

---

# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE 1.           PRESENTATION DU COLLAGE DIRECT .....</b>	<b>10</b>
1.1. THEORIE DU COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE SILICIUM.....	11
1.1.1. <i>Définitions et techniques de collage.....</i>	11
1.1.2. <i>Prérequis nécessaires au collage direct.....</i>	16
1.1.3. <i>Mécanismes de collage direct d'oxydes de silicium .....</i>	19
1.2. COLLAGE DIRECT ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES .....	27
1.2.1. <i>Réalisation de substrats avancés : le substrat SOI .....</i>	28
1.2.2. <i>Réalisation de collage hybride Cu-Oxyde : délai d'interconnexion.....</i>	36
1.2.3. <i>Réalisation de MEMS .....</i>	40
1.3. CONCLUSIONS .....	41
1.4. BIBLIOGRAPHIE.....	43
<b>CHAPITRE 2.           LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES DANS CETTE ETUDE.....</b>	<b>51</b>
2.1. CARACTERISATION DE SURFACE .....	52
2.1.1. <i>Ellipsométrie : épaisseur et porosité des films .....</i>	52
2.1.2. <i>Microscopie à force atomique (AFM) : microrugosité des surfaces .....</i>	55
2.1.3. <i>Mesure d'angle de goutte : mouillabilité des surfaces.....</i>	56
2.1.4. <i>Spectroscopie infrarouge en mode transmission : Liaisons chimiques.....</i>	57
2.2. CARACTERISATION DES STRUCTURES COLLEES.....	62
2.2.1. <i>Spectroscopie infrarouge en mode réflexions internes multiples : Liaisons chimiques .....</i>	62
2.2.2. <i>Microscopie acoustique à balayage (SAM) .....</i>	65
2.2.3. <i>Mesure de l'énergie de collage par double levier à déplacement imposé (DCB).....</i>	67
2.2.4. <i>Réfectivité des rayons X (XRR) .....</i>	70
2.3. RESUME ET CONCLUSION .....	73
2.4. BIBLIOGRAPHIE.....	76
<b>CHAPITRE 3.           MECANISMES DE COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE D'ALUMINIUM AMORPHE... </b>	<b>79</b>
3.1. ETUDES DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ALUMINIUM .....	80
3.1.1. <i>Elaboration des couches minces d'alumine déposées.....</i>	80
3.1.2. <i>Impact des recuits thermiques .....</i>	83
3.1.3. <i>Impact des préparations de surface.....</i>	93
3.1.4. <i>Bilan de l'étude de surface .....</i>	95
3.2. ETUDES DES COLLAGES DIRECTS $Al_2O_3$ : AMORPHE OU CRISTALLIN.....	97
3.2.1. <i>Elaboration des structures collées.....</i>	97
3.2.2. <i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : <math>Al_2O_3//Al_2O_3</math>.....</i>	98
3.2.3. <i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques <math>Al_2O_3/Si</math> .....</i>	112
3.3. RESUME ET CONCLUSION .....	123
3.4. BIBLIOGRAPHIE.....	127
<b>CHAPITRE 4.           MECANISMES DE COLLAGE DIRECT DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE ....</b>	<b>131</b>
4.1. ETUDE DES DEPOTS DE NITRURE DE SILICIUM.....	132
4.1.1. <i>Elaboration des couches minces de nitrure de silicium déposées .....</i>	132
4.1.2. <i>Impact des préparations de surfaces .....</i>	136
4.1.3. <i>Impact des recuits thermiques .....</i>	139

4.1.4.	<i>Bilan de l'étude de surface</i> .....	145
4.2.	ETUDE DES COLLAGES DE NITRURE DE SILICIUM.....	146
4.2.1.	<i>Elaboration des structures collées</i> .....	146
4.2.2.	<i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : SiN//SiN</i> .....	147
4.2.3.	<i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques : SiN//Si</i> .....	156
4.2.4.	<i>Extension du modèle à d'autres dépôts SiN : ALD et PECVD</i> .....	162
4.3.	RESUME ET CONCLUSION .....	166
4.4.	BIBLIOGRAPHIE.....	169
<b>CHAPITRE 5. MECANISMES DE COLLAGE D'OXYDE DE SILICIUM DOPE AU CARBONE POREUX ET AMORPHE</b> .....		<b>173</b>
5.1.	ETUDE DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE SILICIUM POREUX MODIFIE.....	174
5.1.1.	<i>Elaboration des couches d'oxyde de silicium poreux modifié déposées</i> .....	174
5.1.2.	<i>Impact des préparations de surfaces</i> .....	179
5.1.3.	<i>Impact des recuits thermiques</i> .....	185
5.1.4.	<i>Bilan de l'étude de surface</i> .....	195
5.2.	ETUDES DES COLLAGES DIRECTS A-SiOCH <sub>3</sub> POREUX.....	197
5.2.1.	<i>Elaboration des structures collées</i> .....	197
5.2.2.	<i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : <math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub>//<math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub></i> .....	198
5.2.3.	<i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques : <math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub>//Si</i> .....	202
5.3.	RESUME ET CONCLUSION .....	218
5.4.	BIBLIOGRAPHIE.....	223
<b>CONCLUSION</b> .....		<b>227</b>

---

## TABLE DES ABREVIATIONS

AFM	Microscopie à force atomique
ALD	Dépôt chimique en phase vapeur de couches atomiques
ATR	Spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée
BSOI	« Bonded Silicon-On-Insulator » en terme anglo-saxon
BESOI	« Bond and Etch back Silicon-On-Insulator » en terme anglo-saxon
BOX	Oxyde enterré dans les substrats de type SOI
CARO	Solution chimique d'acide sulfurique et d'eau oxygénée
CDO	« Carbon Doped Oxide » pour oxyde de silicium carboné (ou dopé au carbone) abrégée SiOC ou SiOCH <sub>3</sub>
CMOS	Transistors complémentaires Métal-Oxyde-Semi-conducteur
CMP	Polissage mécano-chimique pour « Chemical Mechanical Polishing » en terme anglo-saxon
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CPV	Cellules photovoltaïque à concentration
CSC	Corrosion sous contrainte ou WSC pour « Water Stress Corrosion » en terme anglosaxon
CTE	Coefficient de dilatation thermique pour « coefficient of thermal expansion » en terme anglo-saxon
DCB	Mesure d'énergie de collage par décollement à Double levier à déplacement imposé
EDI	Eau déionisée
ELO	« Epitaxial Lateral Overgrowth » en terme anglo-saxon
ELTRAN	« Epitaxial Layer TRANSfer » en terme anglo-saxon
EP	Porosimétrie ellipsométrique
ESRF	« European Synchrotron Radiation Facility »
FinFET	« Fin-Shaped Field Effect Transistor », transistor à effet de champ
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée
FTIR-MIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflexion interne multiple
FTIR-T	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission
HF	Acide fluorhydrique
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression
MDEOS	Diéthoxyméthylsilane
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMS	Microsystème électromécanique
MOSFET	Transistor à effet de champ de grille métal-oxyde
NBD	Norbornene
ONO	« Oxide-Nitride-oxide » en terme anglo-saxon
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PSD	Distribution de la taille des pores
RCA	Séquence chimique de SC1 puis SC2 développée au sein de la « Radio Corporation of America »
RMS	« Root Mean Square » pour la valeur de la racine carrée de la rugosité
RT	Température ambiante pour « Room Temperature » en terme anglo-saxon
SAM	Microscopie acoustique à balayage
SC1	Solution chimique d'ammoniaque et d'eau oxygénée
SC2	Solution chimique d'acide chloridrique et d'eau oxygénée (Standardcleaning)
SIMOX	« Separation by IMplantation of OXYgen » en terme anglo-saxon
SIMS	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
SOG	Oxyde déposé à faible constante diélectrique par voie sol-gel ou « Spin-On-Glass » en terme anglo-saxon.

SOI	Substrat « Silicon-On-Insulator » en terme anglo-saxon soit silicium sur isolant
SON	Substrat « Silicon-ON-Noting » en terme anglo-saxon
SOS	Substrat « Silicon-On-Sapphire » en terme anglo-saxon
TEM	Microscopie électronique en transmission
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
TMA	Triméthylaluminium
UTBOX	« Ultra Thin Burried OXide ».en terme anglo-saxon
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
XRD	Diffraction des rayons X
XRR	Réflectivité des rayons X
ZMR	« Zone Melt Recrystallisation » en terme anglo-saxon
ZNT	Zones non transférées par Smart-Cut™
III-VOI	Substrat avec des matériaux III-V

---

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, nous avons tous à porter de main, smartphones, ordinateurs portables, tablettes, télévisions, montres, GPS ou encore lecteurs mp3 qui sont tous plus ou moins connectés à internet en haut débit. L'utilisation quotidienne que nous en faisons, était loin d'être le cas il n'y a pas plus de soixante ans. En effet la première génération d'ordinateur, des supercalculateurs à tubes électroniques, voient le jour en 1945 grâce à Eckert et Mauchly, le tout premier, ENIAC, pesait tout de même plus de trente tonnes, occupait une superficie de cent soixante-sept mètres carrés, et consommait une puissance de cent soixante kilowatt. Il faut attendre la découverte, en 1947, de l'effet transistor par Shockley, Bardeen et Brattain, qui furent récompensés par un Prix Nobel en 1956, pour révolutionner notre monde, en créant, miniaturisant, améliorant les appareils électroniques que nous connaissons aujourd'hui. De nos jours, nos ordinateurs portables pèsent moins de deux kilogrammes, sont plus petits qu'une feuille A4 et consomment moins de cent watt et tout cela pour une très grande rapidité de calcul. Cette prouesse est le fruit d'un dur labeur entre laboratoires et industries qui s'acharnent à suivre une loi exponentielle, dictée par Moore en 1965 : « *Le nombre de transistors par circuit de même taille doublera tous les dix-huit mois* ». Si la miniaturisation des composants électroniques est à son apogée depuis quelques années, il s'accompagne de phénomènes parasites non négligeables à l'échelle du nanomètre qui commence à freiner cette croissance. S'additionne en plus la pluridisciplinarité des circuits intégrés comme par exemple les plus connus : les microprocesseurs, mais aussi les imageurs. Il en découle une diversification des matériaux (Al, Cu, SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GaN, SiOC, TiN, Ta, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...), des substrats (Si, Ge, SOI, InP, ...) et ou des architectures des puces et circuits électroniques (transistors CMOS, à jonction PN, FinFET, Trigate, FD-SOI, ...). Cette tendance nécessite le développement et/ou l'amélioration des procédés technologiques comme le dépôt de couches minces, la photolithographie, la gravure, l'aminçissement, la planarisation, les recuits, l'épitaxie, mais aussi le collage. Parmi ce dernier procédé, le collage direct est une des solutions qui a permis et permet de suivre cette révolution notamment par le biais de l'élaboration de substrats innovants et/ou le transfert de couches minces.

Le collage direct consiste en une simple mise en contact, dès température ambiante et pression atmosphérique, de deux surfaces suffisamment lisses et propres afin de créer une adhésion entre-elles et ce, sans ajout de matière (polymère ou métallique). Ainsi, nous définirons dans le chapitre 1, le procédé de collage direct et ses prérequis nécessaires. Nous détaillerons également l'évolution de la compréhension des mécanismes de collage au fil des ans. Nous verrons également au travers de quelques applications industrielles de microélectronique et microtechnologies, la nécessité de coller d'autres matériaux autres que le silicium et son oxyde, tels que les films diélectriques d'oxyde d'aluminium, de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium carboné.

Le chapitre 2 présente les techniques de caractérisation majoritairement utilisées au cours de ses travaux. Nous détaillons dans un premier temps, les techniques de caractérisation de l'état de surface des plaques tout comme la chimie des films minces déposés avant collage. Puis, dans un second temps, nous détaillons celles employées pour les structures collées ainsi que leurs spécifications.

Nous arrivons alors au cœur de ce manuscrit, c'est-à-dire aux résultats de l'étude des mécanismes de collage direct hydrophile à base de différents films diélectriques, représentés par les chapitres 3, 4 et 5. Nous interpréterons séparément les résultats sur l'investigation des mécanismes de collage se produisant dans les collages directs dits hydrophile pour chaque matériau. En premier lieu pour chaque chapitre, nous étudierons les caractéristiques et particularités des films tout en vérifiant les prérequis du collage direct lors de traitements thermiques et/ou chimiques. Une problématique propre à chaque matériau (oxydation, cristallisation, bullage, porosité) sera suivie également à l'interface de collage. Ensuite nous présenterons la réalisation des collages d'un point de vue expérimental en détaillant les procédés de préparation de surfaces et/ou de recuits que nous avons pu sélectionner au cours de l'étude préliminaire sur les films diélectriques. Nous nous focaliserons ensuite majoritairement sur deux structures simples : le collage symétrique où deux films diélectrique identiques sont collés l'un à l'autre, et au collage asymétrique, un unique dépôt est collé à du silicium. Par la suite nous analyserons finement, pour chaque chapitre, les collages et leur évolution thermique selon trois axes d'étude : la défektivité du collage par microscopie acoustique, le comportement mécanique du collage par la mesure d'énergie de collage, et l'évolution chimique de l'interface de collage par spectroscopie infrarouge mais aussi par réflexivité des rayons X. Afin de modéliser les mécanismes de collage pour chaque matériau et chaque structure, nous ferons appel aux résultats de l'étude préliminaire sur les films diélectriques en surface libre, ainsi que nous aurons besoin du modèle de contact par aspérités mis en place par Rieutord et du management de l'eau interfaciale établi par Ventosa dans le cas des collages de silicium et d'oxyde de silicium.

Le chapitre 3 débute cette étude au travers des structures collées à base de films minces d'oxyde d'aluminium déposé par ALD. Nous aurons besoin d'étudier l'évolution thermique du film, avec la survenue de la cristallisation et d'un phénomène de bullage, afin d'établir les mécanismes de collage des structures associées.

Le chapitre 4 se consacre à la compréhension des mécanismes de collage direct des structures à bases de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) déposées amorphes par voie chimique selon trois méthodes différentes : ALD, PECVD et LCPVD. Au travers de l'étude préliminaire, nous mettrons l'accent sur les phénomènes d'oxydation et de déshydrogénation encourus par les films au cours des recuits à l'interface de collage.

Enfin, le chapitre 5 porte sur les structures collées à bases d'oxydes de silicium modifiés, des groupes de méthyls ayant été intégrés à la matrice de l'oxyde  $\text{SiO}_2$  poreux lors d'un co-dépôt PECVD. L'étude de l'évolution des propriétés poreuses et chimiques de ces films seront un atout majeur pour la compréhension et l'établissement des mécanismes de collage.

Nous clôturerons ce manuscrit par une conclusion générale rappelant les principaux résultats obtenus tout au long de cette étude, et les perspectives qui en découlent.

---

# CHAPITRE 1. PRESENTATION DU COLLAGE DIRECT

---

Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte et les motivations principales de notre étude sur le collage direct incluant des couches diélectriques alternatives au dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) à l'interface de collage. Nous aborderons en premier lieu de façon approfondie la technique de collage direct en présentant son principe général ainsi que les prérequis nécessaires de morphologie et de propreté des surfaces. Nous détaillerons également la compréhension historique des mécanismes de collage Si et  $\text{SiO}_2$  : du modèle de fermeture de l'interface de collage par rapprochement des surfaces (modèle de Stengl) à celui par écrasement des aspérités (Modèle de Rieutord). Dans une seconde partie nous décrirons les principales applications historiques du collage direct telles que l'élaboration de substrats avancés, d'hétérostructures ou encore de système électromécaniques. La sélection de certaines problématiques propres au domaine de la microélectronique permettra également d'apercevoir la nécessité d'introduire de nouvelles couches de collage telles que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le  $\text{SiN}$  et le  $\text{SiOCH}_3$  poreux à l'interface de collage.

---

<b>CHAPITRE 1.</b>	<b>PRESENTATION DU COLLAGE DIRECT</b>	<b>10</b>
1.1.	THEORIE DU COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE SILICIUM	11
1.1.1.	<i>Définitions et techniques de collage</i>	11
1.1.1.1.	Les différentes techniques de collage	11
1.1.1.2.	Le collage direct	13
1.1.2.	<i>Prérequis nécessaires au collage direct</i>	16
1.1.2.1.	Morphologie du matériau	16
1.1.2.2.	Propreté de la surface à coller	17
1.1.3.	<i>Mécanismes de collage direct d'oxydes de silicium</i>	19
1.1.3.1.	Découverte du collage direct	19
1.1.3.2.	Les premiers modèles macroscopiques	20
1.1.3.3.	Modèle microscopique de Rieutord	23
1.2.	COLLAGE DIRECT ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES	27
1.2.1.	<i>Réalisation de substrats avancés : le substrat SOI</i>	28
1.2.1.1.	La technologie Smart Cut™	30
1.2.1.2.	Intégration de nouveaux BOX alternatifs	31
1.2.1.3.	Intégration de nouvelles hétérostructures SOI	34
1.2.2.	<i>Réalisation de collage hybride Cu-Oxyde : délai d'interconnexion</i>	36
1.2.3.	<i>Réalisation de MEMS</i>	40
1.3.	CONCLUSIONS	41
1.4.	BIBLIOGRAPHIE	43

TM : Trade of Mark of S.O.I.T.E.C.SA

## 1.1.THEORIE DU COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE SILICIUM

### 1.1.1. DEFINITIONS ET TECHNIQUES DE COLLAGE

#### 1.1.1.1. Les différentes techniques de collage

Assembler deux substrats ou plus généralement deux matériaux est un procédé de fabrication essentiel dans le domaine de la microélectronique et de la microtechnologie pour la réalisation de substrats spécifiques, de systèmes électromécaniques (MEMS) ou d'optroniques. On peut dénombrer trois grandes familles de collages ; certains font intervenir des couches intermédiaires (métalliques ou polymères). Leurs principes généraux sont répertoriés dans le Tableau 1-1 qui liste également quelques avantages et inconvénients associés.

Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons uniquement sur le procédé de collage direct. Le principal intérêt du collage direct, vis-à-vis des autres procédés de collage, est qu'il n'y a pas d'apport supplémentaire de matière adhésive ou métallique à l'interface pour permettre l'adhésion. En effet sous certains critères, la simple mise en contact intime de deux surfaces à température ambiante (RT pour « Room Temperature ») et pression atmosphérique suffit à obtenir une adhésion significative. L'élévation de la température de collage à la température de transition vitreuse  $T_g$  dans le cas du collage avec du verre fondu ( $T_g \geq 400^\circ\text{C}$ ), ou à la température de fusion  $T_f$  d'une couche intermédiaire, ou d'interdiffusion des couches métalliques dans le cas du collage par brasage ( $100^\circ\text{C} \leq T_f \leq 500^\circ\text{C}$ ) n'est donc plus nécessaire. De plus à la différence des collages thermocompressifs ou anodiques, aucune pression ou tension électrique ne sont appliqués lors de la mise en contact des surfaces. Il n'y a donc pas de restriction sur la nature des surfaces à coller comme l'utilisation respective de matériaux ductile (métaux) ou de verres dopés au sodium. L'empilement de matériaux métalliques, semi-conducteurs, isolants est alors possible qu'ils soient monocristallins, polycristallins ou amorphes. Leur adhésion est assurée par des liaisons intermoléculaires comme les forces de Van der Waals ou des liaisons Hydrogène de faible énergie et de courte portée dans un premier temps, d'où son appellation (trompeuse) d'origine : collage moléculaire. Pour permettre la spontanéité du collage, il est donc essentiel de pouvoir approcher une portion suffisante des surfaces à une distance de l'ordre de l'angström ce qui impose d'avoir des surfaces extrêmement lisses et sans contaminant particulaire. A ce stade le collage est réversible c'est-à-dire que la structure peut être décollée sans dégradation de la surface via l'application d'une force mécanique. Le renforcement de la structure collée est obtenue par la formation de liaisons covalentes intersurfaces lors d'une activation thermique après collage. Des traitements thermiques haute température, ou du moins jusqu'à la température de fusion du substrat ( $T_{f(\text{Si})} \sim 1300^\circ\text{C}$ ) pourront être prodigués à l'assemblage collé ce qui constitue un avantage certain par rapport aux autres types de collages qui ne doivent pas dépasser des couches intermédiaires comme par exemple,  $300\text{-}400^\circ\text{C}$  pour le collage polymère avec la colle SiNR 3570 de la société ShinEtsu.

Nous nous emploierons dans cette première partie de chapitre à détailler de façon plus approfondie le procédé de collage direct notamment en décrivant les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dès la température ambiante et lors des recuits de consolidations.



Tableau 1-1. Les techniques usuelles de collages dans la microélectronique

	Technique	Principe	Avantages	Inconvénients	Exemples	Références
Sans couche intermédiaire	Direct	Adhésion à RT via des forces de Van der Waals et liaisons Hydrogène Création de liaisons covalentes par activation thermique	Collage dans les conditions standards, Forte énergie de collage ( $G \sim 4$ J/m <sup>2</sup> à 400°C). Large gamme de Température. Hermétique. Réversible avant recuit	Surfaces ultra-lisses et décontaminées. Recuit de consolidation (RT-1200°C) parfois non compatible.	Si, SiO <sub>2</sub> , Cu, TiN, W, III-V, a-Si, high k, low k,...	Chapitre 1
	Covalent	Création de liaisons covalentes après bombardement ionique	Forte tenue mécanique dès la mise en contact (RT)	Ultra Vide ( $\sim 10^{-8}$ Torr). Bombardement ionique Ar (contamination, amorphisation). Surfaces ultra-lisses. Collages SiO <sub>2</sub> //SiO <sub>2</sub> , ou polymères, impossible sans couches intermédiaires type Si-Fe	Cu, Si, GaAs, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Ge,...	[Takagi et al. 1996; Takagi et al. 2008; Kim et al. 2003]
	Anodique	Création d'un champ électrique qui permet l'adhésion	Collage à pression atmosphérique. Forte énergie de collage. Hermétique. Moindre importance de la rugosité	Application d'une température (150-500°C) et d'une tension (200-1500V). Conduction électronique et ionique. Nécessité d'un verre dopé Na	Verre (Pyrex, Schott), Si, Métal, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ...	[Wallis 1969; Berthold et al. 2000]
Couche métallique	Thermo-compression	Déformation plastique et fusion éventuelle d'une des deux surfaces	Préparation de surface aisée (contamination et rugosité autorisée), Hermétique	Application d'une température (350-600°C) et d'une pression (100-800MPa). Matériau Ductile (métal)	Au, Cu, Al,...	[Gondcharton 2015; Shimatsu and Uomoto 2010]
	Ultrasonique	Déformation plastique et interdiffusion sous l'effet d'énergie ultrasonique	Collage dès température ambiante	Application d'une pression, Faible surface de collage	Al, In, Au	[Kim et al. 2009]
	Eutectique	Création d'un alliage fondu lors du collage	Basse température de fusion (T=120-400°C). Forte énergie de collage. Hermétique	Compatibilité avec oxyde natifs	Si-Au, Pb-Sn, Au-In, Au-Sn, Au-Ge...	[Wolffenbuttel and Wise 1994; Farrens 2009; Cheng et al. 2000]
	Brasure	Fusion de la couche intermédiaire	Basse température (150-450°C), Hermétique, Grande variété de collage (Pb-Sn)	Couche intermédiaire en métal ou en alliage, Collage à la température de fusion de la couche	In, Ga, Pb-Sn, Au-Sn, Sn-Ag...	[Sparks et al. 2001]
Couche Isolante	Verre fritté	Transition état vitreux de la couche type verre	Hermétique. Forte tenue mécanique. Moindre importance de la rugosité	Température non compatible avec certains procédés (400-1000°C). Contamination Pb	Pb-Sn-P-O-F, ...	[Tick 1984]
	Adhésif ou polymère	Polymérisation de la couche intermédiaire	Forte rugosité admise. Préparation de surface aisée. Réversible. Hétérostructures. Propriétés polymères (isolant, optique)	Stabilité thermique (<500°C). Non hermétique (vieillessement). Polymérisation de RT-350°C Contamination organique	BCB, Flare, polyimide, MMSQ, PEEK, LPC, EP, ...	[Argoud 2013; Niklaus et al. 2006]

### 1.1.1.2. Le collage direct

#### 1.1.1.2.1. Définition et terminologie

Le collage direct consiste à l'adhésion de deux surfaces via la formation de liaisons intermoléculaires de faible énergie, par exemple induites par les forces de Van der Waals ou des liaisons Hydrogène, lors de leur mise en contact [Lasky 1986]. Il est ainsi possible de définir et de mesurer une énergie d'adhésion induite par ces forces d'attraction [Fournel et al. 2015]. Si les surfaces sont suffisamment lisses et propres, l'adhésion des deux plaques est spontanée et induit la propagation d'une onde « de collage » du point de contact initial vers l'extrémité opposée du wafer comme illustrée dans la Figure 1-1.

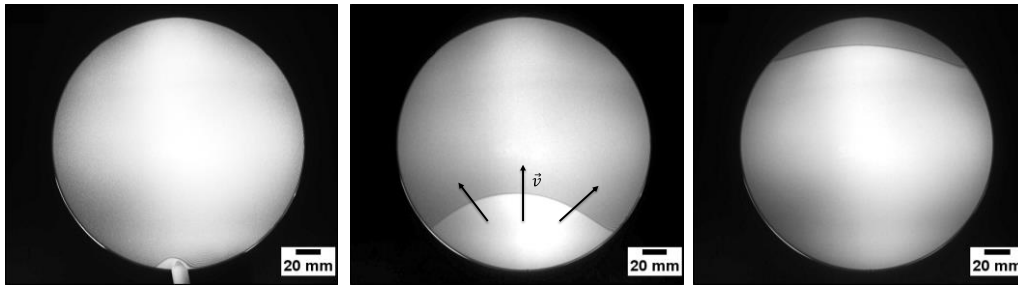


Figure 1-1. Séquence temporelle d'images IR prises lors de la réalisation d'un collage direct Si//Si montrant la propagation quasi-circulaire de l'onde de collage. L'onde est initiée en un seul point en bord de plaques superposées.

La séparation de ces deux plaques nécessite l'apport d'une certaine énergie, appelée énergie d'adhérence ou de collage  $G$ , distinguable de l'énergie d'adhésion. En générale, presque immédiatement après collage, l'énergie d'adhérence est supérieure à l'énergie d'adhésion. Dans le cadre du collage direct, Grierson et *al.*, ont notamment été les pionniers à différencier ces deux énergies en montrant en particulier l'existence d'une hystérésis dans le cadre du collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  [Grierson and Turner 2010]. En considérant un modèle de contact par aspérités, établi par Rieutord et *al.*, et détaillée dans ce chapitre, il a été montré qu'au moins en certains points de contact entre les deux surfaces, des liaisons covalentes pouvaient se former [Rieutord et al. 2006; Fournel et al. 2015]. Ainsi l'apparition de ces liaisons à l'interface de collage dès RT provoque une forte augmentation de l'énergie mesurée, ici de collage (d'adhérence), vis-à-vis de l'énergie d'adhésion. Pour un collage Si//Si Fournel et *al.*, obtiennent une énergie d'adhésion de  $85 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  contre  $165 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  pour l'énergie de collage à RT. Beaucoup d'amalgames sont faits dans la littérature entre ces deux énergies [Radisson 2014; Navarro 2014]. Néanmoins à ce stade, l'énergie de collage (ou d'adhérence) reste faible et le collage reste réversible, c'est-à-dire que les deux surfaces peuvent être séparées par une action mécanique (insertion d'une lame ou d'un jet d'eau). Pour augmenter cette énergie et ainsi renforcer la tenue mécanique du collage, d'autres liaisons covalentes doivent être formées entre les plaques au travers de l'apport d'un budget thermique ou lors d'un vieillissement. Un cas unique de collage irréversible (Au//Au) juste après collage a pu être réalisé au sein du laboratoire ne nécessitant pas de recuit et s'expliquerait par l'établissement de liaisons métalliques pour ce métal inoxydable, une déformation mécanique des aspérités avec ce métal très ductile et une recristallisation interfaciale avec ce métal à forte mobilité atomique [Gondcharton 2015].

Il peut être dissocié trois familles de collage direct selon la nature des surfaces collées ou des substrats initiaux. Ainsi on appelle « collage conducteur » le collage de deux substrats métalliques ou de deux films métalliques (par exemple Cu, Ti, W, Al, Au, ...) dont quelques

mécanismes de collage ont pu être détaillés au sein du laboratoire [Baudin 2014; Gondcharton 2015]. Le collage isolant concerne l'assemblage de deux substrats semi-conducteurs (Si, Ge, III-V comme l'InP, AsGa...), céramiques (Saphir, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ...) ou de deux films diélectriques (SiO<sub>2</sub>, SiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiOC, AlN, ...) et reste encore le plus étudié [Ventosa 2009; De Beaumont 2007; Rauer 2014]. L'association de ces deux premiers types de collage se nomme « collage hybride » et consiste à réaliser la mise en contact de surfaces structurées, comme par exemple Cu-SiO<sub>2</sub> [Beilliard 2015].

Dans nos travaux, nous nous sommes exclusivement intéressés au collage direct d'une ou de plusieurs couches de film diélectrique déposées sur des substrats de silicium de diamètre 200 ou 300 mm.

#### 1.1.1.2.2. Le collage hydrophobe et le collage hydrophile

La nature des liaisons mises en jeu lors de l'adhésion des deux surfaces permet de classer deux types de collage : des collages dits hydrophobes et des collages dits hydrophiles. Cette terminologie provient de l'affinité des surfaces avec l'eau. Une surface est dite hydrophobe si elle n'a pas ou peu d'affinité avec l'eau, c'est-à-dire qu'elle n'est pas mouillée facilement. Inversement, si la surface est hydrophile, elle possède une grande affinité avec l'eau et est souvent recouverte d'un mince film d'eau adsorbée dès sa mise à l'air atmosphérique.

Pour un collage direct de deux substrats silicium, noté Si//Si, la réalisation d'un collage hydrophobe consiste en la mise en contact de surfaces recouvertes majoritairement de liaisons silanes (Si-H) obtenues après traitement à l'acide fluorhydrique (HF). Quelques liaisons de Si-F peuvent aussi exister [Tong and Gösele 1999]. L'énergie d'adhérence (ou de collage), mesurée en atmosphère humide, est alors de l'ordre de 5 à 30 mJ/m<sup>2</sup> à température ambiante (Figure 1-3). Les principales forces d'attraction mises en jeu dans un collage hydrophobe sont majoritairement des forces de type Van der Waals (Si-H---H-Si), que l'on peut calculer théoriquement selon l'expression :

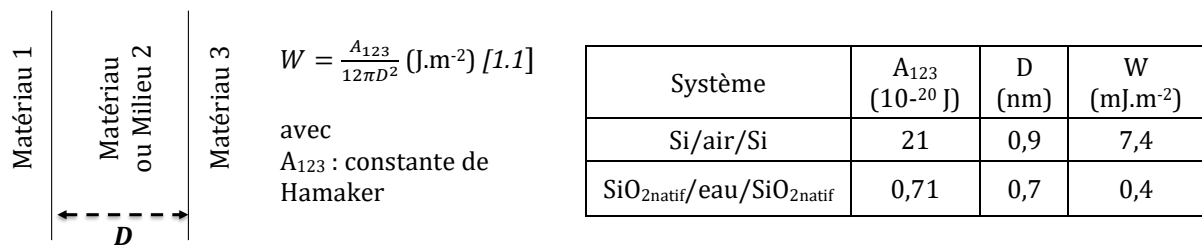
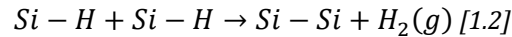


Figure 1-2. Energie de Van der Waals entre deux surfaces planes séparées par une distance D [Rieutord et al. 2006]

Dans le cas d'un collage hydrophobe Si//Si séparé par une couche d'air, la constante de Hamaker A<sub>Si/air/Si</sub> est de 21.10<sup>-20</sup>J. Elle est en général calculée de manière théorique, mais peut aussi être estimée expérimentalement pour une multitude de systèmes répertoriés dans la littérature. Expérimentalement, par réflectivité des rayons X, la distance D à l'équilibre peut être mesurée, par exemple de l'ordre de 0,9 nm pour un collage Si//Si [Rieutord et al. 2006]. L'énergie de Van der Waals W calculée, de l'ordre de 7,4 mJ.m<sup>-2</sup>, démontre que l'énergie de collage mesurée est principalement due à ces forces de Van der Waals. Ce constat a permis de démentir entièrement l'hypothèse de la présence importante de liaisons Si-F en surface après rinçage HF et l'adhésion des plaques induites majoritairement par des liaisons hydrogène (Si-F--H-Si) évoquées dans la littérature [Tong and Gösele 1999]. Avec l'application d'un traitement

thermique, des liaisons covalentes Si-Si se forment à l'interface de collage et consolident la tenue mécanique de l'assemblage selon la réaction suivante :

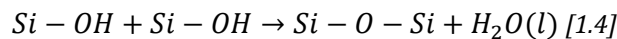


Pour un collage hydrophile Si//Si, les surfaces sont recouvertes de liaisons silanols (Si-OH) aptes à former des liaisons (ou ponts) hydrogène avec l'eau, d'où la grande affinité des surfaces avec l'eau. Classiquement, on obtient de telles surfaces après un nettoyage oxydant qui laisse en vérité les surfaces recouvertes d'un film très fin d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) de l'ordre de 1 nm, appelé oxyde natif ou chimique. Il est donc plus juste de parler de collage Si-SiO<sub>2</sub><sub>natif</sub>//SiO<sub>2</sub><sub>natif</sub>-Si. Après les nettoyages chimiques, ces surfaces hydrophiles sont recouvertes de quelques monocouches d'eau adsorbées. Lors de la mise en contact de cet oxyde, de l'eau est ainsi emprisonnée à l'interface de collage. D'abord estimé entre trois et cinq monocouches d'eau, cette quantité d'eau a été réévaluée entre deux et trois monocouches [Weldon et al. 1996; Rayssac 1999; Ventosa 2009]. Si on calcule l'énergie d'adhésion théorique *W*, avec les valeurs de *D* et *A*<sub>SiO<sub>2</sub>/eau/SiO<sub>2</sub></sub> de la Figure 1-2, on obtient 0,4 mJ.m<sup>-2</sup>, ce qui est très éloigné de l'énergie d'adhérence mesurée en atmosphère humide de l'ordre de 150-200 mJ.m<sup>-2</sup> (Figure 1-3). La cohésion de ce film d'eau étant assurée par des liaisons hydrogènes donnant à l'eau liquide, une tension superficielle de 72 mJ.m<sup>-2</sup>, une énergie de collage peut être estimée de l'ordre de 144 mJ.m<sup>-2</sup> selon l'expression [1.3] ce qui est assez proche de la valeur mesurée. Cela conforte le rôle prépondérant des liaisons hydrogène dans l'adhésion et l'adhérence d'un collage hydrophile.

$$G = 2 \cdot \gamma \quad [1.3] \text{ avec}$$

*G* : énergie de collage ou d'adhérence  
*γ* : tension superficielle

Ensuite avec l'application d'un traitement thermique ou d'un vieillissement, des liaisons covalentes Si-O-Si se forment à l'interface de collage par condensation des liaisons Si-OH et consolident la tenue mécanique de l'assemblage selon la réaction [1.4]. Le collage devient alors irréversible.



Selon la nature des liaisons covalentes formées à l'interface de collage, par exemple Si-Si ou Si-O-Si pour les collages Si//Si respectivement hydrophobes ou hydrophiles, l'évolution de l'énergie de collage de ces collages se dissocient dès température ambiante (Figure 1-3).

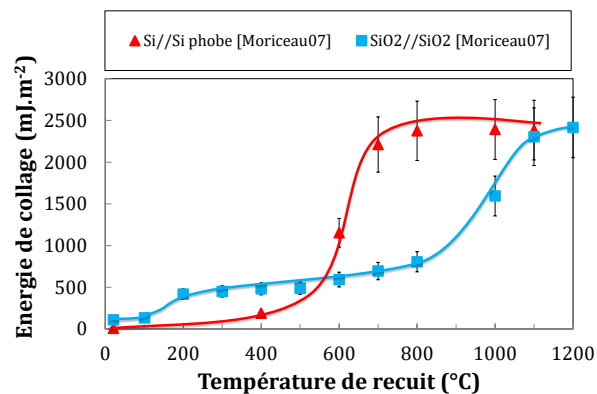


Figure 1-3. Evolution thermique de l'énergie de collage (d'adhérence) mesurée en atmosphère humide de différents collages Si//Si hydrophobes et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> hydrophiles. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures. [Moriceau et al. 2007]

De RT jusqu'aux alentours de 600°C, l'énergie de collage du collage SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> reste supérieure à celle du collage Si//Si hydrophobe ce qui reste l'atout majeur des collages hydrophiles. Cette différence de comportement provient notamment de la température de formation des liaisons covalentes au niveau des points de contact entre les deux surfaces et de leur énergie de liaison : 222 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Si-Si et 452 kJ.mol<sup>-1</sup> pour Si-O. Néanmoins à très haute température (1100°C), les valeurs d'énergie sont équivalentes. A ces températures élevées, par réflectivité des rayons X, il a pu être démontré que les deux surfaces sont en contact intime tout le long de l'interface de collage pour ces deux types de collage [Ventosa 2009; Rauer 2014]. On parle alors de fermeture complète de l'interface de collage. Les mécanismes de collage sont essentiellement basés sur l'établissement de ces liaisons et leurs conséquences sur la qualité de l'interface de collage (défectivité, fermeture d'interface, ...).

Compte tenu des meilleures propriétés mécaniques et de la facilité de mise en œuvre du collage direct hydrophile à basse température vis-à-vis du collage direct hydrophobe, celui-ci est d'ailleurs majoritairement employé dans l'industrie. Ce chapitre introductif traitera uniquement de collage direct hydrophile de surfaces avec des couches déposées non métalliques.

### 1.1.2. PREREQUIS NECESSAIRES AU COLLAGE DIRECT

Expérimentalement, la simple mise en contact de deux surfaces brutes ne suffit pas à l'adhésion de celles-ci. Il est défini deux grands critères de collabilité afin d'obtenir cette adhésion et ceux-ci concernent la morphologie de surface et son état de propreté. Nous nous focalisons maintenant à les présenter ainsi que les actions technologiques mises en place afin de les valider.

#### 1.1.2.1. Morphologie du matériau

Trois critères morphologiques sont à prendre en compte dans l'exécution du collage : la flèche du substrat, la planéité et la microrugosité de surface. La Figure 1-4 retranscrit les différents critères dans leur échelle respective

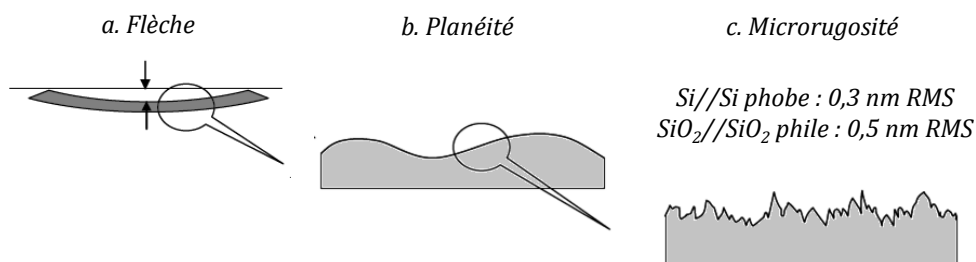


Figure 1-4 Critères morphologiques auxquels doit répondre un matériau dans la réalisation d'un collage direct, (a) la flèche (ou le bombé), (b) la planéité et (c) la microrugosité de surface.

A l'échelle du substrat de silicium 200 ou 300mm de notre étude, le premier critère à prendre en compte est la flèche maximale du wafer autorisée (Figure 1-4(a)). L'énergie élastique nécessaire à la déformation des plaques afin de les mettre en contact sur toute leur surface, doit être inférieure à l'énergie d'adhésion. Ainsi les surfaces peuvent rester collées l'une à l'autre. Pour exemple pour un substrat Si d'épaisseur 525µm de diamètre 100 mm, la flèche maximale autorisée est de 25 µm [Rayssac 1999]. A réception, pour les plaques de silicium vierges, les flèches habituelles, mesurables par profilométrie, sont de l'ordre de quelques dizaines de

micromètre et ne constituent donc pas un obstacle majeur. Mais le dépôt d'une couche contrainte peut changer drastiquement la donne.

Le second paramètre est essentiellement dicté par des étapes de rectification, polissage et procédés de planarisation. Mais dans notre cas, les plaques à coller n'ont subi aucune de ces étapes mécaniques, on peut donc s'en affranchir.

Enfin, à l'échelle microscopique, la micro rugosité aux hautes fréquences reste le facteur essentiel à connaître avant collage. Elle peut être caractérisée par microscopie à force atomique (AFM) dont le principe général de la mesure est donné en Chapitre 2. Elle est exprimée par sa valeur quadratique RMS, signifiant « Root Mean Square » en terme anglosaxon donnée en nanomètre. Selon la littérature il a pu être mesuré des valeurs limites de rugosité au-delà desquelles le collage ne peut avoir lieu. Par exemple pour un collage hydrophile de substrats oxydés thermiquement ( $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ ) ayant subi un nettoyage hydrophile, la valeur limite est de 0,5 nm RMS [Abe and Matlock 1990; Moriceau 2012]. Dans le cas d'un collage Si//Si hydrophobe, les forces mises en jeu dans l'adhésion du collage ne tolèrent pas une aussi importante rugosité, la valeur limite est alors abaissée à 0,3 nm RMS [Moriceau 2012]. Il apparaît clairement que la rugosité de surfaces joue un rôle primordial dans les mécanismes de collage, de la mise en contact à RT à la fermeture de l'interface de collage après recuit.

Industriellement, les substrats de silicium fabriqués pour la microélectronique valident ces trois critères. Néanmoins les étapes technologiques telles qu'une gravure ou un dépôt peuvent les dégrader. Il est alors nécessaire d'introduire une étape de polissage mécano-chimique (CMP) afin de rattraper ces critères de collabilité, c'est le cas notamment dans des collages de films minces déposés métallique ou diélectrique [Sabbione et al. 2012; Tan and Chong 2011; Sanchez et al. 1997; Baudin 2014]. Dans le cadre de cette thèse aucune étape de CMP n'a été nécessaire au vu de l'épaisseur des films déposés et de la rugosité supplémentaire engendrée.

### 1.1.2.2. Propreté de la surface à coller

Lors de la mise en contact des deux surfaces, les critères morphologiques ne suffisent pas. Les surfaces doivent être aussi extrêmement propres, soit exemptes de contaminations qui peuvent être responsables de l'apparition de défauts de collage. Il est distingué deux types de contaminations : la contamination organique et la contamination particulaire. Selon les applications visées, une autre contamination, celle-ci métallique, est à prendre en compte mais elle ne constitue pas un obstacle au procédé de collage et ne sera pas abordée.

#### 1.1.2.2.1. La contamination organique

La contamination organique concerne tous les composés organiques volatils susceptibles de contaminer la surface des plaques comme illustré dans le cas particulier d'une surface hydrophile de silicium dans la Figure 1-5. Les surfaces sont saturées de composé appartenant à la famille des hydrocarbures ( $-\text{CH}_x$ ) qui proviennent des divers polymères utilisés pour les boîtes de rangement, le revêtement des murs, les câbles électriques, ... et véhiculés par l'atmosphère de la salle blanche.

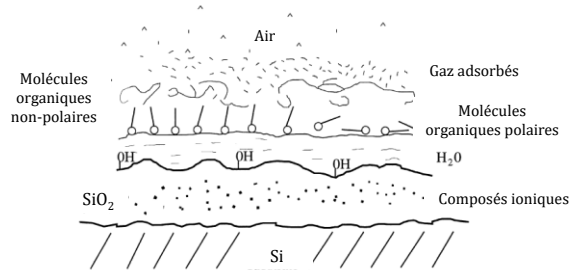


Figure 1-5. Illustration schématique des différentes couches polluantes adsorbées en surface d'un film mince  $\text{SiO}_2$  [Plöchl and Kräuter 1999]

Dans le pire scénario possible, une contamination organique trop importante de la surface des plaques empêche le collage. En effet dans le cas d'une surface de silicium, l'absorption de ces hydrocarbures engendre une dégradation de l'hydrophilie de surface qui selon la valeur de la microrugosité de surface ne permettra pas l'adhésion lors de la mise en contact [Kissinger and Kissinger 1991]. De plus, outre l'impossibilité de coller si la contamination est trop importante, leur décomposition en sous-produit gazeux, lors d'un traitement thermique, est à l'origine de la formation de bulles à l'interface de collage [Mitani and Gösele 1992]. Ces bulles sont susceptibles de nuire au bon fonctionnement des futurs dispositifs.

Cette contamination est enlevée généralement grâce à un nettoyage en milieu oxydant, comme classiquement par l'acide CARO composé d'un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et d'eau d'oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [Reinhardt and Kern 2008]. C'est un oxydant puissant qui permet de décomposer rapidement les molécules organiques, sans endommager le silicium. Cependant il engendre une contamination particulaire supplémentaire. D'autres nettoyages alternatifs sont également employés en industrie tels que de l'eau ozonée qui d'ailleurs est la première étape de nettoyage des plaques 200 et 300 mm utilisées dans cette étude (traitements réalisés dans les équipements automatiques respectivement FSI MAGELLAN et DNS300).

#### 1.1.2.2.2. La contamination particulaire

Outre les particules laissées par la 1<sup>ère</sup> étape du nettoyage standard, l'atmosphère de la salle blanche elle-même est une source de contamination particulaire. Les collages ont été réalisés dans une salle blanche ayant moins de  $10^6$  particules, de diamètre  $0,1 \mu\text{m}$  au  $\text{m}^3$  (norme ISO 6). Des particules sont donc encore susceptibles de se déposer sur les surfaces et d'être emprisonnées à l'interface de collage comme illustré dans la Figure 1-6. Un défaut de collage apparaît alors dont la taille peut être reliée à celle de la particule selon l'expression :

$$R = \left( \frac{2 E' \cdot t_w^3}{3 \gamma} \right)^{1/4} \sqrt{h} \quad [1.5]$$

avec

- $t_w$  : épaisseur du substrat
- $\gamma$  : énergie de surface
- $E' = \frac{E}{1-\nu^2}$  : module de Young réduit
- $\nu$  : coefficient de Poisson

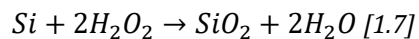
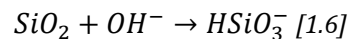
Figure 1-6. Zone non collée due à la présence d'une particule à l'interface de collage.

