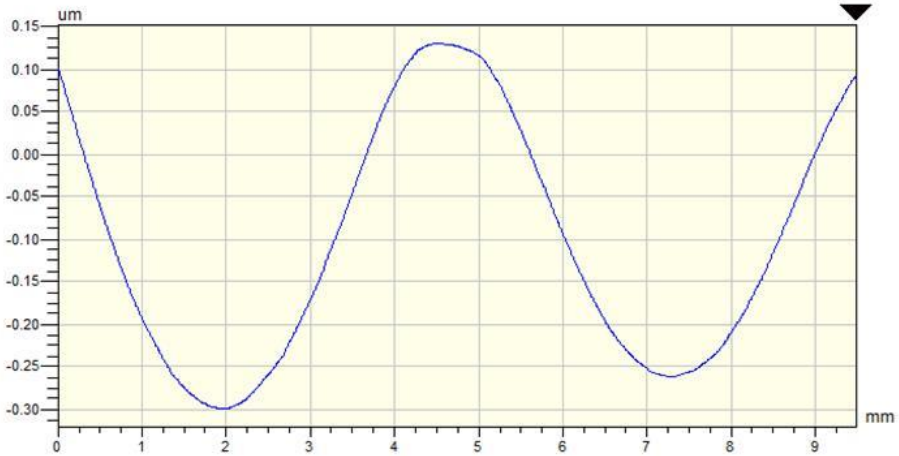


Figure 5.59 : Profil de la surface suivant l'axe Y de la Figure 5.57.

On peut alors estimer la pression à l'intérieur des cavités en utilisant la formule de Schomburg (5.6). On considère que la pression extérieure est égale à 101325 Pa. Si on considère des membranes carrées de 5 mm de côté, on trouve une pression comprise entre 0,3 et 0,4 bars. Cependant, si on considère des membranes carrées de 4 mm de côté, on trouve des valeurs négatives pour la pression à l'intérieur des cavités. Il est donc difficile de quantifier avec précision la pression à l'intérieur des cavités en utilisant cette méthode et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la formule 5.6 a été élaborée pour des membranes carrées alors qu'elles sont rectangulaires dans notre cas, ce modèle n'est donc pas tout à fait adapté à la géométrie de nos structures. Ensuite, il peut y avoir des erreurs sur la mesure des déflections. Par exemple, pour une même membrane, suivant la direction dans laquelle est faite la mesure (X ou Y), on peut obtenir des valeurs de déflection de 400 nm ou 450 nm ce qui implique une variation de la pression à l'intérieur de la cavité d'environ 25%. Enfin, on a négligé l'impact de la couche d'oxyde de silicium de 700 nm à la surface de la membrane qui peut impacter les valeurs apparentes du module de Young et du coefficient de Poisson pour la membrane composite Si/SiO_2.

On ne peut donc pas conclure sur la valeur de la pression dans les cavités scellées en utilisant cette méthode. On peut cependant avancer que la pression à l'intérieur des cavités est inférieure à la

pression atmosphérique. Pour évaluer de manière plus satisfaisante l'herméticité de ces structures, on pourrait suivre l'évolution des valeurs des déflections en fonction de la durée d'exposition des structures à l'atmosphère de la salle blanche.

Dans un second temps, les avancées obtenues durant cette thèse ont été mises à profit pour encapsuler des MEMS fonctionnels qui ont été fournis par un client du LETI. Une architecture hybride a été utilisée et il a été décidé de déposer une fine couche de Ge sur la plaque comportant les cordons d'Al pour palier à la présence d'oxyde natif. Les scellements ont été réalisés sous vide à 5.10^{-5} mbar dans l'équipement CB8. La température palier de 450 °C a été maintenue constante durant 1h avant que le refroidissement ne soit effectué avec une rampe de 1 °C/min. Compte tenu des nombreuses étapes de fabrication qu'ont subies les plaques, on suppose qu'il peut y avoir de fortes variations de topographies à leur surface. Il a donc été décidé d'appliquer une force normale de 30 kN sur leur face arrière afin de les déformer suffisamment pour assurer le contact en tout point de l'interface. On s'attend donc à ce que le phénomène de fuite soit d'autant plus prononcé dans ce cas. Les deux plaques assemblées comportent des cordons et ont donc été alignées avec une précision d'environ 5 µm préalablement au collage (cf. Figure 5.60 et Figure 5.61).

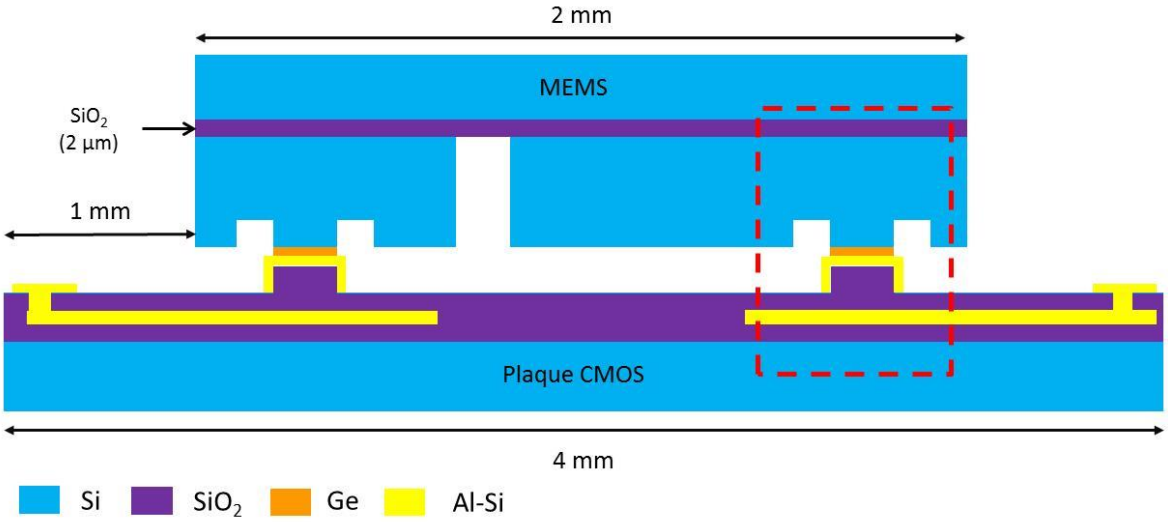


Figure 5.60 : Schéma de la structure de collage entre un MEMS et un transistor CMOS.

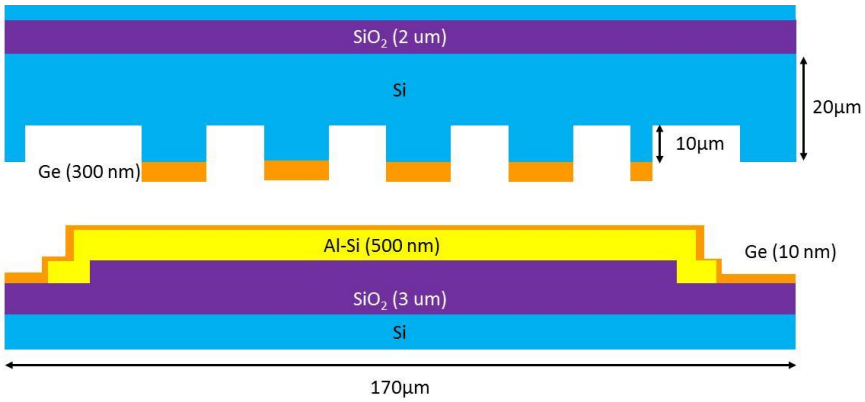


Figure 5.61 : Zoom sur la zone en pointillée de la Figure 5.60, structure détaillée d'un cordon de soudure.

On peut souligner le fait qu'il n'y ait pas de barrière de diffusion entre le Ge et le Si du MEMS. Durant le scellement, le Si solide va donc se dissoudre dans le liquide eutectique Al-Ge pour former

un liquide ternaire Al-Ge-Si. Le procédé va donc passer par une étape d'équilibre entre ces deux phases liquide et solide.

Après assemblage les différentes puces réalisées sont découpées pour être analysées séparément. Une de ces puces est observée en section au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.62 et Figure 5.63). Aucun défaut n'est visible au niveau de l'interface de scellement. Le liquide eutectique a dissous le silicium du MEMS préférentiellement suivant les plans (111). Ces zones sont reconnaissables à leur forme en triangle. On peut noter que l'épaisseur initiale d'alliage a fortement diminué et est passée de 800 nm à environ 70 nm. Ce résultat est cohérent compte tenu de l'effort appliqué durant le procédé de collage.

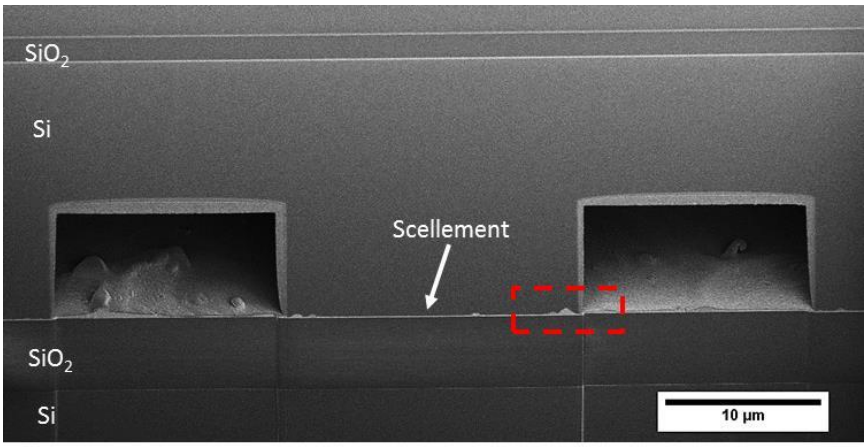


Figure 5.62 : Analyse FIB-MEB d'un collage entre un une plaque MEMS et une plaque CMOS.

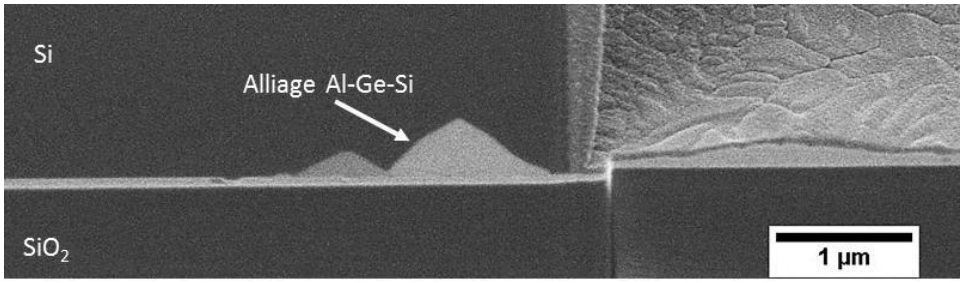


Figure 5.63 : Analyse FIB-MEB de l'interface de scellement entre une plaque MEMS et une plaque CMOS, zoom sur la zone en pointillés de la Figure 5.62.

Enfin, l'herméticité des puces qui ont été réalisées dans cette expérience est évaluée. Pour ce faire, les dispositifs sont placés dans une enceinte dont l'atmosphère est contrôlée. On mesure alors les fréquences de résonnance des accéléromètres présents dans les cavités. Pour chacune des puces, on a pu vérifier que la fréquence de résonnance ne varie pas quelle que soit la pression dans l'enceinte. On considère donc que les scellements sont hermétiques et que les niveaux de vides atteints dans les cavités sont satisfaisants. Des différences ont pu être constatées d'une puce à l'autre. Elles sont attribuées aux getter présent dans les cavités et dont le rôle est d'améliorer la qualité du vide.

5.2.5. Synthèse

Cette partie avait pour objectif le développement d'un procédé de scellement eutectique Al-Ge pour l'encapsulation des MEMS. Plusieurs structures ont été testées et pour chacun des cas les avantages et les inconvénients ont été identifiés. Plusieurs points importants sont à souligner. Tout

d'abord, l'alliage liquide peut former une pellicule d'oxyde à sa surface, même lorsque le procédé est réalisé sous vide. Cette pellicule d'oxyde isole le liquide des autres éléments du système ce qui conduit à l'apparition d'une faille au niveau de l'interface de scellement à l'issue du procédé. Ensuite, pour assurer une bonne adhésion de la brasure sur les surfaces à assembler, il semble qu'il soit nécessaire de déposer directement au moins un des deux éléments de l'alliage sur chacune de ces surfaces. Enfin, malgré la présence parfois nombreuse de défaut à l'interface de scellement, tous les collages ont pu être amincis mécaniquement préalablement aux préparations FIB. La brasure Al-Ge confère donc une bonne tenue mécanique aux assemblages. Ce point n'apparaissant pas comme critique, nous ne l'avons donc pas approfondi. Nous avons préféré nous concentrer sur l'obtention d'une interface sans défauts pouvant s'avérer critique pour l'herméticité des dispositifs.

Compte tenu de ces observations, une structure de scellement dite hybride a été développée. L'Al et le Ge sont déposés séparément chacun sur une des deux surfaces à coller. Pour pallier à la présence d'oxyde natif d'aluminium au niveau de l'interface, une fine couche de Ge est déposée sur cet oxyde. Cette solution permet d'initier la fusion des couches Al et Ge qui se poursuit en par une dissolution des phases solides dans le liquide, morcelant ainsi les pellicules d'oxydes. Cette solution permet d'obtenir une microstructure eutectique lamellaire à l'interface qui contient très peu de défauts.

En utilisant cette solution, des scellements entre des plaques contenant des MEMS fonctionnels et des plaques CMOS ont pu être réalisés. Les puces ont pu être testées en fonctionnement et ces essais ont montré que la qualité du vide à l'intérieur des cavités était satisfaisante.

La solution proposée dans cette thèse permet donc de réaliser des scellements eutectiques Al-Ge hermétiques et ayant une bonne tenue mécanique.

Enfin, il a été montré qu'il peut être difficile de contrôler le débordement de l'alliage liquide en dehors des cordons de soudure dès lors qu'une pression est appliquée sur les plaques. Une perspective d'amélioration est donc proposée. Il s'agit d'adjoindre des butées, attenantes aux cordons et dont le but est de limiter le rapprochement des deux plaques à assembler.

5.3. Optimisation d'un procédé de scellement par thermocompression Al/Al

5.3.1. Objectifs

Les scellements par thermocompression Al/Al appliqués à l'encapsulation des MEMS ont déjà été étudiés dans la littérature [2], [13]–[16]. Il s'agit d'un procédé dans lequel des couches d'Al sont déposées sur chacune des surfaces à coller. Ensuite, en appliquant une pression mécanique et élevant la température de l'ensemble, les atomes d'Al diffusent d'une couche à l'autre à travers l'interface. L'interdiffusion des deux couches d'Al peut ainsi se poursuivre jusqu'à ce que les grains soient continus de l'une à l'autre des surfaces à assembler. L'interface initiale a alors totalement disparue.

Les collages sont généralement réalisés à des températures comprises entre 400 °C et 550 °C et la température est maintenue constante pendant environ 60 min. Les pressions appliquées au système durant le scellement varient de 34 MPa jusqu'à 114 MPa.

Pour obtenir un scellement efficace, une température d'au moins 450 °C et une pression variant entre 34 et 68 MPa semblent nécessaires. La qualité du scellement semble s'améliorer lorsque la température et la pression sont augmentées. Tous les articles s'accordent à dire que c'est la présence d'oxyde natif d'aluminium à l'interface de scellement qui impose une température et une pression élevées. Ces conditions seraient nécessaires pour rompre la couche d'oxyde et permettre le contact entre les deux surfaces d'aluminium et l'interdiffusion.

Une alternative à l'utilisation de pressions élevées a été étudiée par Dragoi et al. [13]. Dans cette étude, des scellements ont été réalisés sous atmosphère réductrice (4% H_2 : 96% Ar). Les résultats n'ont cependant pas étés concluant et il semble que l'atmosphère ait peu d'impact sur l'oxyde natif d'aluminium qui est très stable.

Enfin, Yun et al. ont montré que ce type de scellement permettait de réaliser des structures avec de bonnes propriétés d'herméticité [15]. Du fait de la faible résistance électrique du scellement, ce procédé permet également d'assurer la conductivité électrique entre les surfaces à coller.

Ces températures et pressions élevées peuvent ne pas être compatibles avec les dispositifs présents sur les surfaces à coller. Dans cette partie, on étudie donc une alternative pour réaliser des scellements par thermocompression Al/Al sans oxyde natif à l'interface. On utilise le phénomène d'inversion des couches Al et Ge présenté dans le chapitre 4. Pour obtenir une couche d'Al sans oxyde au moment du collage, on se propose de recouvrir l'Al d'une fine couche de Ge, les dépôts étant enchaînés sans remise à l'air. Une fois dans le bâti de collage sous vide, un traitement thermique permet l'inversion des couches Al et Ge. On obtient alors une couche Al sans oxyde et on peut réaliser un scellement par thermocompression (cf. Figure 5.64).

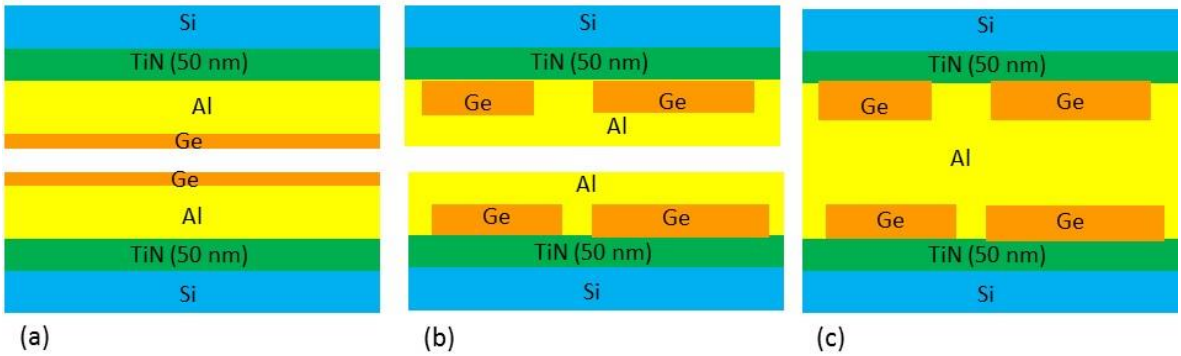


Figure 5.64 : Schéma du principe d'un collage par thermocompression Al/Al mettant à profit l'inversion des couches Al et Ge, (a) mise en place dans l'équipement de scellement sous vide, (b) inversion des couches Al et Ge sous l'effet de la température et création d'une surface Al non oxydée, (c) diffusion des atomes d'Al sous l'effet de la pression et de la température.

5.3.2. Optimisation du procédé

Dans ce paragraphe, plusieurs essais sont conduits afin de réaliser un scellement par thermocompression Al/Al en mettant à profit le phénomène d'inversion des couches Al et Ge déposées sur une surface TiN. Les collages sont réalisés avec des plaques de silicum ne comportant pas de motifs. On commence dans un premier temps par réaliser un essai de thermocompression

sans prendre de précaution vis-à-vis de l'oxyde natif d'aluminium. La structure utilisée est donnée Figure 5.65. L'ensemble est placé dans l'équipement CB8 sous vide à 5.10^{-5} mbar. Les plaques sont mises en contact et la température est élevée jusqu'à 415 °C avec une rampe de 20 °C/min. On applique alors une force normale de 50 kN sur la structure, ce qui est équivalent à une pression de 1,6 MPa. Après un palier de 60 min, le refroidissement est effectué jusqu'à la température ambiante avec une rampe de 20 °C/min.

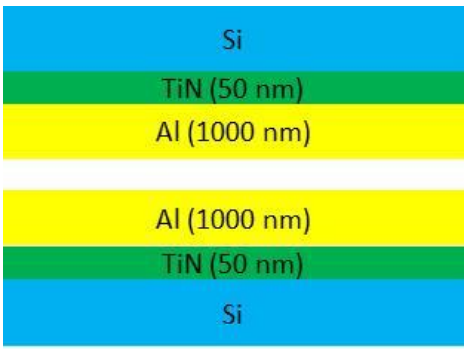


Figure 5.65 : Schéma d'une structure utilisée pour réaliser un collage par thermocompression Al/Al.

L'interface de collage de la structure est observée au SAM (cf. Figure 5.66). Cette caractérisation nécessite de plonger les plaques dans l'eau comme cela a été expliqué dans le chapitre 2. On observe tout d'abord une zone blanche au centre du collage et une zone noire en bordure, ce qui laisserait penser que le collage est effectif à cet endroit. Cependant, en réalisant des observations à intervalles réguliers on peut observer une progression de la zone noire vers le centre des plaques. Il s'agit en fait de l'eau dans laquelle est plongée la structure qui pénètre au niveau de l'interface. Le collage n'est donc pas effectif. Ce résultat est cohérent avec les études présentées dans la littérature. Il semble que la pression appliquée ne soit pas suffisante pour rompre l'oxyde natif d'aluminium et permettre le scellement.

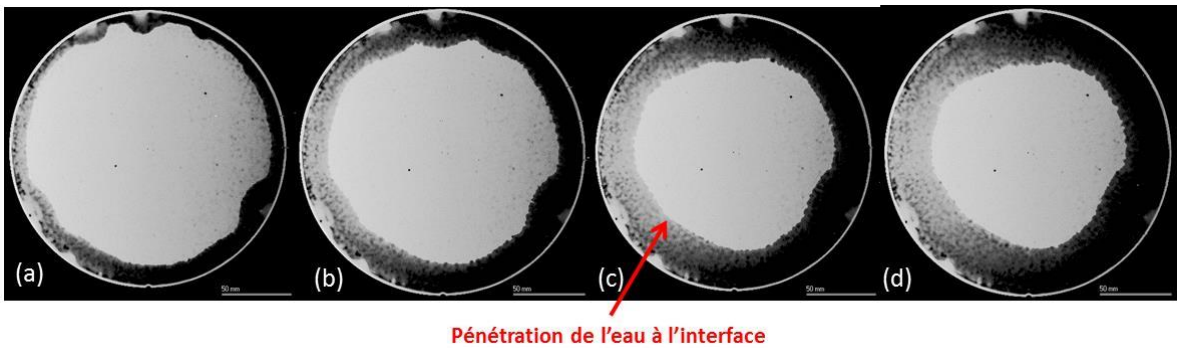


Figure 5.66 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min.

Un essai de thermocompression Al/Al est maintenant réalisé en utilisant le phénomène d'inversion des couches Al et Ge. Le schéma de la structure utilisée pendant le collage est donné Figure 5.67. La couche de 10 nm de Ge est déposée directement sur l'Al dans la même enceinte sous vide pour empêcher la formation de l'oxyde natif d'aluminium. L'ensemble est placé dans la chambre de l'équipement CB8 sous vide à 5.10^{-5} mbar et la température est élevée jusqu'à 415 °C. On applique alors une force de 15 kN, soit 0,48 MPa sur la plaque supérieure et la température est maintenue constante durant 10 min. L'ensemble est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante tout en maintenant l'effort.

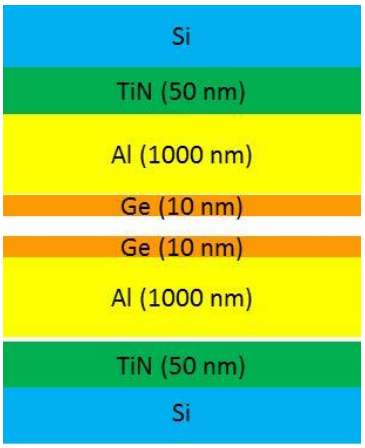


Figure 5.67 : Schéma d'une structure utilisée pour un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde d'aluminium à l'interface.

Le résultat du collage est observé au SAM (cf. Figure 5.68). Pour ce faire, la structure doit être plongée dans l'eau. Au SAM, on observe une pénétration de l'eau à l'interface de collage qui apparait en noir. On peut voir qu'il suffit de quelques minutes à l'eau pour pénétrer jusqu'au centre des plaques depuis un des bords de la structure. Le collage n'est donc pas effectif, l'interface n'a pas été scellée hermétiquement.

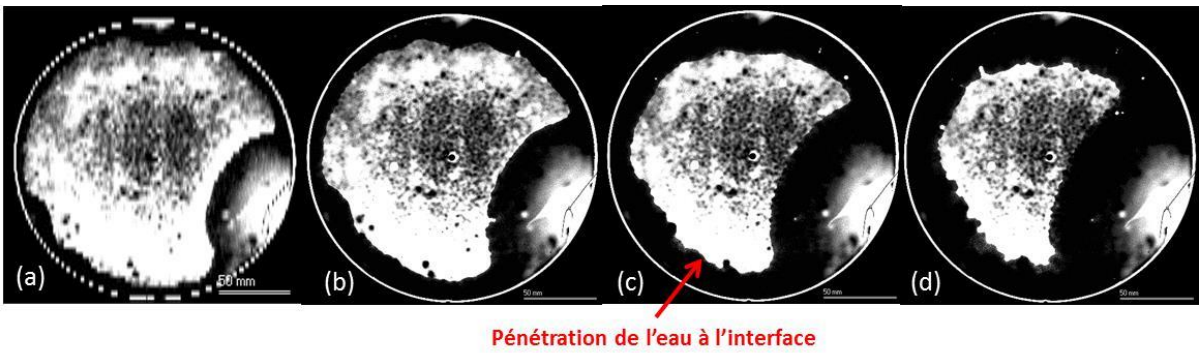


Figure 5.68 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau pendant (a) 5 min, (b) 12 min, (c) 17 min, (d) 30 min.