Dans le cas d'une particule de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre, il a été démontré l'apparition d'un défaut de collage de  $5 \text{ mm}$  de diamètre lors de la réalisation d'un collage Si//Si d'épaisseur  $525 \mu\text{m}$  dont l'énergie de surface  $\gamma$  était de l'ordre de  $100 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  [Tong and Gösele 1999]. Industriellement, le diamètre des particules toléré lors du collage est de  $0,09 \mu\text{m}$  ou inférieur et

est contrôlé par des équipements automatiques tels les SURFSCAN. Bien qu'à cette taille, les particules n'induisent pas de défauts visibles, elles sont toutes un site potentiel de nucléation d'un défaut de collage lors des recuits de consolidation [Tong and Gösele 1999]. En effet, il sera abordé dans les paragraphes futurs, la production d'espèces gazeuses engendrées par exemple par la gestion de l'eau à l'interface de collage, par la production de H<sub>2</sub> liée à la formation de liaisons covalentes pour les collages Si//Si hydrophobes (équation [1.2]) ou encore par la dégradation thermique des hydrocarbures, pouvant engendrer une certaine défektivité à l'interface de collage.

Les surfaces de silicium et son oxyde sont couramment nettoyées à l'aide d'un enchaînement de solutions SC1 puis SC2 (SC pour « Standard Clean ») afin de retirer cette contamination particulaire. Le SC1 est une dilution d'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH) et d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Le nettoyage enlève l'oxyde natif « sale » et le remplace par un oxyde natif « chimique » (de quelques Angström d'épaisseur) exempt de particules suivant les réactions successives [1.6] et [1.7]

:



On obtient alors une surface hydrophile tapissée de liaisons silanols Si-OH. Le collage n'étant qu'une des nombreuses étapes de fabrication d'un dispositif électronique, les surfaces doivent très fréquemment être exemptes de contamination métalliques. Le SC2 permet de retirer ces contaminants métalliques. C'est une dilution d'acide chlorhydrique (HCl) et d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). L'ensemble de cette séquence a été développée au sein de la « Radio Corporation of America » d'où lui provient son autre nom « RCA » [Kern and Puotinen 1970]. Une ultime étape de rinçage à l'eau déionisée EDI est alors effectuée après sorties des bains chimiques. Expérimentalement, tous ces nettoyages ont pu être réalisés sur un équipement FSI MAGELLAN automatique 200 mm ou sur un équipement DNS300 automatique 300 mm selon la taille des substrats à coller. Plus de détails seront donnés dans les chapitres suivants.

### 1.1.3. MECANISMES DE COLLAGE DIRECT D'OXYDES DE SILICIUM

La consolidation de la tenue mécanique des collages est réalisée par le biais de traitements thermiques. Néanmoins ils ne sont pas sans conséquences sur l'évolution physico-chimique de l'interface de collage. Les mécanismes de collage peuvent être dissociés en deux axes d'étude : la fermeture de l'interface de collage, qui transparait au travers de l'énergie de collage et la gestion des espèces gazeuses piégées à l'interface de collage mises en évidence par les défauts de collage. Les paragraphes suivants se focaliseront sur la présentation chronologique des mécanismes de collage direct hydrophile, de la découverte du collage à nos jours.

#### 1.1.3.1. Découverte du collage direct

Bien que l'apparition du collage direct dans les domaines de la microélectronique et des micro-technologies soit récente, le concept est bien connu depuis plusieurs siècles. C'est en 1230 que l'encyclopédiste médiéval Anglicus découvre l'importance du nettoyage des surfaces d'or et d'argent avant leur mise en contact [Anglicus]. Il faut attendre le XVII<sup>e</sup> siècle, pour que le phénomène d'adhésion soit mieux décrit. Desagulier et *al.*, observent la diminution de la friction



---

avec la décroissance de la rugosité de surfaces de plomb dont une valeur limite est donnée en dessous de laquelle les surfaces adhèrent entre elles (Figure 1-7) [Desagulier 1725].

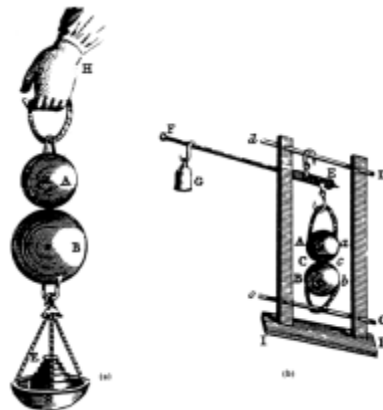


Figure 1-7. Représentation de l'expérience de Desaguliers mettant en évidence l'adhésion de deux surfaces de plomb [Desagulier 1725].

Au XX<sup>e</sup>, Rayleigh et *al.* sont les premiers à décrire, étudier et quantifier scientifiquement l'adhésion de deux surface de verre à température ambiante. Par le biais de diverses caractérisations dont la résistance à la traction et l'énergie de collage de l'assemblage qu'ils estiment à une valeur proche de 150 mJ.m<sup>-2</sup>. Ils mettent en évidence l'impact des particules et l'épaisseur des structures sur le collage. Ils seront aussi les premiers à discuter de la distance séparant les deux surfaces dont ils suggèrent une distance asymptotique de l'ordre de 1-3 nm lors d'essais de pression. En 1962, la société Philips introduit le collage direct dans ses applications laser, plus particulièrement afin de coller des miroirs de silice fondue pour des cavités laser He-Ne [Van Bueren et al. 1962; Haisma 1967]. L'intérêt d'une interface sans matière adhésive se dégradant thermiquement progresse, au dépend d'une tenue mécanique inférieure vis-à-vis de collages à base de colle. La miniaturisation des dispositifs laser ouvre la voie aux diodes lasers et devient la première application à grande échelle du collage direct. Ce procédé intervient afin de transférer des bicouches (GaAs-AlGaAs) épitaxiées sur substrats III-V (GaAs), sur des substrats verre pour l'obtention d'une photocathodiode AlGaAs-GaAs//Glass [Antypas and Edgecumbe 1975]. A cette époque, les forts développements scientifiques et technologiques mènent à de nouvelles découvertes concernant la compréhension des mécanismes de collage.

### 1.1.3.2. Les premiers modèles macroscopiques

#### 1.1.3.2.1. Modèle de Stengl : fermeture par rapprochement des surfaces

L'emploi du procédé de collage dans le monde de la microélectronique apparait dès les années 80 où Lasky et *al.*, introduisent le collage direct de substrat silicium après oxydation thermique en atmosphère sèche (O<sub>2</sub>) pour la réalisation de SOI [Lasky 1986]. Ils sont les premiers à proposer un mécanisme de fermeture de l'interface de collage par rapprochement des plaques. En effet il est avancé la consommation de l'oxygène gazeux à l'interface de collage comme étant à l'origine du rapprochement des plaques jusqu'au contact intime de celles-ci. La condensation de liaisons silanols inter plaques en ponts siloxanes prend alors place.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR-MIR) de la quantité de liaisons chimiques présentes à l'interface de collage, ici O-H, H<sub>2</sub>O et Si-OH par Stengl et *al.*, approfondira ce modèle. Dans le cadre d'un collage SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> hydrophile, ils additionnent les longueurs de liaisons mises

en jeu, notamment celles qui assurent l'adhésion des surfaces tapissées d'eau de Si-OH via des liaisons hydrogène. Et ils parviennent à estimer la largeur d'interface au cours des recuits de consolidation [Stengl et al. 1989]. Trois phases d'évolution sont alors identifiées et illustrées dans la Figure 1-8.

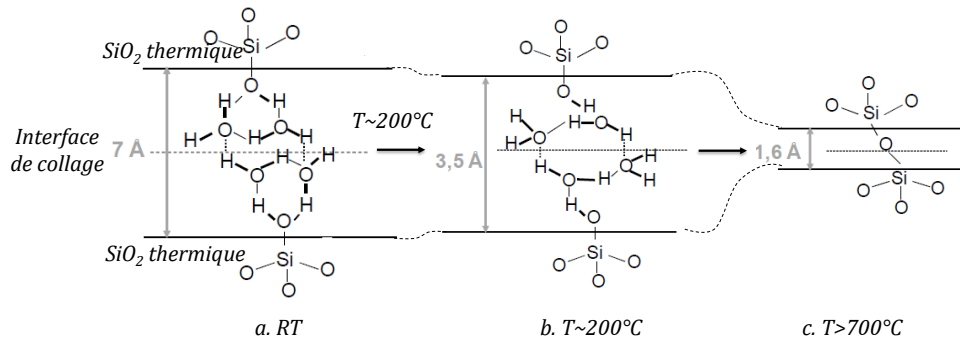


Figure 1-8. Modèle de Stengl décrivant la fermeture de l'interface d'un collage hydrophile en fonction de la température de recuit [Stengl et al. 1989]

Juste après collage, les surfaces sont distantes de 0,7 nm du fait de la présence à l'interface de collage de quelques molécules d'eau (étape a de la Figure 1-8). Feijoó et *al.*, estiment notamment la capture de deux à trois monocouches d'eau [Feijoó et al. 1994]. Dès RT, Michalske et *al.*, émettent les possibilités d'un réarrangement des molécules d'eau pour atteindre un état d'équilibre, de la diffusion de celles-ci à travers l'oxyde et/ou hors de l'interface de collage et finalement la saturation en surface de liaisons Si-OH après l'hydrolyse des ponts Si-O-Si intraplaque de l'oxyde thermique [Michalske and Fuller 1985]. Dans le modèle de Stengl, le réarrangement des molécules d'eau autour de 200°C induit un rapprochement à une distance de 0,35 nm (étape b). Enfin dès 700°C, la formation de liaisons covalentes, ici siloxane (Si-O-Si) par la réaction [1.4], est possible et provoque un ultime rapprochement des surfaces à une distance de 0,16 nm validant la hausse de l'énergie de collage mesurée (étape c). Ils en déduisent un mécanisme de fermeture de l'interface de collage par formation de liaisons covalentes.

Par la suite, le modèle est précisé par Tong et Gösele en modifiant les gammes de températures et les largeurs d'interface (Figure 1-9). Ils élargissent aussi aux différents types de collage hydrophiles comme Si//Si, Si//SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> ainsi qu'aux collages Si//Si hydrophobes par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre les atomes de fluor laissés par le traitement HF, et les atomes d'hydrogène [Tong and Gösele 1999].

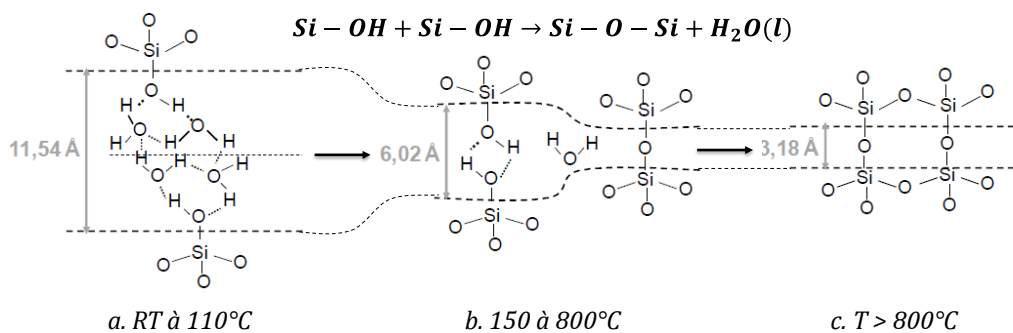


Figure 1-9. Représentation schématique du modèle de Stengl précisé par Tong et Gösele expliquant la fermeture d'interface de collage Si//Si hydrophile par rapprochement des surfaces [Stengl et al. 1989; Tong and Gösele 1999].

Bien que ces modèles de Stengl, et de Tong et Gösele soient encore utilisés dans de nombreux travaux pour comprendre les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface de collage, ils ne permettent pas d'expliquer la formation de défauts de collage lors des recuits. Le prochain paragraphe se focalisera sur les différentes origines de ce phénomène problématique pour l'intégration de telles structures.

#### 1.1.3.2.2. Les différentes sources de défauts de collage

Selon le modèle de Stengl et à contrario des collages Si//Si hydrophobes dont la formation de liaisons covalentes Si-Si génère des sous-produits gazeux ( $H_2$ ) ; la condensation des silanols (Si-OH) en pont siloxanes (Si-O-Si) ne permet pas d'expliquer l'apparition de défauts de collage lors des traitements thermiques. De nombreuses études s'attardent donc à étudier l'impact de l'évolution des différents contaminants (particules, organiques) et de la présence d'eau à l'interface de collage sur la défektivité de celle-ci. Shimbo et *al.*, sont les premiers à observer via imagerie IR, l'apparition d'une défektivité après recuit ( $200-900^\circ C$ ) d'un collage Si//Si hydrophile [Shimbo et al. 1986]. Ils suggèrent alors une corrélation entre ces défauts et la présence d'eau piégée à l'interface lors du collage. Toutefois Bengtsson et *al.*, montrent qu'il est possible de résorber cette défektivité après un recuit à très haute température. Ils parlent d'espèces gazeuses qui se logeraient à l'interface de collage, et diffuseraient dans le silicium à haute température [Bengtsson and Amirfeiz 2000]. Ils établissent la même conclusion pour les collages Si//Si hydrophobes dont l'apparition d'une défektivité s'effectue à une température très différente ( $\sim 400^\circ C$ ). Sur ces travaux, Mitani et *al.*, proposent un modèle thermodynamique afin d'expliquer la formation de bulles à l'interface de collage hydrophile (Si//Si et  $SiO_2//SiO_2$ ) comme illustré dans la Figure 1-10 (a). Ils mettent en évidence que le nombre de bulles diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde collé : pour 500 nm, aucun défaut n'est observé par tomographie X [Mitani and Gösele 1992]. Des études plus approfondies établissent des épaisseurs critiques de  $SiO_2$  dans le cas des collages  $SiO_2//SiO_2$  et Si// $SiO_2$  : une épaisseur totale de 50 nm n'engendre pas de défaut de collage après un nettoyage optimisé et un traitement thermique à basse température [Fournel et al. 2008; Vincent et al. 2009]. Dans le modèle de Mitani, la décomposition des contaminants organiques est privilégiée comme source principale de défauts plutôt que la présence d'eau à l'interface de collage. Néanmoins, l'hydrogène produit via la décomposition de l'eau participerait, de façon minoritaire à la formation de défauts.

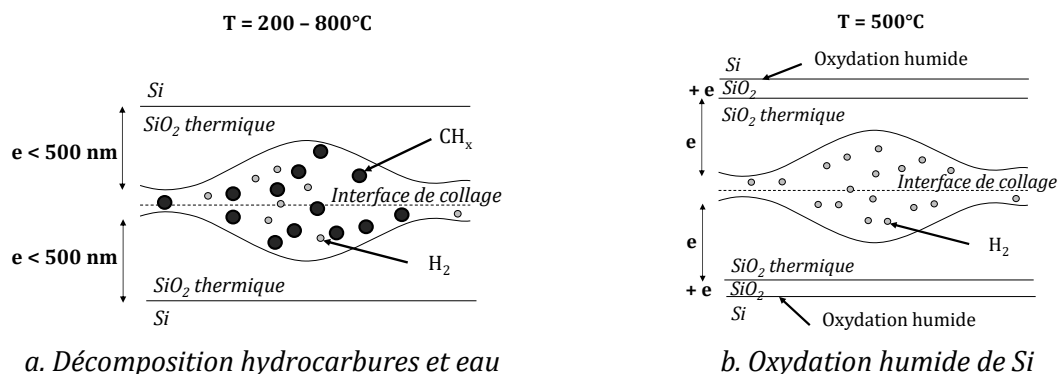
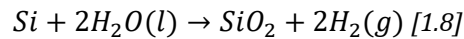


Figure 1-10. Représentation schématisques des différentes sources de défauts : (a) décomposition des contaminants organiques et de l'eau d'après [Mitani and Gösele 1992] et (b) oxydation humide du silicium d'après [Weldon et al. 1996]

Ce mécanisme est ensuite remis en cause par l'analyse par spectroscopie infrarouge de Weldon *et al.*, qui révèlent une oxydation du silicium conjointement à l'apparition de défaut via la réaction suivante [Tong *et al.* 1994; Weldon *et al.* 1996] :



De l'hydrogène est ainsi produit et confirmé par Mack *et al.*, lors de l'identification de la nature des gaz produits à l'interface Si//Si hydrophobe et hydrophile dans des applications de capteurs de pression [Mack *et al.* 1996]. Une représentation schématique est donnée en Figure 1-10 (b). Cependant la nature des défauts est encore mal dissociée à cette époque et est identifiée grâce à leur taille, température de formation ou leur diffusion à l'interface de collage [Esser *et al.* 2002; Zhang and Raskin 2005]. La mise en place des mécanismes de collage de Ventosa avec notamment le management de l'eau piégée à l'interface de collage hydrophile clarifiera la nature de ces défauts [Ventosa 2009]. Ce mécanisme sera abordé dans les paragraphes suivants et adopté pour l'ensemble de ce manuscrit.

### 1.1.3.3. Modèle microscopique de Rieutord

Le mécanisme de rapprochement progressif des surfaces par formation de liaisons covalentes (modèle de Stengl) a permis une première approche du mécanisme de collage direct hydrophile et hydrophobe (corrélation entre réaction chimique et énergie de collage). Mais le modèle ne prend pas en compte de nombreux paramètres tels que la microrugosité essentielle à l'adhésion lors de la mise en contact et la formation des défauts. Ces deux aspects sont discutés successivement dans les paragraphes suivants.

#### 1.1.3.3.1. Modèle de Rieutord : fermeture par écrasement des aspérités

Peu de travaux étudient de façon approfondie l'impact des trois critères morphologiques, avant Gui *et al.*. Ils estiment que la collabilité dépendant de trois facteurs caractéristiques du matériau : le module de Young  $E$  qui représente la capacité du matériau à se déformer élastiquement, l'énergie d'adhésion confondue avec l'énergie d'adhérence  $G \sim 2\gamma$  et enfin la microrugosité des surfaces. Des essais de collage sont alors effectués pour différentes rugosités établissant une limite de rugosité [Gui *et al.* 1999]. Celle-ci est précisée par Moriceau *et al.*, pour les collages  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  hydrophiles (0,5 nm) et Si//Si hydrophobes (0,35 nm) [Moriceau 2012]. En se basant sur la théorie de la mécanique des contacts, Gui *et al.* démontrent l'existence de points de contact entre les deux surfaces dès RT d'où découlera un modèle de contact par aspérités proposé par Rieutord *et al.*, pour des surfaces de silicium [Gui *et al.* 1999; Rieutord *et al.* 2006]. Ce modèle est appliqué dans le cas du collage hydrophobe et confronté aux mesures expérimentales par rayons X de distance d'équilibre nouvellement développées par la collaboration entre le LETI et L'INAC. En effet la mise en place d'une technique permettant de sonder à l'échelle nanométrique l'interface des matériaux même enterrés rend possible la mesure de la largeur d'interface de collage [Rieutord *et al.* 2001]. Il s'agit d'une configuration particulière de la réflectivité des rayons X (XRR) que nous présentons plus en détail dans le chapitre 2. Une largeur d'interface fixe de l'ordre de 0,9 nm est alors mesurée par XRR de RT (en terme anglo-saxon « Room Temperature ») jusqu'à 900°C, en totale contradiction avec le modèle de Stengl qui préconisait la fermeture de l'interface de collage par rapprochement progressif des surfaces (cf. Figure 1-9). Il était alors nécessaire de prendre en compte la microrugosité de surface, essentielle à l'adhésion des surfaces lors de leur mise en contact pour rendre compte de ces mesures.

A l'échelle microscopique, le modèle de Rieutord décrit le collage hydrophobe Si//Si comme celui de deux surfaces rugueuses de silicium (Si-H) dont l'interaction mécanique peut être considérée comme équivalente à celle d'une surface idéalement plane avec une seule surface rugueuse comme illustré dans la Figure 1-11 [Greenwood and Williamson 1966].

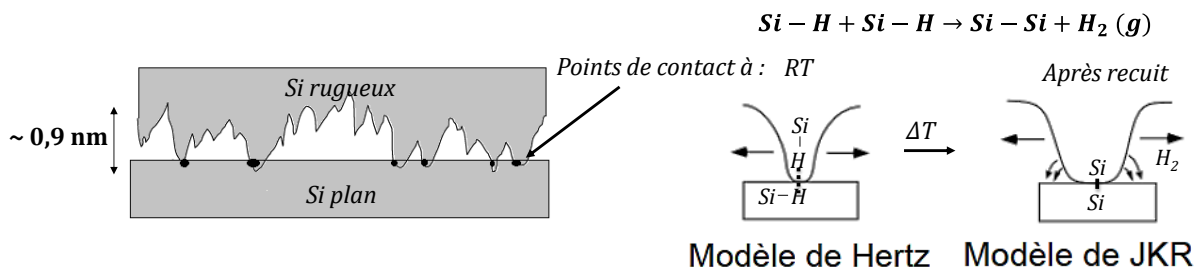


Figure 1-11. Représentation de l'interaction simplifiée à l'interface de collage Si//Si hydrophobe selon Greenwood. Le modèle de Hertz (contacts non adhésifs) correspond à la mise en contact des surfaces, sans recuit de la structure. Le modèle de JKR (contacts adhésifs) correspond à l'évolution des points de contact avec le recuit qui permet la formation de liaisons chimiques et donc l'apparition d'une adhésion locale.

Le contact entre les deux surfaces a lieu au niveau des aspérités les plus hautes qui subissent une déformation élastique (écrasement) du fait des forces d'attraction entre les deux solides. La compensation des forces d'attractions, ici uniquement de Van der Waals, par les forces de répulsion, induites par la déformation du matériau au sommet des aspérités, donne lieu à un point d'équilibre : typiquement 0,9 nm entre deux surfaces pour un collage Si//Si hydrophobe [Rieutord et al. 2006]. La compression élastique des aspérités sans adhésion locale correspond au modèle de Hertz [Hertz 1881]. Avec le recuit, la formation de liaisons covalentes par la réaction [1.2] au niveau des aspérités est possible, et les aspérités deviennent adhésives. Cette adhérence supplémentaire au niveau des points de contact conduit alors à un grossissement des points de contact et à un élargissement de l'aire totale en contact. Localement, le mécanisme de déformation est alors décrit par un modèle de contacts adhésifs développé par Johnson, Kendall et Roberts (JKR) dans les années 70 [Johnson et al. 1971]. Ainsi la fermeture de l'interface de collage se produit donc par grossissement des points de contact lors de la formation de liaisons covalentes et non par rapprochement progressif des surfaces, un peu à l'image d'une fermeture éclair.

A partir de ce modèle, les mécanismes de collage sont retravaillés par Ventosa et Rauer pour les structures collées à base de silicium et son oxyde hydrophobe ou hydrophile [Rauer 2014; Ventosa 2009], ce dernier étant exclusivement détaillé dans le prochain paragraphe.

#### 1.1.3.3.2. Modèle de Ventosa : gestion de l'eau à l'interface de collage

Basés sur le modèle de contact par aspérités, les travaux de Ventosa ont pu mettre en place les mécanismes de collages hydrophiles dans le cas d'oxydes ultrafins d'épaisseur inférieure à 50nm [Ventosa 2009]. La corrélation entre les analyses de spectroscopie infrarouge (Si-OH, H<sub>2</sub>O, Si-H) et de réflectivité des rayons X donne lieu à la distinction entre deux principaux mécanismes. Le premier concerne les collages hydrophiles Si//Si et Si//SiO<sub>2</sub> et est illustré dans la Figure 1-12.

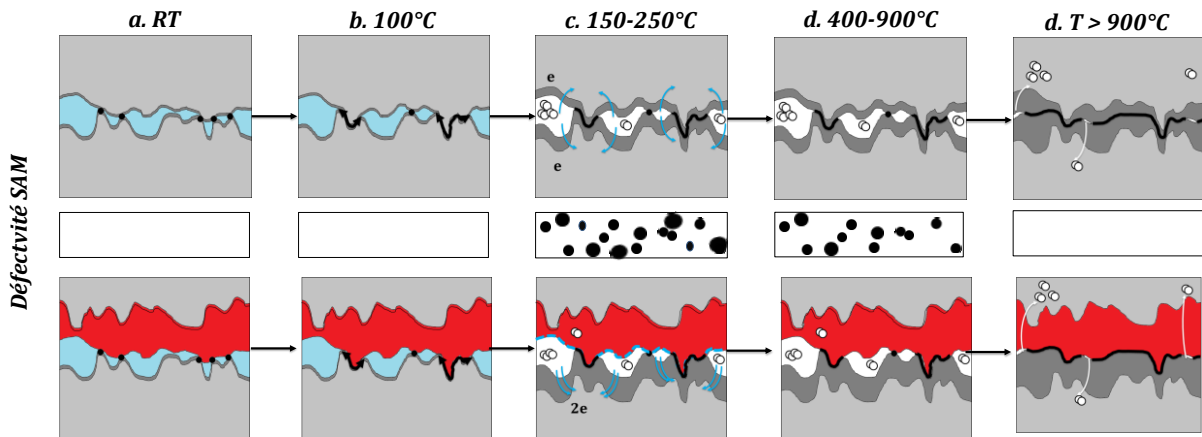


Figure 1-12. Représentation des mécanismes de collage Si//Si et Si//SiO<sub>2</sub> hydrophile d'un point de vue évolution structurale de l'interface d'une part, et des espèces piégées d'autre part. La gestion de l'eau et de l'hydrogène produit diffère entre ces deux structures [Ventosa et al. 2008].

Il est identifié trois grandes phases d'évolution principalement calquées sur l'apparition de défauts et l'évolution de l'énergie de collage. Pour  $T < 400^\circ\text{C}$ , le renforcement de l'énergie de collage s'explique par la fermeture partielle de l'interface de collage par grossissement des points de contact dès  $100^\circ\text{C}$  (étape b). La formation de liaisons covalentes (Si-O-Si) est à l'origine de ce phénomène par la réaction [1.4] au niveau des points de contact [Rieutord et al. 2006]. Conjointement, l'eau produite par cette réaction et/ou piégée à l'interface de collage va diffuser à travers l'oxyde natif jusqu'au silicium. L'oxydation du silicium (croissance de 0,3 nm) engendre une production d' $\text{H}_2$  (étape c), qui, se logeant à l'interface de collage, donne lieu à des défauts de collages [Ventosa et al. 2008]. La seconde phase ( $400 < T < 900^\circ\text{C}$ ) est caractérisée par une non évolution de l'interface de collage tant au niveau chimique que physique. Cela se traduit par une stagnation de l'énergie de collage (cf. Figure 1-3) et le maintien d'une importante défektivité. Enfin pour  $T > 900^\circ\text{C}$ , l'apport énergétique est suffisant pour permettre deux phénomènes. D'une part la mobilité atomique et donc la diffusion de la matière qui va fermer complètement l'interface de collage. D'autre part, la diffusion de l'hydrogène dans le silicium monocristallin devient possible. En conséquence une nouvelle hausse d'énergie est mesurée et il est observé la résorption des défauts de collage.

Dans le cas d'un collage Si//SiO<sub>2</sub>, les mécanismes sont presque identiques à l'exception de la gestion de l'eau. La diffusion de l'eau dans l'étape (c) se déroule préférentiellement côté oxyde natif du fait de sa sous-stœchiométrie et/ou de sa porosité [Ohwaki et al. 1997]. Ventosa et al., mesurent notamment la croissance de 0,6 nm côté natif, le double de celle générée équitablement des deux côtés de l'interface de collage Si//Si [Ventosa et al. 2008]. Ensuite vérifiant que le mécanisme de collage ne dépend pas de l'épaisseur d'oxyde collé, la régression de la défektivité pour des oxydes épais est expliquée via la solubilité de  $\text{H}_2$  dans SiO<sub>2</sub>. Pour des épaisseurs de plus de 50nm la défektivité est nulle, l'hydrogène se stocke dans l'oxyde thermique, sans atteindre des pressions supérieures à la tenue mécanique de l'interface de collage [Vincent et al. 2009].

Concernant les structures SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>, Ventosa et al., ont pu démontrer un mécanisme de collage très différent. Cela provient exclusivement de la gestion de l'eau à l'interface de collage représentée dans la Figure 1-13.

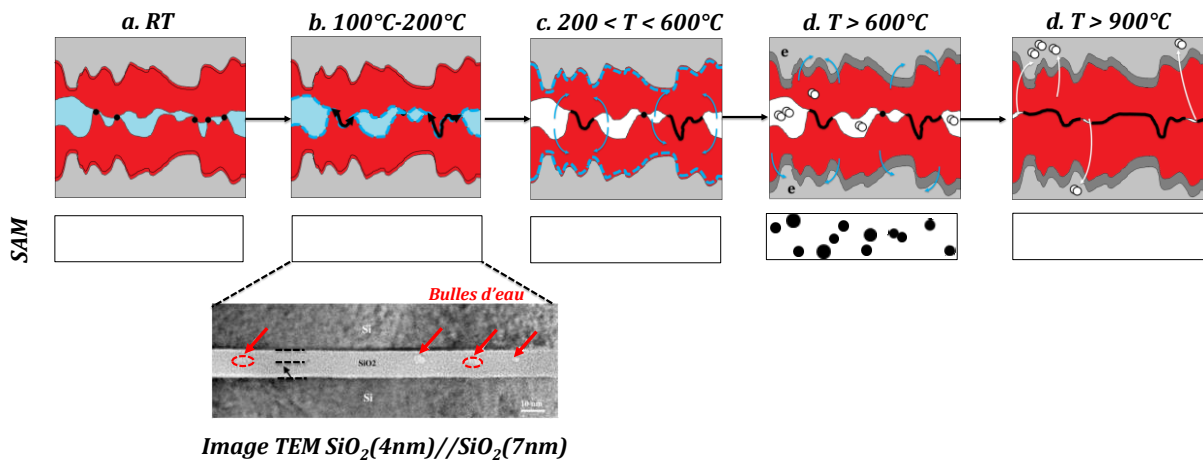


Figure 1-13. Représentation des mécanismes de collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  hydrophile d'un point de vue évolution structurale de l'interface d'un part, et des espèces piégées d'autre part [Ventosa et al. 2009].

Les structures  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  ont en effet démontré que vis-à-vis de l'eau, l'oxyde thermique agit comme une barrière à sa diffusion, jusqu'à 250°C. L'eau est alors emprisonnée à l'interface de collage sans possibilité de diffuser alors que se déroule la fermeture de l'interface de collage par grossissement des points de contact (étape b). L'incompressibilité des liquides provoque l'accumulation d'eau au sein de cavités nanométriques à l'interface, nommées « bulles d'eau » visibles uniquement sur le cliché TEM de la Figure 1-13. Ensuite à 200°C, l'eau parvient à diffuser mais elle reste confinée dans l'oxyde d'après l'observation de liaisons silanols dans le volume de l'oxyde. Il est supposé qu'une phase de surdensité à l'interface d'oxydation Si-SiO<sub>2</sub> présumée cristalline (tridymite cristobalite) constitue une seconde barrière à la diffusion de l'eau [Ourmazd et al. 1987]. A 600°C, l'eau parvient à franchir cette dernière barrière, et l'eau diffuse jusqu'au silicium qui s'oxyde. Une défektivité est alors observée selon l'épaisseur d'oxyde [Fournel et al. 2008]. Toutefois avec l'apparition tardive des défauts de collage, à même volume d'oxyde, la défektivité est moindre à l'interface de collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  vis-à-vis de Si//SiO<sub>2</sub>. En effet avec la plus grande tenue mécanique de l'interface, il est aussi plus difficile de former de grandes zones non collées. La solubilité de l'hydrogène dans l'oxyde de silicium est également accrue. Pour  $T > 900^\circ\text{C}$ , le collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  se ferme comme les collages Si//Si et Si//SiO<sub>2</sub>.

Lors de la divulgation de ces modèles, bien que cette différence de management de l'eau à l'interface transparaisse dans les analyses XRR, SAM et FTIR-MIR, la localisation de l'eau au sein de l'interface de collage ne semble avoir aucun impact sur l'évolution de l'énergie de collage d'après la littérature. Il faut attendre les années 2010 et le développement d'un nouvel appareil de mesure au sein du laboratoire CEA-LETI pour pouvoir les différencier [Fournel 2012]. En effet, jusqu'à cette époque, la majorité des mesures d'énergie de collage étaient réalisées par la méthode du double levier à déplacement imposé (que nous détaillerons dans le chapitre 2) en atmosphère humide. Or, la formation de ponts Si-O-Si à l'origine du renforcement des structures est rompue de façon prématurée en présence d'eau pendant la mesure. On parle alors de corrosion sous contrainte, abrégée CSC ou WSC en terme anglo-saxon pour « *Water Stress Corrosion* ». Les mesures d'énergie de collage réalisées sous atmosphère anhydre s'affranchissent de cette CSC « externe » et de nouvelles évolutions des énergies d'adhérence sont mis en évidence (cf. Figure 1-14). Plus de détails sont donnés en Chapitre 2.

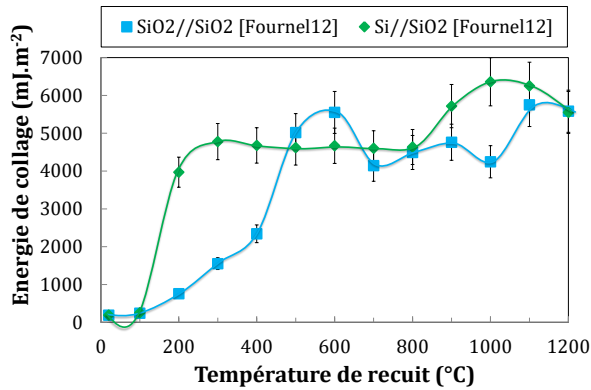


Figure 1-14. Evolution thermique de l'énergie de collage mesurée en atmosphère anhydre de différents collages hydrophile Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>. Recuit comprenant un palier isotherme de 2 heures [Fournel 2012]

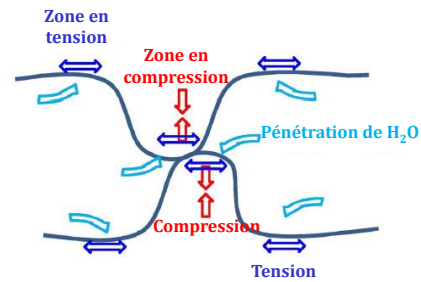


Figure 1-15. Représentation schématique d'un contact à une aspérité selon un aspect mécanique. L'eau parvient à diffuser dans SiO<sub>2</sub> grâce aux zones compressives [Fournel et al. 2015]

Fournel et al., relient alors la différence d'évolution de l'énergie de collage de la Figure 1-14 entre Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> avec l'existence d'une CSC « interne » au collage (cf. Figure 1-15), soit par l'eau emprisonnée à l'interface lors du collage à RT et pression atmosphérique [Fournel et al. 2015]. Alors qu'au niveau d'un point de contact, l'oxyde est dans un état compressif, aux alentours, des zones en tension voient le jour et permet la migration de l'eau dans le réseau de l'oxyde via une corrosion sous contrainte, favorisant l'écrasement des aspérités. Et donc favoriser la fermeture éclair de l'interface, observée via la mesure de l'énergie de collage. Dans le cas des collages Si//SiO<sub>2</sub>, la CSC « interne » de l'oxyde hydraté généré à 200°C renforce considérablement la tenue mécanique du collage. Ainsi il peut être mesuré un maximum d'énergie aux alentours de 5 J.m<sup>-2</sup> pour ces collages (cf. Figure 1-14). Pour les collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>, l'eau reste confinée à l'interface de collage et ne parvient à diffuser dans l'oxyde thermique que dès 200°C. La CSC « interne » du SiO<sub>2</sub> permet alors l'élargissement des points de contact et l'évolution de l'énergie de collage comme observé en Figure 1-14. Fournel et al., ont permis d'affiner les modèles de Ventosa en introduisant la CSC au cœur des mécanismes et notamment celui de l'élargissement des points de contact

Nous venons de détailler très précisément les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de collage direct dit hydrophile pour les structures Si//Si, Si//SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> : depuis la mise en contact de deux surfaces jusqu'au renforcement de sa tenue mécanique. La compréhension de la gestion de l'eau à l'interface et la fermeture de celle-ci fut capitale pour l'intégration des collages directs dans des dispositifs électroniques et leur bon fonctionnement. Nous abordons maintenant les applications historiques du collage direct qui, face à la demande industrielle, a su se réinventer en diversifiant la nature des matériaux collés. Parmi la multitude de nouveaux matériaux, les intérêts de trois d'entre eux seront soulignés : l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium dopé au carbone ainsi que le nitrure de silicium dont les propriétés pourront intelligemment servir à différentes applications.

## 1.2. COLLAGE DIRECT ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Réalisable à l'échelle industrielle et compatible avec les procédés de fabrication de la microélectronique ou des microtechnologies, le collage direct est introduit dans de nombreuses applications en raison de ses principaux atouts déjà évoqués dans le paragraphe 1.1.1.1. La Figure 1-16 permet de répertorier quelques exemples présents dans le paysage industriel



comme les systèmes électromécaniques (MEMS), les substrats avancés dont les substrats SOI (Silicium sur isolant), les dispositifs de puissance, d'optronique avec les diodes lasers ou les cellules photovoltaïques à concentration (CPV), la protection de surface par des collages temporaires, ou encore l'intégration 3D pour les transistors CMOS. Et, afin de répondre à la demande industrielle, le procédé de collage direct a été transféré à d'autres matériaux : métaux (Al, Cu, W, Ta, Ti, Ni...), semi-conducteurs classiques (Si, Ge, ...) et composés III-V (InP, GaN, GaAs, InGaAs, ...), carbures (SiC), nitrures (TiN, SiN, AlN...), oxydes (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, ...), ferromagnétiques, piézoélectriques (LTO, PZT, LNO), chalcogénures (ITO,...), dont certains ont pu être réalisés et étudiés au sein du laboratoire [Baudin 2014; Beilliard 2015; Blot 2015; Gondcharton 2015; Moulet et al. 2008; Batude et al. 2011; De Beaumont 2007]. Les natures cristallines, amorphes ou encore poreuses des différents matériaux sont également une variable [Stragier 2011].

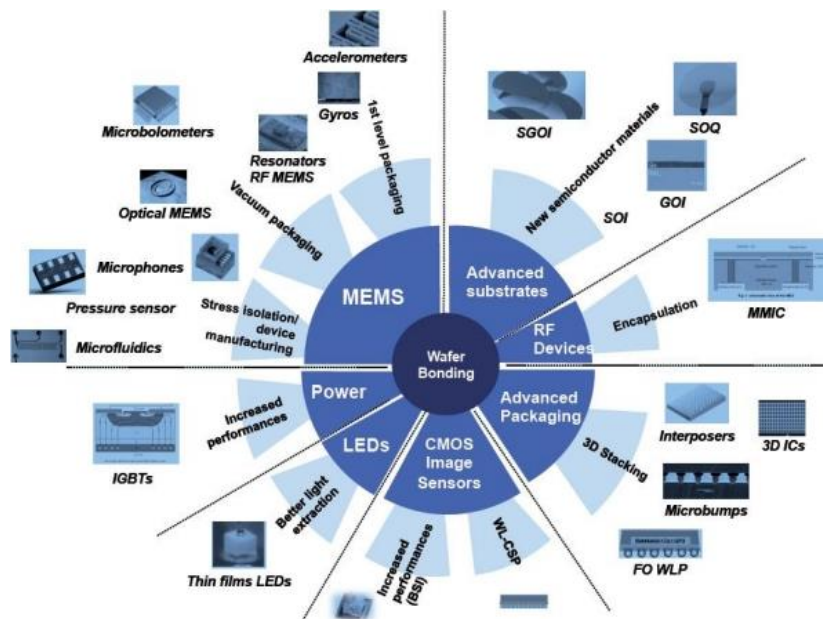


Figure 1-16. Exemples d'applications du procédé de collage direct ou temporaire [Mounier et al. 2012]

Parmi eux, nous nous attarderons à décrire les substrats avancés de type SOI à base silicium ou autres matériaux semi-conducteurs (III-V, Ge, ...), les diodes lasers, ou encore les transistors CMOS qui font intervenir séparément nos trois couches de collage à l'étude dans ce manuscrit : l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le nitrure de silicium (SiN) et l'oxyde de silicium poreux dopé en carbone (SiOCH<sub>3</sub>).

### 1.2.1. REALISATION DE SUBSTRATS AVANCÉS : LE SUBSTRAT SOI

L'une des plus célèbres applications du collage direct est certainement la réalisation de substrats de silicium sur isolant, abrégés SOI pour « Silicon-On-Insulator », développés initialement pour des applications militaires et spatiales. La particularité de ces substrats réside dans la superposition d'une fine couche de silicium monocristalline, d'un film enterré d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) dénommé BOX pour « Buried OXide », et d'un substrat massif servant alors de support mécanique [Nguyen et al. 2009] (Nguyen, Celler, & Mazure, 2009). Avant que ne se démocratiser le collage direct, les SOI étaient obtenus via une multitude d'autres procédés sans véritable percée industrielle à l'exception du procédé SIMOX (« Separation by IMplantation of OXYgen ») [Celler and Cristoloveanu, S. 2003]. Ils étaient basés sur des techniques d'épitaxie

comme l'ELO (« Epitaxial Lateral Overgrowth ») ou le SON (« Silicon-On-Nothing »), de dépôt comme le DI (« Dielectric Isolation »), ou de conversion de matériau tel que la ZMR (« Zone Melt Recrystallisation »).

Développé par IBM dans les années 1970, le procédé SIMOX, illustré en Figure 1-17, synthétise par implantation oxygène un film d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  enterrée dans le substrat de silicium initial après recuit à très haute température ( $T \geq 1300^\circ\text{C}$ ) [Watanabe and Tooi 1966; Izumi et al. 1978]. Cette implantation à forte dose, par exemple supérieure à  $1.10^{18} \text{ O}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  à 150-200 keV, en plus d'être extrêmement coûteuse, provoque l'apparition d'un nombre important de défauts cristallins dans le film de silicium et qui ne sont résorbables qu'à très haute température ( $T > 1300^\circ\text{C}$ ) [Reeson et al. 1988]. Le procédé est ensuite amélioré de nombreuses fois notamment par exemple par un recuit in-situ à  $600^\circ\text{C}$  lors de l'implantation ou par une approche à dose réduite [Stoemenos et al. 1985; Namavar et al. 1988].

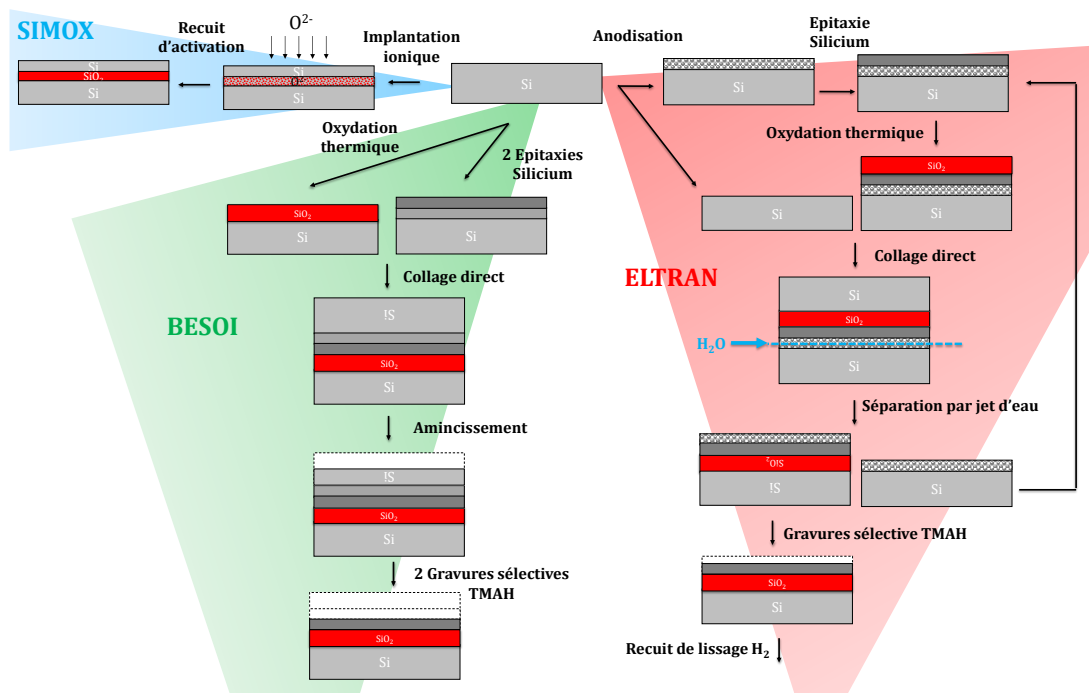


Figure 1-17. Procédé de fabrication d'un substrat SOI par la technologie SIMOX, BESOI et ELTRAN.

La technologie BSOI pour « Bonded Silicon-On-Insulator » sera la première à introduire une étape de collage direct ( $\text{SiO}_2//\text{Si}$ ) dans la réalisation de SOI [Lasky 1986; Haisma et al. 1994]. Ce procédé reste cependant limité par l'étape d'amincissement mécanique et/ou chimique du silicium, survenant après collage et recuit, et par l'inhomogénéité de l'épaisseur du film obtenue. Afin d'améliorer la gravure chimique sélective, le substrat Si massif peut être remplacé par un empilement de différentes couches épitaxiées ( $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ), ou implantées (B) ayant des vitesses de gravure différentes de celle du silicium [Godbey et al. 1990; Celler and Cristoloveanu, S. 2003]. Cette technique est appelée BESOI pour « Bond and Etch back Silicon-On-Insulator » et les étapes de fabrication sont illustrées dans la Figure 1-17. Dérivé de ce procédé, ELTRAN® développé par Canon [Ichikawa et al. 1995; Yonehara and Sakaguchi], introduit à la place des couches épitaxiées, une porosité localisée et réalisée à l'aide d'une anodisation électrochimique dans l'un des deux substrats Si, ici oxydés [Stragier 2011]. La structure est alors séparée mécaniquement par jet d'eau à haute pression ou insertion de lame [Yonehara and Sakaguchi; Stragier et al. 2011]. Des dégradations après clivage mécanique

peuvent alors survenir par l'arrachement de la couche active de Si épitaxié bien que des approches à porosités doubles aient été étudiées [Yonehara and Sakaguchi]. Une étape de gravure sélective est alors réalisée sur le restant de silicium poreux. Une ultime étape de recuit sous flux d'hydrogène est alors effectuée afin de lisser la surface obtenue.

Enfin, dans les années 1990, le procédé Smart Cut™ est développé au sein du laboratoire et combine habilement l'implantation ionique et le collage direct. Ce procédé sera détaillé dans le paragraphe suivant.