Dans le chapitre 4, le comportement d'une structure Si/TiN (50 nm)/Al (1000 nm)/Ge (10 nm) soumise à un recuit à 415 °C a été étudié. Nous avons vu que du fait de la faible épaisseur du Ge, après 10 min de recuit l'inversion des couches Al et Ge n'a pas lieu. Le Ge peut cependant se regrouper en grains. Ces analyses peuvent expliquer le résultat obtenu en collage dans ce chapitre. Tout d'abord, puisque le Ge forme des grains à la surface de l'Al, le contact direct des surfaces Al est bloqué par ces grains (cf. Figure 5.69). Pour permettre ce contact il faudrait appliquer une pression suffisamment élevée pour écraser les grains de Ge. On peut également supposer que la durée du recuit est insuffisante pour permettre la diffusion de l'aluminium d'une couche à l'autre et ainsi sceller l'interface.

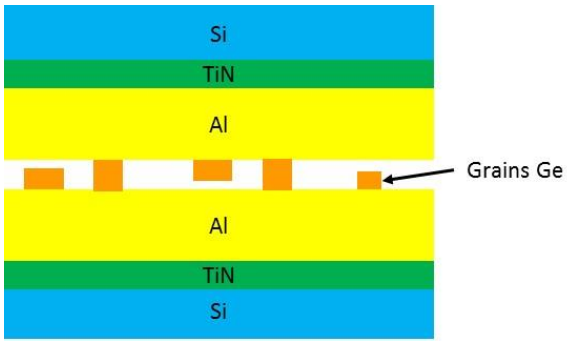


Figure 5.69 : Schéma de l'interface de scellement par thermocompression Al/Al utilisant une couche de 10 nm de Ge pour encapsuler l'Al.

Dans le cas des collages par thermocompression Cu/Cu, qui ont été étudiés au Leti, il a été montré que la pénétration de l'eau à l'interface permettait d'oxyder le cuivre et de sceller l'assemblage [17]. Nous avons voulu vérifier si ce phénomène avait lieu dans le cas de collages Al/Al. Après trois semaines de stockage en salle blanche, le collage par thermocompression Al/Al a été observé de nouveau au SAM (cf. Figure 5.70). On note la présence de larges zones blanches qui correspondent à des zones non collées. Cependant, l'interface semble plutôt scellée dans l'ensemble. La tenue mécanique du scellement a été vérifiée en insérant une lame de rasoir à l'interface. On voit apparaître au SAM une large zone blanche à l'endroit où la lame a été insérée. La tenue mécanique du scellement est donc très faible et la présence d'eau à l'interface n'a pas permis de sceller l'assemblage.

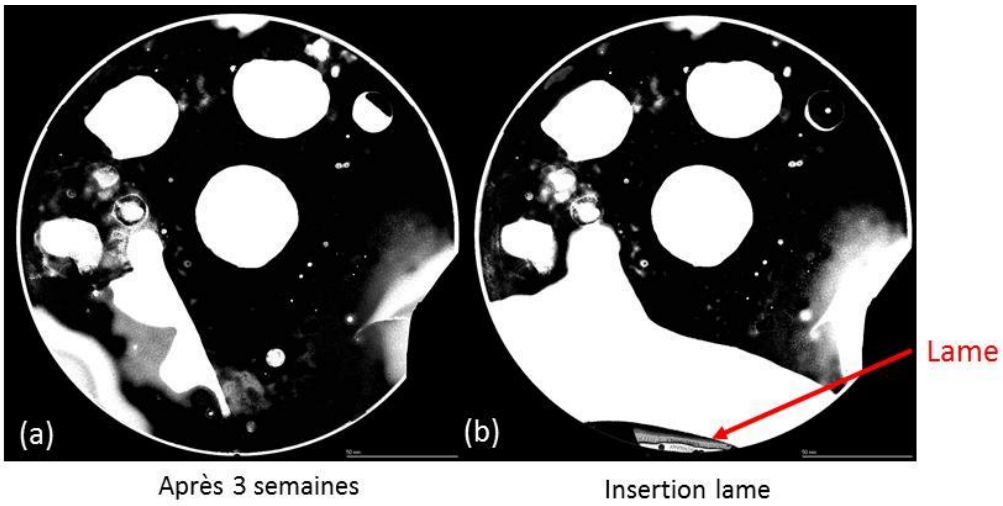


Figure 5.70 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al (a) Après 3 semaines de stockage en salle blanche, (b) insertion d'une lame à l'interface.

On réalise maintenant un second essai de thermocompression Al/Al utilisant l'inversion des couches Al et Ge. Dans le chapitre 4 il a été montré que la diminution de l'épaisseur de la couche de Ge ralentissait la cinétique de ce phénomène. Afin de pouvoir réduire la durée de la procédure, il est donc nécessaire de déposer sur l'Al des couches de Ge dont l'épaisseur n'est pas trop faible. Cependant, le but étant de réaliser une thermocompression Al/Al, il faut garantir une continuité des grains Al d'une surface à l'autre après le scellement. L'épaisseur de Ge ne doit donc pas être trop importante au risque de former une couche continue après le phénomène d'inversion. Une épaisseur de 100 nm a donc été sélectionnée pour la couche de Ge (cf. Figure 5.71). De plus, il a été montré que le phénomène d'inversion pouvait durer entre 10 min et 4h pour des épaisseurs de Ge allant de

590 nm à 10 nm. Pendant le procédé de scellement, la durée du recuit doit permettre d'une part l'inversion des couches Al et Ge mais également la diffusion de l'Al d'une plaque à l'autre. Il a donc été décidé de maintenir la température de recuit de 415 °C constante pendant une durée de 1h pour cette expérience. On applique une force de 50 kN sur les plaques ce qui correspond à une pression de 1,6 MPa.

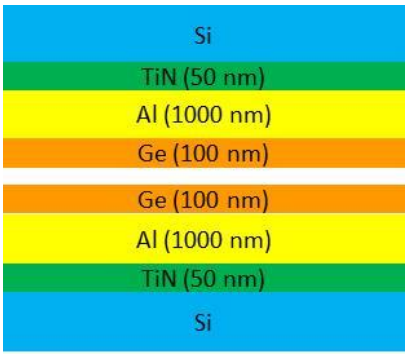


Figure 5.71 : Schéma d'une structure utilisée pour un collage par thermocompression Al/Al sans oxyde d'aluminium à l'interface.

On commence par observer l'interface du scellement au SAM (cf. Figure 5.72). Des images sont réalisées à intervalles de temps réguliers après immersion dans l'eau pour vérifier si celle-ci ne pénètre pas dans la structure. Dès la première image, l'interface apparaît presque entièrement noire. Seuls quelques défauts sont visibles. On pourrait supposer que l'eau a déjà pénétré jusqu'au centre des plaques. Cependant, compte tenu du délai entre l'immersion dans l'eau et l'acquisition de ce premier cliché et au vu de la cinétique observée pour ce phénomène lors des expériences précédentes, on peut exclure cette hypothèse. L'interface du collage ne semble pas évoluer par la suite. Cette analyse laisse donc penser que le collage est effectif. Pour cet essai et celui utilisant la structure de la Figure 5.65, les mêmes paramètres de scellement ont été utilisé. Les résultats sont cependant bien différents. On peut donc en conclure que l'encapsulation de l'Al par une couche amorphe de Ge, qui migre ensuite sous vide et sous l'action de la température est une solution prometteuse pour réaliser des scellements par thermocompression Al/Al sans oxyde à l'interface.

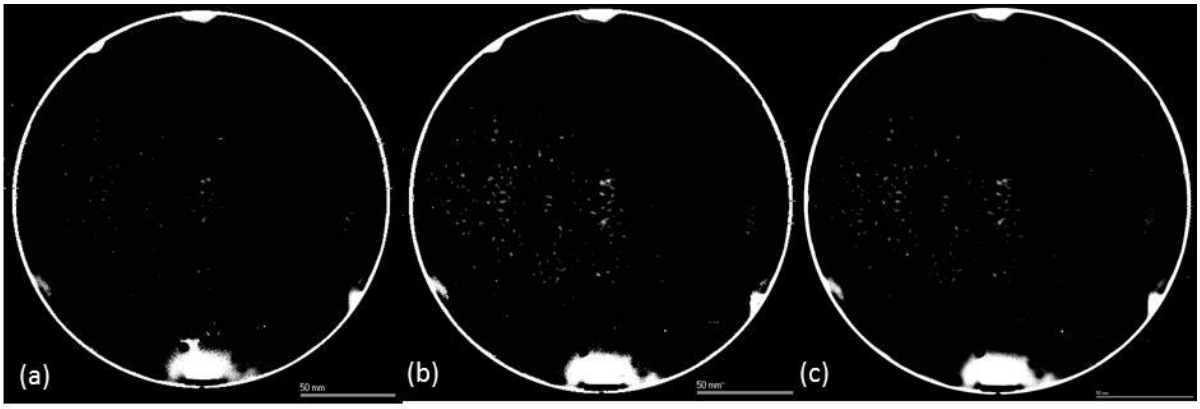


Figure 5.72 : Observation SAM d'un collage par thermocompression Al/Al après immersion dans l'eau pendant (a) 1 min, (b) 4 min, (c) 10 min.

Pour confirmer l'analyse faite au SAM, on observe l'interface de scellement en section au MEB après une préparation FIB (cf. Figure 5.73). L'inversion des couches Al et Ge a bien eu lieu et le Ge a commencé à se regrouper en grain en formant une interface avec le TiN. On note toutefois la

présence d'une fissure au niveau de l'interface initiale. Contrairement à ce que laissait penser l'analyse SAM, il n'y a que quelques points de contact entre les deux couches d'Al.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Tout d'abord, si on considère que l'observation au SAM est fiable pour ce type de collages, on peut soit supposer que l'observation a été effectué dans un des défauts identifiés par la caractérisation précédente soit que l'amincissement de la plaque supérieure préalablement à la préparation FIB a décollé l'interface. Dans ce dernier cas, cela impliquerait que la tenue mécanique du scellement était faible. Pour vérifier ces hypothèses on pourrait d'une part effectuer une seconde observation dans une autre zone et d'autre part réaliser des essais d'insertion de lame au niveau de l'interface pour évaluer la tenue mécanique de l'assemblage.

Ensuite, on peut supposer que la durée du recuit n'est pas suffisante pour permettre à la fois l'échange des couches Al et Ge et la diffusion de l'Al à travers l'interface. La présence de quelques points de contact entre les couches d'Al tend à supporter cette hypothèse. On pourrait la confirmer en réalisant des essais de scellement avec des durées de palier plus longues.

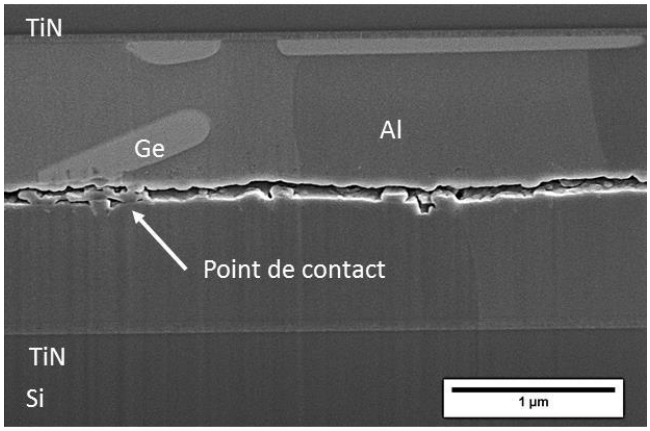


Figure 5.73 : Analyse FIB-MEB d'une interface de collage par thermocompression Al/Al sans oxyde natif d'Al.

5.3.3. Synthèse

Dans cette partie, un procédé de scellement par thermocompression Al/Al a été étudié. Il est montré dans la littérature que l'oxyde natif d'Al présent à l'interface de ce type de collage est le principal point critique de cette méthode de scellement. Dans notre étude, le phénomène d'inversion rapide des couches Al et Ge déposées sur une surface TiN qui a été présenté dans le chapitre 4 est mis à profit. On utilise le Ge pour encapsuler l'Al et ainsi empêcher son oxydation. La surface Al est ensuite découverte durant le procédé lorsque le Ge migre vers le TiN.

Plusieurs essais ont été réalisés. Le résultat le plus prometteur a été obtenu pour des couches Al de 100 nm recouvertes par 100 nm de Ge. Le recuit a été effectué à 415 °C avec une pression de 1,6 MPa ce qui est très inférieur aux standards cités dans la littérature.

Bien que l'analyse de l'interface révèle la présence d'une fissure, des études complémentaires seraient nécessaires pour déterminer s'il ne s'agit pas d'un défaut lié à la préparation de l'échantillon et non au procédé de collage en lui-même. Dans le temps imparti pour cette thèse, toutes ces expériences n'ont pas pu être menées à terme. Cependant, il semble que des pistes prometteuses existent pour réaliser cette thermocompression Al/Al à basse température/pression.

5.4. Conclusion

Dans ce chapitre, deux procédés de scellement permettant l'encapsulation des MEMS ont été étudiés. Des mécanismes expliquant les résultats obtenus ont été proposés en s'appuyant sur les études des phénomènes de base du chapitre 4.