### 1.2.1.1. La technologie Smart Cut™

C'est au sein du laboratoire CEA-LETI que le procédé Smart Cut™ vit le jour dans les années 90 puis fut commercialisé au sein de la société SOITEC [Bruel 1991; Bruel 1995]. Les différentes étapes de réalisation sont représentées sur la Figure 1-18 dont certaines étapes sont illustrées par des images de microscopie électronique [Aspar et al. 2001].

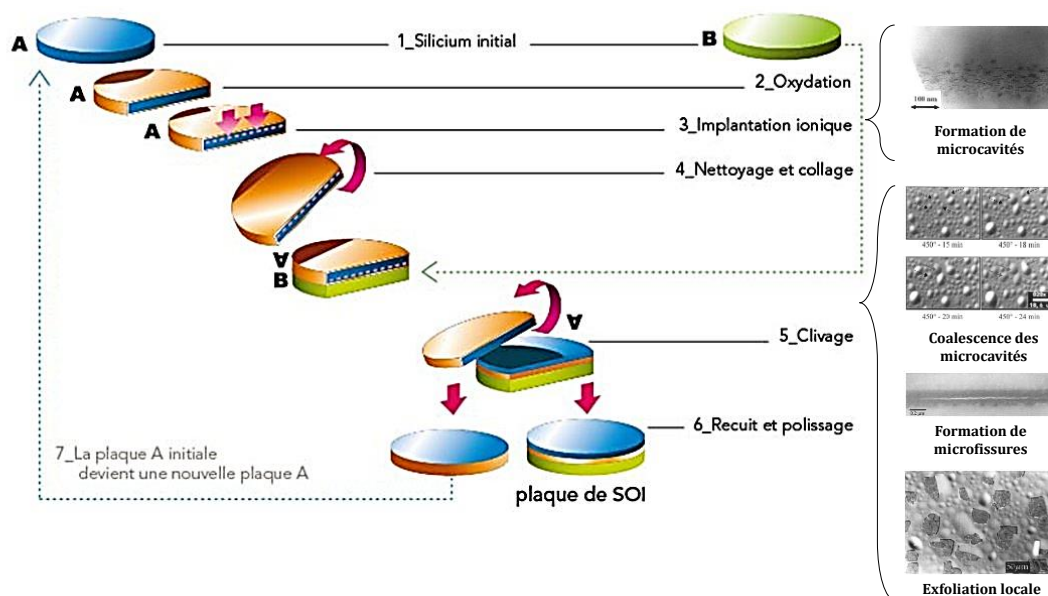


Figure 1-18. Procédé de fabrication d'un substrat SOI par technologie Smart Cut™ [Aspar et al. 2001]

Cette technologie est basée sur l'assemblage par collage direct d'un substrat vierge de silicium (substrat A) et d'un substrat oxydé thermiquement (substrat B) préalablement implanté ( $H^+$  ou  $B^-$ ). Cette implantation engendrera la formation de microcavités à une profondeur donnée (0,3 à 1,5  $\mu m$ ). Intervient ensuite un recuit de fracture à basse température (200-500°C) menant à la séparation des substrats et à la création du substrat SOI. Parallèlement le recuit permettra la formation de liaisons covalentes et le renforcement de la tenue mécanique de l'interface de collage. Le clivage est rendu possible par la coalescence des microcavités qui engendre des microfissures se propageant jusqu'au détachement complet du substrat lors du recuit de fracture. La surface de la couche de silicium du substrat SOI étant légèrement dégradée (rugosité, planarisation), des étapes de lissage sont nécessaires soit par polissage mécano-chimique (CMP) et/ou par lissage thermique aux alentours de 1100°C ( $Ar, H_2$ ) [Acosta-Alba et al. 2014]. L'amélioration des techniques d'implantation et le contrôle de la fracture font encore l'objet de nombreux travaux [Massy 2015].

Les principaux atouts de ce procédé proviennent du recyclage d'un des deux substrats après l'étape de fracture (étape 5) limitant ainsi la consommation de matière première, mais

également de la maîtrise de l'épaisseur de la couche de silicium transféré ainsi que sa qualité cristallographique en comparaison du silicium épitaxié dans les technologies ELTRAN et BESOI ou fortement implanté (SIMOX).

La popularisation du collage direct vient notamment du développement de ces technologies BSOI, ELTRAN® et Smart Cut™ qui vise à substituer le SOI au substrat massif de silicium dans la course à la miniaturisation des composants électroniques. En effet, le SOI a l'avantage de réduire les effets parasites tels que les courants de fuite et la puissance dissipée à l'origine de la dégradation des performances des dispositifs CMOS miniaturisés. Ainsi, réalisés sur substrats SOI, les transistors sont plus performants, ralentissant la réduction d'échelle annuelle qu'ils subissent selon la loi de Moore et donc les efforts consentis par les industriels du secteur [Nguyen et al. 2009; Moore 1965; Moore 1975]. De nos jours, l'excellente maîtrise des procédés technologiques, permet de réaliser des substrats SOI où l'épaisseur d'oxyde et du film actif de silicium est de l'ordre nanométrique. On parle alors d'UTBOX pour « Ultra Thin Buried OXide ». Les mécanismes de collage mis en place par Ventosa et développés dans le paragraphe 1.1.3.3.2 étaient inscrits dans cette thématique afin de comprendre, d'appréhender et d'éviter les défauts observés. Cependant avec ces épaisseurs très fines d'oxydes et de silicium, l'apparition d'autres phénomènes jusque-là secondaires sont à prendre en compte avec les SOI tels que les effets d'auto-échauffement des transistors par exemple. Il est alors introduit de nouveaux matériaux en tant qu'oxyde enterré en remplacement du SiO<sub>2</sub> et/ou de couches actives en remplacement du Si. Nous nous appliquerons dans le paragraphe suivant à illustrer par quelques exemples ces nouvelles problématiques.

### 1.2.1.2. Intégration de nouveaux BOX alternatifs

#### 1.2.1.2.1. Effet d'auto échauffement des substrats SOI : les « high k »

L'introduction d'un oxyde enterré, ici SiO<sub>2</sub>, ayant une conductivité thermique de 1,3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>(cf. Tableau 1-2), cent fois plus faible que celle du silicium (150 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) engendre une accumulation de chaleur lors du fonctionnement des dispositifs électroniques tels que les transistors à effet de champ MOSFET, qui jusqu'alors s'évacuait à travers le silicium massif. C'est le phénomène d'auto-échauffement. Pour certaines applications il n'est plus négligeable car il dégrade la mobilité des porteurs de charge ; il modifie également la tension seuil de l'interrupteur électronique et donc endommage le fonctionnement même du dispositif. Finalement, une augmentation de la puissance consommée est observée lors de l'échauffement des dispositifs [Oshima et al. 2004]. Il est alors recherché des matériaux palliant cet inconvénient [Bengtsson et al. 1996; Bresson et al. 2005]. Les potentiels candidats doivent répondre à plusieurs critères : une résistance électrique supérieure ou au moins identique au SiO<sub>2</sub>, un coefficient de dilatation thermique proche du silicium ( $\alpha_{Si}=26.10^{-7} K^{-1}$ ) afin d'éviter l'apparition de contraintes ou de fissures dans la structure collée, ainsi qu'une conductivité thermique supérieure à SiO<sub>2</sub> (cf. Tableau 1-2).

Tableau 1-2. Conductivité thermique, permittivité relative et coefficient de dilation thermique (CTE) des nouveaux matériaux susceptibles de devenir des BOX [Bengtsson et al. 1996; Bresson et al. 2005]

Matériaux	Constante Diélectrique k	Résistivité électrique ( $\Omega.m$ )	Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	CTE ( $10^{-7} K^{-1}$ )
SiO <sub>2</sub>	3,9-4	10 <sup>11</sup> -10 <sup>14</sup>	1,2-1,5	5
C-Diamant	5,5-5,7	10 <sup>12</sup> -10 <sup>14</sup>	800	2-8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	6-9	10 <sup>11</sup>	4-30	33
AlN	8-9	10 <sup>9</sup> -10 <sup>13</sup>	67-200	40-50
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-12	10 <sup>11</sup> -10 <sup>14</sup>	17-30	50-80

Ils appartiennent tous à la classe des oxydes dit « high k » dont la constante diélectrique est supérieure à celle de SiO<sub>2</sub>. La flexibilité des procédés de fabrication pour l'obtention d'un film adéquat pour le collage direct est également un critère de choix. Parmi eux, l'oxyde d'aluminium et le nitrure de silicium reviennent de nombreuses fois dans la littérature.

En termes de dissipateur thermique, le film de C-diamant constitue le meilleur candidat ( $\alpha_c = 800 W.m^{-1}.K^{-1}$ ) ; cependant la problématique de rugosification importante lié à la polycristallinité des dépôts du diamant nécessite des étapes de polissage difficilement réalisables à cause de son extrême dureté. L'obtention d'un film peu rugueux pourrait être envisageable pour de très faibles épaisseurs mais le gain apporté pour l'échauffement thermique resterait alors faible [Bresson et al. 2005]. Des propositions de réagréage par dépôt de SiO<sub>2</sub> ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont alors proposées comme alternative au polissage du diamant [De Beaumont 2007; Rabarot et al. 2010]. Mais la grande différence de coefficient de dilation thermique provoque l'apparition de fissures qui a pu être observée lors d'un recuit de consolidation à 1150°C [Yushin et al. 2002]. Ces inconvénients ralentissent son intégration comme BOX de SOI.

Ainsi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et AlN furent parmi les premiers « high k » à être véritablement intégrés comme BOX alternatif via une étape de collage [Bengtsson et al. 1996; Oshima et al. 2004]. Pourtant meilleur conducteur thermique que l'alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la réalisation d'un SOI à base d'AlN est peu étudiée [Bengtsson et al. 1996; De Beaumont 2007]. En effet, les critères d'adhésion sont en effet difficilement tenables, sans étape de CMP, de par la nature polycristalline du dépôt d'AlN qui engendre une rugosification de la surface dès 50 nm déposés. Il est cependant reporté quelques cas spécifiques d'AlN amorphes stables jusqu'à 1100°C lors de la réalisation d'un SOI par Smart Cut™ [Men et al. 2002]. En revanche la nature amorphe et l'obtention d'un dépôt peu rugueux par dépôt de couches atomiques en voie chimique (ALD), font de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un excellent candidat pour remplacer SiO<sub>2</sub> et justifient l'engouement de nombreuses études scientifiques que nous détaillerons au Chapitre 4. Les premiers résultats montrent en effet le bénéfice d'un collage direct hydrophile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en termes de tenue mécanique vis-à-vis du collage SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>. En effet, on observe un gain presque d'un facteur deux dès 300°C, avec ou sans une activation plasma O<sub>2</sub> [Chong and Tan 2009; Ikku et al. 2011; Daix et al. 2013]. Cependant des phénomènes de décollements, et de défauts interviennent après recuit comme montré en FIGURE 1-19 pour des structures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aussi des structures asymétriques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//SiO<sub>2</sub> [Ericsson et al. 1997; De Beaumont 2007; Puurunen et al. 2012] et restaient pour le moment sans explication détaillée, et sans solution technologiques. Toutefois nous verrons que la gestion de l'eau à l'interface de collage peut jouer un grand rôle dans la compréhension de ces phénomènes, comme dans le cas des collages directs hydrophiles à base de SiO<sub>2</sub>, et une partie des travaux de cette étude s'y consacra.

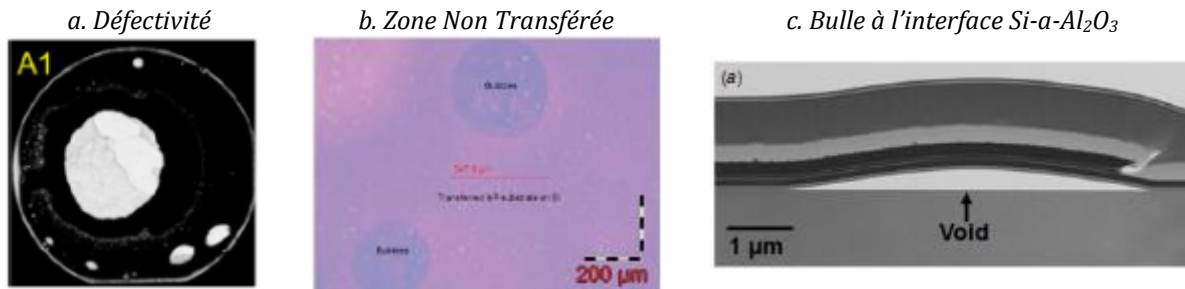


FIGURE 1-19. EXEMPLES DE DEFECTIVITE OBSERVEES (A) PAR MICROSCOPIQUE ACOUSTIQUE D'UN COLLAGE SI-A-AL2O3//A-AL2O3-SI RECUIT [Puurunen et al. 2012], (B) PAR MICROSCOPIQUE OPTIQUE D'UNE STRUCTURE INP//A-AL2O2-SI APRES SMART CUTTM [Fan et al. 2014], (C) PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE D'UNE STRUCTURE INGAA-A-AL2O3//A-AL2O3-SI APRES BESOI [Yokoyama et al. 2013].

Enfin certaines études font cas de l'utilisation d'un BOX alternatif basé sur une couche seule de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de bi-couche ( $\text{SiO}_2$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou de tri-couche ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), appelé aussi ONO pour « oxide-nitride-oxide », afin de diminuer également l'échauffement dans les substrats SOI [Xie et al. 2002; Xie et al. 2004; Roig et al. 2002]. Cette dernière configuration a également prouvé son utilité pour améliorer les performances de certains composants électroniques. Nous proposons de nous attarder sur certains exemples.

#### 1.2.1.2.2. Transfert de contrainte : le BOX ONO

Afin d'augmenter la vitesse de fonctionnement des dispositifs électroniques, notamment des transistors CMOS, ce qui équivaut à accélérer la mobilité des porteurs de charges, les industriels optent pour plusieurs stratégies dont l'une d'elle consiste à introduire une contrainte mécanique dans le film actif de silicium servant de canal de conduction. La première famille de solutions consiste à utiliser un film mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  alors précontraint, et/ou à épitaxier des source/drain en SiGe ou SiC plutôt qu'en silicium lors de la fabrication des transistors CMOS (CESL pour « Contact Etch Stop Layer », STS pour « Stress Memorization Techniques »,...) [Baudot 2011]. Une autre possibilité consiste à introduire cette contrainte avant la fabrication des transistors grâce à l'ingénierie du substrat. C'est le cas notamment lors de l'utilisation de (bi)couches SiGe et/ou Si épitaxiées directement sur Silicium massif ou sur substrats SOI (SGOI pour « Silicon-Germanium-On-Insulator » ...) ou par leur transfert par Smart Cut™. Ces substrats appartiennent à la catégorie des sSOI pour « Strained Silicon-On-Insulator ». Cependant, plutôt que de modifier les propriétés du film actif de silicium monocristallin de la structure SOI, certains travaux proposent de remplacer intelligemment l'oxyde enterré en  $\text{SiO}_2$  par une tricouche précontrainte de type  $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ , dont les étapes technologiques sont schématisées dans la Figure 1-20, afin de transférer la contrainte du nitrure de silicium après la gravure de tranchées [Baudot et al. 2009]. L'empilement est obtenu après le collage direct d'un substrat Si oxydé à un substrat SOI également oxydé sur lequel un film de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a été déposé par voie chimique. Le transfert de l'oxyde enterré et du film de silicium est alors réalisé par gravure sélective.

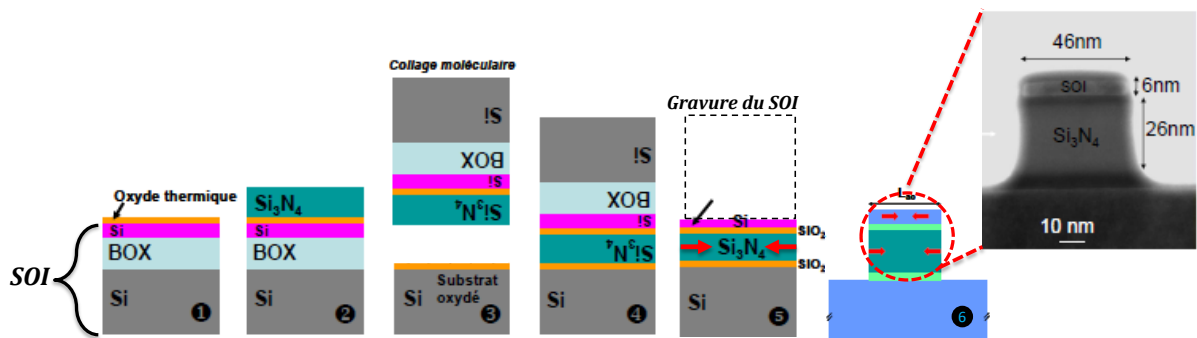


Figure 1-20. Exemple de procédé de transfert de contrainte par réalisation d'une structure SOI avec un oxyde enterré ONO mettant en jeu un collage direct  $\text{SiO}_2//\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-SOI}$  [Baudot et al. 2009].

Au cours des années, la présence d'un BOX ONO dans un substrat SOI a su démontrer ses nombreux avantages dans d'autres d'applications notamment en raison des propriétés physico-chimiques de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Brièvement nous pouvons citer son utilisation comme couche d'arrêt lors de la gravure sélective fine d'un transistors de type multi-grille [Patruno et al. 2007] ou sa capacité à stocker l'information dans les dispositifs de mémoire [Chang et al. 2011].

Dans cette partie, par ces exemples, nous avons pu démontrer la flexibilité du procédé de collage à intervertir l'oxyde enterré en  $\text{SiO}_2$  avec d'autres oxydes comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou nitrure comme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  afin de répondre aux exigences des applications. Dans la même optique, le support en silicium massif et/ou le film actif en silicium monocristallin peuvent être remplacés par d'autres matériaux dont nous donnons quelques exemples dans le paragraphe suivant.

### 1.2.1.3. Intégration de nouvelles hétérostructures SOI

Les premiers substrats de type SOI sont en fait des substrats SOS pour « Silicon-On-Sapphire » constitué d'un film mince de silicium sur un substrat de saphir ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [Kopperschmidt et al. 1997] Ce film de silicium, était auparavant épitaxié directement sur le substrat de saphir et comprenait d'importants défauts cristallin non souhaités [Burgener and Reedy 1997; Ishida et al. 1986]. Par l'assemblage d'un substrat saphir et d'un substrat silicium recuit à basse température ( $T < 300^\circ\text{C}$ ), la qualité cristalline est grandement améliorée. Ce substrat marque l'apparition de la première hétérostructure réalisée via une étape de collage direct, et d'autres suivront :  $\text{Ge//Saphir}$ ,  $\text{GaAs//InP}$ ,  $\text{Si//GaAs}$ ,  $\text{AlGaInP//GaP}$ ,  $\text{SiC//Si}$ ,  $\text{PZT//Si}$ , ... [Plößl and Kräuter 1999]. Cependant, la trop grande différence des coefficients de dilation thermique de ces matériaux, ici  $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{saphir}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , déjà à l'origine des problèmes rencontrés en épitaxie, provoque de fortes contraintes dans le collage pouvant mener à l'apparition de fissures pour un budget thermique trop important (cf Figure 1-21(a)). Des mécanismes de décollement/recollement peuvent également intervenir lors de la dilation thermique comme cela a pu être observé lors de la réalisation de collage  $\text{InP//GaAs}$ , provoquant des déformations à l'interface de collage [Imbert et al. 2015]. Cette nouvelle problématique constitue un véritable verrou technologique qui concernera alors toutes les hétérostructures, bien que l'amincissement d'un des deux substrats, comme le Si dans le substrat SOS, à quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur permet d'atténuer le phénomène dans quelques exemples précis [Abe et al. 1994]. Tout comme les collages hydrophiles  $\text{Si//Si}$  avec ou non un film de  $\text{SiO}_2$  à l'interface de collage, ils présentent pour la majorité une défektivité après recuit.

Dans le cadre, de l'amélioration de la vitesse de fonctionnement des dispositifs électroniques tels que les CMOS déjà évoquée dans le paragraphe 1.2.1.2.2, les industriels

peuvent également opter pour d'autres voies comme le changement de direction cristalline du silicium. Des substrats dit « twistés » voient alors le jour après transfert par Smart Cut™ d'un film Si monocristallin pivoté d'un angle  $\theta$  sur un substrat oxydé de Si également monocristallin [Fournel 2001; Yang et al. 2003; Bourdelle et al. 2006]. Une autre voie consiste à substituer le canal conducteur en Si par des matériaux à plus forte mobilité électronique comme le germanium ou les matériaux III-V (InP, GaAs, ...). Au vue de la faible stabilité thermique de leurs oxydes natifs III-V, et/ou de la pauvre qualité d'interface de  $\text{SiO}_2$ -III-V, d'autres films diélectriques sont préconisés en tant que BOX dont l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans les substrats III-V-OI (cf. Figure 1-21(b-c-d)). Nous pouvons citer comme exemple les substrats InGaAs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si réalisés par BESOI [Yokoyama et al. 2010; Yokoyama et al. 2013], les substrats InP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Si ou InP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si [Wang et al. 2012; Fan et al. 2014; Anantha and Tan 2014], Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -GaAs [Bower et al. 1993], et GaAs- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -InP [Hayashi et al. 2003]; ces derniers étant utilisés dans des applications d'optroniques.

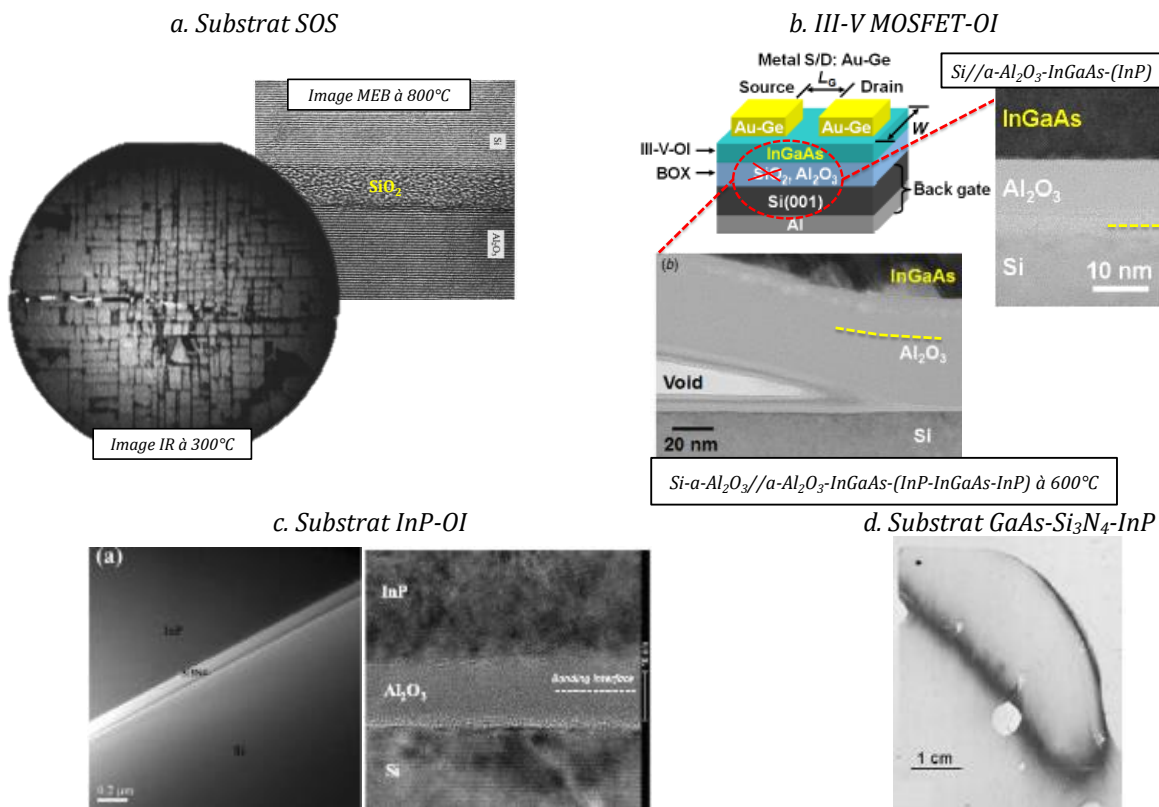


Figure 1-21. Exemples d'hétérostructures réalisées via une utilisation d'un procédé de collage direct.(a) Structure SOS mettant en jeu un collage Si-SiO<sub>2</sub>//α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant de nombreuses fissures après recuit à 300°C d'après [Kopperschmidt et al. 1997]. (b) MOSFET III-V-OI mettant en jeu un collage α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si ou α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin de réaliser un substrat InGaAs- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si [Yokoyama et al. 2010; Yokoyama et al. 2013](c) Substrat InP-OI mettant en jeu des collages  $\text{Si}_3\text{N}_4$ // $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ // $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'après [Wang et al. 2012; Anantha and Tan 2014] (d) Substrat GaAs- $\text{Si}_3\text{N}_4$ -InP mettant en jeu un collage  $\text{Si}_3\text{N}_4$ // $\text{Si}_3\text{N}_4$  présentant une certaine défektivité après recuit à 300°C [Hayashi et al. 2003]

Dans cette partie nous avons pu évoquer l'intérêt du procédé de collage direct lors de la réalisation de substrats avancées de type Silicon-On-Insulator et son évolution face à la diversification des matériaux dans cette structure. Parmi eux, l'alumine et le nitrure de silicium sont de nombreuses fois employés malgré l'apparition d'une défektivité pouvant mener au



décollement de l'empilement lors du recuit. Un des objectifs de cette thèse sera donc d'établir les mécanismes de collage de structures simplifiées afin d'appréhender ces phénomènes. Nous allons maintenant nous intéresser à une autre application récente du collage direct.

### 1.2.2. REALISATION DE COLLAGE HYBRIDE CU-OXYDE : DELAI D'INTERCONNEXION

Depuis l'invention de l'effet transistor par Shockley et al. en 1947 [Bardeen and Brattain 1948], jusqu'aux années 90, la fabrication de puces électroniques de plus en plus performantes n'était régie que par la miniaturisation des transistors selon les lois empiriques de G.E. Moore, l'un des trois fondateurs d'Intel© [Moore 1965; Moore 1975]. Les phénomènes parasites induits par cette drastique réduction d'échelle ont provoqué le ralentissement de la vitesse de fonctionnement de ces puces, comme le démontre la Figure 1-22, et ont conduit les industriels à deux grandes familles d'amélioration.

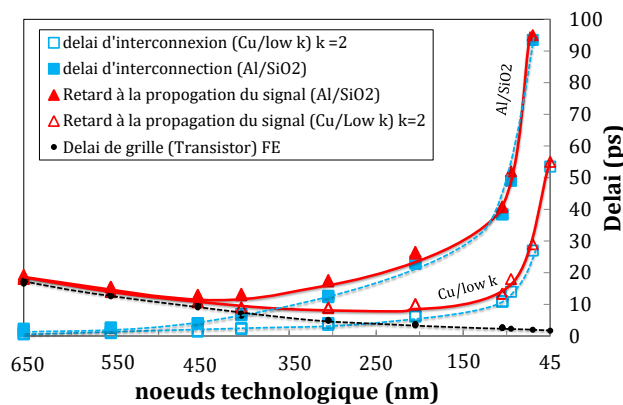


Figure 1-22. Prévision des retards de propagation du signal dans les circuits intégrés dus aux transistors Front-End (délai de grille) et aux interconnexions Back-End selon les nœuds technologique, d'après SEMATECH.

La première concerne le transistor de par son évolution architecturale (FinFET, Multigate, GAA, ...) à l'origine planaire, sa réalisation sur substrat avancées de type SOI (III-VOI, twisté, ...) à l'origine en silicium ou encore par l'apparition de nouveaux matériaux (III-V, high k, ...) et qui a pu être évoqué dans le paragraphe 1.2.1. La seconde concerne le réseau électrique, dits « réseau d'interconnexion », reliant les différentes fonctionnalités au sein d'une puce électronique. Nous proposons de nous attarder sur cette problématique.

Afin d'expliquer les délais de propagation du signal dans les réseaux d'interconnexion, historiquement à base d'Al et de SiO<sub>2</sub>, il est important de les exprimer en fonction des dimensions caractéristiques des lignes métalliques et des propriétés des matériaux par la relation suivante :

$$\tau(s) = R.C \text{ soit } \tau(s) = \left( \rho \frac{L}{H.W} \right) \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{HL}{e} + \frac{WL}{E} \right) [1.9]$$

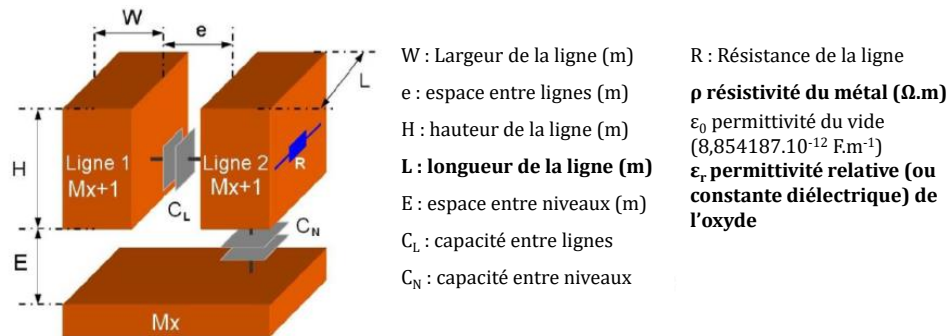


Figure 1-23. Représentation schématique de deux lignes métalliques d'interconnexions (modèle simplifié)

En analysant l'équation [1.9], on peut identifier trois paramètres clés à améliorer :

- ✓ **La résistivité du métal  $\rho$ .** L'aluminium ( $\rho_{Al}=2,65 \mu\Omega \cdot m$ ) est alors remplacé par des matériaux à plus faible résistivité. Motorola et IBM sont les premiers en 1998, à démontrer un transistor CMOS à base de cuivre ( $\rho_{Cu}=1,67 \mu\Omega \cdot m$ ) pour la génération 180 nm [Edelstein et al. 1997; Venkatesan et al. 1997].
- ✓ **La permittivité du diélectrique  $\epsilon_r$  ou constante diélectrique  $k$ .** Dans l'optique d'améliorer les performances, l'oxyde de silicium ( $k_{SiO_2}=3,9-4,2$ ) commence à être abandonné aux bénéfices de nouveaux diélectriques à faible constante diélectrique dit alors « low k » dont quelques exemples sont répertoriés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3. Constante diélectrique, densité et module de Young des nouveaux oxydes « low-k » [Bengtsson et al. 1996; Bresson et al. 2005][Bengtsson et al., 1996; Bresson et al., 2005] [Maex et al. 2003; Grill 2007; Volksen et al. 2010; Gupta 2009].

Matériaux	Méthode de dépôt	Constante Diélectrique k
SiO <sub>2</sub>	Thermique, CVD	3,9-4,5
F-SiO <sub>2</sub>	CVD	3,5-3,8
SiOCH (CDO)	CVD	2,9-3
p-SiOCH	CVD	<2,6
BCB	Spin-On	2,49-2,65
DLC, FDLC, SiDLC	CVD	2,5-3,7
HSQ, MSQ (SSQ)	Spin-On	2,75-3,25
SiLK (Flare)	Spin-On	2,6-2,8
p-SiO <sub>2</sub>	Aérogel/Xérogel	<2

Afin d'abaisser la constante diélectrique deux approches principales sont possibles :

D'une part par l'introduction de liaison à plus faible polarisabilité que Si-O, comme les liaisons Si-F et Si-C. L'oxyde de silicium dopé au fluor nommé FSG, SiOF, ou encore F-SiO<sub>2</sub> est notamment le premier à être introduit dès les nœuds technologie 180 nm [Yang et al. 1998]. Cependant l'introduction à forte dose d'atome F (plus de 4%), engendre de sévères problématiques de corrosion des lignes métalliques causant l'instabilité de l'oxyde et la formation d'acide fluorhydrique [Treichel et al. 1998]. Les polymères organiques déposés par Spin-On (Flare, BCB, SSQ, ...) ont également montrés des résultats encourageant par

l'introduction de liaisons Si-C, C-C au sein de chaînes carbonées et/ou groupes aliphatiques mais leur instabilité thermique limite leur application.

D'autre part, la diminution de la densité de ces liaisons polarisables a ensuite été abordée grâce à l'introduction de groupes à forts encombrements stériques dès la génération 90 nm [Jan et al. 2003; Kim et al. 2001]. C'est le cas notamment des oxydes  $\text{SiOCH}_3$  denses, abrégé SiOC ou CDO pour « Carbon Doped Oxide », dont le groupement méthyle est relié à un atome de silicium (cf. Figure 1-24(a)). Cette réduction de densité devient alors le paramètre majeur pour les futures générations. L'étape industrielle suivante a donc été d'introduire artificiellement de la porosité au sein du matériau. La présence de cavités nanométriques d'air ( $k_{\text{air}} = 1$ ) permet notamment d'abaisser la constante diélectrique d'après les modèles de Bruggeman et/ou Lorentz-Lorenz détaillée dans le Chapitre 2. Parmi les nouveaux candidats dénommés « Ultra Low-k », les  $\text{SiO}_2$  poreux obtenus par voie xérogel/aérogel montrent des résultats probants, dont une constante diélectrique inférieure à 2, mais leur fort taux de porosité (50-80%) et la taille mésoscopique des pores dégradent fortement leurs propriétés mécaniques, chimiques et donc handicapent leur intégration [Murray et al. 2002; Xiao et al. 2001]. Il est alors préféré l'oxyde de silicium dopé au carbone SiOC avec des propriétés poreuses optimisées. De plus, celui-ci l'avantage supplémentaire de réduire le nombre de liaisons Si-O hydrolysables et donc de diminuer les phénomènes de vieillissement des oxydes déposés comme  $\text{SiO}_2$  (TEOS, Silane, ...) [Sabbione et al. 2012; Rauer 2014]. D'autant plus qu'avec une constante diélectrique proche de 80 pour l'eau, le caractère hygroscopique du  $\text{SiO}_2$  est en effet à proscrire pour l'intégration dans le réseau d'interconnexions [Cheng et al. 2014; Michelon and Hoofman 2006]. Durant ces travaux nous nous consacrerons à cette nouvelle génération d'oxydes poreux et hydrophobes :  $\text{SiOCH}_3$ . Poussé à l'extrême, l'IRTS considère la création de cavités d'air dans les microprocesseurs, on parle de technologie « air-gap » comme étant la plus prometteuse, un exemple est donné en Figure 1-24(b) mais cela pose de sérieux problème de fabrication déjà rencontrés dans les systèmes MEMS : gravures sacrificielles, dépôts sélectifs, procédés de CMP... [Park et al. 2008b; Schulz and Schulze 2006].

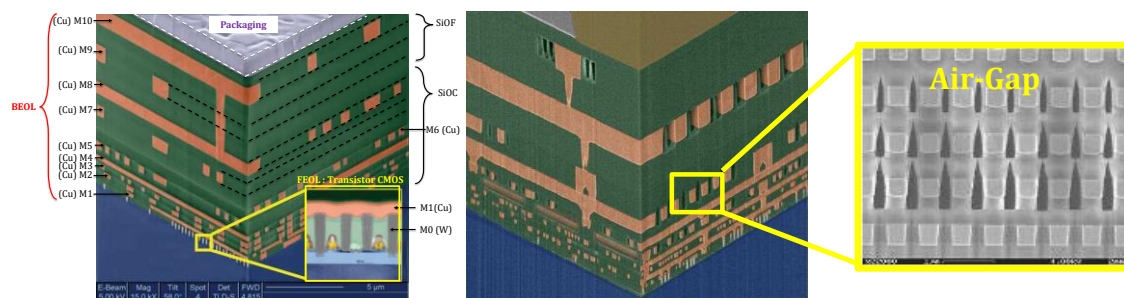


Figure 1-24. Images MEB (a) d'un microprocesseur à 10 niveaux de métallisation Cu et 1 niveau de métallisation W (M0). Les niveaux M1 à M8 sont isolés par un matériau SiOC et les niveaux M9 à M10 par un matériau SiOF d'après IBM, (b) (c) d'un microprocesseur présentant des cavités d'air d'après IBM et [Posseme 2012]

✓ **La longueur d'interconnexion L.** Au sein même d'une puce, ce paramètre ne peut être modifié par le collage direct. En revanche, pour relier deux puces entre elles, les interconnexions traditionnellement réalisées de façon planaire sont alors remplacées par des interconnexions verticales via le collage de deux puces, réduisant ainsi la longueur d'interconnexion. On parle d'intégration 3D. Au départ, réalisé principalement avec des couches isolantes (oxyde//oxyde) ou métalliques (Cu//Cu, W//W, ...), le collage permet maintenant d'amener les interconnexions directement à l'interface de collage grâce au

collage hybride cuivre-oxyde ( $\text{Cu-SiO}_2$ ) comme illustré sur la Figure 1-25(a) [Beilliard 2015; Benaissa et al. 2015].

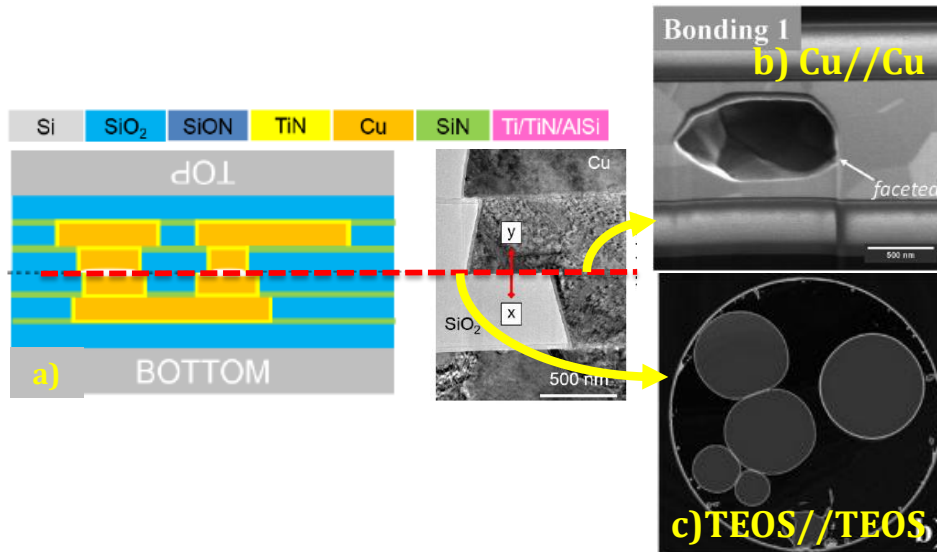


Figure 1-25. Réalisation d'interconnexions haute densité par collage hybride  $\text{Cu-SiO}_2$  [Beilliard et al. 2014] Exemples de défektivité observées après recuit à  $400^\circ\text{C}$  d'un collage direct (b)  $\text{Cu//Cu}$  [Gondcharton et al. 2014] et (c)  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  déposé [Sabbione et al. 2012]

Cette intégration nécessite des procédés basse température ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) afin d'éviter la diffusion de contaminants métalliques. Mais même à ces températures, la recristallisation du cuivre pose quelques problèmes par l'apparition de trous à l'interface de collage comme l'illustre la Figure 1-25(b). De plus l'oxyde de silicium ne peut donc plus être obtenu via une oxydation thermique à haute température (dès  $950^\circ\text{C}$ ) comme dans le cas de la réalisation des substrats SOI, mais déposé à basse température. Plusieurs oxydes déposés par CVD (TEOS ou Silane) sont alors étudiés à l'interface de collage [Rauer 2014; Sabbione et al. 2012]. Leur intégration pose parfois des problèmes, comme l'illustre la Figure 1-25(c), en raison de leur importante absorption d'eau au cours de leur contact prolongé avec l'atmosphère qui engendre une très forte défektivité dans des structures collées et recuites. Des solutions innovantes sont investiguées afin de stopper l'oxydation du silicium après diffusion de l'eau jusqu'à celui-ci, comme par l'exemple l'insertion de 15 nm de nitrure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  LPCVD à l'interface de dépôt  $\text{Si-SiO}_2$  [Sabbione et al. 2012]. Il peut également être espéré qu'au vu de son caractère hydrophobe, l'assemblage par collage direct d'ultra low-k poreux  $\text{SiOCH}_3$  s'affranchisse de ce phénomène. Il est donc très intéressant de se pencher sur l'évolution physico-chimique des collages directs associés aux matériaux  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiOCH}_3$  poreux dans le but d'une future intégration dans les réseaux d'interconnexion 3D.

Brièvement, une seconde technologie en rupture avec l'intégration haute densité, permet la réduction des longueurs d'interconnexion au sein même d'une puce : la technologie CoolCube™ [Batude et al. 2011]. Cette approche en trois dimensions (3D) repose sur l'assemblage et l'interconnexion verticale de plusieurs composants électroniques qui a pu être développée au sein du laboratoire CEA-LETI pour deux transistors CMOS (cf. Figure 1-26).

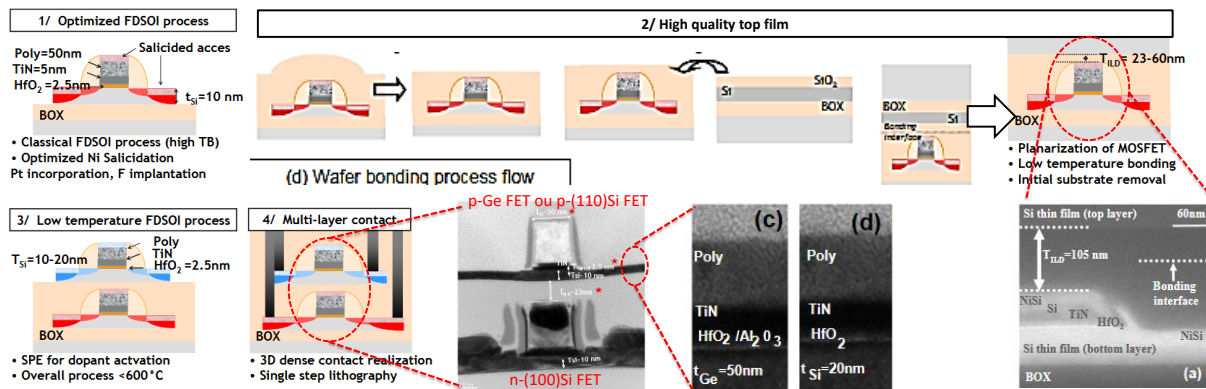


Figure 1-26. Assemblage de deux transistors via une étape de collage direct  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  par la technologie CoolCube™ [Batude et al. 2011]

Cette technologie est basée sur la réalisation d'un premier transistor (étape 1), suivie d'une étape de collage direct d'un film de silicium via un collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  (étape 2), puis finalement de la réalisation d'un second transistor à basse température ( $\leq 600^{\circ}\text{C}$ ) (étape 3) [Batude et al. 2011]. La flexibilité de ce procédé permet notamment la diversification de la nature des transistors empilés par exemple p-Ge MOSFET ou p-(110)Si MOSFET sur n-(110)Si MOSFET [Batude et al. 2011] ou encore n-InGaAs FET sur p-Ge MOSFET. Ce dernier est obtenu via le collage direct d'un substrat InGaAs-OI avec un oxyde enterré en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Irisawa et al. 2013].

Dans cette partie nous avons pu évoquer l'intérêt du procédé de collage direct lors de la réalisation de réseaux d'interconnexion et sa probable évolution face à la diversification des matériaux utilisés tant métalliques que diélectriques. Parmi eux, la dernière génération d'oxyde « ultra low k », l'oxyde poreux de silicium dopé au carbone  $\text{SiOCH}_3$  consiste un excellent choix d'investigation. Le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ainsi que l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se révèlent également de possibles candidats de substitution dans les différentes technologies d'intégration afin de limiter les effets d'auto-échauffement. Un des objectifs de cette thèse sera donc d'établir les mécanismes de collage de structures simplifiées avec ces trois films diélectriques. Nous allons maintenant nous intéresser à une ultime application du procédé de collage direct pouvant également utiliser ce type de collage.

### 1.2.3. REALISATION DE MEMS

Les microsystèmes électromécaniques, abrégés par MEMS, sont des composants constitués d'éléments mécaniques pilotés via un circuit électrique. Au vu de leurs dimensions micrométriques, leur élaboration s'inspire largement des procédés de fabrication de la microélectronique tels que par exemple les procédés de dépôt ou encore d'assemblage dont le collage direct.

La Figure 1-27 permet d'illustrer quelques exemples choisis de MEMS réalisés via une étape de collage direct comme (a) un capteur de mouvement de type gyroscopique avec la création d'un capot en Si par collage direct hydrophile Si//Si, (b) un détecteur thermique de type bolomètre avec la fabrication d'une membrane en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour ce dernier, la membrane, historiquement en poly-silicium est remplacée au profit d'une membrane  $\text{Si}_3\text{N}_4$  servant de support mécanique à un film transféré de silicium monocristallin dopé par le biais d'un collage  $\text{Si}_3\text{N}_4//\text{Si}$  et d'une gravure sélective [Sanchez et al. 1998]. L'intérêt du nitrure est ici double car

permet un fonctionnement à plus basses températures de ses propriétés thermiques (paragraphe 1.2.1.2.1), et du fait qu'il soit moins sujet à la corrosion atmosphérique [de Nivelles et al. 1996]. Le collage d'un substrat SOI à la future membrane en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est également une voie possible d'intégration. Le substrat ainsi que l'oxyde enterré du SOI sont alors également retirés par gravure sélective. C'est notamment le cas lors de la réalisation des sondes ultrason capacitives possédant une membrane Si (cf. Figure 1-27(d)).