La première partie de ce chapitre se concentre sur les scellements eutectiques Al-Ge. Les essais ont conduit à l'élaboration d'une structure dite hybride qui permet d'obtenir des interfaces de scellement comportant très peu de défauts. L'Al et le Ge sont déposés séparément chacun sur une des deux surfaces à coller. Cette architecture implique la présence d'oxyde natif d'aluminium à l'interface qui est alors recouvert d'une fine couche de Ge permettant d'initier la fusion de l'alliage. C'est la diffusion de l'Al et du Ge depuis les phases solides vers une phase liquide unique qui permet l'obtention d'une interface sans défauts. L'utilisation de cette solution pour l'intégration de MEMS fonctionnels a permis de montrer qu'elle permettait d'obtenir des cavités hermétiques. Une piste d'amélioration du procédé a enfin été proposée. Afin de contrôler le débordement de l'alliage liquide en dehors des cordons de soudure, des butées limitant le rapprochement des plaques peuvent être insérées de part et d'autre des cordons.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'étude porte sur les scellements par thermocompression Al/Al. La littérature montre que la présence d'oxyde natif à l'interface est un point critique qui oblige à appliquer des températures et des pressions relativement élevées durant le procédé. Une alternative est proposée ici afin de réaliser des assemblages par thermocompression en appliquant des pressions relativement faible. Cette méthode permet en effet de réaliser ces scellements sans oxyde natif d'Al à l'interface en mettant à profit l'inversion des couches Al et Ge déposées sur une surface TiN. Un résultat prometteur a pu être obtenu. Cette solution peut encore être améliorée en déterminant par exemple des bornes pour la pression appliquée pendant le recuit et la durée de ce dernier.

5.5. Bibliographie

[1] S. Sood, R. Hergert, et O. Treichel, « Metal inter-diffusion and eutectic wafer bonding processes for advances in MEMS packaging », *Adv. Microelectron.*, vol. 41, n° 5, p. 30-37, 2014.

[2] N. Malik, K. Schjølberg-Henriksen, E. Poppe, M. M. V. Taklo, et T. G. Finstad, « AlAl thermocompression bonding for wafer-level MEMS sealing », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 211, p. 115-120, mai 2014.

[3] H. Moriceau *et al.*, « Overview of recent direct wafer bonding advances and applications », *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 1, n° 4, p. 043004, févr. 2011.

[4] E. A. Brandes, G. B. Brook, et C. J. Smithells, Éd., *Smithells metals reference book*, 7th ed / edited by E.A. Brandes and G.B. Brook. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.

[5] X.-H. Huang *et al.*, « The Effects of Composition and Design of Experiment on the Quality of Al-Ge Eutectic Bonding for Wafer Level Packaging », *ECS Trans.*, vol. 50, n° 7, p. 151–158, 2013.

[6] P. GONDCHARTON, L. BENAISSA, et B. Imbert, « Procédé de réalisation d'un collage direct métallique conducteur », WO2014135802A1, 12-sept-2014.

[7] J. D. Baran, H. Grönbeck, et A. Hellman, « Mechanism for Limiting Thickness of Thin Oxide Films on Aluminum », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 14, avr. 2014.

[8] N. Oya, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, et T. Suemasu, « Effects of flexible substrate thickness on Al-induced crystallization of amorphous Ge thin films », *Thin Solid Films*, vol. 583, p. 221-225, mai 2015.

[9] K. Toko *et al.*, « Highly (111)-oriented Ge thin films on insulators formed by Al-induced crystallization », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 7, p. 072106, août 2012.

[10] D. P. Sekulić, Éd., *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*, 1 edition. Oxford: Woodhead Publishing, 2013.

[11] N. Y. Taranets, V. I. Nizhenko, V. V. Poluyanskaya, et Y. V. Naidich, « Ge-Al and Sn-Al alloys capillary properties in contact with aluminum nitride », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 20, p. 5147-5154, 2002.

[12] W. K. Schomburg, « Membranes », in *Introduction to Microsystem Design*, vol. 1, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 29-52.

[13] V. Dragoi, G. Mittendorfer, J. Burggraf, et M. Wimplinger, « Metal Thermocompression Wafer Bonding for 3D Integration and MEMS Applications », présenté à 218th ECS Meeting, Las Vegas, NV, 2010, p. 27-35.

[14] N. Malik, K. Schjølberg-Henriksen, E. U. Poppe, M. M. V. Taklo, et T. G. Finstad, « Impact of SiO_2 on Al–Al thermocompression wafer bonding », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 3, p. 035025, mars 2015.

[15] C. H. Yun, J. R. Martin, E. B. Tarvin, et J. T. Winbigler, « AL to AL wafer bonding for MEMS encapsulation and 3-D interconnect », in *2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, Tucson, AZ, USA, 2008, p. 810-813.

[16] B. L. Gehman, « Bonding Wire Microelectronic Interconnections », *IEEE Trans. Compon. HYBRIDS Manuf. Technol.*, vol. 3, n° 3, p. 375-383, 1980.

[17] P. Gondcharton, « Intégration du collage direct : couches minces métalliques et évolutions morphologiques », thesis, Grenoble Alpes, 2015.

Annexe A. Etalonnage en température de l'équipement de DSC

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures de températures, l'équipement de DSC doit être étalonné. On utilise pour ce faire des éléments purs dont les températures de fusion sont très bien connues. Les éléments utilisés sont récapitulés dans le Tableau A-1. Les éléments sont soumis à trois cycles de montée et descente en température avec trois rampes différentes : 1°C/min, 5°C/min et 10°C/min. Dans chaque cas on relève la température de fusion mesurée par l'équipement. On peut donc définir l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs réelles ainsi que la sensibilité de l'erreur aux rampes de température. La courbe de température en fonction du temps pour les cycles utilisant l'indium est donnée à titre d'exemple sur la Figure A.1. La résultat de la mesure DSC avec une rampe de montée et descente en température de 1°C/min pour l'indium est donnée Figure A.2. Durant chacune des phases de montée et de descente en température on peut noter la présence de pics qui correspondent soit à la fusion soit à la solidification de l'échantillon.

Tableau A-1 : Température de fusion des éléments purs utilisés

Élément	Température de fusion (°C)
Indium (In)	156,60
Etain (Sn)	231,88
Plomb (Pb)	327,50
Zinc (Zn)	419,47

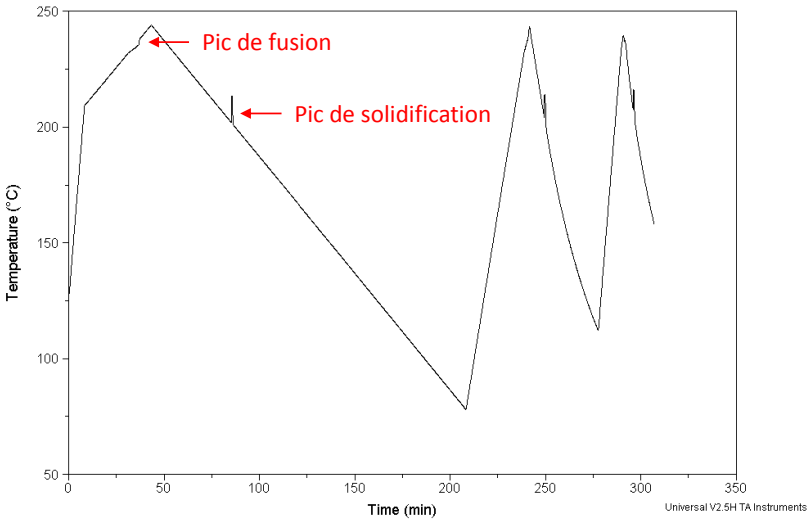


Figure A.1: Courbe de température en fonction du temps pour le cycle d'étalonnage utilisant l'indium.

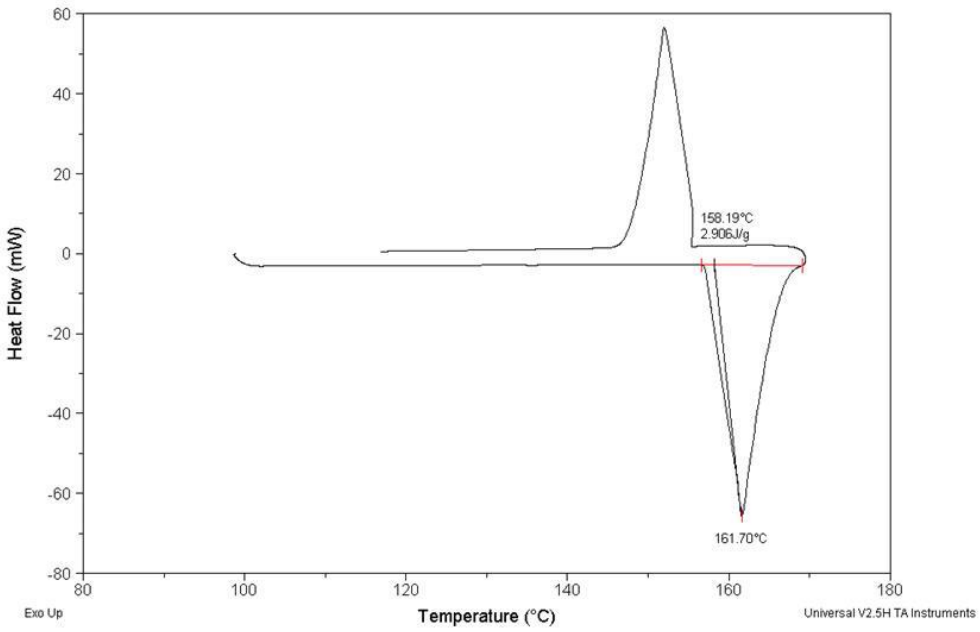


Figure A.2 : Résultat d'une mesure DSC pour un échantillon d'indium, avec une rampe de montée et descente en température 1°C/min.

Pour réaliser l'étalonnement en température de l'équipement de DSC, on relève les températures de fusion mesurées pour chacun des échantillons pour chaque rampe utilisée. On compare ces températures aux températures réelles de fusion (cf. Figure A.3). On utilise une régression linéaire pour chacune des gammes de points pour exprimer la température réelle en fonction de la température mesurée. Ces équations ainsi que les coefficients de détermination sont données dans le

Tableau A-2. Les coefficients de détermination étant proche de 1, il y a une bonne corrélation entre les droites calculées et les mesures. Ces équations pourront donc être utilisées par la suite pour corriger les températures mesurées en fonction de la rampe qui est utilisée.

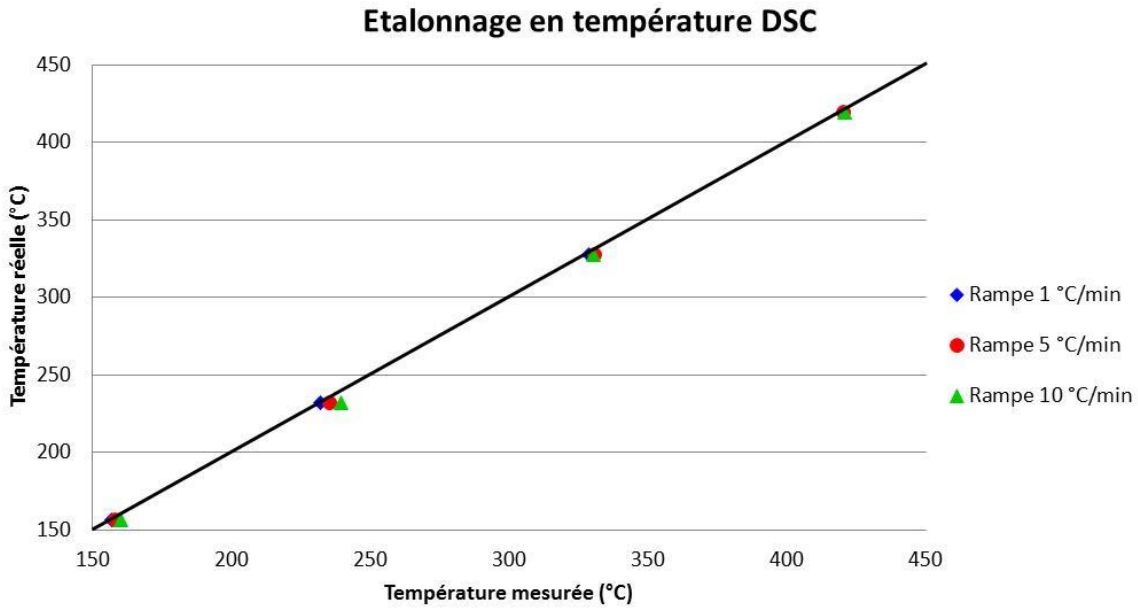


Figure A.3 : Comparaison des valeurs mesurées et des valeurs réelles des températures de fusion des éléments In, Sn, Pb et Zn.

Tableau A-2: Régressions linéaires des courbes donnant la température réelle en fonction de la température mesurée.