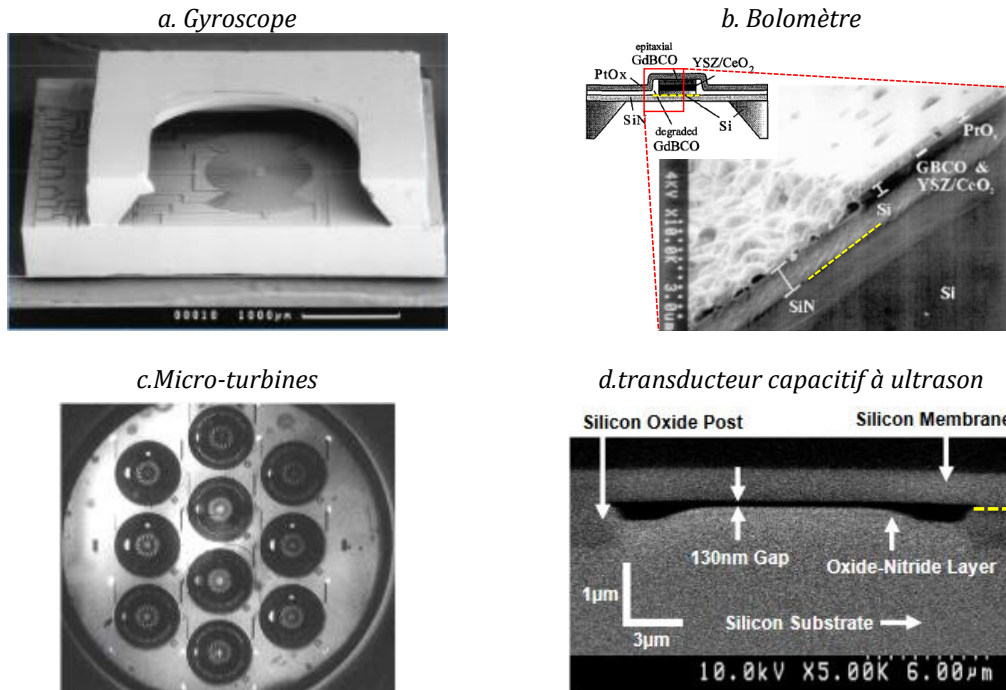


Figure 1-27. Exemples de MEMS réalisés via une utilisation d'un procédé de collage direct. Images MEB d'une structure mettant en jeu un collage  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  d'après BOSCH (a),  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  d'après [Sanchez et al. 1998](b) et  $\text{SiO}_2/\text{SOI}$  d'après [Park et al. 2008a] (d). Image Infrarouge (c) d'une structure mettant en jeu 6 collages  $\text{Si}/\text{Si}$  alignés d'après [Miki et al. 2002].

La majorité de ces systèmes MEMS sont réalisés par collage direct sous vide afin de limiter les problématiques de défektivité possibles lors des recuits, à cause de l'emprisonnement de gaz dans les cavités lors de la mise en contact des deux substrats. La précision d'alignement des motifs est également un verrou technologique important et bien illustrée par l'assemblage de 6 substrats de silicium à épaisseurs variables via des étapes de collage direct  $\text{Si}/\text{Si}$  lors de la réalisation de micro-turbines 3D (Figure 1-27(c)).

### 1.3.CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, nous avons défini de façon approfondie le procédé de collage direct en exposant ses avantages vis-à-vis des autres procédés d'assemblage mais également les prérequis exigeants mais nécessaires à la spontanéité de l'adhésion de deux surfaces. Parmi eux les contaminations organiques, particulières doivent être absentes et une microrugosité de surface très faible est exigée. Le renforcement de la tenue mécanique de l'assemblage est alors obtenu par traitement thermique. Afin d'appréhender les mécanismes de collage à bases de films diélectriques autres que  $\text{SiO}_2$ . La présentation des modèles à base de  $\text{SiO}_2$  thermique est importante et constitue la référence de nombreux travaux au sein du laboratoire. Plus particulièrement le modèle de fermeture par écrasement des aspérités établi par Rieutord constituera notre référence pour nos futurs travaux de collage de films diélectriques autres que

---

SiO<sub>2</sub>. Au vu des applications du collage direct dans la microélectronique comme la réalisation de substrats avancés, de réseaux d'interconnexion, et dans les micro technologies, nous avons pu sélectionner trois matériaux d'intérêt : l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et l'oxyde poreux de silicium carboné (SiOCH<sub>3</sub>). L'objectif de ce manuscrit est ainsi de proposer les mécanismes de collage direct hydrophile de structures collées associées en se référant aux mécanismes établis par Ventosa pour SiO<sub>2</sub>. En raison des propriétés différentes et des applications visées de ces trois matériaux, nous avons fait le choix de les séparer en trois chapitres distincts. Ils auront cependant la même architecture en débutant par une étude préliminaire des transformations physico-chimiques susceptibles d'être rencontrés par le film lors d'une procédure de collage : nettoyage chimique et recuit thermique. Chaque seconde partie de chapitre sera alors consacrée à la compréhension de l'interaction de ces phénomènes sur les mécanismes de collage direct.

## 1.4. BIBLIOGRAPHIE

- ABE, T. AND MATLOCK, J.H. 1990. Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology. *Solid State Technology* 33, 11, 39–40.
- ABE, T., OHKI, K., UCHIYAMA, A., NAKAZAWA, K., AND NAKAZATO, Y. 1994. Dislocation-Free Silicon on Sapphire by Wafer Bonding. *Japanese Journal of Applied Physics* 33, 1B, 514–518.
- ACOSTA-ALBA, P., KONONCHUK, O., AND CLAVERIE, A. 2014. Surface self-diffusion of silicon during high temperature annealing. *Journal of Applied Physics* 115, 134903.
- ANANTHA, P. AND TAN, C.S. 2014. Homogeneous Chip to Wafer Bonding of InP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si Using UV/O<sub>3</sub> Activation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, 4, P43–P47.
- ANGLICUS, B. *De proprietatibus rerum, livre 16, chapitre 4, p. 718, 1601.* .
- ANTYPAS, G.A. AND EDGE-CUMBE, J. 1975. Glass-sealed GaAs-AlGaAs transmission photocathode. *Applied Physics Letters* 26, 7, 371.
- ARGOUD, M. 2013. *Mécanismes de collage et de transfert de lms monocristallins dans des structures à couches de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie.* .
- ASPAR, B., MORICEAU, H., JALAGUIER, E., ET AL. 2001. The generic nature of the Smart-Cut® process for thin film transfer. *Journal of Electronic Materials* 30, 7, 834–840.
- BATUDE, P., VINET, M., PREVITALI, B., ET AL. 2011. Advances, challenges and opportunities in 3D CMOS sequential integration. *IEEE*, 7.3.1–7.3.4.
- BAUDIN, F. 2014. *Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température de couches métalliques et oxydes métalliques. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie.* .
- BAUDOT. 2011. .
- BAUDOT, S., ANDRIEU, F., KOSTRZEWA, M., ET AL. 2009. Simulation and Characterization of Strain induced by an Original “Embedded Buried Nitride” Technique. *ECS Transactions* 19, 4, 37–42.
- BEILLIARD, Y. 2015. *Étude de l'intégration du collage direct cuivre/oxyde pour l'élaboration d'une architecture 3D-SIC.* .
- BEILLIARD, Y., MOREAU, S., CIOCCIO, L.D., ET AL. 2014. Advances toward reliable high density Cu-Cu interconnects by Cu-SiO<sub>2</sub> direct hybrid bonding. *IEEE*, 1–8.
- BENAISSA, L., GONDCHARTON, P., IMBERT, B., ET AL. 2015. 3D Sequential Integration via Direct Bonding of Highly Conductive Sputtered Tungsten Films. *Proceedings of Solid State Devices and Materials, Japon.*
- BENGTSSON, S. AND AMIRFEIZ, P. 2000. Room temperature wafer bonding of silicon, oxidized silicon, and crystalline quartz. *Journal of Electronic Materials* 29, 7, 909–915.
- BENGTSSON, S., BERGH, M., CHOUMAS, M., OLESEN, C., AND JEPSON, K.O. 1996. Applications of aluminium nitride films deposited by reactive sputtering to Silicon-On-Insulator Materials. *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 4175–4181.
- BERTHOLD, A., NICOLA, L., SARRO, P., AND VELLEKOOP, M.. 2000. Glass-to-glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers. *Sensors and Actuators A: Physical* 82, 1-3, 224–228.
- BLOT, X. 2015. *Réalisation, caractérisation et modélisation de collages de matériaux III-V pour cellules photovoltaïques à concentration. Thèse de doctorat de l'Université Grenoble Alpes: spécialité nano Electronique et nano Technologies.* .



- 
- BOURDELLE, K., RAYSSAC, O., LAMBERT, A., ET AL. 2006. Fabrication of Directly Bonded Si Substrates with Hybrid Crystal Orientation for Advanced Bulk CMOS Technology. *ECS Transactions* 3, 4, 409–415.
- BOWER, R.W., ISMAIL, M.S., AND ROBERDS, B.E. 1993. Low temperature Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> direct bonding. *Applied Physics Letters* 62, 26, 3485–3487.
- BRESSON, N., CRISTOLOVEANU, S., MAZURE, C., LETERTRE, F., AND IWAI, H. 2005. Integration of buried insulators with high thermal conductivity in SOI MOSFETs: Thermal properties and short channel effects. *Solid-State Electronics* 49, 1522–1528.
- BRUEL, M. 1991. Process for the production of thin semiconductor material films. <http://www.google.fr/patents/US5374564>.
- BRUEL, M. 1995. Silicon on insulator material technology. *Electronics Letters* 31, 14, 1201–1202.
- BURGENER, M.L. AND REEDY, R.E. 1997. Minimum charge FET fabricated on an ultrathin silicon on sapphire wafer. <http://www.google.fr/patents/US5600169>.
- CELLER, G.K. AND CRISTOLOVEANU, S. 2003. Frontiers of Silicon-On-Insulator. *Journal of Applied Physics* 93, 4955.
- CHANG, S.-J., BAWEDIN, M., XIONG, W., LEE, J.-H., AND CRISTOLOVEANU, S. 2011. Hysteresis Effects in FinFETs with ONO Buried Insulator. *ECS Transactions* 35, 5, 79–84.
- CHENG, Y.-L., LEON, K.-W., HUANG, J.-F., CHANG, W.-Y., CHANG, Y.-M., AND LEU, J. 2014. Effect of moisture on electrical properties and reliability of low dielectric constant materials. *Microelectronic Engineering* 114, 12–16.
- CHENG, Y.T., LIN, L., AND NAJAFI, K. 2000. Localized silicon fusion and eutectic bonding for MEMS fabrication and packaging. *Journal of Microelectromechanical Systems* 9, 1, 3–8.
- CHONG, G. AND TAN, C. 2009. Low temperature PE-TEOS oxide bonding assisted by a thin layer of high-k dielectric. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 11, 408–411.
- DAIX, N., CZORNOMAZ, L., CAIMI, D., ROSSEL, C., SOUSA, M., AND FOMPEYRINE, J. 2013. Thermal stability of ultra-thin InGaAs-on-insulator substrates. *2013 IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)*, 1–2.
- DE BEAUMONT, C. 2007. *Mise en Oeuvre de diélectrique thermiquement conducteurs dans la technologie de fabrication Smart-Cut de substrats Silicium sur Isolant. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité micro et nano électronique.*
- DESAGULIER, J.T. 1725. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 33, 345.
- EDELSTEIN, D., HEIDENREICH, J., GOLDBLATT, R., ET AL. 1997. Full copper wiring in a sub-0.25  $\mu\text{m}$  CMOS ULSI technology. *IEEE*, 773–776.
- ERICSSON, P., BENGTSSON, S., SKARP, J., AND KANNIAINEN, T. 1997. Bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-covered Si-wafers for high thermally conductive SOI-materials. *Electrochemical Society. Proceedings*, Volume, 576–583.
- ESSER, R.H., HOBART, K.D., AND KUB, F.J. 2002. Directional diffusion and void formation at a Si (001) bonded wafer interface. *Journal of Applied Physics* 92, 4, 1945.
- FAN, J., TU, L., AND TAN, C. 2014. High-k Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material in low temperature wafer-level bonding for 3D integration application. *American Institute of Physics Advances* 4, 031311.
- FARRENS, S. 2009. Metal based wafer bonding techniques for wafer level packaging. *Süss Report*, 14–7.
- FEIJOO, D., CHABAL, Y.J., AND CHRISTMAN, S.B. 1994. Silicon wafer bonding studied by infrared absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters* 65, 20, 2548–2550.

- FOURNEL, F. 2001. *Réalisation par adhesion moleculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et controlée du dépôt de nanostructures.* .
- FOURNEL, F. 2012. Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology. *Journal of Applied Physics, Volume 111*, 104907.
- FOURNEL, F., MARTIN-COCHER, C., RADISSON, D., ET AL. 2015. Water Stress Corrosion in Bonded Structures. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P124–P130.
- FOURNEL, F., MORICEAU, H., VENTOSA, C., ET AL. 2008. Low Temperature Wafer Bonding. *ECS Transactions* 16, 8, 475–488.
- GODBAY, D., HUGHES, H., KUB, F., ET AL. 1990. A Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub> strained-layer etch stop for the generation of thin layer undoped silicon. *Applied Physics Letters* 56, 4, 373.
- GONDCHARTON, P. 2015. *Intégration du collage direct: Couches minces métalliques et évolutions morphologiques.* .
- GONDCHARTON, P., IMBERT, B., BENAÏSSA, L., AND VERDIER, M. 2014. Voiding Phenomena in Copper-Copper Bonded Structures: Role of Creep. *ECS Transactions* 64, 5, 357–367.
- GREENWOOD, J.A. AND WILLIAMSON, J.B.P. 1966. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 295, 1442, 300–319.
- GRIERSON, D. AND TURNER, K.T. 2010. Characterization of Hysteresis of Surface Energy in Room-Temperature Direct Bonding Processes. 573–580.
- GRILL, A. 2007. Low and Ultralow Dielectric Constant Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. In: M.R. Baklanov, M.L. Green and K. Maex, eds., *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1–32.
- GUI, C., ELWENSPOEK, M., TAS, N., AND GARDENIERS, J.G.E. 1999. The effect of surface roughness on direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 85, 10, 7448.
- GUPTA, T. 2009. Dielectric Materials. In: *Copper Interconnect Technology*. Springer New York, New York, NY, 67–110.
- HAISMA, J. 1967. Construction and properties of short stable gas lasers. *Philips Research Reports* 1, 1–76.
- HAISMA, J., SPIERINGS, B.A.C.M., BIERMANN, U.K.P., AND VAN GORKUM, A.A. 1994. Diversity and feasibility of direct bonding: a survey of a dedicated optical technology. *Applied Optics* 33, 7, 1154.
- HAYASHI, S., BRUNO, D., SANDHU, R., AND GOORSKY, M.S. 2003. Wafer bonding for III–V on insulator structures. *Journal of Electronic Materials* 32, 8, 877–881.
- HERTZ, H. 1881. The Contact of Elastic Solids. *J. Reine Angew. Math.* 92, 156–171.
- ICHIKAWA, T., YONEHARA, T., SAKAMOTO, M., ET AL. 1995. Method for producing semiconductor articles. <http://www.google.pl/patents/US5466631>.
- IKKU, Y., YOKOYAMA, M., IIDA, R., ET AL. 2011. ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated direct wafer bonding for III-V CMOS photonics platform. *Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2011 and 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 1–4.
- IMBERT, B., BLOT, X., TAUZIN, A., ET AL. 2015. Mechanical understanding of 100 mm InP and GaAs direct bonded heterostructure. *Microsystem Technologies* 21, 5, 973–977.
- IRISAWA, T., ODA, M., KAMIMUTA, Y., ET AL. 2013. Demonstration of InGaAs/Ge dual channel CMOS inverters with high electron and hole mobility using stacked 3D integration. *2013 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, T56–T57.

- 
- ISHIDA, M., YASUDA, Y., OHYAMA, H., WAKAMATSU, H., ABE, H., AND NAKAMURA, T. 1986. Growth and properties of Si films on sapphire with predeposited amorphous Si layers. *Journal of Applied Physics* 59, 12, 4073.
- IZUMI, K., DOKEN, M., AND ARIYOSHI, H. 1978. C.M.O.S. devices fabricated on buried SiO<sub>2</sub> layers formed by oxygen implantation into silicon. *Electronics Letters* 14, 18, 593.
- JAN, C.-H., BIELEFELD, J., BUEHLER, M., ET AL. 2003. 90 nm generation, 300 mm wafer low k ILD/Cu interconnect technology. *IEEE*, 15–17.
- JOHNSON, K.L., KENDALL, K., AND ROBERTS, A.D. 1971. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 324, 1558, 301–313.
- KERN, W. AND PUOTINEN, D.A. 1970. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in semiconductor technology. *RCA Review* 31, 207.
- KIM, J., JEONG, B., CHIAO, M., AND LIN, L. 2009. Ultrasonic Bonding for MEMS Sealing and Packaging. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* 32, 2, 461–467.
- KIM, J.Y., HWANG, M.S., KIM, Y.-H., KIM, H.J., AND LEE, Y. 2001. Origin of low dielectric constant of carbon-incorporated silicon oxide film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 90, 5, 2469.
- KIM, T.H., HOWLADER, M.M.R., ITOH, T., AND SUGA, T. 2003. Room temperature Cu–Cu direct bonding using surface activated bonding method. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21, 2, 449.
- KISSINGER, G. AND KISSINGER, W. 1991. Hydrophilicity of Silicon Wafers for Direct Bonding. *physica status solidi (a)* 123, 1, 185–192.
- KOPPERSCHMIDT, P., KÄSTNER, G., HESSE, D., ZAKHAROV, N.D., AND GÖSELE, U. 1997. High bond energy and thermomechanical stress in silicon on sapphire wafer bonding. *Applied Physics Letters* 70, 22, 2972–2974.
- LASKY, J.B. 1986. Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies. *Applied Physics Letters* 48, 1, 78.
- MACK, S., BAUMANN, H., AND GÖSELE, U. 1996. Gas development at the interface of directly bonded silicon wafers: investigation on silicon-based pressure sensors. *Sensors and Actuators A: Physical* 56, 3, 273–277.
- MAEX, K., BAKLANOV, M.R., SHAMIRYAN, D., LACOPI, F., BRONGERSMA, S.H., AND YANOVITSKAYA, Z.S. 2003. Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics* 93, 11, 8793.
- MASSY, D. 2015. *Etude de la dynamique de fracture dans la technologie Smart-Cut. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité physique.* .
- MEN, C., XU, Z., AN, Z., ET AL. 2002. Fabrication of SOI structure with AlN film as buried insulator by Ion-Cut process. *Applied Surface Science* 199, 287–292.
- MICHALSKE, T.A. AND FULLER, E.R. 1985. Closure and Repropagation of Healed Cracks in Silicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society* 68, 11, 586–590.
- MICHELON, J. AND HOOFMAN, R.J.O.M. 2006. Moisture Influence on Porous Low- $\kappa$  Reliability. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 6, 2, 169–174.
- MIKI, N., ZHANG, X., KHANNA, R., AYON, A.A., WARD, D., AND SPEARING, S.M. 2002. A study of multi-stack silicon-direct wafer bonding for MEMS manufacturing. 407–410.

- MITANI, K. AND GÖSELE, U. 1992. Formation of interface bubbles in bonded Silicon wafers: a thermodynamic model. *Applied Physics Letters A, Volume 54*, 543–552.
- MOORE, G.E. 1965. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics 38*, 8, 114.
- MOORE, G.E. 1975. Progress In Digital Integrated Electronics. *Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE*, 11–13.
- MORICEAU, H. 2012. Low temperature direct bonding: An attractive techniques for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability, Volume 52*, 331–341.
- MORICEAU, H., RIEUTORD, F., MORALES, C., ET AL. 2007. Direct Wafer Bonding for Nanostructure Preparations. *Solid State Phenomena 121-123*, 29–32.
- MOULET, J.-S., PIJOLAT, M., DECHAMP, J., ET AL. 2008. High piezoelectric properties in LiNbO<sub>3</sub> transferred layer by the Smart Cut technology for ultra wide band BAW filter applications. *IEEE*, 1–4.
- MOUNIER, E., BARON, J., AND PIZZAGALLI, A. 2012. Permanent and temporary wafer bonding for 3DICS: Market and applications overview. *IEEE*, 11–11.
- MURRAY, C., FLANNERY, C., STREITER, I., ET AL. 2002. Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low-k SiO<sub>2</sub> xerogel films. *Microelectronic Engineering 60*, 1–2, 133–141.
- NAMAVAR, F., CORTESI, E., AND SIOSHANSI, P. 1988. Low-Defect, High-Quality Simox Produced By Multiple Oxygen Implantation with Substoichiometric Total Dose. *MRS Proceedings 128*.
- NAVARRO, E. 2014. Direct wafer bonding dynamics. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01048574/document>.
- NGUYEN, B.-Y., CELLER, G., AND MAZURE, C. 2009. A review of SOI Technology and its applications. *Journal Integrated Circuits and Systems 4*, 2, 51–54.
- NIKLAUS, F., STEMME, G., LU, J.-Q., AND GUTMANN, R.J. 2006. Adhesive wafer bonding. *Journal of Applied Physics 99*, 3, 031101.
- DE NIVELLE, M.J.M.E., BRUIJN, M.P., FRERICKS, M., ET AL. 1996. A High-T<sub>c</sub> Superconductor Bolometer for Remote Sensing of Atmospheric OH. *Le Journal de Physique IV 06*, C3, C3–423–C3–428.
- OHWAKI, T., TAKEDA, M., AND TAKAI, Y. 1997. Characterization of Silicon Native Oxide Formed in SC-1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Wet Ozone Processes. *Japanese Journal of Applied Physics 36*, Part 1, No. 9A, 5507–5513.
- OSHIMA, K., CRISTOLOVEANU, S., GUILLAUMOT, B., IWAI, H., AND DELEONIBUS, S. 2004. Advanced SOI MOSFETs with burried alumina and groun plane: self-heating and short-channel effects. *Solid-State Electronics 48*, 907–917.
- OURMAZD, A., TAYLOR, D.W., RENTSCHLER, J.A., AND BEVK, J. 1987. Si → SiO<sub>2</sub> transformation: Interfacial structure and mechanism. *Physical Review Letters 59*, 2, 213–216.
- PARK, K.K., LEE, H.J., KUPNIK, M., ORALKAN, O., AND KHURI-YAKUB, B.T. 2008a. Fabricating capacitive micromachined ultrasonic transducers with direct wafer-bonding and LOCOS technology. *IEEE*, 339–342.
- PARK, S., ALLEN, S.A.B., AND KOHL, P.A. 2008b. Air-Gaps for High-Performance On-Chip Interconnect Part II: Modeling, Fabrication, and Characterization. *Journal of Electronic Materials 37*, 10, 1534–1546.
- PATRUNO, P., KOSTRZEWA, M., LANDRY, K., ET AL. 2007. Study of Fin Profiles and MuGFETs built on SOI Wafers with a Nitride-Oxide Buried Layer (NO<sub>x</sub>-BL) as the Buried Insulator Layer. *2007 IEEE International SOI Conference Proceedings*, 51–52.

- 
- PLÖBL, A. AND KRÄUTER, G. 1999. Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 25, 1-2, 1–88.
- POSSEME, N. 2012. *Etude de l'intégration des matériaux à très faible permittivité diélectrique dans une structure damascène pour les filières technologiques CMOS. hèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité microélectronique.* .
- PUURUNEN, R.L., SUNI, T., YLIVAARA, O.M.E., ET AL. 2012. Silicon full wafer bonding with atomic layer deposited titanium dioxide and aluminium oxide intermediate films. *Sensors and Actuators A* 188, 268–276.
- RABAROT, M., WIDIEZ, J., SAADA, S., ET AL. 2010. Silicon-On-Diamond layer integration by wafer bonding technology. *Diamond and Related Materials* 19, 7-9, 796–805.
- RADISSON, D. 2014. *Collage direct sur surfaces structurées.* .
- RAUER, C. 2014. *Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu.* .
- RAYSSAC, O. 1999. *Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité science et génie des matériaux.* .
- REESON, K.J., ROBINSON, A.K., HEMMENT, P.F.L., ET AL. 1988. The role of implantation temperature and dose in the control of the microstructure of SIMOX structures. *Microelectronic Engineering* 8, 163–186.
- REINHARDT, K. AND KERN, W. 2008. *Handbook of silicon wafer cleaning technology.* .
- RIEUTORD, F., EYMERY, J., FOURNEL, F., ET AL. 2001. High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding. *Physical Review B* 63, 12, 125408.
- RIEUTORD, F., MORICEAU, H., BENEYTON, R., CAPELLO, L., MORALES, C., AND CHARVET, A.-M. 2006. Rough Surface Adhesion Mechanisms for Wafer Bonding. *ECS Transactions* 3, 6, 205–215.
- ROIG, J., FLORES, D., VELLVEHI, M., REBOLLO, J., AND MILLAN, J. 2002. Reduction of self-heating effect on SOIM devices. *Microelectronics Reliability* 42, 61–66.
- SABBIONE, C., CIOCCIO, L.D., VANDROUX, L., NIETO, J.-P., AND RIEUTORD, F. 2012. Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 112, 6, 063501.
- SANCHEZ, S., ELWENSPOEK, M., CHENGQUN GUI, ET AL. 1998. A high-T/sub c/ superconductor bolometer on a silicon nitride membrane. *Journal of Microelectromechanical Systems* 7, 1, 62–68.
- SANCHEZ, S., GUI, C., AND ELWENSPOEK, M. 1997. Spontaneous direct bonding of thick silicon nitride. *Journal of Micromechanics and Microengineering, Volume 7*, 111–113.
- SCHULZ, S. AND SCHULZE, K. 2006. Achieving ultra low k dielectric constant for nanoelectronics interconnect systems. *IEEE*, 298–301.
- SHIMATSU, T. AND UOMOTO, M. 2010. Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 28, 4, 706.
- SHIMBO, M., FURUKAWA, K., FUKUDA, K., AND TANZAWA, K. 1986. Silicon-to-silicon direct bonding method. *Journal of Applied Physics* 60, 8, 2987.
- SPARKS, D., QUEEN, G., WESTON, R., ET AL. 2001. Wafer-to-wafer bonding of nonplanarized MEMS surfaces using solder. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 11, 6, 630–634.
- STENGL, R., TAN, T., AND GÖSELE, U. 1989. A model for the silicon wafer bonding process. *Japanese Journal of Applied Physics* 28, 10, 1735–1741.

- STOEMENOS, J., JAUSSAUD, C., BRUEL, M., AND MARGAIL, J. 1985. New conditions for synthesizing SOI structures by high dose oxygen implantation. *Journal of Crystal Growth* 73, 3, 546–550.
- STRAGIER, A.-S. 2011. *Elaboration et caractérisation de structures Silicium-sur-Isolant réalisées par la technologie Smart Cut™ avec une couche fragile enterrée en silicium poreux*. Lyon, INSA.
- STRAGIER, A.-S., SIGNAMARCHEIX, T., SALVETA, T., ET AL. 2011. 200 mm silicon on porous layer substrates made by smart-cut technology for double layer-transfert applications. *Journal of Electrochemical Society* 158, 5, H595–H599.
- TAKAGI, H., KIKUCHI, K., MAEDA, R., CHUNG, T.R., AND SUGA, T. 1996. Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature. *Applied Physics Letters* 68, 16, 2222.
- TAKAGI, H., UTSUMI, J., TAKAHASHI, M., AND MAEDA, R. 2008. Room-Temperature Bonding of Oxide Wafers by Ar-beam Surface Activation. ECS, 531–537.
- TAN, C.S. AND CHONG, G.Y. 2011. Low temperature wafer bonding of low- carbon doped oxide (CDO) for high performance 3D IC application. *Journal of the Electrochemical Society* 158, 11, H1107–H1112.
- TICK, P.A. 1984. Water durable glasses with ultra low melting temperatures. *Physics and Chemistry of Glasses* 25, 6, 149–154.
- TONG, Q.-Y., CHA, G., GAFITEANU, R., AND GOSELE, U. 1994. Low temperature wafer direct bonding. *Journal of Microelectromechanical Systems* 3, 1, 29–35.
- TONG, Q.-Y. AND GÖSELE, U. 1999. *Semiconductor wafer bonding : science and technology. s.l.:Wiley*.
- TREICHEL, H., RUHL, G., ANSMANN, P., WÜRL, R., MÜLLER, C., AND DIETLMEIER, M. 1998. Low dielectric constant materials for interlayer dielectric. *Microelectronic Engineering* 40, 1, 1–19.
- VAN BUEREN, H.G., HAISMA, J., AND DE LANG, H. 1962. A small and stable continuous gas laser. *Physics Letters* 2, 7, 340–341.
- VENKATESAN, S., GELATOS, A.V., HISRA, S., ET AL. 1997. A high performance 1.8 V, 0.20  $\mu\text{m}$  CMOS technology with copper metallization. IEEE, 769–772.
- VENTOSA, C. 2009. *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie.*
- VENTOSA, C., MORALES, C., LIBRALESSO, L., ET AL. 2009. Mechanism of Thermal Silicon Oxide Direct Wafer Bonding. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 10, H373–H375.
- VENTOSA, C., RIEUTORD, F., LIBRALESSO, L., MORALES, C., FOURNEL, F., AND MORICEAU, H. 2008. Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 104, 12, 123524.
- VINCENT, S., RADU, I., LANDRU, D., LETERTRE, F., AND RIEUTORD, F. 2009. A model of interface defect formation in silicon wafer bonding. *Applied Physics Letters* 94, 10, 101914.
- VOLKSEN, W., MILLER, R.D., AND DUBOIS, G. 2010. Low dielectric constant materials. *Chemical Reviews* 110, 1, 56–110.
- WALLIS, G. 1969. Field Assisted Glass-Metal Sealing. *Journal of Applied Physics* 40, 10, 3946.
- WANG, Y., KEH-TING, D., WANG, Q., PU, J., LIU, C., AND HO, S.-T. 2012. Low Temperature Direct Bonding of InP and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Coated Silicon Wafers for Photonic Device Integration. *Journal of The Electrochemical Society* 159, 5, H507–H510.
- WATANABE, M. AND TOOI, A. 1966. Formation of SiO<sub>2</sub> Films by Oxygen-Ion Bombardment. *Japanese Journal of Applied Physics* 5, 8, 737–738.

- 
- WELDON, M.K., MARSICO, V.E., CHABAL, Y.J., HAMANN, D.R., CHRISTMAN, S.B., AND CHABAN, E.E. 1996. Infrared spectroscopy as a probe of fundamental processes in microelectronics: silicon wafer cleaning and bonding. *Surface Science* 368, 1-3, 163-178.
- WOLFFENBUTTEL, R.F. AND WISE, K.D. 1994. Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature. *Sensors and Actuators A: Physical* 43, 1-3, 223-229.
- XIAO, X., STREITER, R., WOLF, H., RUAN, G., MURRAY, C., AND GESSNER, T. 2001. Simulation of the dielectric constant of aerogels and estimation of their water content. *Microelectronic Engineering* 55, 1-4, 53-57.
- XIE, X., LIN, Q., LIU, W., AND LIN, C. 2004. Studies on silicon-on-insulator-multilayer structures prepared by epitaxial layer transfert. *Materials Letters* 58, 465-469.
- XIE, X., ZHANG, N., MEN, C., ET AL. 2002. Fabrication of silicon-on-insulator structure with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as buried insulating films by epitaxial layer transfer. *Journal of Crystal Growth* 245, 207-211.
- YANG, M., IEONG, M., SHI, L., ET AL. 2003. High performance CMOS fabricated on hybrid substrate with different crystal orientations. 18.7.1-18.7.4.
- YANG, S., AHMED, S., ARCOT, B., ET AL. 1998. A high performance 180 nm generation logic technology. IEEE, 197-200.
- YOKOYAMA, M., IIDA, R., IKKU, Y., ET AL. 2013. Formation of III-V-on-insulator structures on Si by direct wafer bonding. *Semiconductor Science and Technology* 28, 9, 094009.
- YOKOYAMA, M., YASUDA, T., TAKAGI, H., ET AL. 2010. III-V-semiconductor-on-insulator MISFETs on Si with buried SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers by direct wafer bonding. *2010 International Conference on Indium Phosphide & Related Materials (IPRM)*, 1-4.
- YONEHARA, T. AND SAKAGUCHI, K. ELTRAN; Novel SOI wafer technology. *JSAP International* 4.
- YUSHIN, G.N., WOLTER, S.D., KVIT, A.V., ET AL. 2002. Study of fusion bonding of diamond to silicon for silicon-on-diamond technology. *Applied Physics Letters* 81, 17, 3275.
- ZHANG, X.X. AND RASKIN, J.-P. 2005. Low-temperature wafer bonding: a study of void formation and influence on bonding strength. *Journal of Microelectromechanical Systems* 14, 2, 368-382.

## CHAPITRE 2. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES DANS CETTE ETUDE

Le chapitre 2 porte sur la partie expérimentale de l'étude, et plus particulièrement sur les différentes techniques de caractérisation employées. Les principes généraux de fonctionnement de chaque technique sont rappelés avant de spécifier les paramètres pour l'étude des collages. Le chapitre est divisé en deux parties. La première partie expose les techniques de caractérisation de surface, applicables dans le cas de plaques non collées, tant physique que chimique. La deuxième partie traite des techniques de caractérisation d'échantillons collés, qui s'étendent de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

<b>CHAPITRE 2.</b>	<b>LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES DANS CETTE ETUDE.....</b>	<b>51</b>
2.1.	CARACTERISATION DE SURFACE.....	52
2.1.1.	<i>Ellipsométrie : épaisseur et porosité des films</i> .....	52
2.1.1.1.	Principe général de l'ellipsométrie .....	52
2.1.1.2.	Ellipsométrie-Porosimétrie : porosité ouverte des films .....	53
2.1.2.	<i>Microscopie à force atomique (AFM) : microrugosité des surfaces</i> .....	55
2.1.3.	<i>Mesure d'angle de goutte : mouillabilité des surfaces</i> .....	56
2.1.4.	<i>Spectroscopie infrarouge en mode transmission : Liaisons chimiques</i> .....	57
2.1.4.1.	Principe général de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) .....	57
2.1.4.2.	Principe général du mode Transmission ( $T_B$ ) .....	58
2.2.	CARACTERISATION DES STRUCTURES COLLEES.....	62
2.2.1.	<i>Spectroscopie infrarouge en mode réflexions internes multiples : Liaisons chimiques</i> .....	62
2.2.1.1.	Principe général du mode en réflexions internes multiples (MIR) .....	62
2.2.1.2.	Méthodologie .....	63
2.2.1.3.	Exploitation des spectres MIR .....	64
2.2.2.	<i>Microscopie acoustique à balayage (SAM)</i> .....	65
2.2.3.	<i>Mesure de l'énergie de collage par double levier à déplacement imposé (DCB)</i> .....	67
2.2.3.1.	Principe général de la mesure d'énergie de collage .....	67
2.2.3.2.	Corrosion sous contrainte (CSC) .....	68
2.2.4.	<i>Réflectivité des rayons X (XRR)</i> .....	70
2.2.4.1.	Principe générale de la réflectivité des rayons X .....	70
2.2.4.2.	Méthodologie .....	72
2.2.4.3.	Obtention du profil de densité électronique .....	72
2.3.	RESUME ET CONCLUSION .....	73
2.4.	BIBLIOGRAPHIE .....	76



## 2.1. CARACTERISATION DE SURFACE

Les différents traitements appliqués à la surface des plaques avant collage, tels que des nettoyages chimiques, peuvent impacter les caractéristiques physico-chimiques des différents dépôts utilisés. L'état de surface, chimique ou morphologique, a des conséquences directes sur les mécanismes de fermeture dès la température ambiante et au cours des recuits de consolidation des collages. L'évolution thermique des différents dépôts diélectriques a également une grande importance pour l'établissement des mécanismes de collage. Il est donc indispensable de caractériser l'état des surfaces avant collage mais également leur évolution au cours des recuits thermiques. Dans un premier temps, les techniques de caractérisations liées à la morphologie des surfaces sont décrites. La première méthode d'analyse est l'ellipsométrie qui pourra être couplée avec une adsorption-désorption de solvant. Cette dernière technique est appelée « ellipsométrie-porosimétrie » (EP). Elle permet d'établir l'épaisseur et les propriétés éventuellement poreuses du film. La deuxième technique est la microscopie à force atomique (AFM). Par la suite, nous détaillerons des techniques de caractérisations liées à la chimie de surface et chimie intrinsèque du film que sont respectivement la mesure d'angle de goutte et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode transmission ( $T_B$ ).

### 2.1.1. ELLIPSOMETRIE : EPAISSEUR ET POROSITE DES FILMS

#### 2.1.1.1. Principe général de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie consiste à envoyer une onde polarisée sur un échantillon et à mesurer son état de polarisation après réflexion sur la surface. Pour une lumière incidente polarisée rectiligne, qui peut être considérée comme une onde électromagnétique plane, elle peut se décomposer en deux vecteurs de polarisation  $\vec{E}_p$  et  $\vec{E}_s$  comme l'illustre la Figure 2-1.

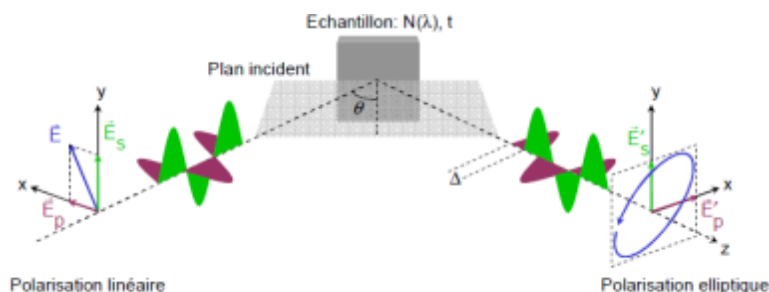


Figure 2-1. Schéma de principe de la mesure ellipsométrique

Les deux composantes p et s sont atténuées et déphasées de façon différente après réflexion. Il en résulte un changement d'état de polarisation de la lumière rectiligne en état elliptique. On peut alors mesurer le rapport des coefficients de réflexion  $r_s/r_p$  :

$$\rho(\theta, \lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad [2.1] \text{ avec } r_p = \frac{E'_p}{E_p} \quad [2.2] \text{ et } r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad [2.3]$$

Les angles  $\psi$  et  $\Delta$  sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre p et s. Ces deux paramètres sont fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'angle d'incidence  $\theta$  de la lumière. Ce sont les grandeurs obtenues lors de la mesure ellipsométrique. Finalement, un modèle mathématique est utilisé afin d'obtenir l'indice de réfraction du matériau et l'épaisseur de celui-ci. Pour cela, il est nécessaire que la lumière puisse traverser le matériau. Ce dernier ne doit donc pas être trop absorbant aux longueurs d'onde couramment utilisées ( $\sim 100 \text{ nm}$  à  $2 \mu\text{m}$ )

ni trop épais. L'ellipsométrie est donc généralement limitée à l'étude des couches minces. Elle s'accommode en revanche relativement bien de l'étude de multicouche grâce notamment à la possibilité de faire des mesures à angles variables. En revanche, les formules théoriques liant les épaisseurs et les indices optiques (ou indices de réfraction) font intervenir les rapports  $h_i/n_i$  ( $n_i$  l'indice de réfraction complexe de la couche  $i$ ). Il est donc important de fixer une des deux familles de paramètres pour pouvoir calculer l'autre. En général, les indices de réfraction sont connus et l'on cherche à mesurer les épaisseurs. Il est tout de même possible de déterminer dans certains cas simples l'indice et l'épaisseur d'un matériau, notamment si l'on dispose d'une couche fine d'épaisseur à peu près connue sur un substrat de référence. Une mesure à plusieurs longueurs d'onde et à plusieurs angles permet d'obtenir alors les deux paramètres.

### 2.1.1.2. Ellipsométrie-Pososimétrie : porosité ouverte des films

L'utilisation de l'ellipsométrie lors de l'adsorption et de la désorption de solvant à la surface d'un échantillon potentiellement poreux est une technique de plus en plus utilisée afin d'obtenir le taux de porosité ouverte, le rayon des pores, l'épaisseur de la couche poreuse ou encore son indice de réfraction [Maex et al. 2003]

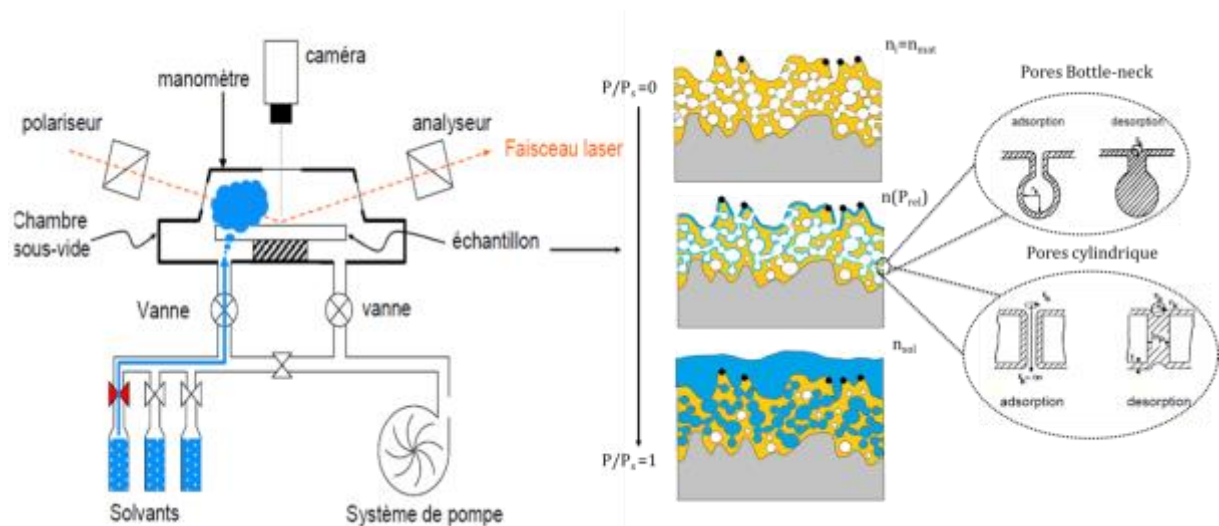


Figure 2-2 Schéma de principe de la mesure de la porosité par ellipsométrie Porosimétrie (EP) d'après [Licitra et al. 2010]

L'ellipsométrie Porosimétrie (EP) est basée sur la mesure de la partie réelle de l'indice de réfraction  $n(P)$  de la couche en fonction de la pression  $P$  de la chambre lors de l'adsorption/désorption d'un solvant. On parlera maintenant seulement d'indice de réfraction pour désigner sa partie réelle. Les solvants peuvent être de la vapeur d'eau ou du toluène dans cette étude. Le schéma de principe est donné sur la Figure 2-2. Les mesures sont effectuées dans une gamme de pression  $P$  allant de 0.133 Pa à la pression de vapeur saturante  $P_s$  du solvant utilisé et répertorié dans le Tableau 2-1. Le temps d'acquisition est de 1 heure.

Tableau 2-1. Propriétés physico-chimique des solvants utilisés : pression de vapeur saturante  $P_s$ , indice de réfraction  $n_{sol}$ , volume molaire  $V_m$ , diamètre cinétique de la molécule sonde  $d$ , moment dipolaire  $\mu$  et tension de surface  $\gamma$

Solvant	$P_s$ (Torr) à 25°C	$n_{sol}$	$V_m$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$d$ (nm)	$\mu$ (D)	$\gamma$ (mN.m <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	24	1.33	18	0.265	1.85	72
Toluène	28	1.49	106	0.4-0.6	0	27.9

On peut calculer la fraction de solvant adsorbé dans les pores (V) pour chaque pression relative d'après l'équation de Lorentz [2.4] :

$$\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} = (1 - V_{tot}) \frac{n_{mat}^2-1}{n_{mat}^2+2} + V(P_{rel}) \frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2} [2.4] \text{ avec } P_{rel} = \frac{P}{P_s} [2.5]$$

L'indice de réfraction de la couche au moment initial  $n_i$ , c'est-à-dire sans solvant adsorbé ( $V_{tot} = 0$ ), peut être assimilé à l'indice de réfraction de la couche  $n_{mat}$ . En simplifiant l'équation précédente, on trouve :

$$V(P_{rel}) = \frac{\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} - \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}{\frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2}} [2.6]$$

Avec

$$Porosit\acute{e}_{ouverte} = V(1) = 1 - \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2} \frac{n_{sol}^2+2}{n_{sol}^2-1} [2.7]$$

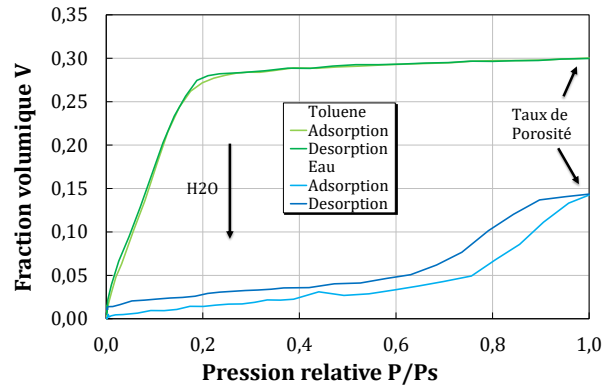


Figure 2-3. Exemple d'évolution de la fraction volumique de solvant adsorbée dans les pores d'une couche poreuse pour du toluène et de la vapeur d'eau au cours d'une mesure EP.

Le taux de porosité ouverte est alors donné par V quand la pression relative est égale à 1. Tous les pores sont alors remplis par le solvant (cf Figure 2-2). A la pression de vapeur saturante, l'indice de réfraction mesuré  $n(P_{rel})$  par ellipsométrie correspond à celui du solvant  $n_{sol}$ . En effet une fine couche de solvant est adsorbée sur la surface. Ainsi il est possible de déduire le taux de porosité ouverte. De plus l'analyse approfondie des courbes expérimentales (Figure 2-3) nous renseigne aussi sur le type de porosité et notamment sur l'échelle de porosité du matériau [Sing et al. 2008] ou encore sur l'existence d'une couche surfacique modifiée après différents procédés utilisés par exemple en microélectronique : activation plasma ou encore CMP [Licitra et al. 2010; Bourgeois et al. 2008]. Le rayon des pores  $r_k$  nous est par ailleurs donné par l'équation de Kelvin dans le cas d'une condensation capillaire :

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m \cos \theta}{RT \ln(P_{rel})} [2.8]$$

Avec  $\gamma$  : tension de surface liquide/gaz,  $V_m$  : Volume molaire du solvant, R : constante des gaz parfaits, T : Température,  $\cos \theta \sim 1$

En tenant compte de l'épaisseur de la couche t de solvant adsorbé, mesurée par ellipsométrie, il peut être défini un nouveau rayon  $r_p$  :

$$r_p = r_k + t [2.9]$$

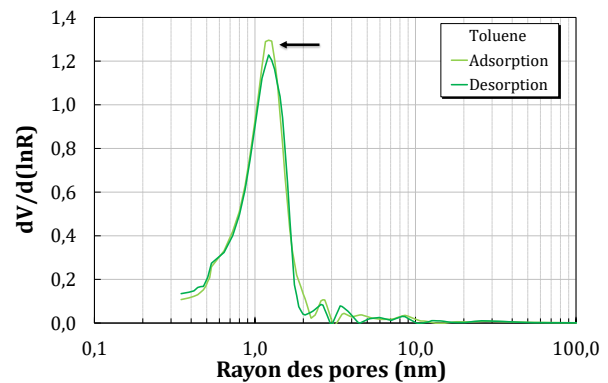


Figure 2-4. Distribution de la taille des pores

C'est cette définition du rayon des pores qui est retenu par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Il peut être défini 3 tailles de pores : taille macro ( $r_p > 50$  nm), méso ( $20 < r_p < 50$  nm) et micro ( $r_p < 20$  nm). Ce rayon permet également de remonter à la distribution de la taille des pores (PSD). La PSD représente la variation de l'indice de réfraction  $dn/dr_p$  ou celle de la fraction de solvant adsorbée dans les pores  $dV/dr_p$  fonction de  $r_p$ . Le rayon des pores donné dans le manuscrit se réfèrera à la distribution majoritaire de la PSD (cf. Figure 2-4). Un module de Young peut également être calculé à partir de cette technique [Bourgeois et al. 2008]. Cependant sans mesure complémentaire de nanoindentation, seule l'évolution du module de Young pourra être prise en compte dans cette étude. Nous ne rentrerons pas plus en détail sur le fonctionnement complexe de cette technique de caractérisation.