Rampe (°C/min)	Courbe de tendance	Coefficient de détermination R^2
1	y = 0,9975x + 0,0624	1
5	y = 1,0025x - 3,0013	0,9999
10	y = 1,014x - 7,9195	0,9996

On peut définir l'erreur sur la mesure comme l'écart entre la température réelle et la température mesurée. Grâce aux mesures précédentes, on peut donc estimer cette erreur pour chaque température réelle. Les calculs ont été effectués pour une température de 424°C, qui correspond à la température de fusion de l'eutectique Al-Ge et les résultats sont donnés dans le Tableau A-3. L'écart entre la température effectivement mesurée et la température réelle semble augmenter avec la rampe de montée en température. Pour cette température et pour cette gamme de rampes utilisées, cette différence est comprise entre 1°C et 2°C.

Tableau A-3 : Ecart entre température réelle et mesurée à 424°C.

Rampe (°C/min)	Erreur sur la mesure à 424°C (°C)
1	1,0
5	1,9
10	1,9

Annexe B. Comparaison de valeurs expérimentales et théoriques d'enthalpies de fusion d'un bi-couche Ge-Al

Dans cette annexe, on compare la valeur expérimentale à la valeur théorique d'enthalpie de fusion d'un bicouche Ge-Al. Si l'on considère un échantillon de 5x5 mm², on peut calculer théoriquement sa variation d'enthalpie associée à la fusion d'un bicouche Al (1000 nm)/Ge (590 nm). Ce bicouche d'alliage Al-Ge contient un volume V_{Al} et un volume V_{Ge} égales à :

$$V_{Al} = 2{,}5.10^{-5} cm^3$$

$$V_{Ge} = 1{,}5.10^{-5} cm^3$$

On peut alors calculer les nombres de moles d'Al (n_{Al}) et de Ge (n_{Ge}) du bicouche en utilisant les masses molaires respectives de chacun des deux éléments M_{Al} = 27 g.mol^{-1} et M_{Ge} = 72,6 g.mol^{-1} :

$$n_{Al} = \frac{\rho_{Al} V_{Al}}{M_{Al}} = 2{,}5.10^{-6} mol$$

$$n_{Ge} = \frac{\rho_{Ge} V_{Ge}}{M_{Ge}} = 1{,}1.10^{-6} mol$$

Avec ρ_{Al} = 2,7 g.cm^{-3} et ρ_{Ge} = 5,32 g.cm^{-3} les masses volumiques respectivement d'Al et de Ge. Les fractions molaires d'Al et de Ge dans l'eutectique sont donc respectivement x_{Al} = 0,69 et x_{Ge} = 0,31. De plus, le nombre total de moles dans le bicouche Al/Ge est n_{tot} = 3,6.10^{-6} mol.

On en déduit les variations d'enthalpies associées à la fusion de la couche d'Al $\Delta H_{fusion\ Al}$ et à la fusion de la couche de Ge $\Delta H_{fusion\ Ge}$:

$$\Delta H_{fusion\ Al} = \Delta H_{f\ Al,m} \times n_{Al} = 27\ mJ$$

$$\Delta H_{fusion\ Ge} = \Delta H_{f\ Ge,m} \times n_{Ge} = 41\ mJ$$

$\Delta H_{f\ Al,m} = 10{,}79\ kJ.mol^{-1}$ et $\Delta H_{f\ Ge,m} = 36{,}94\ kJ.mol^{-1}$ sont les enthalpies de fusion molaires d'Al et de Ge.

Ensuite, on peut calculer la variation d'enthalpie associée à la fusion de l'eutectique Al-Ge de cet échantillon, en l'exprimant comme la somme des enthalpies de fusion et de l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} :

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{fusion\ Al} + \Delta H_{fusion\ Ge} + \Delta H_{mix}$$

Or : $$\Delta H_{mix}\ (x_{Al} = 0{,}7) = \Delta H_{mix,\ molaire} \times n_{tot} \approx -11\ mJ$$

Avec x_{Al} la fraction molaire d'Al et $n_{tot} = 3{,}6.10^{-6} mol$ le nombre total de moles du bicouche Al/Ge considéré.

Finalement, on trouve :

$$\Delta H_{total}(S = 25\ mm^2) = 54\ mJ$$

En refaisant le calcul avec un échantillon de 4x4 mm² on trouve :

$$\Delta H_{total}(S = 16\ mm^2) = 35\ mJ$$

La valeur mesurée par DSC pour l'enthalpie de fusion de l'alliage eutectique Al-Ge (35.8 mJ) est donc cohérente avec la théorie. On peut noter que la taille de cet échantillon en particulier est sans doute proche de 16 mm².

Annexe C. Calcul des activités d'Al et de Si

C.1. Activité d'Al dans l'alliage liquide eutectique Al-29,5at%Ge référée à Al pur solide

L'activité thermodynamique d'Al dans l'alliage liquide Al-29,5at%Ge référée à l'Al liquide pur est $a'_{Al} = 0{,}598$ [1]. On peut alors calculer l'activité de l'Al dans l'alliage liquide référée à l'Al pur solide (a_{Al}) par la relation suivante [2] :

$$\frac{a_{Al}}{a'_{Al}} = exp\left(\frac{\Delta G_{fusion,Al}}{RT}\right) \qquad \text{(C.1)}$$

Avec $\Delta G_{fusion,Al}$ l'enthalpie libre de fusion d'Al à la température considérée, R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

A T = 450 °C (723 K), on a $\Delta G_{fusion,Al}(723\ K) = 2409\ J.mol^{-1}$

On a donc $\frac{a_{Al}}{a'_{Al}} = 1{,}493$ à 723 K, ce qui donne finalement :

$$a_{Al} = 0{,}983$$

C.2. Activité du Si dans l'alliage liquide ternaire (Al-Ge-Si)

On cherche à calculer l'activité du Si dans l'alliage liquide ternaire (Al-Ge-Si) au point I (cf. Figure C.1 (b)). Comme le liquide de composition I est en équilibre avec la solution solide Ge-40at%Si (cf. Figure C.1(a)), alors l'activité du Si dans les deux phases, référée au Si solide pur, est la même.

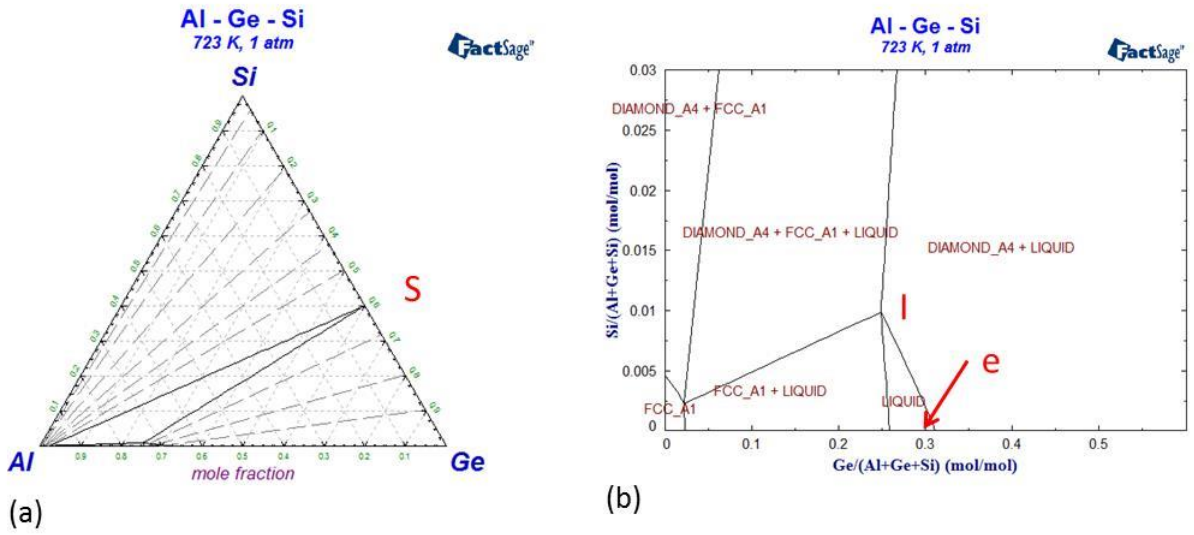


Figure C.1 : Coupe isotherme à 450°C (723 K) du diagramme de phase du système ternaire Al-Ge-Si calculé avec le logiciel FactSage© en ne tenant pas compte des interactions dans l'alliage ternaire, (a) le point S est la solution solide Ge-40at%Si en équilibre avec le liquide ternaire, (b) zoom sur la phase liquide avec e l'eutectique Al-Ge et le point I la solubilité maximale de Si dans le liquide Al-Ge-Si.

Olesinski et Abbaschian [3] ont modélisé la solution solide $\langle\langle Ge - Si \rangle\rangle$ comme une solution régulière avec une énergie d'interchange $\lambda = 3500\, J.mol^{-1}$. On en déduit le coefficient d'activité référé au solide pur γ_{Si} :

$$\gamma_{Si} = exp\left(\frac{\lambda(1 - x_{Si})}{RT}\right) \tag{C.2}$$

Avec $x_{Si} = 0{,}4$ la fraction atomique de Si dans la solution solide Ge-40at%Si.

A T = 723 K, on obtient $\gamma_{Si} = 1{,}42$ et :

$$a_{Si} = \gamma_{Si} x_{Si} \approx 0{,}57$$

Bibliographie

[1] R. R. Hultgren, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. American Society for Metals, 1973.

[2] P. Desré et F. Hodaj., *Thermodynamique des matériaux: équilibres de phases et métastabilité.* EDP Sciences, 2010.

[3] R. W. Olesinski et G. J. Abbaschian, « The Ge−Si (Germanium-Silicon) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 2, p. 180-183, avr. 1984.

Annexe D.Calcul de l'enthalpie libre standard de la réaction entre SiO_2 et Al

Dans cette annexe, on cherche à calculer l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$3\langle SiO_2\rangle + 4\langle Al\rangle \leftrightarrow 3\langle Si\rangle + 2\langle Al_2O_3\rangle \tag{D.1}$$

On peut écrire :

$$\Delta G^0 = 2\Delta G^0_{f\ Al_2O_3} - 3\Delta G^0_{f\ SiO_2} \tag{D.2}$$

Où $\Delta G^0_{f\ Al_2O_3}$ et $\Delta G^0_{f\ SiO_2}$ sont les enthalpies libres molaires standard de formation de Al_2O_3 et SiO_2 à partir d'Al et Si stables à la température considérée et de O_2 gazeux.

D'après la référence [1] on peut calculer ΔG^0 à différentes températures entre 700 K (427°C) et 1300 K (1027°C). Les différentes valeurs obtenues en fonction de la température sont résumées dans le Tableau D-1.

Tableau D-1 : Valeurs des enthalpies libres standard en fonction de la température d'après [1].

T (K)	700	800	1100	1300
$\Delta G^0_{f\ Al_2O_3}$ (J)	- 1456059	-1393908	-1328286	-1262264
$\Delta G^0_{f\ SiO_2}$ (J)	-782473	-747468	-712843	-678535
ΔG^0 (J)	-564699	-545412	-518043	-488923

Lorsque la température varie de 700 à 1300 K, ΔG^0 varie entre environ – 565 kJ et – 489 kJ.

Bibliographie

[1] M. W. Chase, N. I. of Standards, et Technology (U.S.), *NIST-JANAF thermochemical tables*, 4th ed. [Washington, D.C.] : American Chemical Society ; Woodbury, N.Y. : American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998.

Annexe E. Etude thermodynamique de la réaction entre l'Al liquide et TiN

Dans cette annexe, on étudie la réaction entre l'Al liquide et le TiN:

$$(Al) + \langle TiN \rangle \leftrightarrow \langle AlN \rangle + \big((Ti)\big) \qquad \text{(E.1)}$$

Le but de cette annexe est d'évaluer si la dissolution d'une couche de TiN d'épaisseur 0,05 µm dans une goutte d'Al liquide formant un angle de 90° et un rayon de base r = 500 µm est complète ou non.

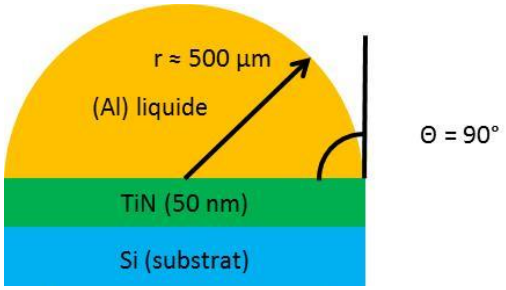


Figure E.1 : Schéma illustrant la configuration géométrique entre une goutte d'Al liquide et une couche de TiN.

Si la dissolution de la couche de TiN (de densité 5,22 g/cm^3) dans la goutte d'Al (de densité 2,4 g/cm^3) était complète, alors la concentration de Ti dans le liquide serait d'environ 0,01 at%. D'après Dezellus et al. [1], cette valeur est inférieure à la solubilité limite de Ti dans Al liquide dans tout le domaine des températures supérieures à 665 °C (cf. Figure E.2).

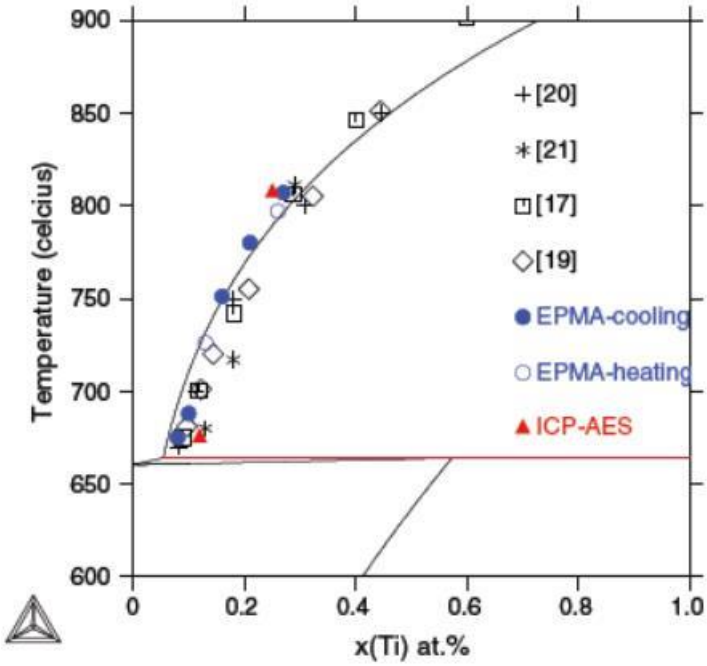


Figure E.2 : Solubilité limite de Ti dans Al liquide a différentes températures [1].

De ce fait, il n'y aura pas de formation de l'intermétallique $TiAl_3$ par réaction entre Ti dissous dans Al et Al (cf. Figure E.3).

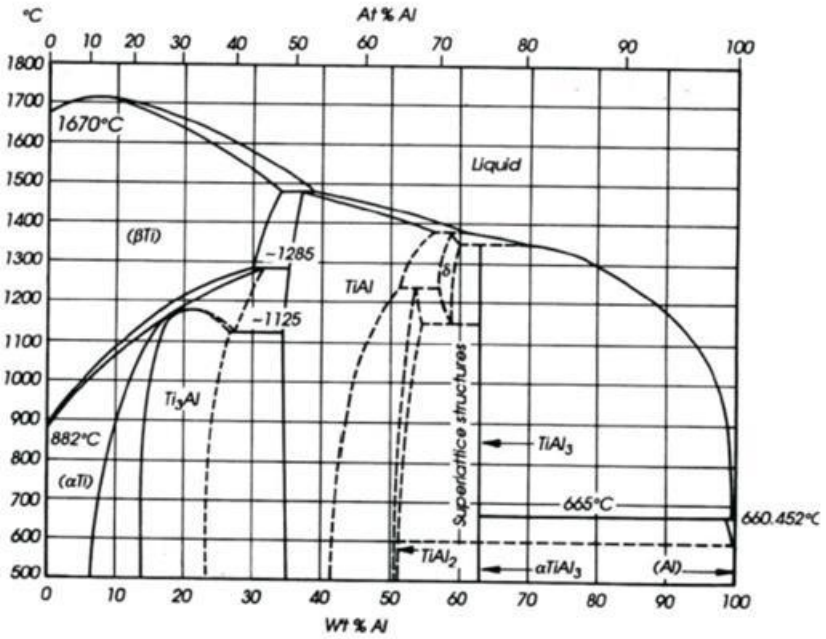


Figure E.3 : Diagramme de phase du système Al-Ti [2].

La variation de l'enthalpie libre de la réaction (E.1) est donnée par :

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RTln\frac{a_{Ti}}{a_{Al}}$$

Où ΔG_1^0 est l'enthalpie libre standard de la réaction :

$$(Al) + \langle TiN \rangle \rightarrow \langle AlN \rangle + (Ti)$$

R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1} est la constante des gaz parfaits, T est la température en Kelvin, a_{Ti} et a_{Al} sont les activités de Ti et d'Al dans le liquide ((Al, Ti)) référées aux liquides purs Ti et Al.

A T = 1000 K (727°C) et 1300 K (1027°C) on a ΔG_1^0 = 35872 J et 41358 J respectivement [3].

La solution ((Al, Ti)) étant très diluée en Ti ($x_{Ti} < 10^{-4}$), elle peut être considérée comme une solution infiniment diluée. De ce fait on a $a_{Al} \approx 1$ (Loi de Raoult) et $a_{Ti} \approx \gamma_{Ti}^{\infty} x_{Ti}$ (Loi de Henry), où γ_{Ti}^{∞} est le coefficient d'activité de Ti à dilution infinie dans l'Al liquide référé au Ti pur liquide.

A notre connaissance, dans la littérature il n'y a pas de données sur l'activité du Ti (a_{Ti}) dans l'Al liquide. Afin d'évaluer a_{Ti}, nous utiliserons les données expérimentales de Dezellus et al. [1] sur la solubilité limite de Ti dans l'Al liquide (cf. Figure E.2).

Lorsque cette limite de solubilité est atteinte, alors l'alliage liquide ((Al, Ti)) est en équilibre avec l'intermétallique $TiAl_3$ (cf. Figure E.3) selon la réaction :

$$3\big((Al)\big) + \big((Ti)\big) \leftrightarrow TiAl_3 \qquad \text{(E.2)}$$

A l'équilibre de la réaction (E.2) on a :

$$\Delta G_2^0 + RTln\frac{1}{a_{Al}^3 a_{Ti}} = 0 \qquad \text{(E.2a)}$$

Où ΔG_2^0 est l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de $TiAl_3$ à partir d'Al liquide et Ti liquide :

$$3(Al) + (Ti) \rightarrow TiAl_3 \qquad \text{(E.2b)}$$

a_{Ti} et a_{Al} sont les activités de Ti et d'Al dans le liquide référées aux liquides purs Ti et Al.

Comme on l'a vu ci-dessus :

$$a_{Al} \approx 1 \quad \text{et} \quad a_{Ti} \approx \gamma_{Ti}^{\infty} x_{Ti}^{sat} \qquad \text{(E2.c)}$$

où x_{Ti}^{sat} est la fraction molaire du Ti dans l'Al liquide à saturation en équilibre avec le composé $TiAl_3$ (donnée par la ligne de liquidus de Ti cf. Figure E.2).

A partir des relations (E.2a) et (E.2.c) on obtient l'expression de γ_{Ti}^{∞} :

$$\gamma_{Ti}^{\infty} = \frac{1}{x_{Ti}^{sat}} exp\left(\frac{\Delta G_2^0}{RT}\right) \qquad \text{(E.2d)}$$

La connaissance de x_{Ti}^{sat} et ΔG_2^0 permet donc de calculer γ_{Ti}^{∞}.

D'après les Figures E.2 et E.3, on peut évaluer $x_{Ti}^{sat} \approx 1{,}5.10^{-4}$ à 1000 K (727°C) et $x_{Ti}^{sat} \approx 2.10^{-2}$ à 1300 K (1027°C) [1] [2].

Ensuite on cherche à évaluer ΔG_2^0.

Colinet et al. [3] ont montré que l'enthalpie de formation de l'intermétallique $TiAl_3$ à partir de Ti solide et Al solide :

$$3\langle Al\rangle + \langle Ti\rangle \rightarrow TiAl_3 \qquad \text{(E.3)}$$

varie entre environ -35 et -40 kJ/mol d'atomes. En négligeant le terme entropique de la réaction (E.3), nous considérons que l'enthalpie libre standard ΔG_3^0 de la réaction (E.3) varie entre -140 et -160 kJ/mol de $TiAl_3$. D'où :

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0 - \left(3\Delta G_{fus}(Al) + \Delta G_{fus}(Ti)\right)$$

$\Delta G_{fus}(Al)$ et $\Delta G_{fus}(Ti)$ sont les enthalpie libre de fusion d'Al et de Ti respectivement. Leurs valeurs à T = 1000 et 1300 K sont données dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

Le terme $3\Delta G_{fus}(Al) + \Delta G_{fus}(Ti)$ varie entre environ 2,8 kJ/mol à 1000 K et 5,7 kJ/mol à 1300 K. Ces valeurs sont très inférieures à ΔG_3^0 (variant de -140 à -160 kJ/mol). Afin de simplifier, on prend une valeur approximative de $\Delta G_2^0 = -150\ kJ/mol$. On calcule alors γ_{Ti}^{∞} à partir de la relation (E.2d), on obtient :

$$\gamma_{Ti}^{\infty}(1000\ K) \approx 1.10^{-4}$$

$$\gamma_{Ti}^{\infty}(1300\ K) \approx 7.10^{-7}$$

Donc :

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + RTlna_{Ti} < \Delta G_1^0 + RTlna_{Ti}^{max}$$

Avec $a_{Ti}^{max} = \gamma_{Ti}^{\infty} x_{Ti}^{max}$ et $x_{Ti}^{max} = 1.10^{-4}$.

D'où :

$$\Delta G_1 < \Delta G_1^0 + RTln(10^{-4}.\gamma_{Ti}^{\infty})$$

Avec les données ci-dessus pour γ_{Ti}^{∞} on obtient :

$$\Delta G_1(1000\ K) < -117\ kJ/mol$$

$$\Delta G_1(1300\ K) < -211\ kJ/mol$$

Finalement, la variation d'enthalpie libre de la réaction (E.1) étant très négative, la dissolution de la couche de TiN d'épaisseur 0,05 µm dans Al liquide (727°C et 1027°C) sera totale d'un point de vue thermodynamique.

Tableau E-1 : Enthalpies libres de fusion d'Al et de Ti à 1000 K et 1300 K [3].

T (K)	1000 K	1300 K
$\Delta G_{fus}(Al)$ (J/mol)	-760	-3000
$G_{fus}(Ti)$ (J/mol)	5066	3311

Bibliographie

[1] O. Dezellus, B. Gardiola, et J. Andrieux, « On the Solubility of Group IV Elements (Ti, Zr, Hf) in Liquid Aluminum Below 800°C », *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 35, n° 2, p. 120-126, avr. 2014.

[2] E. A. Brandes, G. B. Brook, et C. J. Smithells, Éd., *Smithells metals reference book*, 7th ed / edited by E.A. Brandes and G.B. Brook. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.

[3] C. Colinet et A. Pasturel, « Ab initio calculation of the formation energies of L12, D022, D023 and one dimensional long period structures in TiAl3 compound », *Intermetallics*, vol. 10, n° 8, p. 751-764, août 2002.

Annexe F. Condition de débordement d'un liquide contenu entre une surface plane et un cordon de soudure.

Dans cette annexe on cherche les conditions nécessaires à l'écoulement de l'alliage liquide Al-Ge lorsqu'il est situé entre un cordon de soudure et une surface plane. C'est une des configurations utilisées dans les collages de cette thèse. Etant donné la longueur d'un cordon, on considère le problème comme plan. On modélise alors notre système par une surface liquide contenu entre un cordon et une surface solide tous les deux mouillés par le liquide avec un angle de contact θ (cf. Figure F.1). Compte tenu des dimensions du système réel, on suppose que les surfaces libres du liquide sont de forme circulaire. Dans cette configuration, le liquide va mouiller les parois verticales du cordon et déborder si l'angle β devient supérieur ou égale à l'angle de contact θ [1]. De plus, on écrire la relation suivante entre la pression extérieure P_A, la pression dans le liquide P_L, l'énergie d'interface liquide/vapeur σ_{lv} et le rayon R des limites circulaires du liquide :

$$P_L = P_A + \frac{\sigma_{lv}}{R} \tag{F.1}$$

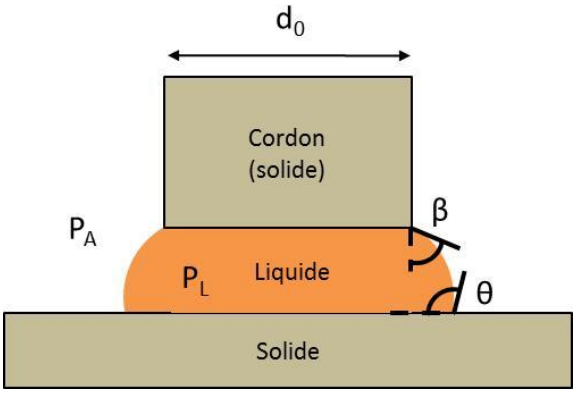


Figure F.1 : Schéma représentant l'alliage liquide contenu entre un cordon de soudure et une surface solide.