Il est important de préciser que basée sur la diffusion du solvant à l'intérieur du réseau de pores, cette technique mesure uniquement le taux de porosité ouverte, autrement dit les pores isolées ne sont pas prises en compte comme le schématise la Figure 2-2. Cependant, de par la méthode de dépôt utilisée au sein de cette étude (PECVD via approche porogène), la mesure est bien représentative de la densité des matériaux poreux déposé. En effet le retrait des porogènes par apport thermique entraîne la création d'un réseau interconnecté de pores de tailles nanométriques. A cette échelle, la taille de la molécule sonde est essentielle tout comme l'interaction du solvant avec les parois des pores (cf. Tableau 2-3). Le choix du solvant devient alors crucial. Expérimentalement, le toluène reste le solvant le plus utilisé. En effet, contrairement à l'eau, la quantité de solvant adsorbée ne dépend pas de l'hydrophilie de surface et on déterminera les différents paramètres de la porosité à l'aide du toluène [Licitra et al. 2010]. L'utilisation de vapeur d'eau nous renseignera sur l'hydrophilie à l'intérieur des pores au cours des différents traitements chimiques et thermiques (cf. Figure 2-3). De ces deux mesures que l'on peut différencier par  $\tau_{\text{toluène}}$  et  $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ , il pourra être défini un taux d'hydrophilie des pores selon l'expression suivante [2.10] :

$$\text{Taux d'hydrophilie}(\%) = 1 - \frac{\tau_{\text{toluène}} - \tau_{\text{H}_2\text{O}}}{\tau_{\text{toluène}}} \quad [2.10]$$

### 2.1.2. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) : MICRORUGOSITE DES SURFACES

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la microrugosité de surface est un facteur essentiel lors de la mise en contact de deux surfaces. Il a même pu être déterminé au sein du laboratoire une amplitude de rugosité limite au-delà de laquelle la spontanéité du collage n'a pas lieu : dans le cas des collages directs hydrophiles d'oxyde de silicium, obtenus par voie thermique, une valeur de 0,5 nm RMS pour un scan de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (fréquence spatiale comprise entre 1 et  $0,01 \mu\text{m}^{-1}$ ) est d'abord estimée par Abe et al. puis réévaluée à 0,65 nm RMS par Moriceau et al [Abe and Matlock 1990; Moriceau et al. 2012]. Concernant des collages directs hydrophobes de silicium, cette valeur limite est abaissée à 0,3 nm RMS [Moriceau et al. 2012]. A l'heure actuelle, il n'existe pas d'étude équivalente pour d'autres couches diélectriques. Toutefois on peut recenser certains cas isolés de non spontanéité des collages en lien avec une rugosité plus importante. En effet, par exemple, la mise en contact de couches PECVD de SiON de rugosité de 0,7 nm RMS ne mène pas à la spontanéité du collage [Wiegand 2000]. Pour les couches de nitrure de silicium en générale la littérature est très discordante et nous nous limiterons à notre étude où le collage spontané a toujours été obtenu avec les rugosités de nos dépôts. De plus la mesure de cette rugosité pour ces fréquences spatiales spécifiques n'est toutefois pas aisée à maîtriser, il est donc important d'avoir un regard critique sur les valeurs de

rugosité citées quelque fois dans la littérature pour le collage direct. Dans le cadre de cette étude, pour les films minces de  $\text{SiOCH}_3$ , qui sont parfois appelés CDO pour « Carbon Doped Oxide », les rugosités des films ne dépassent pas 0,6 nm RMS dans nos travaux ou par exemple ceux de Tan et *al* [Tan and Chong 2011] et il y a spontanément du collage dès la température ambiante. De même,, dans la littérature, les films minces déposés par ALD d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe sont extrêmement peu rugueux, et les collages associés sont spontanés lors de la mise en contact. Après une étape de cristallisation avant collage, quelques cas isolés de mauvais collages sont observés dans la littérature mais le manque d'analyses ne permet pas de conclure quant à son origine : rugosité, flèche, ... [Ericsson et al. 1997].

La technique la mieux adaptée pour déterminer la microrugosité de surface pour ces fréquences spatiales est la microscopie à force atomique (AFM). Le schéma de principe est présenté en Figure 2-5. Il existe principalement deux types de mesures suivant le mode de contact entre la pointe et le substrat : le mode "contact" et le mode "tapping". Pour des raisons de fiabilité de mesure, seul le mode "tapping" a été utilisé dans cette étude. Il est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon et la pointe du cantilever qui est mise en résonance à une fréquence donnée pour ainsi osciller en s'approchant très près de la surface. Les forces de répulsion entre la pointe et la surface provoquent une modification de la fréquence de résonance que l'on fixe. L'asservissement de la position du levier ( $z$ ) à fréquence constante permet d'obtenir la topographie de surface lors du balayage de celle-ci. De la mesure AFM, on peut extraire entre autres deux paramètres :

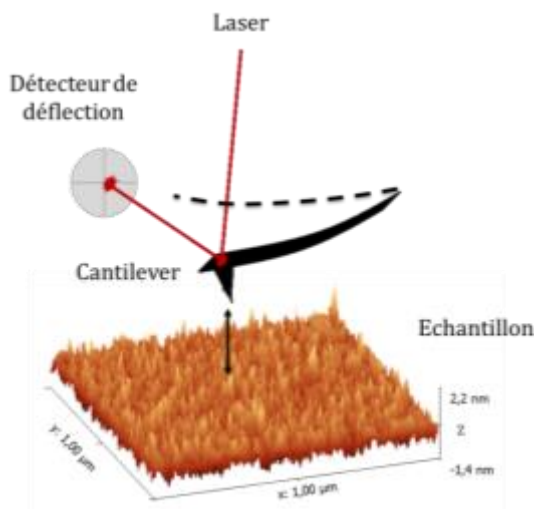


Figure 2-5. Schéma de principe du microscope à force atomique

- la valeur de la rugosité RMS, pour Root Mean Square, qui est la racine carrée de la moyenne des écarts des hauteurs vis-à-vis du plan moyen :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_1^N (Z_j)^2}{N}} \text{ (nm) [2.11] avec}$$

$Z_j$  : la hauteur des aspérités (nm)

$N$  : le nombre d'aspérités

- la valeur maximale entre le point le plus bas (vallée) et le point le plus haut (pic) toujours vis-à-vis du plan moyen, appelée « Peak to Valley » (PV).

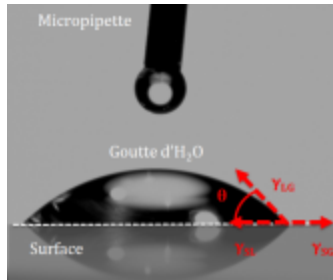
Cette technique est bien évidemment aussi employée comme profilométrie nanométrique lors de l'analyse de surface comportant des reliefs nanométriques. C'est par exemple le cas pour l'analyse de surface de silicium reconstruite où des marches atomiques sont imagées par cette technique [Rauer 2015].

### 2.1.3. MESURE D'ANGLE DE GOUTTE : MOUILLABILITE DES SURFACES

La mesure d'angle de goutte est une technique qui permet de quantifier la mouillabilité d'une surface vis-à-vis d'un liquide. Par l'emploi d'une goutte d'eau, on peut déterminer le

caractère hydrophile ou hydrophobe de cette surface et ainsi déduire la nature du collage selon le type de forces et/ou de liaisons mis en jeu lors de la mise en contact de deux surfaces.

Cette technique repose sur l'évaluation de l'angle de contact à l'équilibre que fait une goutte d'eau de quelques  $\mu\text{L}$  déposée sur la surface de l'échantillon (cf. Figure 2-6). Expérimentalement, le dispositif est un équipement semi-automatique qui par un logiciel de traitement d'image relié à une caméra CDD permet de suivre et de mesurer l'évolution de l'angle de contact lors de l'étalement de la goutte. L'angle d'équilibre est notamment relié aux tensions superficielles (ou énergie de surface) entre les différents milieux par l'équation de Young [Young 1805]:



$$\gamma_{SG} - \gamma_{LS} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (\text{N.m}^{-1}) \quad [2.12] \text{ avec}$$

Les tensions superficielles :

$\gamma_{SG}$  : solide-gaz ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_{LS}$  : liquide-solide ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_{LG}$  : liquide-gaz ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Figure 2-6. Représentation de l'équation de Young(1)

Pour des conditions optimales de mesure, la surface doit être plane, peu rugueuse et chimiquement homogène. Des modèles comme ceux de Wenzel ou Cassie-Baxter font état de l'impact des paramètres de rugosité sur la formule de Young [Wenzel 1936; Cassie and Baxter 1944]. Dans le cadre des films minces de  $\alpha\text{-SiOCH}_3$  poreux, la surface est très peu rugueuse, de l'ordre du nanomètre et ce malgré un taux de porosité de 20-30% ce qui peut s'expliquer par un rayon de pore nanométrique. On appliquera donc également le modèle simplifié de Young [2.12]. La mesure des énergies de surfaces étant assez complexe et nécessitant en générale l'utilisation de trois types de solvants différents dans cette étude, seul l'angle de contact sera mesuré avec une goutte d'eau afin de nous renseigner sur l'hydrophilie ou l'hydrophobie de nos surfaces. Expérimentalement, on effectue les mesures sur des plaques témoins, c'est-à-dire sur des surfaces ayant suivi le même procédé de préparation mais sans l'étape de collage direct.

Lors de la mesure, plus la surface solide présente d'affinité avec le liquide, plus la goutte s'étale et plus l'angle de contact est faible. Dans le cadre d'une goutte d'eau, il peut être estimé le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Suite à un nettoyage hydrophile (RCA), la valeur de l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface de silicium est inférieure à  $3^\circ$  (limite de la mesure) révélant une forte hydrophilie. Rappelons tout de même que le traitement hydrophile induit la formation d'une fine couche de  $\text{SiO}_2$  chimique à la surface, de l'ordre de 0,8 nm, et qu'en conséquence, c'est l'hydrophilie de cette couche d'oxyde qui est alors mesurée [Ventosa et al. 2008]. Toujours dans le cas d'une surface de silicium après un traitement à base d'acide fluorhydrique (HF), la surface est considérée hydrophobe avec un angle de plus de  $70^\circ$  [Kissinger and Kissinger 1991].

#### 2.1.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN MODE TRANSMISSION : LIAISONS CHIMIQUES

##### 2.1.4.1. Principe général de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge ou vibrationnelle est une méthode d'analyse qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans un matériau. En effet, les liaisons interatomiques entrent en vibration selon différents modes sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes caractéristiques. Ce phénomène s'accompagne d'une absorption d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée : 1 à 100  $\mu\text{m}$ . Le signal absorbé est alors caractéristique du matériau, tant au niveau des natures des liaisons chimiques (cf. Tableau 2-3) que de son organisation structurale [Tolstoy et al. 2003; Kim 2012]. Cependant par spectroscopie infrarouge, certaines liaisons ne peuvent ou sont difficilement observables, telles que les liaisons faiblement polaires ou symétriques. La loi Beer-Lambert permet de relier l'épaisseur de matière traversée  $d$  et le pouvoir absorbant  $\alpha$  du matériau par :

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d} \text{ [2.13]} \text{ avec } I_0 \text{ l'intensité lumineuse de la source}$$

Il peut être défini deux grandeurs d'après les intensités  $I$  et  $I_0$  : la transmittance  $T$  et l'absorbance  $A$  :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (13)} \text{ et } A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \text{ [2.14]}$$

Cette technique de caractérisation sera employée pour l'analyse des liaisons chimiques des couches de diélectrique. Il est de coutume de représenter les spectres d'absorption et de transmittance en fonction du nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), inversement proportionnel à la longueur d'onde.

Dans cette étude, le spectromètre utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui est constitué d'un interféromètre de Michelson contrairement au spectromètre à dispersion. L'intérêt est d'obtenir un rapport signal sur bruit identique pour un temps de mesure plus court. Les données du spectromètre Bruker IFS55 sont recensées dans le Tableau 2-2 pour chaque mode de mesure : le mode Transmission ( $T_B$ ) et le mode interne en réflexion interne multiple (MIR) dont le principe général sera expliqué par la suite. Un troisième mode pourra également être utilisé : le mode réflexion totale atténuée (ATR). Ce mode consiste à étudier une seule réflexion sur la surface de l'échantillon au moyen d'une onde évanescente. Il sera très peu utilisé dans cette étude et on ne le détaillera pas dans la suite du manuscrit. Le choix de la configuration d'analyse est déterminé selon le type d'échantillon et la gamme spectrale à étudier. L'exploitation des spectres est effectuée via le logiciel OPUS.

Tableau 2-2. Données constructeur du spectromètre Bruker IFS55

Mode	Détecteur	Résolution	Nombre de scan	Fenêtre d'analyse ( $\text{cm}^{-1}$ )	Polarisation
$T_B$	KBr	8 $\text{cm}^{-1}$	32	600-4000	P
MIR	HgCdTe	4 $\text{cm}^{-1}$	200	2000-4000	S

#### 2.1.4.2. Principe général du mode Transmission ( $T_B$ )

Plusieurs configurations optiques d'analyse sont possibles en spectroscopie infrarouge. Le mode transmission se prête à l'analyse d'à peu près tous les échantillons et dans tous les milieux physiques (liquide, solide ou gazeux) sur une gamme spectrale large, de 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'intérêt de cette technique repose sur son principe général. En effet la lumière polarisée, ici P, entre dans l'échantillon avec un angle incident préalablement défini, traverse l'échantillon, et ressort du matériau comme l'illustre la Figure 2-7. Dans cette étude, un angle incident de 74° a

été utilisé lors des mesures. Cet angle correspond à l'angle de Brewster pour le silicium et permet d'éviter la perte de signal due à la réflexion du faisceau incident sur les faces externes de l'échantillon d'après les lois de Snell-Descartes en fonction de la polarisation de la lumière.

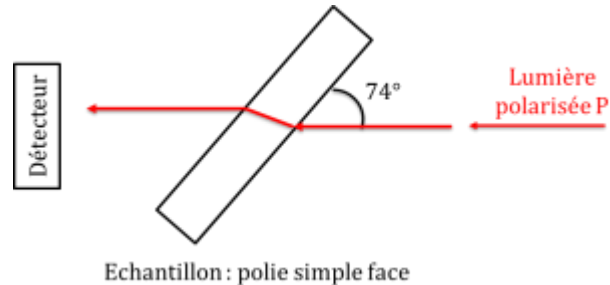


Figure 2-7. Schéma de principe du mode transmission à angle de Brewster.

La technique  $T_B$  appliquée aux couches de surface permettra de suivre de façon qualitative l'évolution d'espèces chimiques en surface, au sein des dépôts ou encore aux interfaces de dépôts lors des traitements de surface employés avant collage ou des traitements thermiques réalisés sur les structures. Cependant une méthodologie de mesure doit être appliquée afin de pallier une des contraintes expérimentales : l'utilisation obligatoire d'un échantillon de référence. Une épaisseur identique devra être respectée entre les échantillons et la référence afin d'annuler la contribution du substrat silicium des spectres obtenus. Ainsi la référence sera une plaque de silicium de 200 ou 300 mm polie (sur une ou sur les deux faces) d'épaisseurs 725 ou 785  $\mu\text{m}$  comme les échantillons à analyser. Les contributions des faces externes de la référence ainsi que la face arrière de l'échantillon ne pourront être éliminées par une préparation chimique sans crainte d'endommager les films déposés très réactifs et non protégés. La surface de l'échantillon de référence sera alors recouverte d'un oxyde natif de silicium sans traitement particulier. En conséquence l'interprétation des spectres tiendra compte de cette méthodologie. Lors de la mesure du spectre infrarouge, la chambre est purgée à l'azote afin de limiter la contribution du  $\text{CO}_2$  ou de l'eau dans la chambre de mesure. Un temps de purge de 2 minutes a été fixé dans un souci de reproductibilité.

Les spectres ainsi obtenus doivent subir une correction de la ligne de base en forçant à zéro certains points des spectres judicieusement choisis afin de pouvoir mieux comparer les échantillons entre eux. Un exemple de spectre dans le cadre d'une analyse d'un film  $\text{SiOCH}_3$  de 300 nm est représenté dans la Figure 2-8.

Des grossissements d'échelles seront appliqués dans différentes gammes de fréquence afin d'exploiter l'intégralité des spectres. Nous pourrons alors dissocier une multitude de bandes d'absorption : O-H, C-H, C-O, Si-H, Si-O, ou encore Si-C dans divers environnements chimiques (par exemple la liaison chimique Si-C dans un environnement  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ ). Nous verrons par la suite que les bandes O-H, C-H et Si-H de la gamme spectral 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$  sont également visible par FTIR-MIR. Le Tableau 2-3 recense la multitude de bandes d'absorption visibles par spectroscopie infrarouge intéressantes pour l'ensemble de l'étude. Pour les films d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de SiN, les principales informations obtenues par FTIR- $T_B$  seront situées dans la zone spectrale 700-1300  $\text{cm}^{-1}$  où l'on distingue notamment les bandes d'absorption des liaisons chimiques Al-O, Si-N et Si-O. Ces bandes d'absorption peuvent également être analysées par FTIR en mode ATR (réflexion totale atténuée).



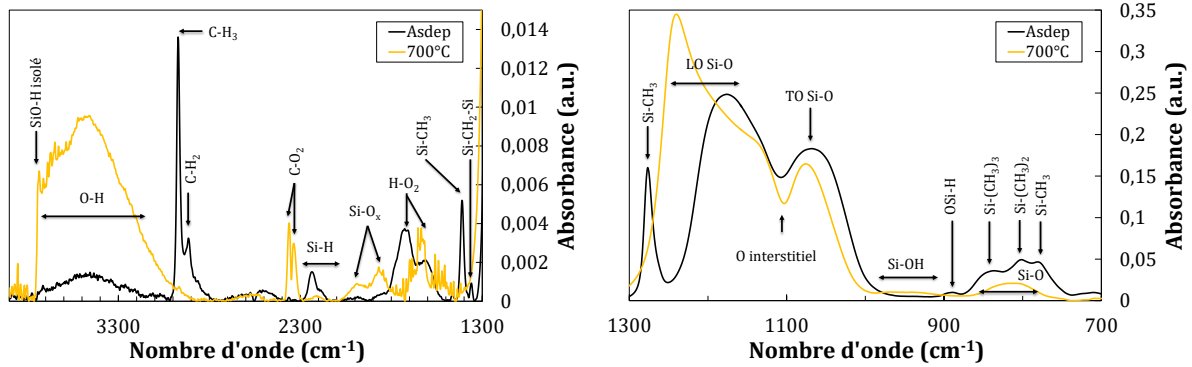


Figure 2-8. Spectre FTIR- $T_B$  d'un film mince de PECVD  $a\text{-SiOCH}_3$  (300 nm) montrant les bandes d'absorption : O-H, C-H, C-O et Si-H, Si-C, Si-O des zones spectrales  $4000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Un traitement hydrophile RCA a été effectué juste après dépôt.

Une méthodologie identique pourra être employée occasionnellement pour des échantillons de collage. La référence sera alors composée de 2 plaques de silicium accolées d'épaisseur totale identique aux échantillons à analyser. Cette configuration a l'avantage de pouvoir effectuer des préparations de surface sur les faces extérieures des échantillons, et de la référence, sans endommager le ou les films diélectriques enterrés à l'interface de collage.

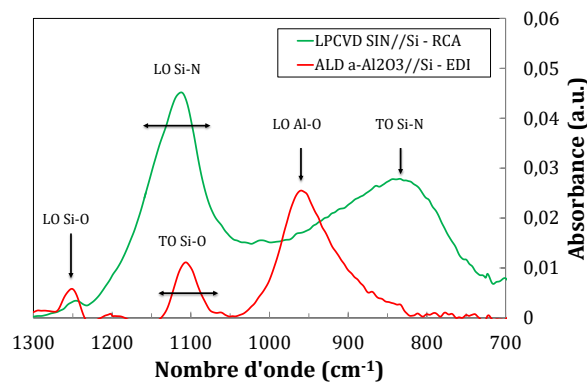


Figure 2-9. Spectres FTIR- $T_B$  de collages asymétriques LPCVD SiN//Si et ALD  $a\text{-Al}_2\text{O}_3$ //Si recuit à  $800^\circ\text{C}$ . Un nettoyage, respectivement RCA et EDI, sera effectué avant collage selon la nature des dépôts. Après collage et avant mesure, les surfaces extérieures ont été traitées à l'HF

La Figure 2-9 présente notamment les spectres obtenus pour des échantillons de collage asymétriques comprenant une couche de LPCVD SiN ou d'ALD  $a\text{-Al}_2\text{O}_3$  à l'interface de collage. Bien que la FTIR- $T_B$  nous donne de nombreuses informations sur l'évolution chimique des films en surface libre ou à l'interface de collage, elle n'est pas adaptée au suivi d'espèces chimiques en très faible quantité comme l'eau piégée à l'interface de collage. En effet la détection d'un film par FTIR- $T_B$  dépend fortement de son épaisseur d'après les lois de Beer-Lambert. Il est nécessaire que cette épaisseur soit supérieure à quelques nanomètres. Des techniques telles que le FTIR-MIR seront alors plus adaptées à l'étude des couches très fines et donc notamment à l'étude des interfaces de collage.

Après avoir détaillé les techniques de caractérisation des surfaces libres, nous allons maintenant décrire les techniques de caractérisations des structures collées et notamment des interfaces de collage.

Tableau 2-3. Récapitulatif des bandes d'absorption utilisées dans cette étude. Les différents types de vibrations sont :  $\nu_s$  (symmetrical stretching),  $\nu_{as}$  (asymmetrical stretching), ainsi que les vibrations « bending » : dans le plan  $\delta_s$  (scissoring),  $\rho$  (rocking), et « bending » hors plan :  $\omega$  (wagging) et  $\tau$  (twisting). [Tolstoy et al. 2003; Chabal et al. 1989; Bender 1994; Vallée et al. 1997; Ventosa et al. 2008; Lucovsky 1979; Grill 2007]

Bandes d'absorption		Position (cm <sup>-1</sup> )
Si-C $\nu$	(Si-CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – block M	840
	(Si-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – block D	800
	Si-CH <sub>3</sub> – block T	780
Si-O	Si-O bending	815
Si-H	Si-H <sub>2</sub> $\tau$	805
Si-H bending	SiO <sub>2</sub> Si-H bending	800-845
Si-H $\rho$	Si-H <sub>2</sub> $\rho$	845
Si-N $\nu$	TO Si-N $\nu_{as}$	800-940
Si-H bending	O <sub>3</sub> Si-H bending	880
Si-H	Si-H <sub>2</sub> $\delta_s$	880-900
Si-O	Si-OH $\nu_s$	920
Si-C	Si-CH <sub>n</sub> $\omega$ et $\rho$	950-960
C-H	C-H <sub>n</sub> $\omega$ et $\rho$	980-1000
Si-N $\nu$	LO Si-N $\nu$	1100
Si-O	TO Si-O $\nu_{as}$	1050-1150
Si-O $\nu$	Si-O $\nu_{as}$ de l'oxygène interstitiel dans Si	1105
Si-O	LO Si-O $\nu_s$	1200-1300
N-H	N-H bending	1150-1200
C-H	C-H <sub>n</sub> , Si-CH <sub>3</sub> , C-CH <sub>3</sub> bending et $\delta_s$	1200-1500
Si-C	OSi-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – block M	1250
	O <sub>2</sub> Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – block D	1260
	O <sub>3</sub> Si-CH <sub>3</sub> – block T	1270
N-H	N-H <sub>2</sub> bending	1550
Si-H $\nu$	Si-H $\nu$	2000
	Si-H $\nu_{as}$	2090
	Si-H <sub>2</sub> $\nu$	2105
	Si-H <sub>2</sub> $\nu_{as}$	2115
	Si-H <sub>3</sub>	2130
	CSi-H $\nu$	2090-2150
	SiO <sub>2</sub> Si-H	2190
O <sub>3</sub> Si-H $\nu$	2250	
C-O	Pics double de CO <sub>2</sub>	2340 et 2360
C-H $\nu$	C-H $\nu_s$	2910
	C-H <sub>2</sub> $\nu_s$	2860
	C-H <sub>2</sub> $\nu_{as}$	2920-2930
	C-H <sub>3</sub> $\nu_{as}$	2875
N-H $\nu$	C-H <sub>3</sub> $\nu_s$	2955-2965
	N-H $\nu$	3300-3400
O-H $\nu$	N-H <sub>2</sub> $\nu$	3445
	H <sub>2</sub> O libre	3225
	H <sub>2</sub> O liée par liaison hydrogène à un Si-OH	3400
	Si-OH de surface	3540
	Si-OH de volume (contenu dans SiO <sub>2</sub> )	3650
	Si-OH isolé	3750

---

## 2.2. CARACTERISATION DES STRUCTURES COLLEES

Dans cette seconde partie du chapitre, nous allons décrire les différentes techniques de caractérisation des structures collées. Dans un premier temps, nous poursuivrons les techniques de caractérisation chimique des films par spectroscopie infrarouge dont le principe général a été détaillé en 2.1.4, applicable cette fois-ci à des couches enterrées au sein d'une structure collée. Deux autres techniques, dites macroscopiques, seront abondamment employées au cours de cette étude : la microscopie acoustique à balayage (SAM) qui permet de cartographier les défauts de collage ainsi que la mesure d'énergie de collage par décollement de double levier à déplacement imposé (DCB). Enfin nous terminerons par la réflectivité des rayons X (XRR), qui est une technique moins répandue mais très intéressante pour l'étude de structures collées. Elle permet notamment de suivre l'évolution structurale de l'interface de collage à l'échelle nanométrique afin de compléter les autres analyses.

### 2.2.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN MODE REFLEXIONS INTERNES MULTIPLES : LIAISONS CHIMIQUES

#### 2.2.1.1. Principe général du mode en réflexions internes multiples (MIR)

La grande difficulté de la caractérisation des collages réside dans le fait que les couches ou l'interface à analyser sont enterrées au sein d'une structure. Leurs épaisseurs étant généralement très faible comparée à l'épaisseur des substrats. La spectroscopie infrarouge en mode ATR permet de caractériser la surface d'un matériau et n'est donc pas adaptée à l'étude des collages. La spectroscopie infrarouge en mode  $T_B$  quant à elle ne détecte que les liaisons chimiques en quantité importante et reste, dans presque tous les cas, inadaptée à l'analyse de la gestion de l'eau à l'interface de collage malgré ses autres atouts. Une solution technologique a pu être mise en place dès les années 90 par l'emploi de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion interne multiple (MIR) [Feijoó et al. 1994]. L'emploi d'un couplage par biseau a pu être amélioré au sein du laboratoire CEA-LETI avec l'utilisation de prisme, dans cette étude en germanium (ou silicium) [Maleville et al. 1997; Rochat et al. 2000].

L'intérêt de cette technique pour les études de collage repose sur son principe général. En effet la lumière polarisée, ici S, entre dans l'échantillon via le couplage par prismes, se déplace dans l'échantillon via de multiples réflexions internes et ressort du matériau comme l'illustre la Figure 2-10. Les réflexions « totales » sur les faces externes de l'échantillon sont rendues possibles grâce à un état de surface « polie miroir » obtenu soit par amincissement mécanique soit par l'utilisation de substrats polis doubles faces. Cela permettra de limiter les pertes du signal lumineux par diffusion. Selon les lois de Snell-Descartes, le nombre de réflexion peut être défini par l'angle du prisme fixe mais surtout par la distance choisie entre ces deux prismes. Plus la distance est grande, plus le nombre de réflexion augmente, plus la sensibilité de la technique est accrue, montrant ainsi l'avantage du mode MIR face au mode  $T_B$  où le signal lumineux ne passe qu'une seule fois dans l'échantillon. Pour une distance choisie de 65 mm, le nombre de réflexion s'élève à 77 pour des collages de plaques de 725  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (200 mm de diamètre).

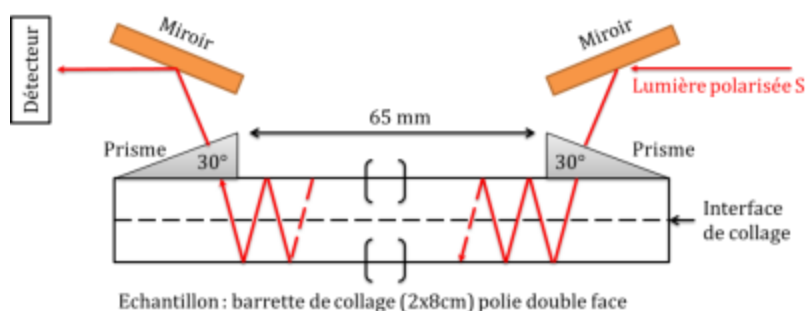


Figure 2-10. Schéma de principe du mode en réflexion interne multiple (MIR) pour l'étude d'un collage

### 2.2.1.2. Méthodologie

La technique MIR appliquée aux collages permettra de suivre l'évolution d'espèces chimiques piégées en faible quantité à l'interface de collage lors des recuits de consolidation. Cependant une méthodologie de mesure, qui a été mise en place au sein du laboratoire doit être utilisée afin de pallier deux contraintes expérimentales [Ventosa 2009]. La première consiste à l'utilisation obligatoire d'un échantillon de référence. L'information collectée de façon qualitative renseigne sur la différence du nombre de liaisons chimiques entre la référence et l'échantillon. La seconde contrainte concerne les faces externes des échantillons et celles de la référence. En effet lors de la mesure, les faces externes des plaques sont malheureusement aussi sondées. Les contributions des faces externes et de l'interface de collage pour les liaisons détectées de type O-H, Si-H et C-H seront alors difficilement discernables. Selon les liaisons chimiques à analyser à l'interface de collage, la méthodologie d'analyse diffèrera mais repose sur un même principe : l'obtention d'un état de surface identique entre échantillon et référence.

Pour l'analyse de liaisons chimiques Si-H, qui sont présentes dans les collages hydrophobes dès température ambiante et dans les collages hydrophiles lors de l'oxydation du silicium ou dues à la présence d'un film  $\text{SiOCH}_3$  ; les échantillons collés ainsi que la référence subiront une étape de désoxydation totale des faces externes par une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée à 10%. Une réoxydation des faces externes sera alors réalisée par UV- $\text{O}_3$  durant 5 minutes par face afin de créer une surface saturée en Si-OH et d'éliminer les contaminants organiques. Concernant les collages dits hydrophiles, leur réalisation entraîne la présence de quelques monocouches d'eau à l'interface de collage évoluant lors des recuits [Ventosa et al. 2008; Ventosa et al. 2009]. Il est alors indispensable de suivre l'évolution de la bande d'absorption O-H qui comprend en réalité la signature de plusieurs entités chimiques ( $\text{H}_2\text{O}$ , Si-OH, ...). Les faces externes des plaques ayant vu aussi les préparations de surface avant collage, notamment pour les traitements humides, elles sont aussi recouvertes d'un oxyde natif en surface présentant des liaisons Si-OH en surface et donc de l'eau absorbée. Pour parer à cette difficulté, avant chaque analyse, les échantillons collés et la référence sont nettoyés par une solution CARO pour retirer la contamination organique, suivi d'un nettoyage HF afin de retirer l'oxyde natif. La dernière étape aura la particularité de rendre les surfaces passivées de liaisons Si-H fortement hydrophobes. Cependant face à la réoxydation naturelle du silicium à température ambiante [Morita et al. 1990], un enchainement court entre la désoxydation HF et la mesure MIR est appliqué dans ce cas particulier. Le temps d'attente n'excèdera pas 1 heure comme défini par les travaux de Ventosa. Concernant les pics d'absorption C-H, dus soit à une contamination organique des faces externes (ou internes) soit à la présence des groupes méthyles dans les films  $\text{SiOCH}_3$  ; l'une ou l'autre des méthodologies précédemment détaillées seront appliquées.

Dans l'analyse des différentes bandes d'absorption, l'échantillon de référence utilisé est une plaque de silicium de 200 ou 300 mm polie double face ayant subi la même préparation de surface que les échantillons à analyser. De plus lors de la mesure du spectre infrarouge, la chambre est purgée à l'azote afin de limiter la contribution du CO<sub>2</sub> ou de l'eau dans la chambre de mesure. On fixe un temps de purge de 2 minutes dans un souci de reproductibilité.

### 2.2.1.3. Exploitation des spectres MIR

Comme pour les spectres FTIR-T<sub>B</sub>, une correction de la ligne de base doit également être réalisée sur les spectres FTIR-MIR et de façon spécifique selon la bande d'absorption étudiée : O-H ou Si-H. L'exploitation des spectres est réalisée à l'aide du logiciel OPUS lors de l'expérimentation ou à posteriori par le logiciel FITYK. Des exemples de spectres sont présentés dans la Figure 2-11 après corrections.

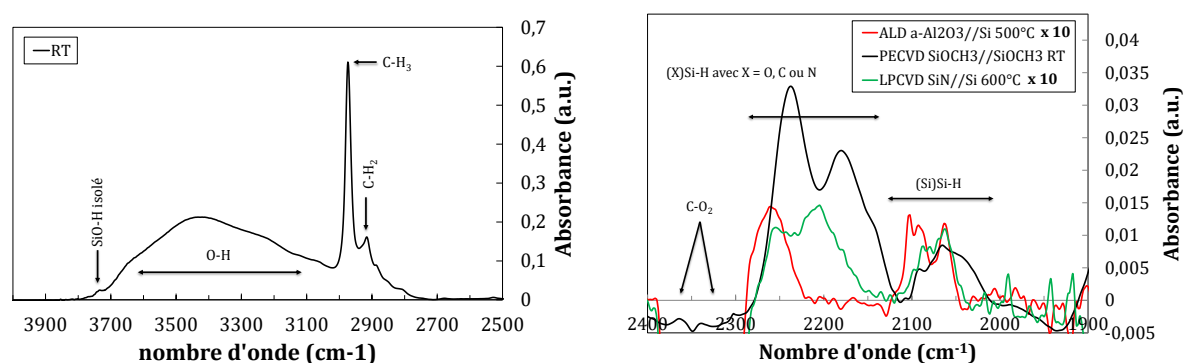


Figure 2-11. Exemples de spectres FTIR-MIR de collages PECVD SiOCH<sub>3</sub>, LPCVD SiN et ALD a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après correction de la ligne de base dans les deux zones spectrales étudiées : 2500-4000 et 1900-2400 cm<sup>-1</sup>.

Les études antérieures de la bande OH lors de l'évolution thermique des collages standards de SiO<sub>2</sub> ont montré qu'elle pouvait être déconvoluée en 4 contributions [Ventosa 2009] : H<sub>2</sub>O libre à 3225 cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O liée par liaison hydrogène à un Si-OH à 3400 cm<sup>-1</sup>, Si-OH de surface à 3540 cm<sup>-1</sup> et Si-OH de volume (dans l'oxyde) à 3650 cm<sup>-1</sup> (cf. Tableau 2-3). Pour des collages comprenant un autre diélectrique enterré, et surtout dans une configuration asymétrique telle que Si//diélectrique ou SiO<sub>2</sub>//diélectrique, il est difficile de déconvoluer le spectre correctement. En effet l'ajout de plusieurs contributions analogues aux Si-OH de surface et/ou de volume, par exemple Al-OH, complique de façon conséquente l'interprétation des spectres. De plus l'ajout cumulatif de pics d'absorption présents dans cette gamme spectrale, C-H et N-H, implicitement lié à l'intégration d'autres diélectriques que SiO<sub>2</sub> à l'interface de collage, complique la lecture du spectre. Il est donc réalisé une analyse en deux temps afin de comprendre la gestion de l'eau à l'interface de collage: H<sub>2</sub>O libre et liée afin de déterminer le départ de l'eau de l'interface de collage versus X-OH avec X un élément chimique pouvant être le silicium, l'aluminium ou l'azote afin de déterminer la diffusion de l'eau dans le diélectrique.

L'intérêt de l'analyse supplémentaire des pics d'absorption Si-H dans la compréhension des mécanismes de collage a pu être démontré par le laboratoire [Ventosa 2009; Rauer 2014]. En effet les travaux ont pu se baser sur une solide connaissance de l'évolution de la bande d'absorption Si-H selon l'électronégativité des atomes reliés au silicium, autrement dit l'environnement de la liaison [Lucovsky 1979]. Deux principales contributions sont alors utilisées et répertoriées dans le Tableau 2-3 : dans le cas de cette thèse, OSi-H<sub>x</sub> vers 2200-2300 cm<sup>-1</sup> et SiSi-H<sub>x</sub> vers 2000-2130 cm<sup>-1</sup> pour des liaisons Si-H en environnement oxygène et silicium. L'interprétation de leur évolution renseignera notamment sur le degré d'oxydation de cette

liaison et plus globalement sur l'oxydation du silicium et donc de la gestion de l'eau à l'interface de collage par sa diffusion jusqu'au silicium. Cette contribution peut également être attribuée à  $\text{CSi-H}$  ou  $\text{NSi-H}$  dans le cas des structures collées comprenant une couche de  $\text{SiOCH}_3$  ou  $\text{SiN}$ , expliquant également le déplacement et la présence d'un double pic de  $\text{SiO}_2\text{Si-H}$  à  $2290 \text{ cm}^{-1}$  [Lucovsky 1979]. Il sera donc très intéressant également de se focaliser sur cette zone spectrale.

### 2.2.2. MICROSCOPIE ACOUSTIQUE A BALAYAGE (SAM)

La microscopie acoustique à balayage, notée SAM pour « Scanning Acoustic Microscopy » est utilisée afin de visualiser des défauts de collage enterrés à l'interface de collage, juste après collage ou recuit. La résolution spatiale ( $20 \mu\text{m}$  en latéral et  $10 \text{ nm}$  en vertical) de cette technique nous permet d'observer des défauts de tailles plus petites que l'observation classique par rayonnement infrarouge dont la résolution latérale est millimétrique et dont la résolution verticale est limitée à quelques centaines de nanomètres. Un autre avantage de cette technique est qu'elle permet d'imager les défauts de collage pour des matériaux non transparent à l'infrarouge comme les matériaux métalliques par exemple.

Le principe de cette caractérisation non destructive, repose sur l'analyse de la propagation d'une onde acoustique à travers différents milieux qui peuvent être solide, liquide ou encore gazeux [Khuri-Yakub 1993]. Chaque milieu peut être caractérisé par une impédance acoustique unique dont l'expression est donnée par la relation suivante :

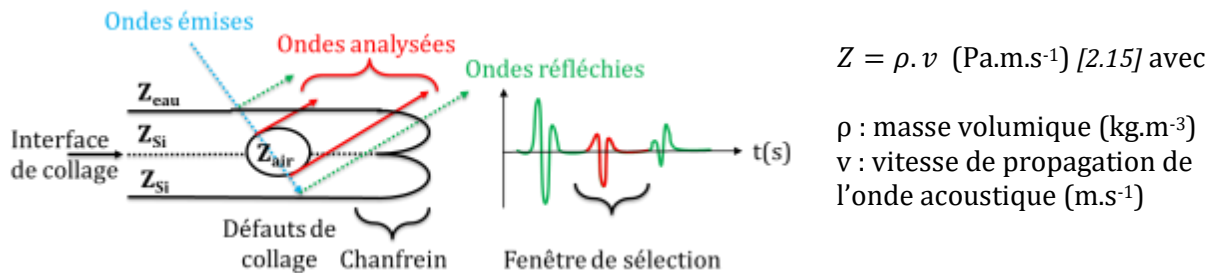


Figure 2-12. Schéma de principe de la microscopie acoustique dans le cas de l'observation d'un défaut de collage pour un collage Si//Si

Chaque variation de l'impédance acoustique est détectée lors d'un changement de milieu par l'analyse des ondes réfléchies comme schématisé en Figure 2-12. Dans le cas d'une interface fermée, sans défaut de collage, l'onde acoustique émise par un transducteur est transmise d'une plaque à une autre sans onde réfléchi. Seulement les deux échos des deux surfaces externes de la structure collée sont alors détectés (échos en vert sur la Figure 2-12). En présence de défauts de collage, le changement de milieu, par exemple Si/Air, entraîne une rupture d'impédance et donc une réflexion de l'onde acoustique que l'on appelle écho d'interface représenté en rouge sur la Figure 2-12. En balayant l'échantillon, il est possible d'obtenir une cartographie des défauts de collage. Pour cette étude, les équipements utilisés sont les SAM450 et SAMAUTO du constructeur TELPA. Ils permettront l'analyse des collages de diamètre  $200 \text{ mm}$  et  $300 \text{ mm}$  mais également d'échantillons comme des quarts de plaque ou des barrettes collées. Expérimentalement, les échantillons collés sont immergés dans un liquide de couplage acoustique, ici de l'eau afin d'améliorer la propagation de l'onde acoustique jusqu'à l'échantillon. Les fréquences du transducteur émetteur et récepteur de l'onde acoustique sont de  $140$  ou  $230 \text{ MHz}$  suivant les équipements. Lors de la mesure il convient à l'utilisateur de sélectionner le signal de l'interface de collage et non celui d'entrée et de sortie du collage. Pour ce faire

l'existence d'un chanfrein en bord de plaque est essentielle au bon réglage de la mesure. Les zones non collées et le chanfrein apparaissent en blanc comme le montre la Figure 2-13 (a).

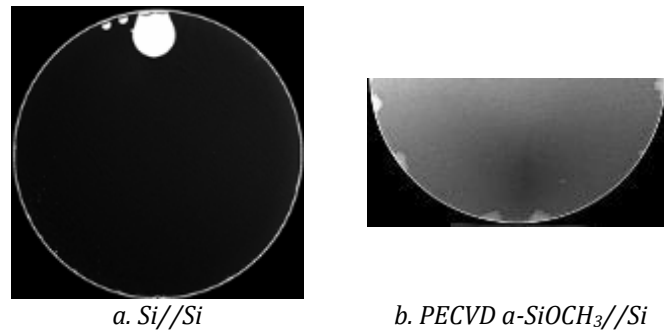


Figure 2-13. Exemple d'observations obtenues par SAM d'un collage (a) Si//Si comprenant trois défauts particuliers et (b) PECVD a-SiOCH<sub>3</sub>//Si non recuit.

Au vu des propriétés poreuses des films minces d'a-SiOCH<sub>3</sub>, un écho est constamment transmis de l'interface de collage. En effet ces dépôts présentent une très grande différence d'impédance acoustique avec le silicium générant un signal même pour des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres. Des réglages avancés seront mis en place afin de ne pas confondre porosité du film et défauts de collage en passant par l'emploi d'échantillon références. Après réglage il est possible d'obtenir la Figure 2-13 (b) où l'on distingue nettement des défauts en bords de collage. Nous verrons de façon très intéressante que cette technique nous permet de cartographier la porosité au sein d'une structure.

La trempe des échantillons dans l'eau n'est cependant pas neutre sur les collages directs. Des mécanismes de diffusion de l'eau à travers l'interface de collage ainsi que son influence sur le comportement thermique ou le vieillissement des collages ont été récemment mis en évidence et font le sujet d'analyses plus poussées au sein du laboratoire [Gondcharton et al. 2014; Tedjini et al.]. Dans le cadre de ces travaux, nous avons pu observer ce phénomène notamment pour les collages SiN, comme le montre les images SAM de la Figure 2-14 où l'on compare deux collages recuits à 200°C ayant subi ou non une analyse SAM avant recuit.

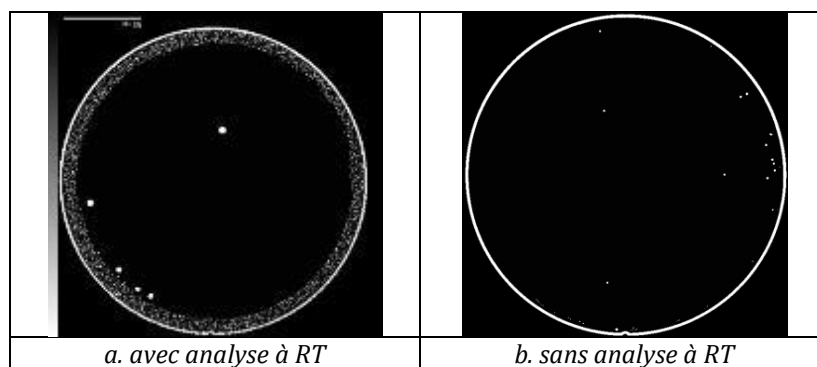


Figure 2-14. Images SAM de collages LPCVD SiN//Si (30 nm) recuit de façon isotherme à 200°C durant 2 heures. Le collage (a) a été analysé par microscopie acoustique à RT puis recuit, le collage (b) a été recuit directement après collage.

On voit ainsi qu'une première trempe dans l'eau avant recuit provoque l'apparition d'une couronne de défauts de quelque millimètre de large, de 10 mm sur la Figure 2-14. Pour la majeure partie des analyses, la trempe à RT sera évitée afin de ne pas confondre l'origine de la défektivité : diffusion de l'eau extérieure dans le collage ou gestion de l'eau piégée à l'interface de collage lors de l'adhésion de deux substrats.

### 2.2.3. MESURE DE L'ÉNERGIE DE COLLAGE PAR DOUBLE LEVIER A DEPLACEMENT IMPOSE (DCB)

Tout au long de ces travaux, nous nous sommes focalisé sur la mesure de l'énergie de collage (d'adhérence) et non sur l'énergie d'adhésion afin de caractériser la tenue mécanique de l'assemblage. En ce qui concerne l'énergie d'adhésion, la réalisation de la mesure, mis en place par Radisson au sein du laboratoire est arrivée de façon assez tardive au cours de cette étude et n'a pas pu être exploitée. Cependant, Radisson et *al.*, ont montré que l'énergie d'adhésion était bien intimement liée à la vitesse d'onde de collage [Radisson 2014]. Comme l'ensemble de nos vitesses d'onde de collage sont presque identiques à celles des références obtenues sur silicium (hydrophile et/ou hydrophobe), nous pouvons considérer que le changement de film diélectrique n'a pas vraiment affecté cette quantité

#### 2.2.3.1. Principe général de la mesure d'énergie de collage

Les traitements thermiques après collage sont aussi appelés recuits de consolidation notamment à cause du renforcement mécanique qui découle de la formation de nombreuses de liaisons covalentes entre les deux plaques. Ce renforcement de l'adhérence peut être quantifié au travers de nombreuses méthodes [Vallin et al. 2005]. Dans cette étude l'énergie de collage sera mesurée par double levier à déplacement imposée, noté DCB pour « Double Cantilever Beam », et plus particulièrement par la méthode d'insertion de lame proposée par Mazsara [Maszara et al. 1988], inspirée par les travaux de Gillis et *al.* sur la propagation de fissures dans les matériaux monocristallins [Gillis and Gilman 1964].

Grâce à l'existence de chanfreins sur les plaques de silicium, cette technique consiste à insérer une lame d'épaisseur connue au niveau de l'interface de collage et à mesurer la distance de la longueur décollée. Cette mesure est possible par caméra infrarouge dans le cas de matériau transparent aux longueurs d'ondes infrarouge, comme par exemple avec le Si ou le Ge, ou par microscopie acoustique pour les matériaux métalliques [Baudin et al. 2013]. Pour cette étude et dans le cas du collage de deux plaques de silicium, le principe de la mesure DCB est schématisé en Figure 2-15.

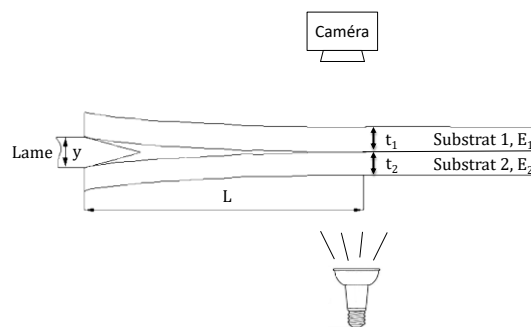


Figure 2-15. Schéma de principe de la mesure d'énergie de collage par DCB pour un collage Si//Si

D'un point de vue expérimental, les mesures sont effectuées après découpe d'une pleine plaque en poutre de largeur définie, appelée par la suite barrette, selon l'axe de direction [110]. Pour deux substrats de silicium et de même épaisseur et au vue des propriétés élastiques anisotropes du substrat silicium (001), l'énergie de collage est calculée dans ce cas particulier à partir de la formule d'El-Zein [El-Zein et al. 1988]:



$$G = \frac{3}{16} \frac{Et^3y^2}{(1-\nu^2)L^4} (\text{J.m}^{-2}) [2.16] \text{ avec}$$

E : module de Young selon la direction de la barrette [110]= 169 GPa

$\nu$  : coefficient de Poisson du silicium entre la direction de la barrette [110] et celle du front de décollement [1-10]= 0.06

t = 725  $\mu\text{m}$  ou 775  $\mu\text{m}$  pour des substrats de 200 mm ou 300 mm de diamètre

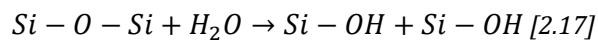
y = 315  $\mu\text{m}$  ou 305  $\mu\text{m}$

Les formules mathématiques d'extraction de l'énergie de collage ne sont valables que pour la géométrie de type poutre. La mesure est tout de même possible pour des pleines plaques mais cette géométrie circulaire fausse légèrement les résultats. Entre la géométrie circulaire (pleine plaque) et cette géométrie (barrette), les travaux de Ventosa ont pu définir un facteur de correction de l'ordre de 20%, l'énergie de collage mesurée en pleine plaque étant surestimée.

En pratique, afin de s'affranchir de l'effet de vieillissement des collages, qui a pu être observé par différents groupes de recherche dès la température ambiante pour des activations plasma ou non [Tong et al. 1994; Plach et al. 2013; Fournel et al. 2015; Gondcharton et al. 2015], l'obtention de la courbe d'énergie de collage selon les recuits thermiques est réalisée rapidement (délai inférieur à une semaine) après collage et après recuit.

### 2.2.3.2. Corrosion sous contrainte (CSC)

Dans la littérature, la mesure d'énergie de collage par DCB est généralement réalisée en atmosphère salle blanche, c'est-à-dire dans une atmosphère à 21°C comprenant un taux d'humidité autour de 40%. Quelques auteurs ont pu observer l'impact de la vitesse de l'avancée de la lame sur la mesure d'énergie de collage qui peut atteindre dans certain cas l'énergie de fracture du silicium [Bertholet et al. 2004]. Il a aussi été observé que le front de décollement continuait à avancer après l'arrêt de la lame. La mesure de la longueur de décollement est alors effectuée après un certain temps, par exemple 10 minutes [Rayssac 1999]. Une des explications de ces phénomènes provient de la corrosion sous contrainte que subissent les liaisons covalentes, siloxane Si-O-Si dans le cas d'un collage direct de silicium ou de son oxyde, lors de l'ouverture du collage (Figure 2-16). En effet la contrainte imposée à l'interface de collage lors de la mesure permet à l'eau atmosphérique de rompre (corroder) les liaisons siloxane :



C'est la modification de l'angle de la liaisons Si-O-Si causée par la contrainte qui permet son hydrolyse [Michalske and Bunker 1993]. Les ponts covalents inter plaques sont alors rompus prématurément et impactent négativement l'énergie de collage comme le valide la Figure 2-17 qui montre la différence d'énergie de collage obtenue sur les même échantillons simplement en changeant l'humidité de l'atmosphère de mesure.

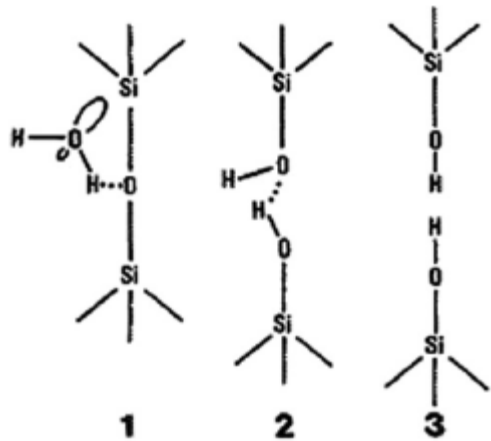


Figure 2-16. Schéma de mécanisme de la corrosion sous contrainte lors de la mesure d'énergie de collage par DCB [Michalske and Bunker 1984]

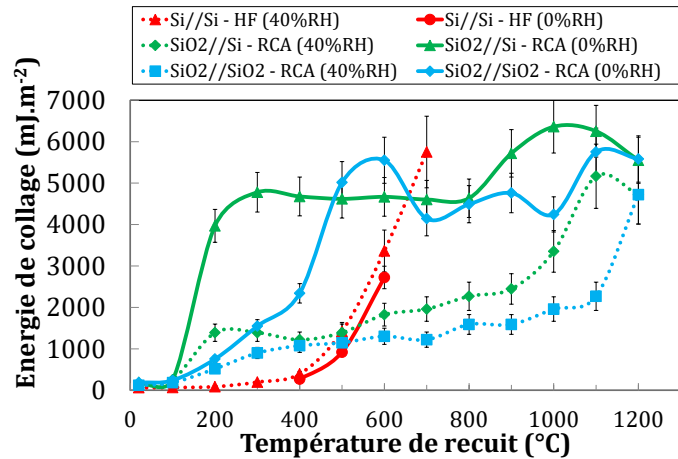


Figure 2-17. Evolution thermique de l'énergie de collage mesurée en atmosphère anhydre et humide de différents collages standards de silicium d'après [Fournel et al. 2012]

Quelques groupes ont bien mis en évidence ce phénomène [Martini et al. 1997; Bagdahn et al. 2003; Dauskardt et al. 1998] mais très peu de mesures dans la littérature s'affranchissent de cette CSC. Pour pallier ce problème, le laboratoire a mis en place une mesure d'énergie de collage en atmosphère azotée et anhydre (avec un taux d'humidité relativement faible : au maximum 0.2 ppm d'eau) dans une boîte à gant [Fournel et al. 2012]. De plus la lame est robotisée pour garantir une insertion répétable. Cette insertion et le décollement que la lame provoque sont aussi enregistrés dynamiquement à l'aide d'une caméra CMOS. Le traitement d'image par un logiciel développé au sein du laboratoire permet d'accéder à l'énergie de collage selon la formule [2.16]. L'incertitude d'une telle mesure est évaluée à 10%.

Dans ces travaux, nous réaliserons de façon systématique cette méthode de mesure en atmosphère anhydre. Quelques échantillons (type de collage, température de recuit) seront néanmoins mesurés en atmosphère humide afin de pouvoir se comparer avec les expérimentations déjà publiés dans littérature. Cela nous permettra également une comparaison entre ces deux mesures et ainsi nous pourrons établir l'existence ou non de la corrosion sous contrainte par l'eau pour chaque type de liaison mis en jeu au sein des différents collages  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiN//SiN}$  et  $\text{SiOCH}_3//\text{SiOCH}_3$ .

Pour l'instant peu de travaux font état d'une corrosion sous contrainte lors de la mesure DCB pour des collages à base d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de nitrure de silicium ( $\text{SiN}$ ) ou d'oxyde de silicium comprenant des groupes méthyles ( $\text{SiOCH}_3$ ). Concernant les films minces d'a- $\text{SiOCH}_3$  déposés par PECVD, leurs structures sont constituées principalement de liaisons Si-O, il est donc évident qu'un tel phénomène sera également présent. La littérature est par ailleurs bien documentée pour les low k en général, soit déposé par voie sol-gel, traduit « Spin-On-Glass » en anglais et noté SOG [Cook and Liniger 1999; Guyer and Dauskardt 2004] soit déposé par PECVD, communément noté  $\text{SiOCH}_3$  [Grill et al. 2004; Hall et al. 2012] Les mécanismes établis par Michalske sont applicables malgré l'introduction d'une porosité ou de groupes méthyles [Michalske and Bunker 1984]. Selon les travaux de Tong et al, toutes les liaisons de type M-O-M, avec M un élément chimique quelconque, sont sujettes à la CSC [Tong and Gösele 1999]. La corrosion sous contrainte a déjà pu être observée pour du saphir depuis les années 70 [Evans 1972; Davidge et al. 1973; Lawn 1975; Michalske et al. 1986]. Les travaux de Kawakubo ou Komeya et al. montrent quant à eux la corrosion sous contrainte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtenue par frittage et

---

donc comprenant des impuretés de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [Kawakubo and Komeya 1987; Jacobs and Chen 1994]. Sans précision concernant la méthode d'obtention, Zheng et *al.* observent ce phénomène pour diverses céramiques telles que  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais également  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Zheng et al. 1999]. Pour des dépôts de nitrure Schmidt et *al.*, évoquent le même mécanisme de corrosion sous contrainte que les matrices Si-O de par la dissolution des liaisons Si-N par  $\text{H}_2\text{O}$  [Schmitt et al. 1999]. Lors des mesures d'énergie de collage, les trois diélectriques choisis sont donc susceptibles d'être aussi confrontés à ce phénomène.

Pour les mesures en atmosphère humide (salle blanche), deux équipements ont pu être employés : un équipement semi-robotisé identique à celui précisé dans le paragraphe précédent et un équipement manuel constitué d'une caméra IR, et dont la longueur de décollement est mesurée à l'aide d'une règle graduée. L'incertitude de mesures de ces deux équipements sont respectivement de 10 et 20%.

#### 2.2.4. REFLECTIVITE DES RAYONS X (XRR)

##### 2.2.4.1. Principe générale de la réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X est une technique de caractérisation à faible incidence qui permet de déterminer la densité électronique  $\rho_e$  et l'épaisseur  $d$  de couches minces empilées. Le paramètre « densité électronique »  $\rho_e$  est relié à des propriétés optiques, notamment l'indice de réfraction  $n$  pour la longueur d'onde utilisée [Baumbach and Mikulik 2009:235–282]

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad [2.18]$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident (RX) typiquement 0,5 Å et  $r_e$  le rayon classique de l'électron ( $2,818 \cdot 10^{-15}$  m).

Cette méthode de caractérisation utilise le principe de réflexions multiples et d'interférences constructives ou destructives des faisceaux réfléchis sur les différentes couches des échantillons par analogie avec les réflexions optiques. Une configuration particulière est adoptée : les incidences rasantes qui permettent d'augmenter l'intensité réfléchie par les différentes interfaces.

En configuration de dépôt, c'est-à-dire pour un substrat recouvert d'un film mince, par exemple d'oxyde de silicium et d'épaisseur donnée allant généralement de 0,5 à 300 nm ; pour un faisceau incident de vecteur d'onde  $k_i$  arrivant sur la surface de l'échantillon avec un angle  $\theta_i$  allant typiquement de 0 à 3°; lors d'un changement de milieu, une partie du faisceau est transmise tandis qu'une autre partie est réfléchie avec un angle  $\theta_e$  (vecteur d'onde  $k_e$ ). La différence de phase entre les rayons réfléchis aux interfaces 1/2 et 2/3 se traduit en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  par des franges d'interférences dont le contraste et la périodicité sont respectivement fonction de la densité et de l'épaisseur des couches.

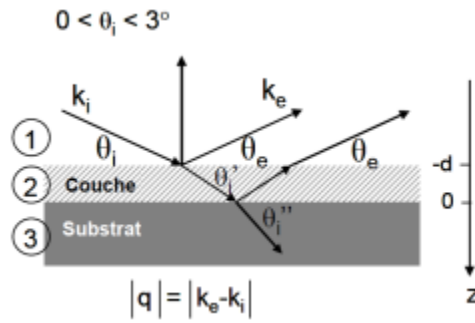


Figure 2-18. Schéma de principe de la réflectivité des rayons X sur une couche mince.

Pour ce système simple, comme détaillé dans la Figure 2-18, la réflectivité  $R$  s'exprime en fonction des  $r_{ij}$ , coefficients de réflexion en amplitude pour chaque changement de milieu 1, 2 et 3 et de  $q$ , le vecteur d'onde transféré s'exprimant par :

$$R(q) = |r_{12} + r_{23}e^{iqd}|^2 \quad [2.19]$$

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

$$q = \frac{4\pi \sin \theta_i}{\lambda} \quad [2.20]$$

Dans un système multicouche tel qu'un collage direct dont l'empilement est complexe, l'expression des coefficients de réflexion et de la réflectivité se complique. Ainsi les coefficients d'un milieu à  $N$  couches, dans le cas de réflexions simples, sont décrits de la manière suivante :

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}e^{iqd_1} + r_{2,3}e^{i(qd_1+qd_2)} + \dots + r_{j,j+1}e^{i\sum_{k=0}^j qd_k} \quad [2.21]$$

avec  $d_j$  l'épaisseur des différentes couches et  $r_{j,j+1}$  les coefficients de réflexion des interfaces. Ces derniers sont les rapports des amplitudes des ondes incidentes et réfléchies à l'interface entre  $j$  et  $j+1$ . Ils s'expriment par :

$$r_{j,j+1} = \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{q^2} 4\pi r_e \quad [2.22]$$

On peut alors simplifier l'expression [2.21] par :

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^n \left( \frac{\rho_{j+1} - \rho_j}{q^2} \right) e^{iqz_{j+1}} \quad [2.23]$$

avec  $z_{j+1} = \sum_{k=0}^j d_k$  la cote de l'interface  $j-j+1$ . La réflectivité qui est le module carré du coefficient de réflexion en amplitude est alors :

$$R(q) = r \cdot r^* = \left| \sum_{j=1}^n r_{j,j+1} e^{iqz_j} \right|^2 = \frac{(4\pi r_e)^2}{q^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iqz} dz \right|^2 \quad [2.24]$$

Cette équation met en évidence l'expression de la réflectivité comme étant la transformée de Fourier de la dérivée du profil de densité  $\rho(z)$

### 2.2.4.2. Méthodologie

Les mesures FTIR ont déjà fait transparaître la difficulté d'analyser une interface de collage enterrée sous un substrat épais. De même cette technique ne permet pas habituellement l'analyse de couches minces à l'interface de collage et doit faire face à deux contraintes expérimentales. La première étant l'absorption du signal due à la très grande distance parcourue par les faisceaux incidents et réfléchis à travers le substrat de silicium. La deuxième étant le changement de densité important à l'interface air/Si au niveau des faces externes de l'échantillon vis-à-vis des variations de densité aux autres interfaces : de dépôt, d'oxydation et de collage.

Pour pallier ce problème, les travaux de Rieutord, ont mis en place une méthode d'étude particulière qui consiste à faire pénétrer les rayons X par la tranche de l'échantillon collé [Rieutord et al. 2001]. A cet effet les échantillons sont découpés en barrette de typiquement 4 mm de largeur et souvent prélevés au cœur des échantillons recuits : barrette de plusieurs millimètre de longueur et largeur ; afin de s'affranchir des effets de bord. La largeur de 4 mm permet de diminuer la distance parcourue par les faisceaux incidents et réfléchis et ainsi de limiter l'absorption du signal dans le silicium.

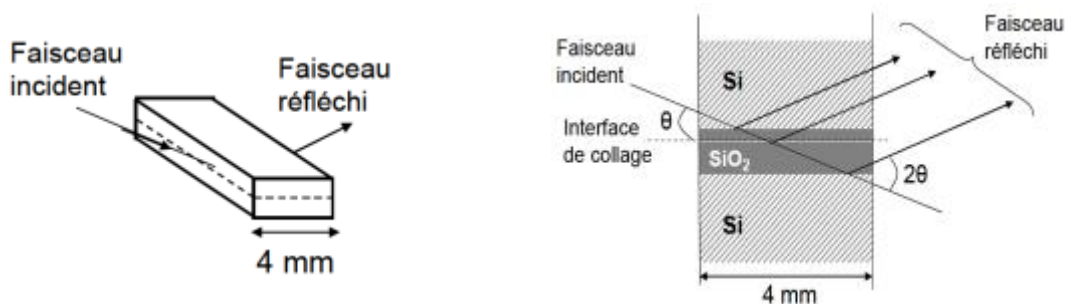


Figure 2-19. Schéma de principe de la mesure de réflectivité des rayons X par la tranche mis en place pour l'analyse de structures collées [Rieutord et al. 2001]

Dans cette configuration, l'échantillon est irradié par la tranche avec un angle  $\theta$ , et le signal mesuré en  $2\theta$  provient donc uniquement des réflexions sur les interfaces internes. Ainsi, le problème de la contribution des faces externes est résolu, augmentant la sensibilité de la technique. Cependant, malgré les 4 mm de largeur, l'échantillon reste assez épais. Il faut donc que l'énergie du faisceau incident soit suffisamment élevée pour limiter l'absorption du faisceau, et que l'intensité du faisceau réfléchi soit exploitable. Les expériences d'XRR sont donc réalisées à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), sur la ligne BM32. Cette source synchrotron fournit la possibilité de travailler à très haute énergie, typiquement 27 keV, correspondant à une longueur d'onde  $\lambda$  de 0,4592 Å. L'intensité du faisceau transmis par une barrette de 4 mm de largeur est de l'ordre de 25% de l'intensité du faisceau incident. La hauteur du faisceau utilisé est typiquement de 50  $\mu\text{m}$ , pour 500  $\mu\text{m}$  de large.

### 2.2.4.3. Obtention du profil de densité électronique

Précédemment nous avons vu que la réflectivité est mesurée en fonction du vecteur d'onde transférée  $q$  (ou de l'angle d'incidence  $\theta$ ). Cependant la réflectivité  $R(q)$  décroît très rapidement lorsque  $q$  augmente, en  $1/q^4$  pour une interface parfaite. Pour comparer les courbes de réflectivité, on préférera donc souvent exploiter la courbe  $q^4R(q)$  pour déterminer le profil de densité électronique. En effet d'après l'équation [2.24], la réflectivité est le produit du module carré du coefficient de réflexion et d'un facteur  $(4\pi r_e)^2/q_z^4$ , commun aux coefficients de toutes

les interfaces. A partir de la courbe  $q^4R(q)$ , le profil de densité électronique est déterminé par simulation des données expérimentales. Les valeurs obtenues seront systématiquement normalisées vis-à-vis du silicium. On tracera alors  $\frac{\rho - \rho_{Si}}{\rho_{Si}}$  ou  $\frac{\rho}{\rho_{Si}}$  en fonction de la coordonnée  $z$  (cf. Figure 2-20).

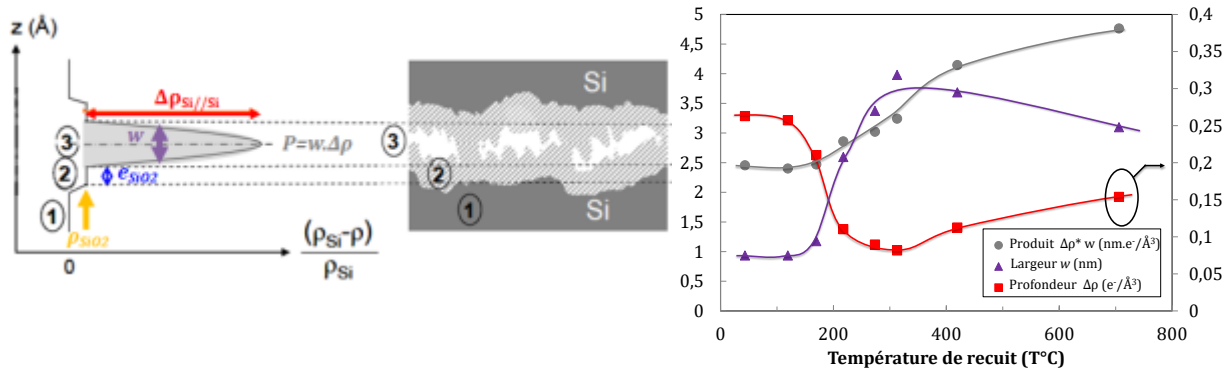


Figure 2-20. Suivi thermique de la profondeur d'interface (flèche rouge), largeur d'interface (flèche violet) et de l'aire du trou d'interface (flèche grise) à partir du profil de densité électronique schématisé d'un collage  $SiO_2//SiO_2$  [Ventosa 2009]

Une méthodologie différente est utilisée selon le type d'échantillon. En effet pour des structures symétriques, le profil de densité peut être obtenu en effectuant la transformée de Fourier inverse du coefficient de réflexion. Pour en extraire les différents paramètres tels que la densité électronique du film  $SiO_2$   $\rho_{SiO_2}$  (flèche orange) et du trou d'interface  $\Delta\rho$  (flèche rouge), l'épaisseur des couches (flèche bleue) et la rugosité interfaciale, la largeur d'interface  $w$  (flèche violet), le profil mesuré est simulé à l'aide de fonctions mathématiques appropriées : gaussiennes, rectangulaires, fonction erreur .... Un exemple de traitement de profil électronique d'un collage  $SiO_2//SiO_2$  est donné en Figure 2-20. Le suivi de l'évolution de ces paramètres permet notamment d'établir la fermeture de l'interface par écrasement des aspérités, la formation éventuelle de nanobulles, la gestion de l'eau piégée initialement à l'interface de collage mais aussi la croissance de l'oxyde lors de l'oxydation du silicium.

Pour des collages dissymétriques, le profil de densité électronique est plus difficile à obtenir. En effet, le module de la transformée de Fourier [2.24] entraîne une perte d'information au niveau de la phase qui ne permet plus une exploitation directe. La transformée de Fourier du profil de densité est donc simulée afin d'obtenir la courbe  $q^4.R(q)$  qui doit être ajustée à la courbe expérimentale. Une fois le profil de densité électronique établi, les paramètres de densité et d'épaisseur en sont extraits de la même façon que pour les collages symétriques. Au cours de ce manuscrit nous n'exploiterons quasiment pas de collage asymétrique par XRR.

### 2.3. RESUME ET CONCLUSION

Tout au long de ce chapitre, les techniques de caractérisation utilisées ont été détaillées, ainsi que les points analysés ou les grandeurs mesurées. Le Tableau 2-4 en est un résumé. Les trois dernières techniques de ce tableau (SIMS, TEM, XPS) n'ont pas été détaillées dans cette partie car ce sont des techniques très classiques de caractérisation de surface en microélectronique qui ont été sous-traitées car elles demandent des formations lourdes et spécifiques, celles-ci auraient été trop longues à acquérir pendant le temps imparti à cette étude.

---

Nous avons présenté dans une première partie, les techniques de caractérisation de surface utilisées dans le cas d'échantillons non collés, dits de surface libre. Elles permettent de mettre en évidence une éventuelle évolution de la surface lors de traitement pré-collage mais également lors des traitements thermiques tant au niveau morphologique que chimique. Dans la deuxième partie, les techniques de caractérisation des structures collées ont été présentées. L'évolution en température des grandeurs mesurées par ces différentes analyses a été suivie et a permis de dégager des hypothèses sur les mécanismes de collage hydrophile avec à l'interface de collage des couches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cf. Chapitre 3),  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (cf. Chapitre 4) et  $\text{SiOCH}_3$  (cf. Chapitre 5) que nous allons maintenant détailler.

Tableau 2-4. Récapitulatif des techniques de caractérisation utilisées dans cette étude

Type d'étude		Techniques d'analyse			Matériaux analysés			
Surface	Collage	Type d'analyse	Information obtenue	Spécifications d'analyse	SiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiOCH <sub>3</sub> poreux	Spécifications des échantillons
X		Angle de goutte	Hydrophilie/hydrophobie	Solvant : H <sub>2</sub> O	X	X	X	
X	X	AFM	Rugosité RMS, hauteur maximale des aspérités (PV), profilométrie	mode tapping	X	X	X	collage : analyses après décolllement
X		ATR	Etat de cristallisation via la bande d'absorption Al-O	Prisme Ge		X		
X	X	Ellipsométrie	Epaisseur du film et indice optique		X	X	X	collage : analyses après décolllement
X	X	EP	Epaisseur du film, indice optique, taux de porosité ouverte, rayon des pores et module de Young relatif	Solvant : Toluène ou H <sub>2</sub> O			X	collage : analyses après décolllement
X	X	FTIR-T <sub>B</sub>	Structure du film via les bandes d'absorption Si-O, Al-O, Si-N, C-H <sub>x</sub> , Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Angle de Brewster : 74°, polarisation P, purge N <sub>2</sub>	X	X	X	même épaisseur de substrat Si entre la référence et les échantillons
X	X	FTIR-MIR	Evolution de l'eau via la bande d'absorption O-H et Si-H, des méthyls via les bandes C-H <sub>x</sub> et des hydrogènes via les bandes N-H et Si-H	65mm, polarisation S, purge N <sub>2</sub>		X	X	DSP, préparation de surface HF ou UV-O <sub>3</sub> pour les échantillons et la référence
	X	DCB	Energie de collage	atmosphère anhydre ou humide	X	X	X	Barrette de 5mm à 4cm de largeur
X	X	MEB	Phénomène de cloquage, Faciès de rupture			X		collage : analyses après décolllement
X	X	MO	Phénomène de cloquage, Faciès de rupture			X	X	collage : analyses après décolllement
	X	SAM	Densité de défauts de collage et impédance acoustique		X	X	X	Utilisation d'une référence pour les collages SiOCH <sub>3</sub>
X		SiMS	Profil de densité atomique, épaisseur des films	C, H, N, O et Si.	X			
	X	TEM	Etat de cristallisation, épaisseurs du film, densité de défauts		X	X		
X		XPS	Profil de composition et stœchiométrie du film	C, N, O et Si	X			
X		XRD	Etat de cristallisation			X		
	X	XRR	Epaisseur et densité du film, largeur et densité d'interface de collage		X	X	X	Barrette de 4mm



---

## 2.4. BIBLIOGRAPHIE

- ABE, T. AND MATLOCK, J.H. 1990. Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology. *Solid State Technology* 33, 11, 39–40.
- BAGDAHN, J., KNOLL, H., WIEMER, M., AND PETZOLD, M. 2003. A new approach for handling and transferring of thin semiconductor materials. *Microsystem Technologies* 9, 3, 204–209.
- BAUDIN, F., DELAYE, V., GUEDJ, C., ET AL. 2013. Evaluation of Titanium Direct Bonding Mechanism. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2, 5, N115–N119.
- BAUMBACH, T. AND MIKULIK, T. 2009. *X-ray and Neutron Reflectivity*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- BENDER, H. 1994. Hydrogen Passivation of HF-Last Cleaned (100) Silicon Surfaces Investigated by Multiple Internal Reflection Infrared Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 141, 11, 3128.
- BERTHOLET, Y., IKER, F., RASKIN, J.P., AND PARDOEN, T. 2004. Steady-state measurement of wafer bonding cracking resistance. *Sensors and Actuators A: Physical* 110, 1-3, 157–163.
- BOURGEOIS, A., TURCANT, Y., WALSH, C., AND DEFRANOUX, C. 2008. Ellipsometry porosimetry (EP): thin film porosimetry by coupling an adsorption setting with an optical measurement, highlights on additional adsorption results. *Adsorption* 14, 4-5, 457–465.
- CASSIE, A.B. AND BAXTER, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* 40, 0, 546–551.
- CHABAL, Y.J., HIGASHI, G.S., RAGHAVACHARI, K., AND BURROWS, V.A. 1989. Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 7, 3, 2104–2109.
- COOK, R.F. AND LINIGER, E.G. 1999. Stress-Corrosion Cracking of Low-Dielectric-Constant Spin-On-Glass Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 12, 4439–4448.
- DAUSKARDT, R.H., LANE, M., MA, Q., AND KRISHNA, N. 1998. Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures. *Engineering Fracture Mechanics* 61, 1, 141–162.
- DAVIDGE, R.W., MCLAREN, J.R., AND TAPPIN, G. 1973. Strength-probability-time (SPT) relationships in ceramics. *Journal of Materials Science* 8, 12, 1699–1705.
- EL-ZEIN, M., SENDECKY, G., WANG, S., ET AL. 1988. Evaluation of GIC of a DCB Specimen Using an Anisotropic Solution. *Journal of Composites Technology and Research* 10, 4, 151.
- ERICSSON, P., BENGSSON, S., SKARP, J., AND KANNIAINEN, T. 1997. Bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-covered Si-wafers for high thermally conductive SOI-materials. Electrochemical Society. *Proceedings*, Volume, 576–583.
- EVANS, A.G. 1972. A method for evaluating the time-dependent failure characteristics of brittle materials — and its application to polycrystalline alumina. *Journal of Materials Science* 7, 10, 1137–1146.
- FEIJOO, D., CHABAL, Y.J., AND CHRISTMAN, S.B. 1994. Silicon wafer bonding studied by infrared absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters* 65, 20, 2548–2550.
- FOURNEL, F., CONTINNI, L., MORALES, C., ET AL. 2012. Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology. *Journal of Applied Physics* 111, 10, 104907.
- FOURNEL, F., MARTIN-COCHER, C., RADISSON, D., ET AL. 2015. Water Stress Corrosion in Bonded Structures. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P124–P130.
- GILLIS, P.P. AND GILMAN, J.J. 1964. Double-Cantilever Cleavage Mode of Crack Propagation. *Journal of Applied Physics* 35, 3, 647–658.
- GONDCHARTON, P., BENAÏSSA, L., AND IMBERT, B. 2014. Procédé de réalisation d'un collage direct métallique conducteur. <http://www.google.com.tr/patents/WO2014135802A1>.
- GONDCHARTON, P., IMBERT, B., BENAÏSSA, L., CARRON, V., AND VERDIER, M. 2015. Kinetics of low temperature direct copper–copper bonding. *Microsystem Technologies* 21, 5, 995–1001.

- GRILL, A. 2007. Low and Ultralow Dielectric Constant Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. In: M.R. Baklanov, M.L. Green and K. Maex, eds., *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1–32.
- GRILL, A., EDELSTEIN, D., RESTAINO, D., ET AL. 2004. Optimization of SiCOH dielectrics for integration in a 90nm CMOS technology. *Interconnect Technology Conference, 2004. Proceedings of the IEEE 2004 International*, 54–56.
- GUYER, E.P. AND DAUSKARDT, R.H. 2004. Fracture of nanoporous thin-film glasses. *Nature Materials* 3, 1, 53–57.
- HALL, A.B., IRVINE, G.J., GATES, S.M., AND LANE, M.W. 2012. Corrosion of Si-O based porous low-k dielectrics. *Applied Physics Letters* 101, 20, 202901.
- JACOBS, D.S. AND CHEN, I.-W. 1994. Mechanical and Environmental Factors in the Cyclic and Static Fatigue of Silicon Nitride. *Journal of the American Ceramic Society* 77, 5, 1153–1161.
- KAWAKUBO, T. AND KOMEYA, K. 1987. Static and Cyclic Fatigue Behavior of a Sintered Silicon Nitride at Room Temperature. *Journal of the American Ceramic Society* 70, 6, 400–405.
- KHURI-YAKUB, B.T. 1993. Scanning acoustic microscopy. *Ultrasonics* 31, 5, 361–372.
- KIM, S.-Y. 2012. Characterization of Ultra Low-k SiOC(H) Film Deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). *Transactions on Electrical and Electronic Materials* 13, 2, 69–72.
- KISSINGER, G. AND KISSINGER, W. 1991. Hydrophilicity of Silicon Wafers for Direct Bonding. *physica status solidi (a)* 123, 1, 185–192.
- LAWN, B.R. 1975. An atomistic model of kinetic crack growth in brittle solids. *Journal of Materials Science* 10, 3, 469–480.
- LICITRA, C., BOUYSSOU, R., CHEVOLLEAU, T., AND BERTIN, F. 2010. Multi-solvent ellipsometric porosimetry analysis of plasma-treated porous SiOCH films. *Thin Solid Films* 518, 18, 5140–5145.
- LUCOVSKY, G. 1979. Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids. *Solid State Communications* 29, 8, 571–576.
- MAEX, K., BAKLANOV, M.R., SHAMIRYAN, D., LACOPI, F., BRONGERSMA, S.H., AND YANOVITSKAYA, Z.S. 2003. Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics* 93, 11, 8793.
- MALEVILLE, C., RAYSSAC, O., MORICEAU, H., ET AL. 1997. Detailed characterization of wafer bonding mechanisms. *Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology and Applications, ECS Transactions PV 97* 36, 46.
- MARTINI, T., STEINKIRCHNER, J., AND GÖSELE, U. 1997. The Crack Opening Method in Silicon Wafer Bonding How Useful Is It? *Journal of The Electrochemical Society* 144, 1, 354–357.
- MASZARA, W.P., GOETZ, G., CAVIGLIA, A., AND MCKITTERICK, J.B. 1988. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics* 64, 10, 4943–4950.
- MICHALSKE, T.A. AND BUNKER, B.C. 1984. Slow fracture model based on strained silicate structures. *Journal of Applied Physics* 56, 10, 2686–2693.
- MICHALSKE, T.A. AND BUNKER, B.C. 1993. A Chemical Kinetics Model for Glass Fracture. *Journal of the American Ceramic Society* 76, 10, 2613–2618.
- MICHALSKE, T.A., BUNKER, B.C., AND FREIMAN, S.W. 1986. Stress Corrosion of Ionic and Mixed Ionic/Covalent Solids. *Journal of the American Ceramic Society* 69, 10, 721–724.
- MORICEAU, H., RIEUTORD, F., FOURNEL, F., ET AL. 2012. Low temperature direct bonding: An attractive technique for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability* 52, 2, 331–341.
- MORITA, M., OHMI, T., HASEGAWA, E., KAWAKAMI, M., AND OHWADA, M. 1990. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics* 68, 3, 1272–1281.
- PLACH, T., HINGERL, K., TOLLABIMAZRAEHNO, S., HESSER, G., DRAGOI, V., AND WIMPLINGER, M. 2013. Mechanisms for room temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 113, 9, 094905.
- RADISSON, D. 2014. *Collage direct sur surfaces structurées.* .

- 
- RAUER, C. 2014. *Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu* .
- RAUER, C. 2015. Mechanism involved in direct hydrophobic Si(100)-2x1: H bonding. *Microsystem Technologies* 21, 961–968.
- RAYSSAC, O. 1999. *Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité science et génie des matériaux* .
- RIEUTORD, F., EYMERY, J., FOURNEL, F., ET AL. 2001. High-energy x-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding. *Physical Review B* 63, 12, 125408.
- ROCHAT, N., OLIVIER, M., CHABLI, A., CONNE, F., LEFEUVRE, G., AND BOLL-BURDET, C. 2000. Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry: A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers. *Applied Physics Letters* 77, 14.
- SCHMITT, G., SCHULTZE, J., FASZBENDER, F., BUSZ, G., LUTH, H., AND SCHONING, M.J. 1999. Passivation and corrosion of microelectrode arrays. *Electrochimica Acta* 44, 21, 3865–3883.
- SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R. A. W., ET AL. 2008. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- TAN, C.S. AND CHONG, G.Y. 2011. Low temperature wafer bonding of low- carbon doped oxide (CDO) for high performance 3D IC application. *Journal of the Electrochemical Society* 158, 11, H1107–H1112.
- TEDJINI, M., FOURNEL, F., LARREY, V., AND RIEUTORD, F. Water side penetration in a hydrophilic silicon/silicon direct bonding. *WaferBond'15 Braunschweig (Germany) to be published*.
- TOLSTOY, V., CHERNYSHOVA, I., AND SKRYSHEVSKY, V. 2003. *Chapter 5. Infrared Spectroscopy of Thin Layers in Silicon Microelectronics. Dans: Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- TONG, Q.-Y., CHA, G., GAFITEANU, R., AND GOSELE, U. 1994. Low temperature wafer direct bonding. *Journal of Microelectromechanical Systems* 3, 1, 29–35.
- TONG, Q.-Y. AND GÖSELE, U. 1999. *Semiconductor wafer bonding : science and technology*. s.l.:Wiley. .
- VALLEE, C., GOULLET, A., AND GRANIER, A. 1997. Direct observation of water incorporation in PECVD SiO<sub>2</sub> films by UV-Visible ellipsometry. *Thin Solid Films* 311, 1–2, 212–217.
- VALLIN, Ö., JONSSON, K., AND LINDBERG, U. 2005. Adhesion quantification methods for wafer bonding. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 50, 4–5, 109–165.
- VENTOSA, C. 2009. *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie* .
- VENTOSA, C., MORALES, C., LIBRALESSO, L., ET AL. 2009. Mechanism of Thermal Silicon Oxide Direct Wafer Bonding. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 10, H373–H375.
- VENTOSA, C., RIEUTORD, F., LIBRALESSO, L., MORALES, C., FOURNEL, F., AND MORICEAU, H. 2008. Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 104, 12, 123524.
- WENZEL, R.N. 1936. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* 28, 8, 988–994.
- WIEGAND, M. 2000. Wafer bonding of silicon wafers covered with various surfaces layers. *Sensor and Actuators A, Volume* 86, 91–95.
- YOUNG, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, 65–87.
- ZHENG, X.L., YAN, J.H., AND ZHAO, K. 1999. Crack growth rate and cracking velocity in fatigue for a class of ceramics. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics - THEOR APPL FRACT MECH* 32, 1, 65–73.

## CHAPITRE 3. MECANISMES DE COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE D'ALUMINIUM AMORPHE

Ce chapitre a pour objectif d'étudier et de mettre en place les mécanismes de collage direct avec à l'interface une ou plusieurs couches d'un film d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au travers deux axes d'études. Nous présentons dans une première partie l'évolution physico-chimique du film d'alumine amorphe (noté a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dont l'épaisseur ne dépassera pas 20 nm, après son obtention par dépôt de couches atomique. Il sera notamment détaillé les phénomènes de cristallisation et de bullage qui auront des répercussions directes sur les critères de collage. Par la suite, nous nous focaliserons dans une deuxième partie sur l'évolution thermique des collages direct hydrophile  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ . Le phénomène de cristallisation et les mécanismes de bullage proposés seront essentiels à l'interprétation de leur comportement thermique. Ceux-ci ont en effet des conséquences directes sur la défektivité et la tenue mécanique du collage. En outre les mécanismes physico-chimiques, notamment la gestion de l'eau à l'interface de collage, s'avéreront essentiel à la compréhension et à l'amélioration de l'évolution de l'interface de collage ou de dépôt Si-a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### CHAPITRE 3. MECANISMES DE COLLAGE DIRECT D'OXYDE DE D'ALUMINIUM AMORPHE... 79

3.1.	ETUDES DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ALUMINIUM .....	80
3.1.1.	<i>Elaboration des couches minces d'alumine déposées</i> .....	80
3.1.1.1.	Procédé de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	80
3.1.1.2.	Caractérisation des couches minces d'alumine déposées .....	81
3.1.2.	<i>Impact des recuits thermiques</i> .....	83
3.1.2.1.	Nature des traitements thermiques étudiés .....	84
3.1.2.2.	Caractérisation des couches minces d'alumine recuite .....	85
3.1.3.	<i>Impact des préparations de surface</i> .....	93
3.1.3.1.	Nature des traitements chimiques étudiés .....	93
3.1.3.2.	Caractérisation des couches minces d'alumine .....	94
3.1.4.	<i>Bilan de l'étude de surface</i> .....	95
3.2.	ETUDES DES COLLAGES DIRECTS $\text{Al}_2\text{O}_3$ : AMORPHE OU CRISTALLIN .....	97
3.2.1.	<i>Elaboration des structures collées</i> .....	97
3.2.2.	<i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : <math>\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Al}_2\text{O}_3</math></i> .....	98
3.2.2.1.	Défektivité des collages a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{a-}\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	98
3.2.2.2.	Evolution thermique de la tenue mécanique du collage a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{a-}\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	100
3.2.2.3.	Etude physico-chimique de l'interface de collage a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{a-}\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	102
3.2.2.4.	Extension du modèle à d'autres structures symétriques : collages OAAO et cristallisés (CC) ....	106
3.2.3.	<i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques <math>\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}</math></i> .....	112
3.2.3.1.	Défektivité des collages a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ .....	112
3.2.3.2.	Evolution thermique de la tenue mécanique du collage a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ .....	114
3.2.3.3.	Etude physico-chimique de l'interface de collage a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ .....	115
3.2.3.4.	Extension du modèle à d'autres structures asymétriques : collages OAO et cristallisés (C) .....	118
3.3.	RESUME ET CONCLUSION .....	123
3.4.	BIBLIOGRAPHIE .....	127

### 3.1. ETUDES DES COUCHES MINCES D'OXYDE D'ALUMINIUM

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des couches minces d'oxyde d'aluminium en configuration de surface libre et non de collage. Notamment, nous étudierons leur évolution tant au niveau morphologique que chimique lors des deux différents procédés exigés pour l'assemblage d'un collage direct : nettoyage chimique avant collage et traitements thermiques après collage. Dans un avant-propos nous détaillerons le procédé d'obtention des dépôts ainsi que les excellentes propriétés surfaciques qui en découlent à température ambiante. Nous nous focaliserons ensuite sur l'impact des traitements thermiques sur le phénomène de cristallisation et sur le phénomène de bullage du film d'alumine amorphe. La mise en place des mécanismes de bullage nous permettra notamment d'établir des conditions expérimentales favorables au collage. Enfin, nous exposerons les traitements de surfaces adéquats pour l'intégration de telles couches à l'interface de collage.

#### 3.1.1. ELABORATION DES COUCHES MINCES D'ALUMINE DEPOSEES

##### 3.1.1.1. Procédé de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les couches amorphes d'oxyde d'aluminium, appelé alumine et noté  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  par la suite, ont pu être obtenues par une technique de dépôt de couches atomiques en voie chimique (ALD). L'atout majeur de ce type de dépôt par CVD est l'apport séquentiel des réactifs. Le dépôt est obtenu couche atomique par couche atomique via la répétition d'un cycle de réaction [3.1] de plusieurs étapes dont le schéma de principe est présenté en Figure 3-1.

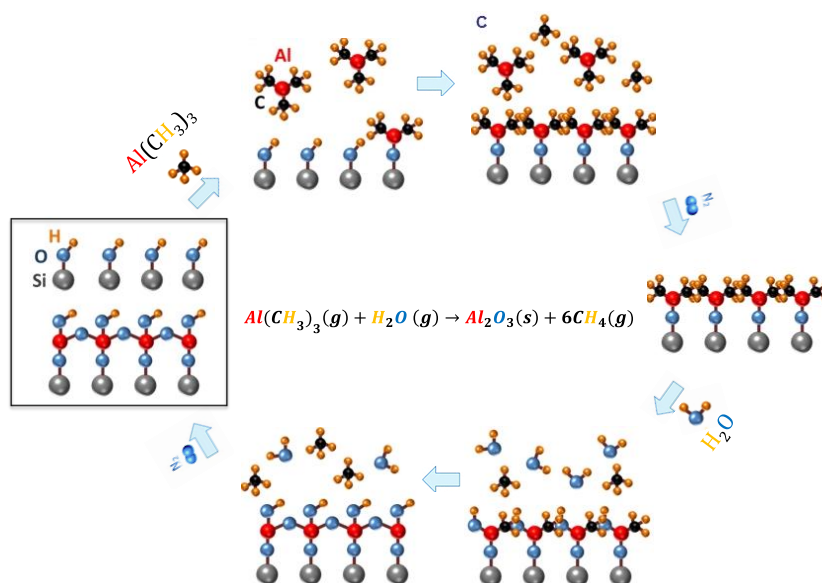


Figure 3-1. Schéma de principe d'un dépôt ALD d'alumine via les précurseurs TMA et  $\text{H}_2\text{O}$  d'après la réaction [3.1] [ENSURE SCIENTIFIC GROUP].

On obtient alors un excellent contrôle de l'épaisseur des couches et de la stœchiométrie. La première étape consiste notamment à injecter dans la chambre, le précurseur métallique, généralement du TMA (triméthylaluminium ou  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) ; celui-ci réagit avec la surface, en la saturant. Dans une deuxième phase de réaction, le précurseur contenant l'oxygène est injecté jusqu'à saturation de la surface, il s'agit généralement de vapeur d'eau mais plus récemment  $\text{O}_3$  ou  $\text{O}_2$  sous forme de plasma ont été utilisés. Entre chaque phase de réaction, une purge sous flux

de gaz inerte est réalisée afin d'éliminer l'excès de précurseurs ainsi que les sous-produits de réaction. On peut ainsi former 0,6 à 2 Å d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  par cycle [Groner et al. 2004; Kim et al. 2006; Puurunen et al. 2007]. Au cours de cette étude, le dépôt est obtenu à partir de TMA et de vapeur d'eau à 300°C, sur l'équipement ASM POLYGON [Dillon et al. 1995].