On note e la distance entre le cordon et la surface solide à tout instant, à l'état initiale cette épaisseur est notée e_0 et sera considéré comme égale à l'épaisseur initialement déposée d'alliage solide Al-Ge et d_0 la largeur du cordon. En utilisant les relations de trigonométries on peut alors écrire (cf. Figure F.2) :

$$e = AA_1 + OB_1 = R\sin\beta - R\sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) = R\sin\beta - R\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = R(\sin\beta - \cos\theta)$$

Donc :

$$P_L - P_A = \frac{\sigma_{lv}}{R} = \frac{\sigma_{lv}}{e}(\sin\beta - \cos\theta)$$

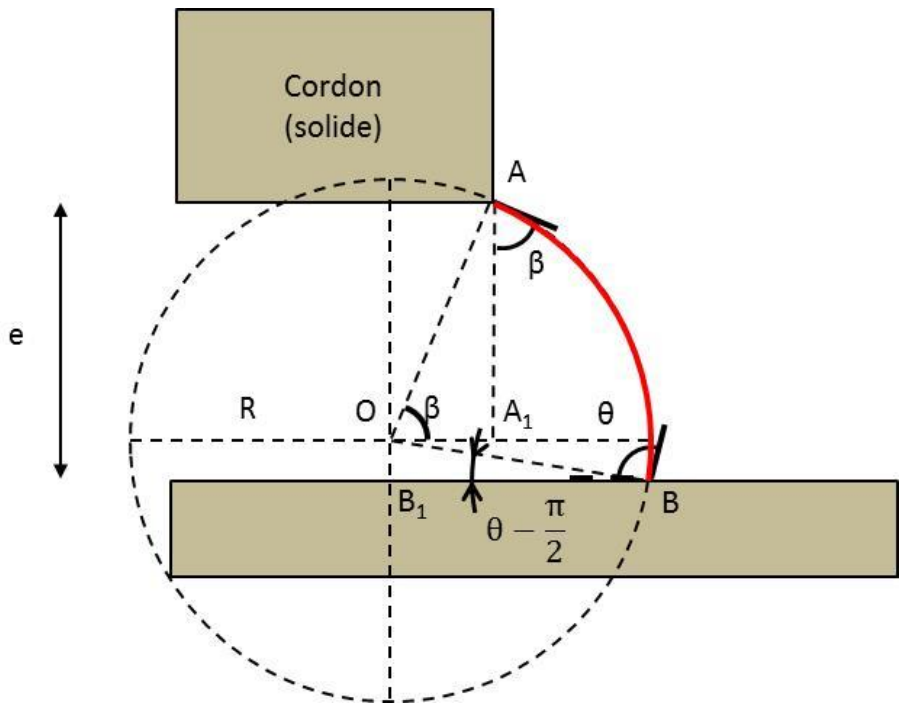


Figure F.2 : Schématisation du phénomène de débordement dans un état quelconque.

Si on schématise le liquide dans son état initial par un rectangle de largeur e_0 (qui est en fait l'épaisseur initiale de l'alliage) et de longueur L_0, on peut schématiser l'évolution de sa géométrie avec l'augmentation de la pression dans le liquide P_L tel qu'indiqué sur la Figure F.3. Lorsque P_L augmente, l'épaisseur e diminue et la largeur L augmente. A l'état critique, lorsque l'angle apparent $\beta = \theta$, l'épaisseur est minimale et est égale à l'épaisseur critique e*.

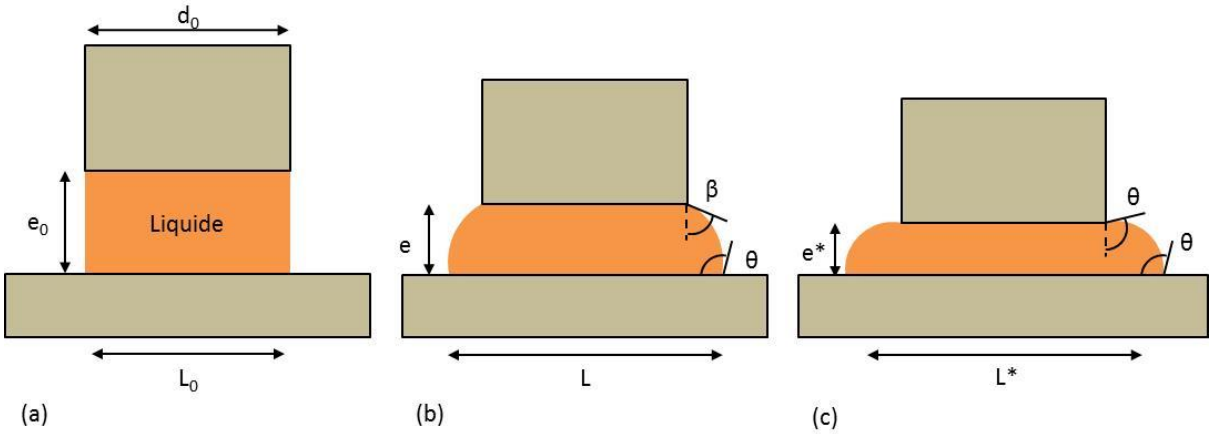


Figure F.3 : Schématisation du phénomène de débordement du liquide sur la surface verticale du cordon (avec le volume du liquide constant), évolution de la géométrie en fonction des états, (a) état initial, (b) état quelconque avant débordement, (c) état critique.

On définit l'état critique comme étant l'état dans lequel le liquide peut mouiller les parois verticales du cordon, c'est-à-dire quand $\beta = \theta$ (cf. Figure F.4). On note e* la distance entre le cordon et la surface solide et P_L* la pression dans le liquide dans cet état critique. Il s'agit donc de l'épaisseur et de la pression pour lesquelles le liquide peut déborder. On peut donc écrire :

$$R^* = \frac{e^*}{(\sin\theta - \cos\theta)} \tag{F.2}$$

$$P_L^* = \frac{\sigma_{lv}}{e^*}(\sin\theta - \cos\theta) \tag{F.3}$$

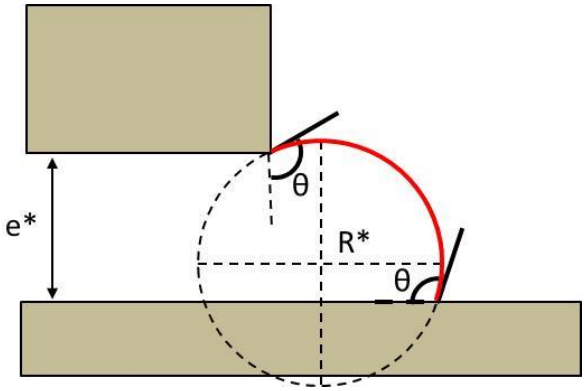


Figure F.4 : Schématisation du phénomène de débordement à l'état critique.

On considère que la surface du liquide S est constante, ce qui revient à dire que le volume du liquide reste constant dans le cas réel. En négligeant la variation de volume entre les phases solide et liquide on peut alors écrire :

$$S = e_0 d_0$$

On cherche à exprimer la surface liquide à l'état critique. On peut écrire cette surface comme la somme de trois surfaces (cf. Figure F.5) :

$$S = S_1 + 2S_2 = e^* d_0 + 2S_2$$

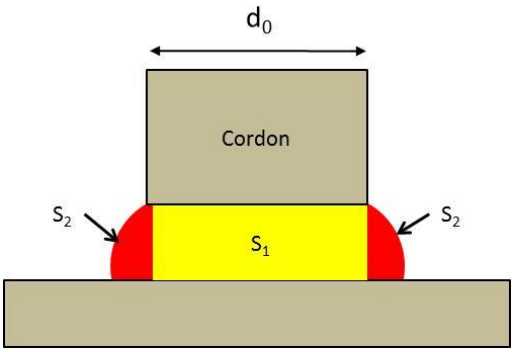


Figure F.5 : Calcul de la surface liquide.

En utilisant les relations de trigonométries, on exprime S_2 comme la somme de plusieurs surfaces (cf. Figure F.6).

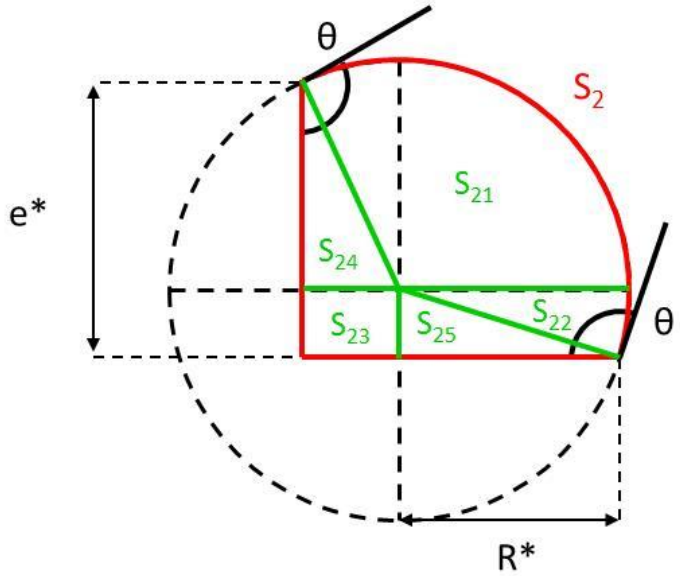


Figure F.6 : Calcul de la surface S_2.

$$S_2 = S_{21} + S_{22} + S_{23} + S_{24} + S_{25}$$

$$S_2 = \frac{R^{*2}\theta}{2} + \frac{R^{*2}}{2}\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) + |R^* \cos\theta| \left|R^* \sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)\right| + \frac{1}{2}|R^* \cos\theta||R^* \sin\theta| + \frac{1}{2}\left|R^* \cos\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)\right| \left|R^* \sin\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)\right|$$

$$S_2 = \frac{R^{*2}\theta}{2} + \frac{R^{*2}}{2}\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right) + R^{*2}|\cos\theta||\cos\theta| + \frac{1}{2}R^{*2}|\cos\theta \sin\theta| + \frac{1}{2}R^{*2}|\cos\theta \sin\theta|$$

$$S_2 = \frac{R^{*2}}{2}\left(\theta + \theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|\right)$$

$$S_2 = \frac{1}{2}\frac{e^{*2}}{sin^2\theta + cos^2\theta - 2\cos\theta \sin\theta}\left(\theta + \theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|\right)$$

$$S_2 = \frac{1}{2}\frac{e^{*2}}{1 - 2\cos\theta \sin\theta}\left(2\theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|\right)$$

Or :

$$e^* = e_0 - \frac{2S_2}{d_0}$$

$$e^* = e_0 - \frac{e^{*2}}{d_0(1 - 2\cos\theta \sin\theta)}\left(2\theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|\right)$$

Donc :

$$\frac{2\theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|}{d_0(1 - 2\cos\theta \sin\theta)}e^{*2} + e^* - e_0 = 0 \qquad \text{(F.4)}$$

On note :

$$a = \frac{2\theta - \frac{\pi}{2} + cos^2\theta + 2|\cos\theta \sin\theta|}{d_0(1 - 2\cos\theta \sin\theta)}$$

On résout l'équation du second degré d'inconnue e* (F.4) :

$$ae^{*2} + e^* - e_0 = 0$$

On calcule le discriminant Δ :

$$\Delta = 1 + 4ae_0$$

Les solutions de l'équation s'écrivent alors :

$$e_1^* = \frac{-1 + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$e_2^* = \frac{-1 - \sqrt{\Delta}}{2a}$$

Seule la valeur $e^*_1 > 0$ a une signification physique, donc $e^* = e^*_1$.

On prend les valeurs suivantes pour les angles de contact :

$$\theta_{AlGe/SiO2} = 118\,°$$

$$\theta_{AlGe/TiN} = 40\,°$$

Pour calculer la valeur de la pression critique P* on utilise la valeur de l'énergie d'interface liquide/vapeur σ_{lv} mesurée pour l'eutectique Al-Ge par Taranets et al. [2] :

$$\sigma_{lv} = 684\, mN.m^{-1}$$

Les valeurs numériques obtenues pour l'épaisseur et la pression critiques en fonction des données du problème sont résumées dans le Tableau F-1 pour une épaisseur initiale d'alliage e_0 = 800 nm, Tableau F-2 pour e_0 = 1600 nm et Tableau F-3 pour e_0 = 3200 nm.

On constate qu'il y a toujours débordement sur la surface verticale du cordon de soudure comportant la sous couche de TiN (angle de contact θ = 40°). Ceci est en accord avec la référence [3], où il est démontré que, d'un point de vue thermodynamique, lorsque l'angle de contact θ est inférieur à 45° il y a débordement du liquide sur la surface verticale du cordon de soudure.

Tableau F-1 : Valeurs de P* et e* calculées pour e_0 = 800 nm et différents largeurs (d_0) du cordon.

Sous-couche	d_0 (um)	e* (µm)	P* (MPa)
TiN	100	0,54	-0,16
SiO_2	100	0,79	1,17
TiN	150	0,59	-0,14
SiO_2	150	0,79	1,17
TiN	200	0,62	-0,14

SiO_2	200	0,79	1,17
TiN	250	0,64	-0,13
SiO_2	250	0,80	1,16

Tableau F-2 : Valeurs de P* et e* calculées pour e_0 = 1600 nm et différents largeurs (d_0) du cordon.

Sous-couche	d_0 (µm)	e* (µm)	P* (MPa)
TiN	100	0,88	-0,10
SiO_2	100	1,55	0,60
TiN	150	0,99	-0,08
SiO_2	150	1,57	0,59
TiN	200	1,07	-0,079
SiO_2	200	1,58	0,59
TiN	250	1,13	-0,07
SiO_2	250	1,58035014	0,585347943

Tableau F-3 : Valeurs de P* et e* calculées pour e_0 = 3200 nm et différents largeurs (d_0) du cordon.