La littérature s'accorde à dire que lors de la croissance d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , une fine couche intermédiaire, de 1 à 2 nm de  $\text{SiO}_x$  ou plus rarement  $\text{AlSi}_x\text{O}_y$ , est générée à l'interface de dépôt [Klein et al. 1999; Besling et al. 2002], même lorsque la surface avant dépôt a été passivée de liaisons Si-H [Kuse et al. 2003; Hoex et al. 2006]. Bien que l'état de surface ne semble pas, dans un premier abord, impacter par la formation de cette couche intermédiaire, la vitesse de croissance, dès les 10-20 premiers cycles, est significativement retardée par la présence de ces liaisons pendantes Si-H en surface [Frank et al. 2003; Puurunen 2005]. Naumann et al., relie la différence de réactivité entre les liaisons Si-H et les liaisons Si-OH avec les précurseurs, et la croissance en îlots des premiers cycles [Naumann et al. 2012; Puurunen 2005]. Devenant un atout du point de vue de la stabilité thermique et de la densité de défauts d'interface [Gosset et al. 2002], cette couche interfaciale, nommée IL pour « interfacial layer » est cependant un inconvénient dans le cadre de la course à l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT) pour les applications d'oxyde de grille, car elle abaisse la constante diélectrique du système [Kim and Hwang 2004]. La constante diélectrique est de 5.3 à 12 pour  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 3.9 pour  $\text{SiO}_2$ . Afin de prévenir ces problèmes et d'établir un contrôle parfait de l'interface oxyde-Si (contrôle de la croissance de la couche interfaciale lors du dépôt ou des recuits) et le dépôt couche par couche en 2D plutôt qu'en îlot, l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est souvent déposée sur  $\text{SiO}_2$  obtenu par voie thermique, par dépôt ou par plasma [Chang et al. 2004]. Dans le cadre de nos études, une fine couche de 1,5 nm de  $\text{SiO}_2$  a été synthétisée par plasma  $\text{O}_2$  sur l'équipement TEL TRIAS avant le dépôt du diélectrique. Par simplification, nous nommerons cet empilement par Si- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ne ferons plus apparaître ce film de  $\text{SiO}_2$  de quelques angströms sous le dépôt d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La température, le type de précurseur, le temps de purge, sont également des paramètres à prendre en compte sur la qualité du dépôt (conformité, uniformité, adhérence, rugosité), la vitesse de dépôt et les propriétés du film. Un autre point à prendre en compte dans les dépôts ALD est leur capacité à introduire des impuretés dans les films déposés. Ceci peut impacter les propriétés chimiques, la densité et d'autres propriétés des films [Groner et al. 2004]. Il est connu que la concentration d'hydrogène et de carbone présente initialement dans les dépôts ALD est respectivement de l'ordre de 4% et < 1% pour une température de dépôt supérieure à 200°C d'après la littérature [Dingemans et al. 2012; Ylivaara et al. 2014]. Il faut donc garder à l'esprit qu'une quantité d'hydrogène produit à l'interface de collage lors des recuits de consolidation peut provenir du dépôt et non de l'oxydation du silicium par l'eau piégée à l'interface de collage.

*En conséquence le procédé de dépôt par couches atomiques doit permettre d'obtenir des films minces d'excellente qualité tant au niveau morphologique, topographique que chimique. Juste après dépôt, nous proposons de vérifier deux critères nécessaires pour des conditions favorables au collage direct pour la structures complète Si-SiO<sub>2</sub>- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais simplifiée Si- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'ensemble du manuscrit.*

### 3.1.1.2. Caractérisation des couches minces d'alumine déposées

Dans l'objectif d'étudier le comportement des couches minces d'alumine à l'interface de collage, l'épaisseur des films doit être contrôlée et vérifiée par ellipsométrie spectroscopique. La maîtrise des dépôts au sein du laboratoire CEA-LETI, nous permet d'obtenir des dépôts ultra

minces, uniformes et conformes, d'épaisseurs choisies entre 5 et 20 nm d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe pour une sous-couche de SiO<sub>2</sub> plasma de 1,5 nm et sur un substrat Si de taille 300 mm.

### 3.1.1.2.1. Caractérisation de la topographie de surface

La rugosité de surface des couches diélectriques déposées est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM), en mode sans contact. La dimension des surfaces analysées est de 1x1 μm<sup>2</sup>. La Figure 3-2 présente les images AFM obtenues des couches d'alumine amorphe ainsi que l'évolution des valeurs de microrugosité pour la gamme d'épaisseur étudiée. Les valeurs de RMS et de PV sont très faibles, respectivement de l'ordre de 0,3 nm RMS et de 1,5-2,5 nm PV pour les échantillons de cette étude. Ces valeurs semblent conformes à celles obtenues dans la littérature.

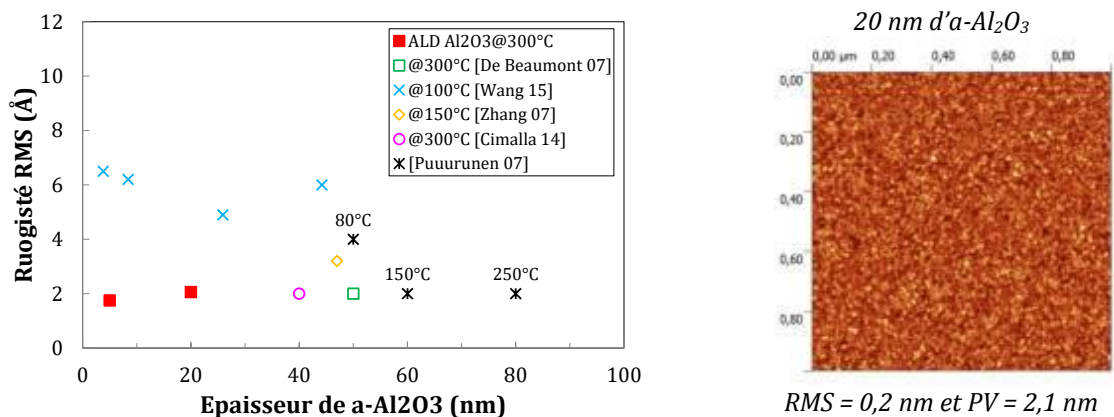


Figure 3-2. Evolution de la rugosité RMS et image AFM des différentes couches amorphes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD en fonction de l'épaisseur déposée.

La très faible vitesse de dépôt permet de conserver une excellente rugosité de surface pour des gammes d'épaisseurs supérieures ainsi que pour des conditions de dépôt similaires comme le montre la Figure 3-2 . Cependant la température de dépôt ou encore le temps de purge impactent beaucoup la microrugosité de surface comme le montre la Figure 3-2 et les travaux de Ericsson et Wang et *al.* Pour cette étude du collage direct de ces couches, nous nous sommes donc mis dans des conditions de dépôts visant à minimiser la rugosité. Nos valeurs sont alors inférieures au critère d'adhésion préétabli dans le cadre des collages hydrophiles standards tels que SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0,5-0,6 nm RMS), les dépôts ALD d'alumine amorphe sont considérées comme de bons candidats au collage direct hydrophile. Cependant pour un collage hydrophobe, le critère de collabilité n'est pas encore respecté [Moriceau et al. 2012; Moriceau et al. 2003]. Il est donc indispensable d'évaluer le caractère hydrophile de ces dépôts d'alumine amorphe dans le but de réaliser de façon spontanée un collage direct hydrophile.

### 3.1.1.2.2. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

Le caractère hydrophile de la surface est évalué par mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau comme expliqué dans le Chapitre 2. Une valeur de 32° est obtenue pour une surface d'alumine amorphe juste après dépôt, conforme à la gamme de mesure d'angle de goutte (35°-50°) répertoriée dans la littérature [De Beaumont 2007; Anantha and Tan 2014].

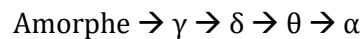
*Les surfaces d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, juste après dépôt ALD, sont donc faiblement hydrophiles. Néanmoins, grâce à la très faible rugosité de surface obtenue, les conditions semblent être favorables au collage direct dès RT et pression atmosphérique. Il serait pourtant judicieux d'améliorer l'hydrophilie pour*

augmenter l'énergie d'adhésion et permettre un collage direct plus aisé. Mais avant toutes expérimentations de collage, nous proposons d'étudier l'évolution thermique de ces films.

### 3.1.2. IMPACT DES RECUITS THERMIQUES

Nous proposons dans cette partie d'étudier, en premier lieu, l'impact des recuits de consolidation des collages sur un film d'alumine en configuration de surface libre. Après avoir détaillé les séquences thermiques utilisées et leurs deux potentiels effets sur le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous établirons les éléments caractéristiques de la transition cristalline et nous élaborerons un mécanisme de cloquage (ou bullage)

Le comportement thermique du film déposé amorphe est un facteur à prendre en compte dans la compréhension des mécanismes de collage ; il est donc primordial d'estimer l'impact d'un traitement thermique sous différentes atmosphères sur la morphologie du film, notamment lors d'une éventuelle cristallisation. En effet d'après la littérature, on sait que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède plusieurs formes cristallines : la phase stable  $\alpha$ , appelée aussi corindon ou saphir, ainsi que de nombreuses phases métastables :  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$  et  $\chi$  qui peuvent être obtenues dès leur dépôt dans le cas d'un dépôt PVD à haute température (700°C) [Edlmayr et al. 2011] ou pour un dépôt LPCVD [Ishida et al. 1988]. Dans les domaines de la métallurgie ou de la céramique, un changement de phase à basse température, dès 200°C, peut être obtenu lors de la recristallisation de poudres, ce qui n'est pas répertorié pour des dépôts de films amorphes [Levin and Brandon 1998]. En effet de nombreux travaux caractérisent, par diffraction des rayons X (XRD), une première transition de phase aux alentours de 800°C pour des films minces amorphes déposés par voie chimique comme l'ALD [De Beaumont 2007; Gosset et al. 2002]. Pour des températures de recuit supérieures, l'apparition de différentes phases semble suivre le schéma réactionnel suivant :



Jackschik et *al.*, montrent également l'influence de l'épaisseur initiale d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la température de cristallisation : plus l'épaisseur est faible plus le budget thermique associé doit être important [Jakschik et al. 2003]. La présence de  $\text{SiO}_2$  à l'interface de dépôt ou comme impuretés dans des poudres est aussi considérée comme un facteur retardant la cristallisation de l'alumine, plus particulièrement quand la couche de  $\text{SiO}_2$  est dans son état amorphe [Saito et al. 1998; Chang et al. 2001]. D'autres paramètres tels que l'atmosphère de recuit ou la nature du substrat peuvent également impacter de façon significative la transition cristalline tant au niveau du budget thermique que de la phase obtenue.

Indépendamment de cette transition cristalline, les traitements thermiques peuvent aussi générer l'apparition d'un phénomène de bullage (aussi appelé phénomène de cloquage) des couches, traduit en anglais par « blistering ». De nombreux auteurs s'accordent à relier la désorption d'hydrogène et/ou d'eau intrinsèque au dépôt, à l'apparition de ces bulles lors de recuits thermiques [Beldarrain et al. 2013; Vermang et al. 2012]. Il a également été montré une corrélation entre la température de dépôt, dont dépend la quantité d'hydrogène intrinsèque, et le phénomène de blistering lors des recuits [Dingemans et al. 2012]. Le phénomène de bullage semble donc dépendre classiquement des paramètres de recuit (temps, température) mais aussi de l'épaisseur du film mince d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En effet, les études portant sur l'impact de l'épaisseur initiale sur la génération de bulles admettent de façon surprenante des longueurs de diffusion perpendiculaire et latérale de l'hydrogène de l'ordre de 10 nm et 215  $\mu\text{m}$  respectivement



---

[Hennen et al. 2012]. Une épaisseur seuil de 10 nm est généralement corroborée dans divers travaux, épaisseur en dessous de laquelle aucune bulle n'est générée par les traitements thermiques usuellement employés : recuits courts de l'ordre d'une dizaine de secondes ou minutes [Vermang et al. 2012; Li et al. 2013; Yokoyama et al. 2013]. L'alumine agirait comme une barrière à la diffusion de l'hydrogène lorsque son épaisseur est assez conséquente, ce que certains auteurs s'attardent à valider en l'encapsulant par une couche de PECVD SiN. Cependant aucune mention de l'hydrogène compris dans ce dépôt de nitrure de silicium PECVD n'est prise en compte lors de la génération de bulles pour des épaisseurs extrêmement faibles, 5 nm d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Hennen et al. 2012]. Néanmoins, on remarque certaines contradictions dans les tendances évoquées dans la littérature, par exemple pour l'impact des préparations de surface avant dépôt sur le phénomène de blistering [Vermang et al. 2012; Bao et al. 2015].

Certains travaux remettent d'ailleurs en cause la principale explication du phénomène de blistering et proposent d'autres théories, comme la faiblesse de l'adhésion du dépôt [Li et al. 2013], ou encore la stabilité chimique de l'interface de dépôt sous l'effet d'un recuit. Par exemple, dans une structure Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al, l'observation de trous de matière dans le substrat silicium, après le retrait de la couche  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  cloquée, révèle la forte interaction entre substrat de silicium et dépôt d'alumine [Beldarrain et al. 2013; Acero et al. 2015]. Lien et *al.*, relie aussi le phénomène de bullage avec la diffusion et la réaction de l'oxygène, provenant de l'eau du dépôt, avec le suboxyde  $\text{SiO}_x$  présent à l'interface de collage [Lien et al. 2015]. L'insertion d'une sous-couche de nature  $\text{SiO}_2$ , de 3 nm à  $1.5\mu\text{m}$ , ou  $\text{TiO}_2$ , permet de s'affranchir de toutes interactions entre le Si et l' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et donc du phénomène de bullage [Beldarrain et al. 2013; Yokoyama et al. 2013]. Finalement une troisième hypothèse vient compléter le mécanisme de bullage. Vermang et *al.*, essayent de connecter cette désorption de gaz à une relaxation thermique d'une contrainte compressive, aussi appelé phénomène de flambage [Vermang et al. 2012]. Ces diverses remises en cause concernant le phénomène de bullage seront à étudier tout comme la cristallisation de l'oxyde d'aluminium dans les prochains paragraphes.

### 3.1.2.1. Nature des traitements thermiques étudiés

Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact de plusieurs atmosphères et températures de recuit sur l'évolution d'une couche mince d'alumine déposée par ALD. Les paramètres de recuits dans ce plan expérimental ont été les suivants :

- Atmosphères : sous flux  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  dans les fours thermiques AET1&2 ou sous flux mixte  $\text{O}_2+\text{N}_2$  (+ $\text{H}_2\text{O}$ ) dans le four thermique NABERTHERM. Ces différentes atmosphères sont utilisées afin de simuler au mieux les espèces présentes à l'interface de collage, majoritairement de l'eau, de l'oxygène et de l'azote puisque les collages hydrophiles seront réalisés à air et pression atmosphérique de la salle blanche comprenant un taux d'humidité de 40%.
- Température : ces mêmes fours thermiques permettent une gamme de température de RT à  $1200^\circ\text{C}$ .
- Temps de recuit : un palier isotherme d'une durée de deux heures, ce qui constitue aussi le temps de recuit standard des échantillons de collage. Pour certains cas d'étude, des paliers de dix heures ont été réalisés. Les rampes thermiques ont été adaptées sur chaque équipement selon leur performance.

*Nous nous focaliserons sur les phénomènes recensés dans la littérature tels le phénomène de bullage afin d'y définir son origine, nous démontrerons notamment la non-exclusivité de la*

désorption de gaz comme étant son unique source, ainsi que la transition cristalline du dépôt ALD d'alumine amorphe. Nous vérifierons également les critères d'adhésion tels que la microrugosité et l'hydrophilie de surface en vue de l'intégration de surfaces recuites dans un procédé de collage direct. Les résultats obtenus nous aiguilleront alors sur la faisabilité de ce type de collage direct, l'évolution d'une telle couche à l'interface de collage et faciliteront la proposition des mécanismes de collage.

### 3.1.2.2. Caractérisation des couches minces d'alumine recuite

#### 3.1.2.2.1. Phénomène de cristallisation

L'évolution thermique d'une couche d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'épaisseur initiale 20 nm déposée sur 1,5 nm de  $\text{SiO}_2$ , est caractérisée par un panel de technique de caractérisations : ellipsométrie, ATR, XRD, et des observations au microscope optique (MO). Dans un premier temps, nous nous attarderons à la détermination de la transition cristalline de notre dépôt ALD selon les procédés thermiques de collage : palier isotherme d'une durée de 2 heures de RT à 1200°C [Beche et al. 2015b]. L'atmosphère de recuit sera par la suite également un paramètre d'étude, et les recuits seront réalisés sous différentes atmosphères :  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  sur l'équipement AET1&2 ou encore un mélange mixte  $\text{N}_2+\text{O}_2$  sur l'équipement NABERTHERM [Beche et al. 2015a].

La Figure 3-3 présente l'évolution de l'épaisseur mesurée d'alumine selon les températures de recuit de la gamme étudiée sous  $\text{N}_2$ . Une contraction de 2 nm, soit 10% de l'épaisseur, peut être observée entre 700-800°C. Cette diminution d'épaisseur est, dans de nombreux travaux, synonyme de transition cristalline lorsqu'elle est accompagnée d'une densification [Colonna et al. 2011; Cimalla et al. 2014], d'une augmentation de contrainte [Ericsson et al. 1997], d'une modification de la constante diélectrique [Jakschik et al. 2003] ou encore d'une modification de la réactivité chimique du film (cf. 3.1.3).

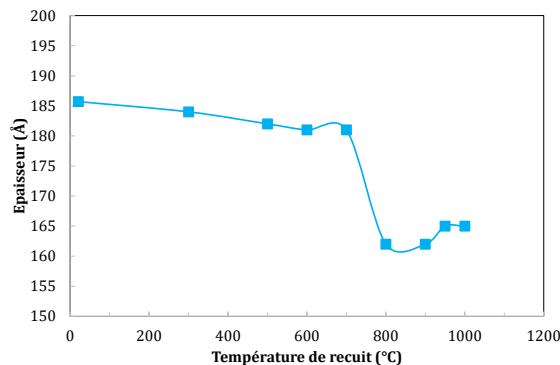


Figure 3-3. Evolution de l'épaisseur des couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphes (20 nm) après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous  $\text{N}_2$ . Le temps de recuit à 950°C est d'exclusivement de 1 heure.

Comme vu au Chapitre 2 et sur la base des travaux de Colonna *et al.*, nous identifions la transition cristalline des films minces d'alumine amorphe par spectroscopie infrarouge en mode ATR ou par Transmission, plutôt qu'en XRD. La spectroscopie infrarouge présente en effet l'avantage de pouvoir comparer les spectres en surface libre ou enterrée à l'interface de collage sans dégradation de l'échantillon de collage via l'ouverture manuelle de celui-ci, ou son amincissement jusqu'à l'interface de collage, ce qui est nécessaire pour une analyse XRD du film à l'interface de collage [De Beaumont 2007].

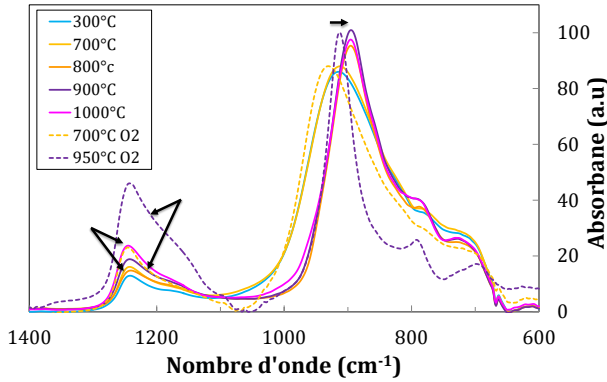


Figure 3-4. Evolution de la bande d'absorption Si-O et Al-O après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures, sous N<sub>2</sub> (— trait plein) ou O<sub>2</sub> (--- pointillé) d'un dépôt d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm), obtenue à partir des analyses ATR.

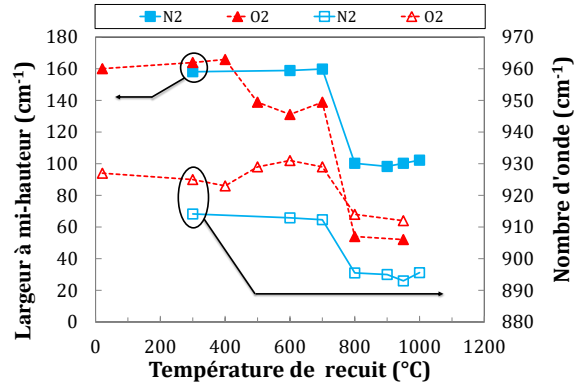
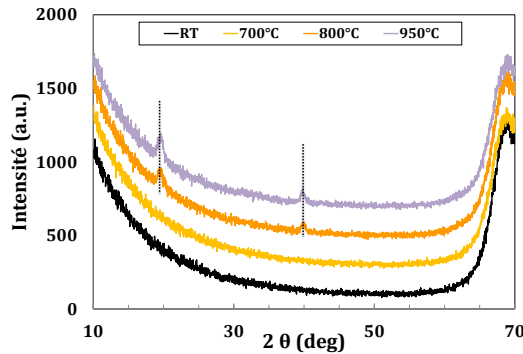


Figure 3-5. Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position de la bande d'absorption Al-O en fonction de la température de recuit. Recuit sous atmosphère N<sub>2</sub> (— trait plein) ou O<sub>2</sub> (--- pointillé)

La Figure 3-4 présente les bandes d'absorption LO Si-O (~1250 cm<sup>-1</sup>) et LO Al-O (930-890 cm<sup>-1</sup>) après recuits sous différentes atmosphères dans la gamme de température [RT-1000°C] pour des films minces d'alumine amorphe de 20 nm. Dans le cas des recuits sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), pour la bande d'absorption Si-O, il est clairement évident qu'une croissance de SiO<sub>2</sub> à lieu pour T > 700°C au vu de l'augmentation de l'intensité de cette bande. La profondeur sondée par les analyses ATR étant d'environ 50 nm, nous estimons une croissance d'oxyde de silicium à l'interface de dépôt et non sur la face arrière techniquement non analysée. La présence résiduelle d'oxygène dans l'atmosphère du recuit N<sub>2</sub> ou contenue dans le dépôt sous forme d'OH ou H<sub>2</sub>O peut expliquer la formation supplémentaire de SiO<sub>2</sub> à l'interface de dépôt pour ces températures. Copel *at al.*, montraient eux aussi cette croissance d'oxyde interfacial dès 600°C et pour des très basses pressions partielles en oxygène (P<sub>O2</sub> = 10<sup>-5</sup> torr) [Copel et al. 2001]. Pour un flux continu d'oxygène, nous pouvons voir, sur cette Figure 3-4, une nette augmentation de l'épaisseur d'oxyde générée avec l'augmentation d'un facteur 2 de l'intensité de la bande Si-O à 950°C. Les caractéristiques de la bande d'absorption Al-O (largeur à mi-hauteur et position du pic) sont exploitées dans la Figure 3-5 en fonction de la température et de l'atmosphère de recuit. On remarque, pour les deux types de recuit, deux populations de pics : un pic large d'environ 148 ± 17 cm<sup>-1</sup> positionnée à (921 ± 10 cm<sup>-1</sup>) et un pic plus fin (77 ± 25 cm<sup>-1</sup>) à 903 ± 10 cm<sup>-1</sup>. La largeur à mi-hauteur du pic correspondant à l'état de l'ordre (relatif de la répartition angulaire) des liaisons Al-O dans la matrice, sa diminution démontre un réarrangement des liaisons en faveur d'un angle de liaison préférentiel comme c'est le cas pour des films cristallisés. La transition d'une population à l'autre s'effectue entre 700 et 800°C dans les deux cas, montrant ainsi que la cristallisation ne semble pas impactée par l'atmosphère de recuit. En revanche, la position des pics semble toujours vers les faibles nombre d'onde pour les recuits sans oxygène. La composition chimique du film pourrait donc elle dépendre du type de recuit. L'apparition d'un épaulement vers 790 cm<sup>-1</sup> pour T ≥ 800°C, qui a pu être identifiée dans la littérature comme la phase γ, permet de conforter la cristallisation pour T ≥ 800°C [Lefez et al. 2007]. De plus sur la Figure 3-6, les analyses XRD de couches d'alumine recuits à différentes températures montrent l'apparition de deux pics (2θ = 19 et 40°) à 800°C validant la formation d'une phase cubique, dont la phase γ fait partie, dans cette gamme de température [Souza Santos et al. 2000]. La faible intensité des pics ainsi que leur nombre, rend difficile la lecture des spectres, néanmoins on peut calculer par la loi de Scherrer, une taille de grain de 6 et 8 nm respectivement [Scherrer 1918a].



$$FWHM = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta/2} [3.2]$$

Avec  $K=0.94$  et  
 $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$  pour  $K\alpha(\text{Cu})$

Figure 3-6. Evolution des spectres XRD de couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures, sous  $\text{N}_2$ . Le temps de recuit à  $950^\circ\text{C}$  est de 1 heure.

Par ces différents résultats nous avons pu identifier la transition cristalline  $\gamma$  de l'alumine amorphe entre  $700$  et  $800^\circ\text{C}$ , indépendante de l'atmosphère de recuit, et qui pourrait avoir un impact sur l'évolution des mécanismes de collage. Toutefois la chimie du film après cristallisation semble dépendre de l'atmosphère de recuit. Dans la partie suivant, nous allons donc nous intéressons à l'impact de l'atmosphère de recuit sur le dépôt.

### 3.1.2.2.2. Phénomène de bullage

On observe par microscopie optique d'une surface de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm), l'apparition de bulles de diamètre  $14,5 \pm 3 \mu\text{m}$  pour une densité surfacique de  $115 \pm 35 \text{ bulles} \cdot \text{mm}^{-2}$  pour des recuits au-dessus de  $600^\circ\text{C}$ . Mais, étonnamment, les bulles apparaissent sous flux d' $\text{O}_2$  (pur et/ou mixte) et non sous un flux de  $\text{N}_2$  comme le montre la Figure 3-7.

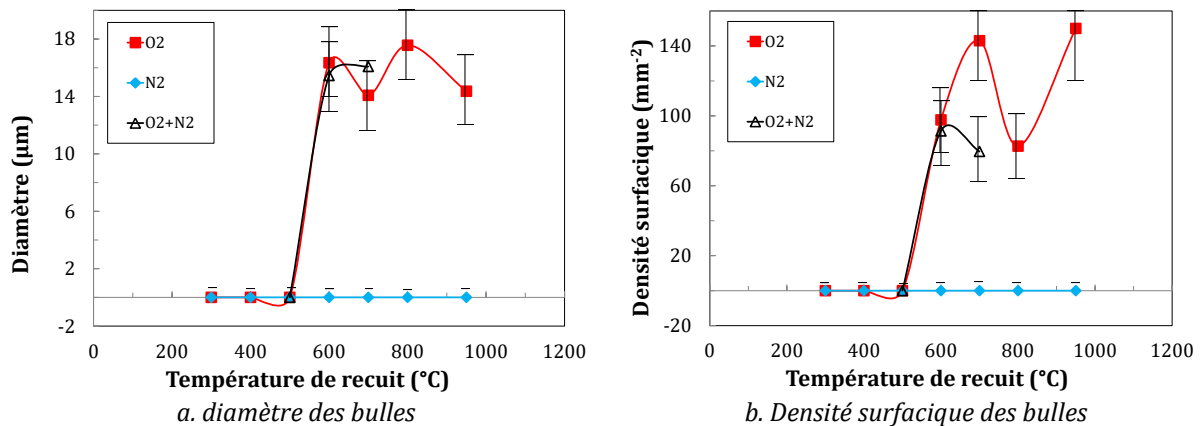


Figure 3-7. Evolution des caractéristiques physiques (diamètre et densité) des bulles observées par microscope optique interférométrique des couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphes (20 nm) après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous différentes atmosphères.

Les bulles de hauteur moyenne estimée à  $2 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , sont la conséquence d'une délamination locale du film à l'interface de dépôt comme le présentent les images MEB de la Figure 3-8. Ces chiffres représentent une dégradation de la surface de 1 à 2%, proche des valeurs obtenues dans la littérature : 0.1-10% [Hennen et al. 2012; Dingemans et al. 2012]. La présence d'un oxyde plasma de  $1,5 \text{ nm \AA}$  de  $\text{SiO}_2$  ne semble pas empêcher la formation de bulles à l'interface de dépôt comme cela avait été observé dans certaines études [Beldarrain et al. 2013; Yokoyama et al. 2013]. Cependant la nature et l'épaisseur ultramince du film sont relativement très différentes des sous-couches employées dans ces études (oxydes thermiques de 3nm ou déposés de  $1.5 \mu\text{m}$ ).

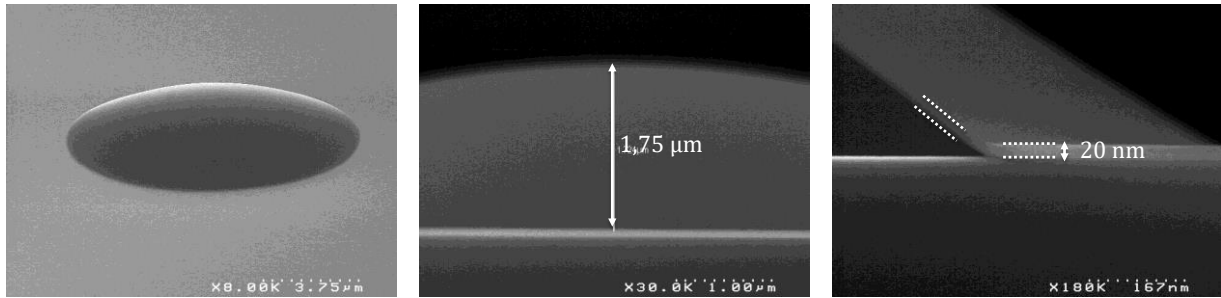


Figure 3-8. Images MEB d'une couche mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe (20 nm) après recuits comprenant un palier isotherme à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère  $\text{O}_2$  durant 2 heures.

Dans la littérature et dans les paragraphes précédents, la désorption et l'accumulation de gaz à une interface faible, majoritairement  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , ont été décrits comme étant la cause principale de formation des cloques. Déposé via la réaction des précurseurs  $\text{H}_2\text{O}$  et TMA, le film d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est également susceptible de contenir une contamination carbonée. Mais elle est estimée inférieure à 1%, et sera négligée pour la suite de l'étude [Ylivaara et al. 2014]. Dans le cadre d'une diffusion de gaz, la littérature introduit une épaisseur seuil de 10 nm au-delà de laquelle la surface après recuit était exempte de bulles [Vermang et al. 2012; Li et al. 2013]. En revanche dans le cas de nos études, une telle épaisseur donne lieu à la génération de bulles à l'interface de dépôt bien que plus petites : taille moyenne de  $6\ \mu\text{m}$  pour une densité de  $136\ \text{bulles}\cdot\text{mm}^{-2}$ , contredisant la littérature. On propose donc de rechercher et d'établir un autre mécanisme expliquant la formation de bulles. Pour cela on se focalise sur l'impact de l'atmosphère de recuit sur ce phénomène. En effet, la Figure 3-7 fait transparaître une différence de comportement lors des recuits lorsque ceux-ci sont réalisés sous flux  $\text{O}_2$  ou sous  $\text{N}_2$ . Il est donc surprenant de constater que le phénomène de « blistering » (bullage en terme anglo-saxon), à priori dû à un dégazage d'après la littérature, semble dépendre de l'atmosphère de recuit et plus particulièrement de la présence d' $\text{O}_2$  dans nos expériences, et potentiellement de la croissance d'oxyde interfacial. Cependant dans un souci d'éliminer la contribution de la diffusion des gaz dans notre mécanisme, nous avons évalué l'effet d'un double recuit.

Nous avons ajouté une séquence de recuit sous  $\text{N}_2$  avant notre recuit isotherme de 2 heures sous  $\text{O}_2$  afin de s'affranchir du phénomène de bullage, supposant que le premier recuit mène au dégazage de  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'enchaînement des recuits, que l'on appellera par la suite « double recuit », se faisant dans le même four thermique, ils sont réalisés sans remise à l'air atmosphérique. Les résultats obtenus, présentés en Figure 3-9, ne sont pas ceux escomptés.

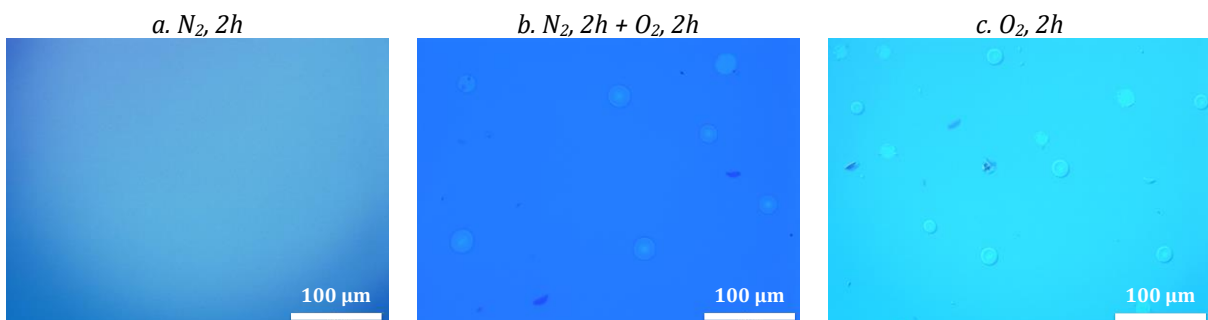
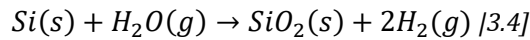
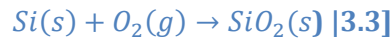


Figure 3-9. Observation au microscope optique interférométrique des couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphes (20 nm) après recuits comprenant un palier isotherme à  $600^\circ\text{C}$  sous différentes atmosphères ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) et selon différentes séquence de recuit : recuit de 2 heures sous  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ , et recuit de 2 heures sous  $\text{N}_2$  puis 2 heures sous  $\text{O}_2$  (double recuit)

En effet le phénomène de bullage reste observable après un double recuit réalisé à 600°C et dont la durée de la première étape sous N<sub>2</sub> varie entre 2 et 10 heures. En revanche, nous rappelons que le recuit sous N<sub>2</sub> seul n'engendre pas l'apparition de bulles. Pour comparaison, les observations optiques des surfaces de films minces d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) après les trois types de recuits sont présentées dans la Figure 3-9.

Il est donc clairement évident que la cause du bullage n'est pas un simple dégazage d'une molécule piégée pendant le dépôt. Un autre phénomène doit donc entrer en jeu à 600°C, et exclusivement sous O<sub>2</sub>, pour expliquer ce décrochage local du dépôt. Il est rapporté que le substrat de silicium peut être oxydé par la diffusion de l'oxygène contenu dans l'atmosphère de recuit pour T ≥ 600°C [Copel et al. 2001]. Une croissance de 8 Å de SiO<sub>2</sub> a été mesurée à l'interface de dépôt pour des recuits de 30 minutes et une pression partielle en oxygène de 10<sup>3</sup> Torr. Une P<sub>O<sub>2</sub></sub> seuil de 5.10<sup>-5</sup> Torr pour la croissance de SiO<sub>2</sub> et pour une gamme de température d'étude de 400-750°C, a pu être déterminée par Kundu et al. Les expériences de FTIR-T<sub>B</sub> mettent d'ailleurs en évidence cette croissance de SiO<sub>2</sub> et même pour une faible teneur résiduelle en O<sub>2</sub> dans l'atmosphère du recuit, (recuit sous N<sub>2</sub>). Mais aucune bulle n'est formée. Néanmoins pour un recuit pur sous O<sub>2</sub>, l'apparition de bulles et la très forte augmentation de l'épaisseur d'oxyde générée peuvent être reliées. Il semble donc qu'il y ait corrélation entre épaisseur d'oxyde créée et la génération de bulle selon la Figure 3-4 et la Figure 3-9. En revanche l'oxydation sèche du silicium ne produit pas de gaz selon la réaction [3.3], contrairement à l'oxydation humide (réaction [3.4]), et ne permet donc pas d'expliquer seule la formation de bulles par accumulation de gaz.



Néanmoins la réactivité de l'interface de dépôt pourrait être à même d'affaiblir l'adhésion du dépôt. Et d'un point de vue mécanique, la grande différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat de silicium et la couche d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait engendrer de fortes contraintes mécaniques lors des recuits, visibles par une courbure du système. La relation entre la courbure totale du substrat et la contrainte totale dans la couche s'écrit par la relation de Stoney [Stoney 1909]:

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \left( \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right) \text{ [3.5]}$$

Avec E<sub>s</sub>, le module de Young du substrat de silicium, t<sub>s</sub> et t<sub>f</sub> les épaisseurs du substrat et du film, ν<sub>s</sub>, le coefficient de Poisson du silicium, R<sub>s</sub> et R<sub>f</sub> la courbure du substrat avant dépôt et après dépôt et/ou traitement thermique. La contrainte totale du film peut être décomposée en la somme de deux composantes : σ<sub>i</sub>, la contrainte intrinsèque liée au mode de croissance (température, méthode de dépôt, ...) et σ<sub>th</sub>, la contrainte thermique liée à la différence de coefficient de dilatation thermique (CTE), noté α, entre le silicium (α<sub>Si</sub>) et l'alumine amorphe (α<sub>a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>). Selon la différence de CTE et σ<sub>i</sub>, le film peut être soit en tension ou soit en compression durant les traitements thermiques, pouvant conduire à la dégradation mécanique du film : formation de fissures pour des films en tension [Beuth 1992] et délamination et formation de bulles (aussi phénomène de flambage) pour des films en compression [Hutchinson and Suo 1992]. Pour des gammes de température usuelles en microélectronique, les CTE sont souvent considérés comme constants et estimés à 3 et 4,2-7,1 ppm.°C<sup>-1</sup> respectivement pour le silicium et

une couche d'alumine amorphe déposée par ALD, malgré leur évolution thermique présentée en Figure 3-10 [Miller et al. 2010; Okada and Tokumaru 1984]. La contrainte thermique pour un film mince se calcule par l'expression suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \int_{T_i}^{T_f} (\alpha_s - \alpha_f) dT \quad [3.6]$$

Avec  $E_f$  le module de Young et  $\nu_f$  le coefficient de Poisson de  $Al_2O_3$ . Les valeurs du module de Young varient entre 138 et 195 GPa selon les épaisseurs déposées, la température de dépôt ou encore les méthodes de dépôts [Tripp et al. 2006; Miller et al. 2010; Ylivaara et al. 2014]. Les simulations de la contrainte thermique pour les différents coefficients de dilatation thermique de la Figure 3-10 et pour un comportement du film purement élastique, sont données en Figure 3-11 pour une gamme de température où la cristallisation n'a pas lieu : [RT-600°C]. Les valeurs des contraintes résiduelles mesurées dans divers travaux de la littérature juste après dépôt sont également tracées sur la Figure 3-11. Nous avons également reporté une mesure de contrainte réalisée sur notre dépôt d'alumine, dont la valeur est de 318 MPa, ce qui est bien conforme à la fenêtre de résultats observée dans la littérature [200-500 MPa].

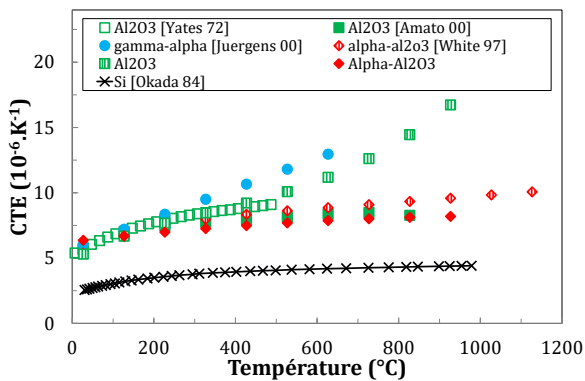


Figure 3-10. Comparaison des coefficients de dilatations thermique de l'alumine (céramique,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ) et du silicium tirés de la littérature.

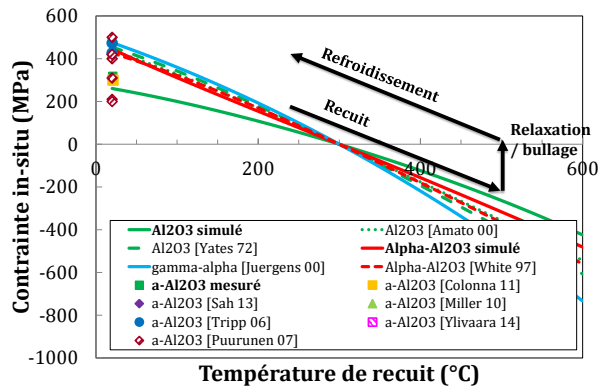


Figure 3-11. Calcul des contraintes thermiques du film d'alumine lors d'un traitement thermique avec  $E_{Al_2O_3} = 170$  GPa,  $E_{Si} = 130$  GPa,  $\nu_{Al_2O_3} = 0.24$ ,  $\nu_{Si} = 0.3$ ,  $t_{Al_2O_3} = 20$  nm,  $t_{Si} = 775$   $\mu$ m (— contrainte simulée et  $\diamond$  contrainte mesurée)

Une forte évolution de la contrainte thermique du film est calculée dans cette gamme de température. Notamment on peut voir que la couche possède un comportement en compression dès une température de recuit supérieure à celle de dépôt ( $T > 300^\circ C$ ). Le film mince d'alumine est donc apte à buller afin de relaxer ses contraintes mécaniques, ce que nous avons représenté sur la Figure 3-11 par des flèches noires. Après refroidissement à température ambiante, et avec une différence de coefficient de dilatation thermique que l'on suppose inchangée, la contrainte mécanique de la couche est nettement plus tensile que celle du dépôt non recuit. Cette évolution permettrait d'expliquer la différence de contrainte résiduelle de plus de 1000 MPa obtenue entre un film recuit mais non cristallisé à  $700^\circ C$  sous  $O_2$  et sous  $N_2$  [Colonna et al. 2011]. En effet sous flux d'azote, la contrainte mesurée après recuit reste analogue à la contrainte d'un film non recuit. Vermang et al., avait par ailleurs évoqué cette relation entre l'évolution in-situ de la contrainte mécanique et le phénomène de bullage, lors des traitements thermique ; cette dernière remarque nous conforte ainsi sur nos hypothèses [Vermang et al. 2012]. Notre mécanisme de formation de bulles repose donc sur l'association de ces deux phénomènes : la réactivité chimique de l'interface de dépôt Si-a- $Al_2O_3$  avec des espèces oxydantes pouvant mener

à son affaiblissement, et l'influence d'une concentration de contrainte mécanique compressive au même moment conduisant au décrochage local du dépôt, au bullage et à la relaxation de contrainte mécanique lors du recuit à 600°C (Figure 3-12).

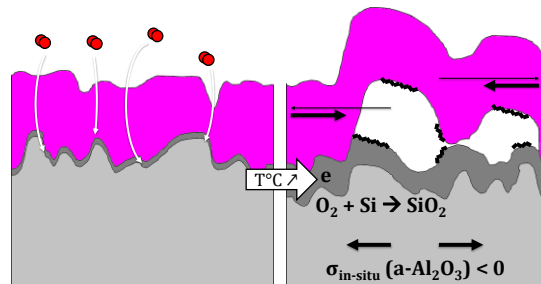


Figure 3-12. Compréhension du mécanismes de formation de bulles par l'association d'une concentration de contrainte in-situ et l'affaiblissement de l'interface de dépôt lors de son oxydation sèche.

L'évolution de la contrainte n'étant pas un paramètre maîtrisable lors des recuits thermiques, nous proposons des solutions pour s'affranchir de l'oxydation de l'interface de dépôt. Une première méthode consiste à éviter la diffusion de  $O_2$  jusqu'à cette interface en provoquant la cristallisation de l' $a-Al_2O_3$  avant un éventuel recuit oxydant (celui du collage par exemple). En effet Nabatame et al. ont montré l'impact du taux de cristallinité sur la diffusion d' $O_2$  pour  $500 \leq T \leq 900^\circ C$  : pour un dépôt amorphe, le coefficient de diffusion est environ 2 à 3 fois plus important que pour un dépôt cristallisé. Concrètement, ils mesurent des profondeurs de pénétration de  $^{18}O$  de 7-50 nm dans le cas d' $a-Al_2O_3$  contre 10 nm maximum pour un dépôt cristallisé dans sa phase  $\gamma$  à  $900^\circ C$  [Nabatame et al. 2003]. Nous avons donc réalisé un double recuit constitué d'une première étape de cristallisation à  $950^\circ C$  sous  $N_2$  durant 2 heures, permettant la création d'une barrière à la diffusion d' $O_2$  extérieur, suivi d'un recuit identique sous  $O_2$ . Comme le valide la Figure 3-13, on parvient effectivement à conserver l'intégrité de la couche et à éviter l'apparition des bulles.

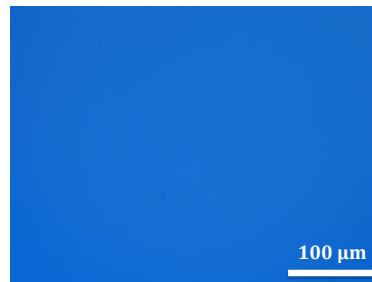


Figure 3-13. Observation au microscope optique interférométrique des couches minces d' $Al_2O_3$  amorphes (20 nm) après recuit comprenant un palier isotherme à  $950^\circ C$  sous atmosphère  $N_2$  puis sous  $O_2$  durant 2 heures. Le 1<sup>er</sup> recuit mène à la cristallisation du film sans formation de bulles.

Un deuxième moyen de s'affranchir de l'oxydation de l'interface de dépôt Si- $a-Al_2O_3$  repose sur l'ajout d'une sous-couche épaisse de  $SiO_2$  thermique. La Figure 3-14 présente les observations au microscope optique des surfaces pour diverses épaisseurs d'oxyde thermique. On constate notamment qu'aucune bulle n'a pu être formée à  $600^\circ C$  sous  $O_2$  pour l'empilement Si- $SiO_2$ (th)- $a-Al_2O_3$ , rejoignant les résultats de la littérature pour des sous-couches de  $SiO_2$  thermique, déposé et de  $TiO_2$  [Beldarrain et al. 2013; Yokoyama et al. 2013]. Par ce biais on déporte l'interface oxydable de Si- $a-Al_2O_3$  à Si- $SiO_2$  thermique dont les mécanismes d'oxydation sont bien connus et qui conduisent à une interface stable d'un point de vue mécanique [Deal and Grove 1965]. Par la suite nous simplifierons l'écriture de cet empilement par  $SiO_2$ - $a-Al_2O_3$ .