Sous-couche	d_0 (µm)	e* (µm)	P* (MPa)
TiN	100	1,40	-0,06
SiO_2	100	3,02	0,30
TiN	150	1,61	-0,05
SiO_2	150	3,08	0,30
TiN	200	1,77	-0,05
SiO_2	200	3,11	0,30
TiN	250	1,89	-0,04

Sous-couche	d_0 (µm)	e* (µm)	P* (MPa)
SiO_2	250	3,12325202	0,296183176

Bibliographie

[1] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, et B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. Elsevier Science & Technology Books, 1999.

[2] N. Y. Taranets, V. I. Nizhenko, V. V. Poluyanskaya, et Y. V. Naidich, « Ge-Al and Sn-Al alloys capillary properties in contact with aluminum nitride », *Acta Mater.*, vol. 50, n° 20, p. 5147-5154, 2002.

[3] D. P. Sekulić, Éd., *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications*, 1 edition. Oxford: Woodhead Publishing, p.3-30, 2013.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était de proposer un procédé de scellement eutectique pour l'encapsulation des MEMS. Toutefois, l'étude ne peut se résumer à la simple élaboration d'un procédé fonctionnel. Les phénomènes physiques de bases liés à ce problème ont également été sujets à l'analyse afin de mieux comprendre le comportement de l'alliage eutectique Al-Ge dans des structures propres à la microélectronique. Enfin, cette analyse a permis l'élaboration d'une seconde technique de collage, par thermocompression Al/Al qui offre des perspectives aux travaux de cette thèse.

Tout d'abord, dans le chapitre 1, les critères de température, d'herméticité, de tenue mécanique et de contamination métallique relatifs à l'encapsulation des MEMS ont été présentés. Ils ont orienté la thèse vers l'étude des scellements à base d'eutectique Al-Ge qui sont déjà décrits dans la littérature et semblent conférer tenue mécanique et herméticité à la structure scellée. Cependant, des points restent encore à approfondir, notamment la fuite de l'alliage liquide en dehors de la zone à coller ainsi que l'apparition de trous à l'interface de scellement. Ces phénomènes dépendent du comportement thermodynamique de l'alliage et de son mouillage sur différentes surfaces et c'est pourquoi les connaissances de base de ces domaines ont été présentées. Cet état de l'art a permis de déterminer les points clés du scellement à étudier durant la thèse : la structure utilisée, la sous-couche sur laquelle est déposé l'alliage ainsi que les paramètres du procédé de collage à proprement parler, tel que la rampe de descente en température.

Ensuite, l'ensemble des échantillons, méthodes expérimentales et techniques de caractérisations a été présenté dans le chapitre 2. Les échantillons ont été réalisés sur des substrats en silicium de 200 mm de diamètre qui comportaient parfois des motifs. Il a été décidé de comparer les sous-couches SiO_2 et TiN durant toute la thèse. Une méthode particulière, complexe pour étudier le mouillage de l'alliage a également été présentée. Il s'agit de la méthode de la goutte déposée qui permet d'observer l'étalement isotherme d'une goutte métallique sur un solide.

Dans le chapitre 3, des expériences préliminaires, utilisant des structures simples ont été conduites. L'objectif était d'identifier les phénomènes physiques qui pouvaient être déterminant pour la qualité finale des assemblages. Les essais, réalisés en surface libre ou avec des collages incluant une plaque en verre pour faciliter l'observation ont permis de mettre en avant trois phénomènes clés : le mouillage de l'alliage eutectique Al-Ge sur les surfaces SiO_2 et TiN, la solidification et plus particulièrement la germination croissance de phases primaires dans la microstructure et enfin la diffusion en phase solide dans le cadre de la cristallisation induite par catalyse métallique (MIC). Les deux premiers phénomènes peuvent conduire à l'apparition de défauts dans les structures collées tels que des fuites de l'alliage liquide (relatives au mouillage) ou des trous à l'interface de scellement (générés à la fois par le mouillage et la présence des phases primaires).

Le chapitre 4 avait donc pour visée l'étude de ces trois phénomènes physiques de base. Tout d'abord, le mouillage des surfaces SiO_2 et TiN par l'alliage eutectique Al-Ge et ses composants purs Al et Ge a été évalué. Il a été montré que l'angle de contact θ dépend de la sous-couche mais aussi de son état de surface. Les principaux résultats pour le liquide eutectique ont été obtenus à 450°C en

mesurant un angle de 118° sur SiO_2 et un angle moyen de 115 ± 3° sur TiN. Il a été mis en avant que le TiN pouvait être oxydé à sa surface et que l'angle mesuré correspondrait en fait à celui de l'alliage sur un oxynitrure de titane. Plusieurs méthodes ont été proposées pour mesurer l'angle de contact de l'alliage Al-Ge sur TiN non oxydé. La valeur exacte n'a pas pu être déterminée avec certitude mais on peut estimer qu'elle se situe aux alentours de 40°. C'est donc une surface TiN non oxydée qui assure un bon mouillage de la brasure liquide et donc une bonne adhésion de celle-ci sur les surfaces à assembler. Il a également été montré que les deux sous-couches étaient stables au contact de l'alliage liquide, dans les configurations du collage, à 450°C et pour des durées inférieures à 45 min. Ce résultat a validé le choix de ces deux sous-couches comme barrière à la diffusion d'Al-Ge dans les substrats en silicium.

Ensuite, l'analyse des microstructures de l'alliage Al-Ge issues de la solidification a mis en évidence la présence d'un eutectique lamellaire ainsi que des phases primaires Ge (cristaux facettés) et Al (dendrites). Quelles que soit les conditions de sous-couche ou de rampe, les grains facettés de phase primaire Ge sont toujours présents et servent de site à la germination de l'eutectique. La germination croissance de dendrites de phase primaire Al dépend cependant de la rampe de refroidissement. Il existe une valeur critique pour la rampe au-dessus de laquelle ces dendrites d'Al sont présentes dans la microstructure. Cette valeur critique dépend de la sous-couche : environ 10°C/min pour TiN et 5°C/min pour SiO_2. Compte tenu de ces valeurs il a été décidé d'utiliser une rampe de refroidissement de 1°C/min pour tous les procédés de scellement afin d'éviter la présence des dendrites de phase primaire Al à l'interface.

Ce chapitre s'est ensuite concentré sur l'étude des phénomènes de diffusion en phase solide dans les empilements Al/Ge déposés en couches minces. L'inversion des couches Al et Ge est possible à des températures inférieures à l'eutectique selon le processus de cristallisation induite par catalyse métallique décrit dans la littérature. Il y a plusieurs facteurs qui impactent la force motrice à l'inversion des couches Al et Ge et notamment la création de nouvelles interfaces comme par exemple Al/atmosphère ou Ge/TiN. En particulier des empilements TiN/Al/Ge permettent d'obtenir un échange rapide, en quelques minutes à 415°C, des couches Al et Ge. Ce processus pourrait être mis à profit pour réaliser des scellements par thermocompression Al/Al.

Enfin, dans le chapitre 5, un procédé de scellement eutectique Al-Ge et une méthode de thermocompression Al/Al ont été développés pour l'encapsulation des MEMS. En ce qui concerne le collage eutectique Al-Ge tout d'abord, il a été montré que les défauts observés à l'interface étaient principalement liés à l'adhésion de la brasure sur les surfaces à assembler, à la formation d'une pellicule d'oxyde à la surface de la brasure liquide et à la fuite de l'alliage liquide en dehors des cordons de soudure. L'évolution des structures employées a permis de déterminer que les meilleurs résultats pouvaient être obtenus en déposant l'Al et le Ge séparément chacun sur une des surfaces à assembler. Cependant, cette architecture implique la présence de l'oxyde natif d'aluminium entre Al et Ge durant le scellement ce qui empêche leur fusion. Deux solutions pour palier à ce phénomène ont été proposées : la gravure par un faisceau d'ion de la surface Al et le dépôt d'une fine couche de Ge directement sur l'oxyde d'Al. Ces deux solutions, qui ne semblent pas impactées par l'exposition des plaques à l'air ont permis d'obtenir de très bons résultats. Elles ont donc été utilisées pour réaliser des scellements pour une structure test qui a montré que le procédé conférait un bon niveau d'herméticité à la cavité encapsulée. Enfin, ce procédé de scellement eutectique a été mis à profit

pour assembler des MEMS fonctionnels avec des transistors CMOS. Les essais de fonctionnement de ces dispositifs ont révélé que le niveau de vide atteint dans les cavités était satisfaisant.

Dans la seconde partie du chapitre 5, l'inversion des couches Al et Ge déposées sur une surface TiN a été mise à profit pour développer une méthode de collage par thermocompression Al/Al en s'affranchissant de la présence d'oxyde natif d'Al à l'interface. Les plaques utilisées comportaient donc un empilement TiN/Al/Ge pour lequel les dépôts d'Al et de Ge étaient réalisés successivement sans remise à l'air. Une fois les plaques placées dans l'équipement de scellement sous vide, l'augmentation de la température et l'application d'une force normale sur les faces arrière des plaques permettait l'inversion des couches Al et Ge puis le contact de deux surfaces Al non oxydées. Un résultat prometteur a pu être obtenu au bout de quelques essais. Cependant, bien que l'analyse acoustique de l'interface semblait montrer un collage avec peu de défauts, l'observation MEB en section n'a pas mis en évidence la continuité des grains Al d'une plaque à l'autre de l'assemblage. Des essais complémentaires sont donc nécessaires.

Cette thèse ouvre également la voie à de futurs travaux de recherche sur l'alliage Al-Ge et ses applications dans les scellements pour l'encapsulation des MEMS :

(i) Les expériences de mouillage n'ont pas permis de déterminer avec certitude l'angle de contact de l'alliage Al-Ge sur une surface TiN non oxydée. Plusieurs expériences de goutte déposée pourraient être réalisées : à haute température en refroidissant le substrat immédiatement après le dépôt, sur des substrats TiN massifs, à 450°C sur des substrats TiN/Au comportant une couche d'or épaisse.

(ii) Les essais de scellement eutectique Al-Ge ont montré qu'il peut être difficile de maîtriser la fuite de la brasure liquide en dehors des zones à coller. Une architecture utilisant des butées a été proposée. Le rôle de ces butées est de limiter le rapprochement des plaques et donc l'écrasement du bicouche Al/Ge.

(iii) Enfin, le procédé de collage par thermocompression Al/Al pourrait être amélioré en déterminant par exemple des bornes pour la pression appliquée pendant le recuit et la durée de ce dernier.

Résumé

Les microsystèmes électromécaniques (MEMS) sont une des révolutions issues de la microélectronique de ces dernières années qui ont permis l'apparition de nouveaux objets connectés à leur environnement tels que les smartphones. Pour répondre entre autres à la problématique de miniaturisation, ces capteurs doivent être assemblés avec les transistors qui les pilotent via des procédés d'intégration en trois dimensions. Les études de la littérature montrent que la brasure à base d'alliage eutectique Al-Ge permet de répondre de ce besoin. Dans le procédé de scellement eutectique Al-Ge, les constituants de l'alliage sont déposés sur au moins une des deux surfaces à coller. La fusion puis la solidification de la brasure va donner lieu à une structure eutectique et fermer mécaniquement l'interface pour former un assemblage. Cependant, des points cruciaux restent encore à approfondir, notamment la fuite de l'alliage liquide en dehors de la zone à coller ainsi que l'apparition de trous à l'interface de scellement.

Le but de cette thèse est donc d'étudier dans un premier temps les phénomènes physiques (mouillage, solidification, diffusion) qui déterminent la qualité finale des assemblages. Dans un second temps, ces résultats sont mis à profit pour développer des procédés de scellement hermétiques et avec une bonne tenue mécanique pour l'encapsulation des MEMS. L'étude porte sur l'influence des paramètres tels que la température, l'épaisseur et l'état surfacique des couches, mais également sur les mécanismes de réactivité aux interfaces entre l'alliage liquide et les substrats.

Summary

Electromechanical microsystems (MEMS) are one of the main revolutions of microelectronics in recent years. It has permitted the emergence of new objects connected to their environment such as smartphones. To answer the problem of miniaturization, these sensors need to be assembled with their control transistors by three-dimensional packaging. Existing studies show that Al-Ge eutectic bonding meets these criteria. In this process, the constituents of the alloy are deposited on at least one of the two wafers. The melting and then the solidification of the solder will result in a eutectic structure which mechanically closes the interface to form an assembly. However, there are still some issues to be addressed, in particular the leakage of the liquid alloy outside of the bonding area and the presence of voids at the sealing interface.

The first goal of this thesis is to study the physical phenomena (wetting, solidification, diffusion) that determine the final quality of the assemblies. Secondly, these results are used to develop hermetic sealing processes, with a high mechanical strength for the packaging of MEMS. The study focuses on the influence of parameters such as temperature, thickness and oxidation of the surfaces, but also on the mechanisms of interfacial reactivity between the liquid alloy and substrates.