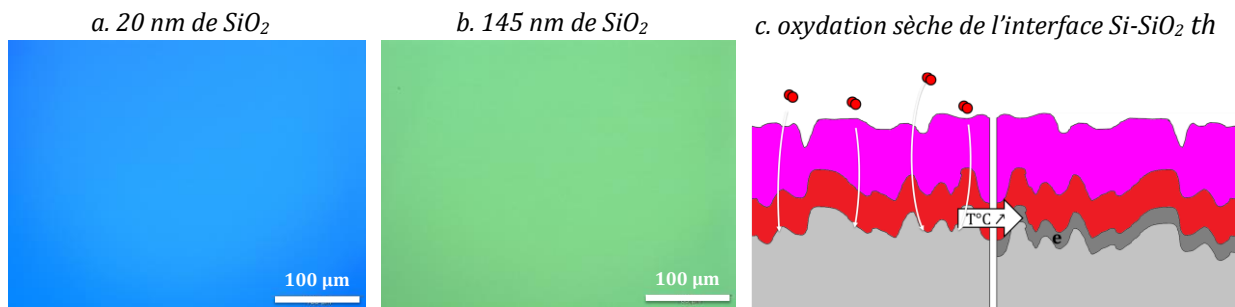


Figure 3-14. Observation au microscope optique interférométrique des couches minces d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphes (20 nm) déposées sur SiO<sub>2</sub> thermique après recuit comprenant un palier isotherme à 600°C de 2 heures sous atmosphère O<sub>2</sub>. L'épaisseur de SiO<sub>2</sub> thermique varie entre 20 et 145 nm. (c) Mécanisme de croissance de SiO<sub>2</sub> à l'interface Si-SiO<sub>2</sub>.

Cette étude détaillée sur le phénomène de bullage nous a permis d'identifier un mécanisme de bullage dépendant à la fois de la croissance d'un oxyde interfaciale, affaiblissant l'interface de dépôt, et d'une évolution de la contrainte mécanique du dépôt lors des recuits thermiques. Grâce à cette compréhension nous avons pu proposer deux solutions technologiques empêchant la génération de bulles sous recuits oxydant, par l'ajout d'une étape de recristallisation avant recuit ou d'une sous-couche d'oxyde thermique avant dépôt d'alumine amorphe. Pour compléter cette étude thermique, nous suggérons d'approfondir les résultats obtenus concernant les critères de collage.

### 3.1.2.2.3. Caractérisation de la topographie de surface

Le phénomène de bullage n'étant plus observable par microscopie optique, nous nous intéressons maintenant à la rugosité de surface des échantillons après différents traitements thermiques dans l'objectif d'une intégration de la couche amorphe ou cristallisée à l'interface de collage. La Figure 3-15 présente l'évolution de la rugosité RMS et du PV selon la température de recuit et l'atmosphère de recuit.

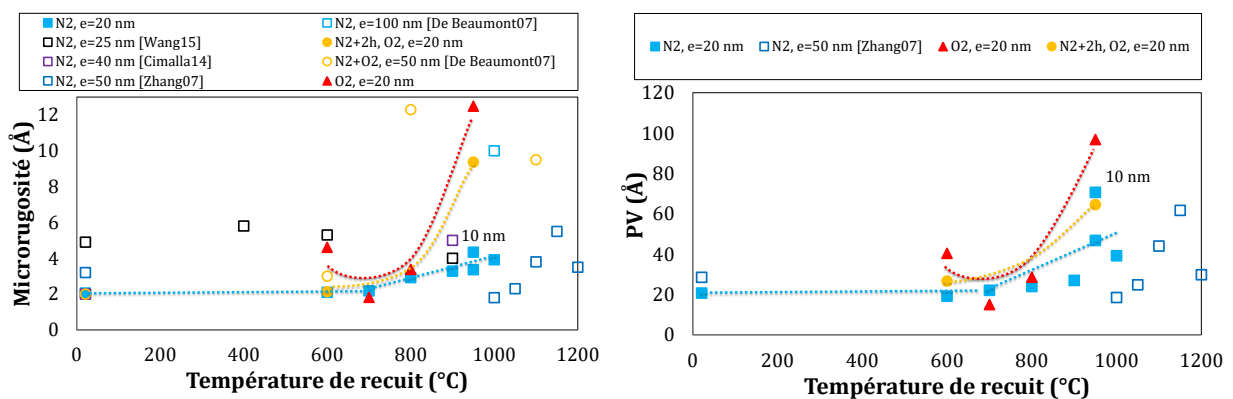


Figure 3-15. Evolution des rugosités RMS et PV des différentes couches amorphes d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de différents traitements thermiques.

Pour des recuits uniques sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), aucun pic de rugosification n'est obtenu lors de la transition cristalline entre 700°C et 800°C, contrairement aux travaux de De Beaumont et al. ce qui peut s'expliquer par sa forte épaisseur déposée. Et en effet, pour des gammes d'épaisseurs équivalentes à notre étude, les différents résultats de la littérature nous sont similaires [Cimalla et al. 2014; Zhang et al. 2007; Wang et al. 2015]. On observe néanmoins, pour nos dépôts, une lente mais progressive rugosification de la surface pour des températures

supérieures à 700°C. Les valeurs RMS et PV ne dépassent néanmoins pas 0,4 et 4 nm respectivement pour un dépôt d'alumine de 20 nm. En revanche, une très nette augmentation de rugosité a pu être mesurée lors des recuits de cristallisation ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ) sous  $\text{O}_2$  ou d'un double recuit sous  $\text{N}_2$  puis sous  $\text{O}_2$ , montrant ainsi l'impact de  $\text{P}_{\text{O}_2}$  sur la microrugosité de surface, comme le valident les images AFM de la Figure 3-16 où la RMS et le PV peuvent atteindre 1,2 nm et 9,7 nm. Cette rugosification en présence d'oxygène n'a pour l'instant pas d'explication approfondie. On peut cependant supposer une modification du film d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et peut-être une oxydation afin d'obtenir un dépôt plus stœchiométrique. Néanmoins, il est intéressant de noter que la taille de grain, estimée à  $10,5 \pm 2,5$  nm grâce à l'exploitation des images AFM, ne semble pas impactée par la température de recuit (après cristallisation à  $800^\circ\text{C}$ ) ni par l'atmosphère de recuit. On retrouve ici qu'il n'y a pas d'impact d' $\text{O}_2$  sur la croissance des grains tout comme nous l'avons montré pour la transition cristalline via les analyses FTIR de la Figure 3-4. L'oxygène ne semble avoir d'influence que sur la rugosification, la composition chimique du film et le phénomène de bullage.

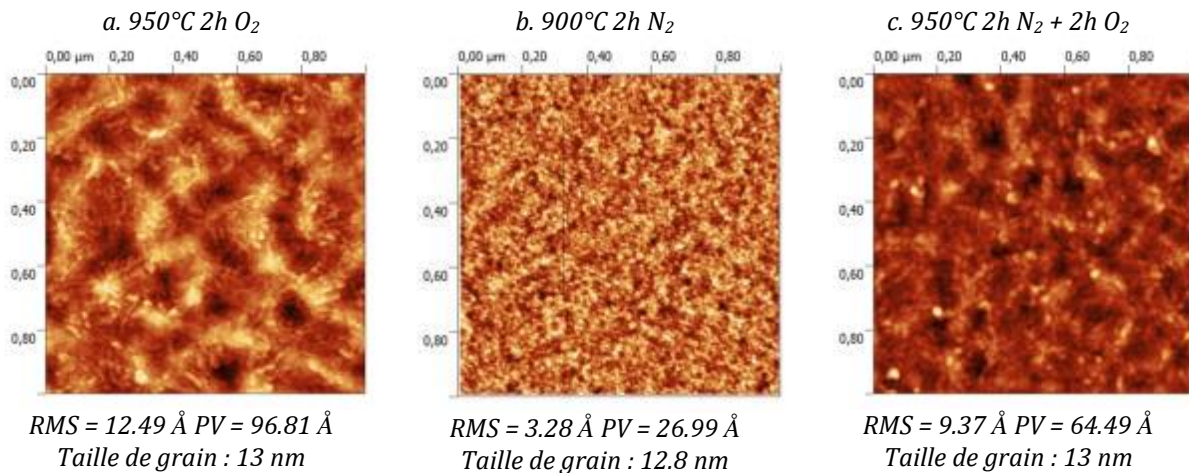


Figure 3-16. Images AFM des couches minces d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) recuites selon différents traitements thermiques menant à la cristallisation de la couche

Les critères d'adhésion préétablis dans le cas de collage direct hydrophile  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  sont respectés dans le cas d'un film mince amorphe et d'un film mince cristallisé sous  $\text{N}_2$ , pour une épaisseur initiale de 20 nm. L'étude s'élargira à l'intégration à l'interface de collage de ces deux surfaces, noté  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ , où le recuit sous  $\text{N}_2$  durant 1 heure à  $950^\circ\text{C}$  constituera notre procédé de cristallisation. Mais avant de coller ces surfaces, il est important de les nettoyer et d'optimiser leur faible hydrophilie.

### 3.1.3. IMPACT DES PREPARATIONS DE SURFACE

#### 3.1.3.1. Nature des traitements chimiques étudiés

Les objectifs des traitements de surfaces avant collage sont en premier lieu le nettoyage des différents types de contaminations (particulaire, organique et métallique) mais également de modifier les propriétés chimiques de surface afin de la rendre favorable aux conditions de collage. Dans notre cas, il s'agit d'améliorer la faible hydrophilie de surface ( $32 \pm 4^\circ$ ) des surfaces après dépôt et recuit ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ ) afin de réaliser un collage direct dit hydrophile. Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact de plusieurs chimies usuellement employées dans le cas des collages directs hydrophiles de Si ou  $\text{SiO}_2$  sur nos dépôts  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe mais aussi cristallins :

- Solution SPM (ou CARO) composée de  $H_2SO_4$  et  $H_2O_2$  en proportion 2/1 ou 3/1. La réaction du mélange étant exothermique, le bain chimique monte rapidement à des températures aux alentours de  $140^\circ C$ . Une étape de rinçage est réalisée après traitement chimique.
- Solution APM (ou SC1), composée de  $NH_4OH$ , de  $H_2O_2$  et  $H_2O$  en proportion 1/1/5 ou en faible concentration. La température du bain se situe entre  $50^\circ C$  et  $70^\circ C$ . Une étape de rinçage est réalisée après traitement chimique.
- Séquence  $O_3$ -RCA composée d'une première étape de décontamination organique par eau ozonée, une seconde étape de décontamination particulaire par APM (Ammonium-Peroxyde Mixture :  $NH_4OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ ) et enfin une dernière étape de décontamination métallique HPM (Hydrochloric acid-Peroxyde Mixture :  $HCl$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ ) optimisé sur l'équipement automatique 300 mm DNS300.
- Solution HF dilué à 10% avec  $H_2O$  suivie d'une étape de rinçage.

On évaluera les différentes caractéristiques du film mince après ces traitements tant au niveau topographique que chimique.

### 3.1.3.2. Caractérisation des couches minces d'alumine

#### 3.1.3.2.1. Réactivité chimique de l'alumine

Conformément à la littérature et comme le montre le Tableau 3-1, les couches d'alumine amorphe présentent une forte réactivité chimique avec un large panel de solutions chimiques usuellement employées dans le domaine de la microélectronique. En général on s'accorde à dire que l'on peut optimiser la vitesse de gravure par des températures de dépôt élevées [Puurunen et al. 2007; Yun et al. 1998], des températures de recuit menant à la cristallisation partielle ou totale du film mince mais aussi par la concentration et la température du bain de chimie [De Beaumont 2007]. Le Tableau 3-1 résume les épaisseurs gravées après les différentes chimies détaillées précédemment et montre effectivement le fort impact de la cristallisation sur la réactivité chimique du dépôt.

Tableau 3-1. Mesure d'épaisseur gravée (%) pour diverses températures et atmosphères de recuit après nettoyage chimique : CARO, SC1 et HF.

	CARO 2/1 10min	SC1 1/1/5 10min	SC1 faible concentration 5 min	HF 10% 10s	HF 10% 30s
As Dep	90%	95%	92%	48%	100%
$950^\circ C N_2$	3%	-	3%	1%	3%
$950^\circ C O_2$	-	-	-	1%	5%

Pour une alumine cristallisée à  $950^\circ C$  durant 1h sous  $N_2$ , noté c- $Al_2O_3$ , il est clairement évident que la surface est chimiquement inerte vis-à-vis des solutions testées tout comme le sont réputées les surfaces de saphir ( $\alpha-Al_2O_3$ ) [Williams et al. 2003]. Cette propriété nous permet d'ailleurs d'obtenir une faible microrugosité de surface aux alentours de 0,2 nm et 1,9 nm respectivement pour la RMS et le PV, pour un film c- $Al_2O_3$  nettoyé par une séquence successive de CARO et SC1. Avec un angle de goutte de  $3^\circ$  mesuré, ce nettoyage est donc largement favorable au collage direct hydrophile, tout au moins pour les films cristallisés.

Il est en revanche clairement évident que l'emploi d'une chimie humide dans des conditions standards ou modifiées ne constitue pas une voie d'intégration pour une couche mince amorphe d'épaisseur inférieure à 20 nm via du collage direct. Ainsi une alternative doit être mise en place pour les dépôts d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  afin d'améliorer l'hydrophilie de surface.

#### 3.1.3.2.2. *Caractérisation de l'hydrophilie de surface*

Des traitements par UV- $\text{O}_3$  ou par plasma  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$  montrent cependant d'excellents résultats pour des films amorphes en termes d'inertie chimique (gravure et rugosification quasi nulle). Ces techniques ont également l'avantage d'améliorer grandement l'hydrophilie de surface. On a pu ainsi mesurer des angles de goutte de  $3^\circ$  pour des activations plasmas  $\text{O}_2$  réalisées sur l'équipement 300 mm EVG850LT, pour les surfaces  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et également pour  $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ . Egalement, une exposition UV- $\text{O}_3$  supérieure à 10 minutes conduit à une valeur d'angle de goutte de  $3^\circ$  pour des surfaces amorphes [De Beaumont 2007; Anantha and Tan 2014]. Les traitements plasma sont cependant connus pour modifier substantiellement les surfaces. Ils ne constitueront donc pas, dans les premiers temps, un des axes de notre étude. Concernant l'exposition UV- $\text{O}_3$ , le parc d'équipement 300 mm ne nous permettra pas d'approfondir ce sujet pour les surfaces d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finalement, un simple rinçage à l'eau déionisée couplé à des megasons sur l'EVG850LT, comme étape de nettoyage, sera utilisé pour les dépôts amorphes et également cristallins pour pouvoir comparer les collages associés. De nombreuses études de collage avaient d'ailleurs auparavant employé cette séquence [Ericsson et al. 1997; Puurunen et al. 2007; Yokoyama et al. 2013; Daix et al. 2014]. On ne mesure évidemment aucune dégradation de la rugosité de surface mais nous n'avons pas non plus d'amélioration de l'hydrophilie par ce rinçage. Cette étape est susceptible de nettoyer uniquement la contamination particulière et non organique. Nous verrons que la qualité de nos surfaces et nos substrats dans une salle blanche performante permettent néanmoins d'obtenir des collages directs spontanés et sans défaut à température ambiante. Avec ce choix de nettoyage, l'énergie d'adhésion ne sera pas optimum mais nous permettra la comparaison de l'ensemble des collages de cette étude. Pour des applications éventuelles, nous pouvons préconiser l'usage d' $\text{O}_3$ -RCA pour des collages cristallisés et/ou UV/ $\text{O}_3$  pour les couches amorphes.

*Au vue de la réactivité chimique de l'alumine amorphe, le rinçage à l'eau déionisée couplé à des megasons reste préférable afin de ne pas endommager les surfaces. Dans ce manuscrit le même procédé de nettoyage est utilisé pour les dépôts cristallisés malgré des résultats encourageants pour d'autres chimies.*

#### 3.1.4. *BILAN DE L'ETUDE DE SURFACE*

Cette étude préliminaire au collage des dépôts  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous a permis d'observer, d'évaluer et de comprendre certains phénomènes en vue d'une intégration de ce matériau à l'interface de collage. Nous avons pu déterminer la transition cristalline lors des traitements thermique entre  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  dans la phase cubique, potentiellement  $\gamma$ , et indépendamment de l'atmosphère de recuit. Elle a été caractérisée par FTIR-ATR ou  $T_B$ . Lors de ces traitements thermiques nous avons pu observer l'impact de l'oxygène contenu dans l'atmosphère de recuit sur la dégradation de la couche d'alumine : rugosification et formation de bulles à l'interface de dépôt. Le mécanisme de bullage mis en place suppose l'association d'une contrainte mécanique in-situ (ou phénomène de flambage) et de la dégradation locale de l'adhérence du dépôt, par son oxydation sèche, lors des recuits sous atmosphère oxydante plutôt que l'accumulation locale de gaz

---

provenant du dépôt (dégazage de  $H_2$ ,  $H_2O$ , contaminants carbonés). Pour inhiber le phénomène de bullage, il convient d'empêcher l'oxydation de l'interface entre le dépôt amorphe et le substrat Si selon deux solutions technologiques. La première concerne l'ajout d'une sous-couche d'oxyde thermique avant le dépôt ALD de  $Al_2O_3$ . L'épaisseur de celle-ci a pu être abaissée jusqu'à 20 nm et nécessiterait des études complémentaires pour établir l'épaisseur seuil. Cet empilement sera noté  $SiO_2$ -a- $Al_2O_3$  par la suite. La seconde solution consiste à une étape de recristallisation préalable de l'alumine comprise entre 700 et 800°C sous atmosphère inerte avant tout traitement thermique sous atmosphère oxydante. Ainsi la diffusion de l'oxygène se trouve limitée dans c- $Al_2O_3$ . Ensuite nous avons pu constater la forte réactivité chimique des films d'alumine amorphe avec les solutions usuelles de nettoyage de collage, ce qui conduira à l'emploi d'un simple rinçage EDI couplé avec des mégasons. Les surfaces c- $Al_2O_3$  donnent également la possibilité d'élargir le choix des nettoyages chimiques mais nous réaliserons des procédés identiques sur ces deux types de surfaces afin de pouvoir comparer entre eux les différents collages associés.

### 3.2. ETUDES DES COLLAGES DIRECTS $Al_2O_3$ : AMORPHE OU CRISTALLIN

Dans cette deuxième partie du chapitre 3, nous nous focaliserons sur l'étude du comportement thermique des collages directs hydrophiles comprenant à l'interface de collage une ou plusieurs couches d'alumine amorphe mais également cristallisée. Sont étudiées à l'échelle macroscopique les mécanismes physico-chimique au travers de l'apparition de la défektivité et du renforcement mécaniques de l'énergie de collage. Tout au long de cette partie, des liens sont faits avec l'échelle nanométrique à travers le suivi de la chimie d'interface par spectroscopie infrarouge et la fermeture de l'interface de collage par réflectivité des rayons X. Selon ce déroulement nous nous intéresserons dans un premier temps au collage symétriques  $a-Al_2O_3//a-Al_2O_3$  (empilement de type AA) qui nous donnera l'opportunité de compléter le mécanisme de bullage déjà évoqué dans la partie précédente, nous permettant ainsi d'élargir les mécanismes de collage à d'autres structures telles que  $c-Al_2O_3//c-Al_2O_3$  (empilement de type CC) ou  $SiO_2-a-Al_2O_3//c-Al_2O_3-SiO_2$  (empilement de type OAAO) avec un oxyde fin de  $SiO_2$  thermique. Dans un second temps nous nous concentrerons sur les structures collées asymétriques  $a-Al_2O_3//Si$  (empilement de type A). Au vu des connaissances acquises au cours de cette partie nous élargirons également l'étude des mécanismes de collage au structures asymétriques telles que  $c-Al_2O_3//Si$  (empilement de type C) mais aussi  $a-Al_2O_3//SiO_2$  (empilement de type AO) et  $SiO_2-a-Al_2O_3//SiO_2$  (empilement de type OAO) qui ont pu être définis grâce à la compréhension du mécanisme de bullage.

#### 3.2.1. ELABORATION DES STRUCTURES COLLEES

La forte réactivité des surfaces ALD  $a-Al_2O_3$  avec les solutions usuelles de nettoyage nous contraint à employer des protocoles de nettoyage sans chimie. Nous utiliserons au cours de cette étude, une séquence de rinçage à l'eau déionisée couplée à des mégasons sur l'équipement automatique EVG850LT pour les deux types d'alumine. On pourra alors réaliser une étude comparative entre les collages amorphes et cristallins. Ce type de préparation sera notée par la suite MegPie EDI. Même si l'hydrophilie des surfaces n'est pas optimale, la mise en contact à température et atmosphère ambiante des surfaces nettoyées mène à la spontanéité du collage pour l'ensemble des structures de la Figure 3-17. Les empilements à partir de surface d'alumine amorphe ou cristallisée seront notés de façon simplifiée A et C respectivement. Dans le cas des collages avec une contre-plaque en silicium, cette dernière a subit un nettoyage  $O_3$ -RCA.

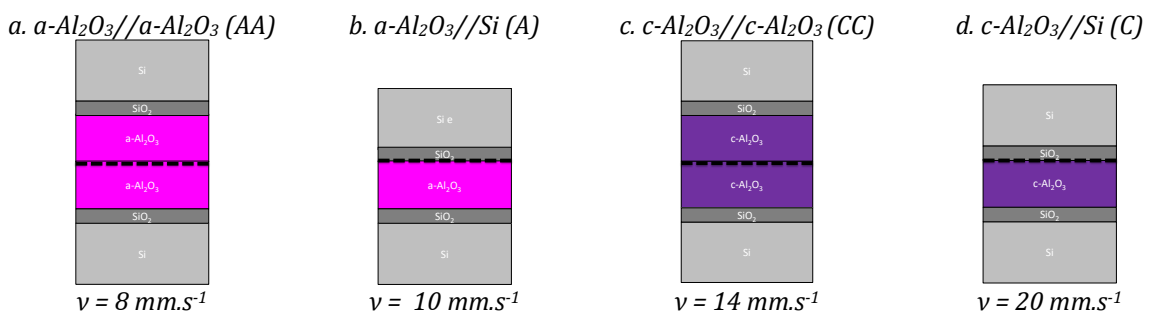


Figure 3-17. Représentation schématique des différentes structures réalisées au cours de cette étude. Donnée de la vitesse de propagation d'onde de collage pour des structures collées juste après rinçage MegPie EDI. Les 1,5 nm de  $SiO_2$  obtenu par plasma  $O_2$  avant le dépôt ALD est rappelé.

On obtient des vitesses de propagation de l'onde de collage de l'ordre de 8 et 10  $mm.s^{-1}$ , respectivement pour les collages symétriques et asymétriques  $a-Al_2O_3//Si$ . Dans le cas de collage

direct avec un film mince d'alumine cristallisée à 950°C durant 1 heure sous N<sub>2</sub>, noté c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est possible de nettoyer les surfaces avec les chimies usuelles de collage telles qu'une séquence O<sub>3</sub>-RCA. Nous n'exposerons pas ces résultats dans cette étude mais il est intéressant de savoir que ce protocole de nettoyage peut être utilisé technologiquement. On obtient bien des vitesses de propagation de l'onde de collage deux fois plus rapides. On observe alors ici l'impact de l'hydrophilie sur la propagation de l'onde de collage. Pour l'ensemble des structures présentes en Figure 3-17, aucun défaut de collage n'est détecté par infrarouge et par analyse SAM à température ambiante, traduit en anglais par « Room Temperature » : RT. Nous allons dès à présent nous intéresser à l'évolution thermique des collages afin d'essayer de tenter d'établir les mécanismes de renforcement du collage.

### 3.2.2. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES SYMETRIQUES : AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.2.1. Défectivité des collages a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous débutons cette étude par l'analyse de la formation de défauts de collage lors des recuits de consolidation allant de RT à 1200°C. La caractérisation de la qualité d'interface par microscopie acoustique sera préférée plutôt que l'imagerie standard en infrarouge de par sa résolution supérieure. En effet nous montrerons que les observations infrarouges, dont un exemple d'un collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recuit à 500°C est donnée en Figure 3-18(c), ne montrent aucun défaut au cours des recuits à contrario des analyses SAM comme le montre la Figure 3-18 (b). La seule imagerie IR pourrait ainsi induire des conclusions erronées.

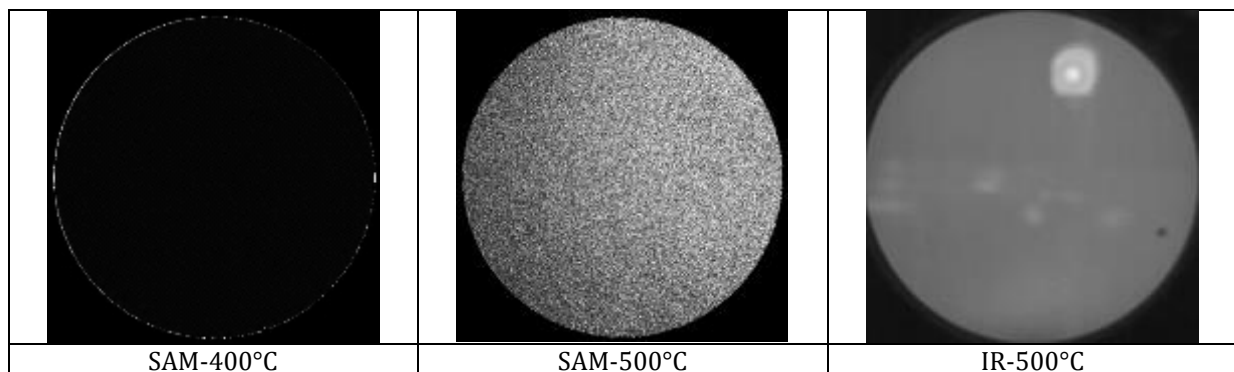


Figure 3-18. Images SAM et IR de collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures. Le reflet de la camera IR est visible sur l'image IR.

Lors des recuits, on observe l'apparition d'une défectivité très spécifique à 500°C qui ne transparait pas sur l'image IR de ce même collage. Dans une première approche du mécanisme de collage que nous vérifierons plus tard, il semble que de l'eau emprisonnée à l'interface de collage lors de la réalisation d'un collage direct hydrophile ait pu diffuser jusqu'au silicium et produire de l'hydrogène à 500°C [Ventosa 2009]. La très importante densité de défauts est cependant surprenante et caractéristique des collages d'alumine. Cette défectivité est à même d'engendrer un affaiblissement de la tenue mécanique du collage allant jusqu'à un décollement spontané à 600°C et aux températures supérieures. Après séparation, les plaques montrent d'ailleurs un faciès de rupture particulier comme le montrent les observations au microscope optique à interférométrie en Figure 3-19.

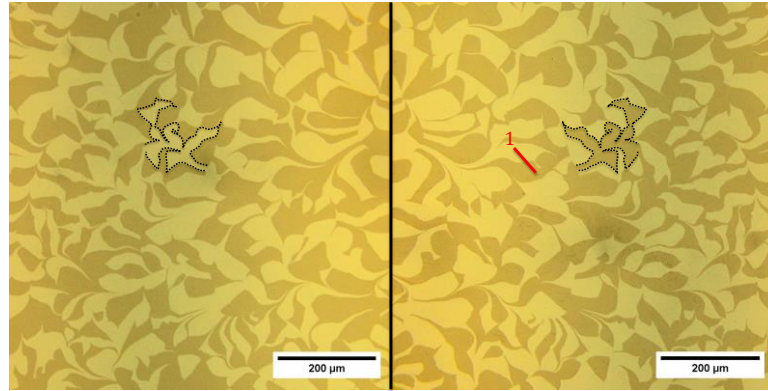


Figure 3-19. Observation au microscope optique interférométrique des deux plaques séparées après décollement spontané de la structure  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) lors du recuit comprenant un palier isotherme à  $600^\circ\text{C}$  durant 2 heures.

On constate que les moitiés séparées apparaissent comme négatives l'une de l'autre. Un motif a d'ailleurs été surligné sur les 2 images pour l'illustrer. Ces observations sont similaires à celles de Ericsson *et al.*, et De Beaumont qui avaient constaté le même type de séparation respectivement pour des structures collées  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  et  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  recuites à  $600^\circ\text{C}$  [Ericsson *et al.* 1997; De Beaumont 2007]. Une mesure de marche entre les zones claires et les zones sombres a de plus pu être réalisée par analyse AFM et est présentée en Figure 3-20.

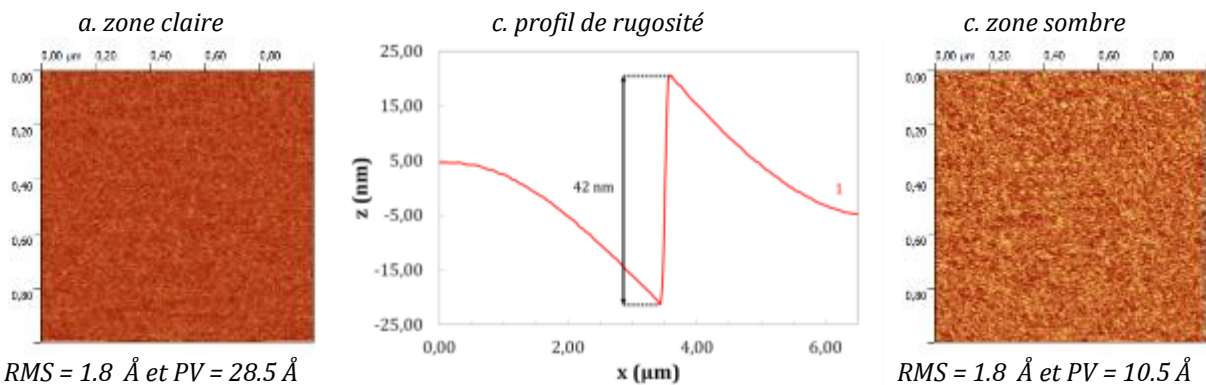


Figure 3-20. Image et profil AFM d'une des deux plaques séparées après décollement spontané de la structure  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) lors du recuit comprenant un palier isotherme à  $600^\circ\text{C}$  durant 2 heures (mesures AFM selon les différentes zones et profil selon la section 1 indiquée sur la Figure 3-19)

On mesure une hauteur de marche abrupte de 42 nm entre les deux zones, correspondant à la somme des deux couches d' $a\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  plasma contenues à l'interface de collage, montrant ainsi une forte adhésion de l'interface de collage contrairement aux interfaces de dépôt à  $600^\circ\text{C}$ . Pourtant la microrugosité de surface n'est pas dégradée dans les 2 types de zones, où la RMS et le PV valent respectivement 0,2 nm et 1-3 nm. Une rupture nette de l'interface de dépôt semble s'être produite à  $600^\circ\text{C}$  provoquant le décollement de la structure. Cette faiblesse de l'interface de dépôt est aussi observable pour une structure recuite à  $500^\circ\text{C}$  qui reste collée mais défectueuse. En effet l'ouverture cette fois-ci manuelle avec l'aide d'une lame, d'un collage  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  donne lieu à un faciès de rupture identique comme le montre la Figure 3-21. L'image MEB nous permet d'ailleurs d'accéder à une nouvelle information concernant l'apparition d'empreintes circulaires dont quelques exemples sont dessinés sur la Figure 3-21 pour plus de visibilité.



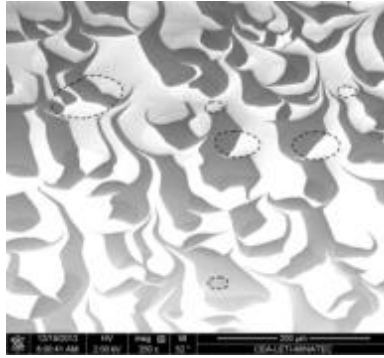


Figure 3-21. Image MEB d'une des deux plaques séparées après recuit comprenant un palier isotherme à 500°C durant 2 heures et décollement manuel du collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm). Observation du faciès de rupture et de la formation de bulles (Observations réalisées par J.-M. Fabbri)

Ces empreintes représentent 40% de la surface analysée, proche de la valeur de la défektivité correspondant à 25-35% de l'interface de collage caractérisée par SAM à 500°C. Deux populations de défauts semblent coexister tant sur la Figure 3-21 que sur les images SAM des collages défectueux, non montrés dans cette étude : des défauts de grandes tailles dont le rayon est de l'ordre de  $92 \pm 55 \mu\text{m}$  ainsi que des défauts de petites tailles dont le diamètre est de l'ordre de  $25 \pm 10 \mu\text{m}$ , se rapprochant de la valeur des bulles formées lors du recuit des dépôts  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en présence de  $\text{O}_2$  (cf. Figure 3-7). Les mécanismes de bullage mis en place évoquaient l'association d'une contrainte mécanique in-situ et la dégradation locale de l'adhérence du dépôt par son oxydation sèche. Cependant dans le cas d'une structure collée, l'effet raidisseur des deux substrats de Si, ne permet pas au dépôt enterré dans l'empilement de se déformer librement sous l'effet de sa contrainte interne en température. Et en effet si on réalise un amincissement à  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur d'un des deux substrats de silicium, on retrouve la réapparition de ces bulles en surface de la face amincie pour un collage présentant de la défektivité à 500°C (Figure 3-22).

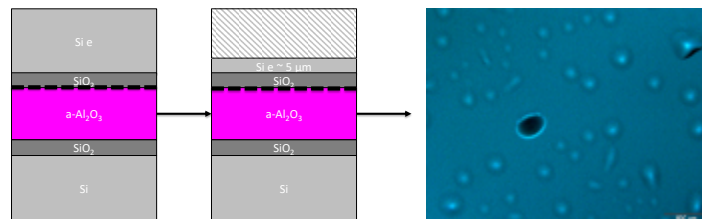


Figure 3-22. Observation au microscope optique interférométrique de la surface amincie à  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur d'un des deux substrats Si d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  recuit à 500°C durant 2 heures.

Un autre paramètre entre donc en jeu pour expliquer les délaminations dans le cas des structures collées vis-à-vis des surfaces libres puisque la contrainte interne du film n'entre plus en considération pour les collages. Cependant la faiblesse ou l'affaiblissement énergétique de l'interface de dépôt semble être toujours problématique et nous allons nous focaliser sur la tenue mécanique du collage et son évolution au cours des recuits.

### 3.2.2.2. Evolution thermique de la tenue mécanique du collage $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Afin d'établir les mécanismes de collage pour des structures contenant deux couches d'alumine enterrées, d'épaisseur d'étude de 20 nm, nous avons analysé la tenue mécanique du collage après recuit de consolidation en fonction des paramètres mis en jeu lors des précédents paragraphes. Les mesures d'énergie de collage, mesurées en atmosphère anhydre, obtenues

dans le cas d'un collage ALD  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont comparées aux collages standards  $\text{Si//SiO}_2$  et  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  dans la Figure 3-23.

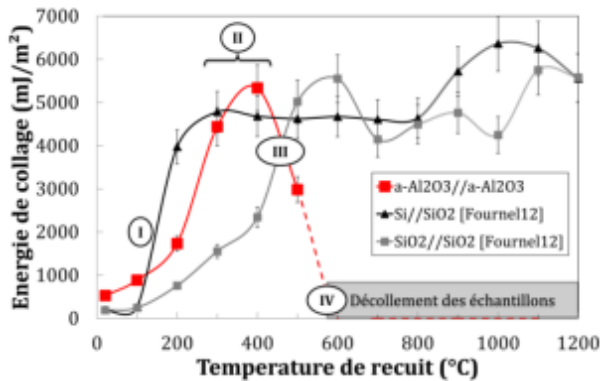


Figure 3-23. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

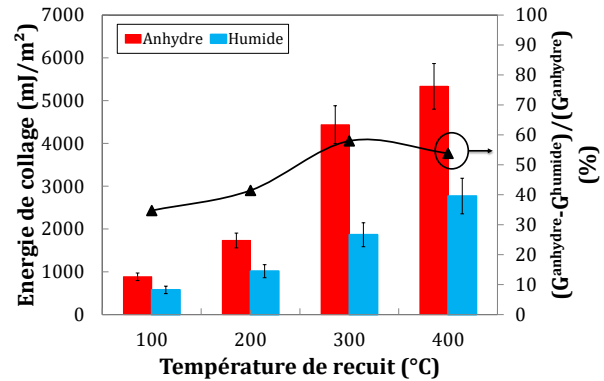
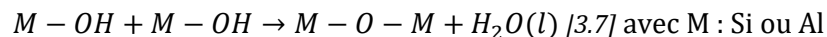


Figure 3-24. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère anhydre ou humide, d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures

Il est intéressant de constater que l'on mesure une énergie de collage forte dès température ambiante et juste après collage, de l'ordre de  $525 \pm 50 \text{ mJ.m}^{-2}$ . Par comparaison, un collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  développe seulement  $190 \pm 20 \text{ mJ.m}^{-2}$  [Fournel 2012]. Il est remarquable que nous obtenions ce résultat seulement avec un simple rinçage à l'eau DI alors que la courbe de référence d'énergie de collage est obtenue après nettoyage et activation chimique des surfaces de  $\text{SiO}_2$  thermique. Pour des préparations de surface strictement identiques, par exemple une activation plasma  $\text{O}_2$ , de nombreux travaux observent la même tendance bénéfique pour la réalisation d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  comparé à un collage PECVD TEOS//TEOS [Chong and Tan 2009; Fan et al. 2014]. L'évolution de la tenue mécanique du collage, dans sa phase I, suit néanmoins la même évolution qu'un collage  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  hydrophile bien que l'énergie de collage soit de l'ordre de 2 à 3 fois supérieure dans la gamme de température [RT-400°C]. Ce renforcement s'explique notamment par la formation de liaisons covalentes inter plaques selon la réaction [Tong and Gösele 1999] :



que l'on sait possible dès 150°C pour une activation thermique, ou dès RT pour une activation temporelle, au niveau des aspérités en contact dans le cas des collages directs hydrophiles de  $\text{SiO}_2$  [Ventosa 2009; Fournel et al. 2015]. Le même mécanisme d'étalement des aspérités doit être transposable dans le cas des collages  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La sensibilité des ponts siloxanes à la corrosion sous contrainte (CSC) ayant déjà été prouvée, la comparaison des mesures d'énergie de collage réalisées en atmosphère humide ou anhydre nous permet d'affiner le mécanisme de collage [Fournel 2012]. Ainsi en Figure 3-24, cette même comparaison dans le cadre de nos collages symétriques à base d'alumine est montrée. Au vu des valeurs largement inférieures des mesures en atmosphère humide, nous pouvons généraliser le phénomène de corrosion sous contrainte des collages directs hydrophiles Si et  $\text{SiO}_2$ , aux liaisons M-O-M avec M correspondant à l'élément Al dans notre cas. Dans le cas de notre empilement, la formation de liaisons Al-O-Al par la consommation des Al-OH semble se réaliser majoritairement entre 200 et 300°C. On observe par ailleurs une augmentation de la CSC dans cette gamme de température avec un maximum de 58% obtenu après un recuit à 300°C. A plus haute température, une phase

de stabilisation de l'énergie de collage mesurée en atmosphère anhydre (phase II) à  $4885 \pm 450$  mJ.m<sup>-2</sup> prend place pour des températures de recuit comprises entre 300 et 400°C, visible également sur la Figure 3-24. Pour  $T > 400^\circ\text{C}$ , on caractérise une forte chute de l'énergie mesurée sur la Figure 3-23 (phase III). Des recuits à 600°C et plus mènent au décollement spontané de la structure (phase IV) déjà évoqué précédemment. Il est clairement évident que la tenue mécanique du collage est dominée par l'évolution de l'interface de dépôt dès 500°C puisque l'interface de collage a pu être mesurée jusqu'à 400° et nous avons vérifié, via des mesures d'épaisseur par ellipsométrie, que le décollement s'effectuait bien à cette interface. Or dès  $T \geq 500^\circ\text{C}$ , nous avons pu montrer que ce sont les interfaces de dépôts qui sont les points faibles (cf. analyses AFM de la Figure 3-20 et MEB de la Figure 3-21).

Rappelons que cette interface de dépôt est sujette à une dégradation par son oxydation, sèche dans le cas d'une surface libre. Pour un collage direct hydrophile réalisé à RT et  $P_{\text{atm}}$ , de l'eau peut être emprisonnée à l'interface de collage. La diffusion de cette eau à travers l'oxyde natif (collages Si//Si, SiO<sub>2</sub>//Si), ou de l'oxyde thermique (collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>) est connue pour générer de l'hydrogène au contact du substrat de silicium par la réaction [3.4] [Ventosa 2009]. Elle pourrait être à l'origine de la défektivité observée en Figure 3-18 impactant la tenue mécanique de l'empilement (Figure 3-23). Il est donc nécessaire d'étudier de façon plus approfondie la gestion de cette à l'eau à l'interface de collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin de déterminer les gammes de températures de diffusion de l'eau à travers l'alumine, la production d'hydrogène qui va en découler mais également son impact sur l'interface de dépôt.

### 3.2.2.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.2.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La gestion de l'eau à l'interface de collage est mise en évidence par les analyses FTIR-MIR. La Figure 3-25 représente l'évolution thermique de la bande d'absorption O-H des assemblages collés a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

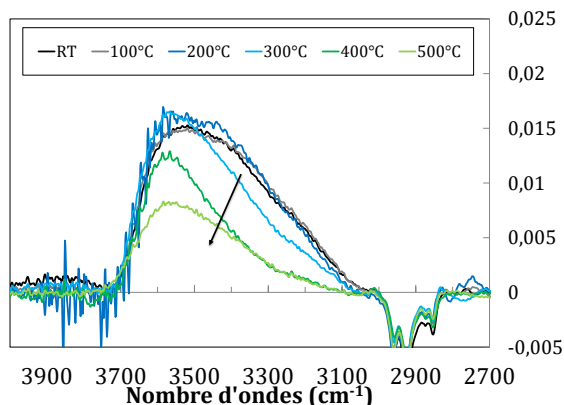


Figure 3-25. Evolution de la bande d'absorption O-H après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

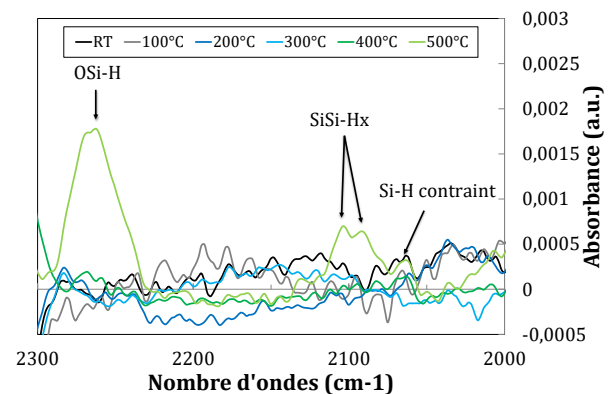
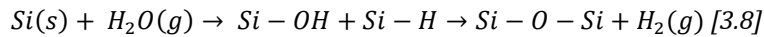


Figure 3-26. Evolution de la bande d'absorption Si-H après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

Cette large bande O-H se décompose en deux zones spectrales : 3000-3450 cm<sup>-1</sup> correspondant à H<sub>2</sub>O libre et H<sub>2</sub>O liée par des liaisons Hydrogène à un Si-OH ou Al-OH et 3500-3700 cm<sup>-1</sup> représentant les Al-OH de surface et de volume. Les pics parasites positionnés à 2965, 2920 et 2855 cm<sup>-1</sup> correspondent à la bande d'absorption C-H<sub>x</sub> (avec  $x = 1,2$  ou  $3$ ). Cette bande

d'absorption O-H évolue très peu de RT à 200°C, suggérant que l'eau reste emprisonnée à l'interface de collage comme pour les collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> thermique jusqu'à 200°C [Ventosa 2009]. Après recuit à 300°C, l'intensité de cette bande reste élevée bien que les contributions de H<sub>2</sub>O libre et liée diminuent progressivement jusqu'à 400°C. Une quantité non négligeable perdurera jusqu'au dernier recuit analysé avant décollement spontané. Le départ de l'eau liquide de l'interface de collage est relié à la hausse d'énergie de collage entre 200 et 300 °C. La pénétration de l'eau dans l'alumine pourrait permettre un mécanisme de corrosion sous contrainte interne aidant à l'écrasement des aspérités, ce qui expliquerait la hausse de l'énergie de collage de la Figure 3-23, selon [Fournel et al. 2015]. En parallèle, pour T > 400°C, l'intensité de la bande O-H, plus particulièrement les contributions d'Al-OH de surface et de volume présentes initialement à RT, diminuent fortement mais persistent également jusqu'à 500°C. Cette évolution suggère qu'après le départ de l'eau à l'interface de collage dans le film d'alumine, l'eau ne parvient à diffuser jusqu'au silicium que pour des températures de 500°C, avec un léger démarrage à 400°C, où se produit la réaction [3.4]. L'oxydation humide est à l'origine d'une production d'hydrogène qui est alors source de défektivité comme le valide la Figure 3-18.

D'autre part, la bande d'absorption de la liaison Si-H a été mesurée après différentes températures de recuit et est présentée en Figure 3-26. On peut observer l'apparition de plusieurs pics après recuit à 500°C. La formation des liaisons Si-H  $\nu$  (2100 cm<sup>-1</sup>), Si-H<sub>2</sub>  $\nu_{as}$  (2090 cm<sup>-1</sup>) et Si-H contraint (2060 cm<sup>-1</sup>) en environnement silicium est la signature de la réaction suivante [Rauer et al. 2015; Ventosa 2009]:



Lors de la diffusion de l'eau jusqu'au substrat de silicium, on observe clairement la production d'hydrogène et la formation de liaisons Si-H en environnement oxydé (2265 cm<sup>-1</sup>). C'est la preuve complémentaire de la formation d'oxyde de silicium au-delà de 500°C. En fait l'apparition de défauts de collage liés à cette production d'hydrogène résultera de la compétition entre sa solubilité dans l'oxyde d'aluminium et les énergies des différentes interfaces de dépôts et/ou de collage. Il a été évoqué dans la partie 3.1.2.2.2, l'affaiblissement de l'interface de dépôt Si-a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors de son oxydation sèche et nous avons mis en évidence la transposition de ce même phénomène lors d'une oxydation humide (cf. Figure 3-20). L'interface de dépôt devient alors un site privilégié pour l'accumulation de l'hydrogène produit par la réaction [3.4] en provoquant la nucléation de défauts comme le montre les analyses AFM (cf. Figure 3-20). En d'autres termes, seule l'oxydation de l'interface de dépôt Si-a-Al<sub>2</sub>O par l'eau du collage, menant à sa dégradation et à la production d'hydrogène, est responsable des phénomènes de décollement lors des recuits après collage. La contrainte interne, même si elle peut jouer un rôle, n'a pas besoin d'être évoquée ici pour expliquer la défektivité de cette structure collée.

Précédemment nous avons mis en place des solutions technologiques pour s'affranchir du phénomène de bullages des surfaces libres, nous proposons dans ce chapitre de transposer ces solutions pour tenter de s'affranchir de la défektivité des collages a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : par l'ajout d'une sous-couche de SiO<sub>2</sub> thermique fin mais également par la cristallisation d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant collage. La Figure 3-27 présente les images SAM obtenues après collage et recuit à 500°C pour 6 différentes structures.

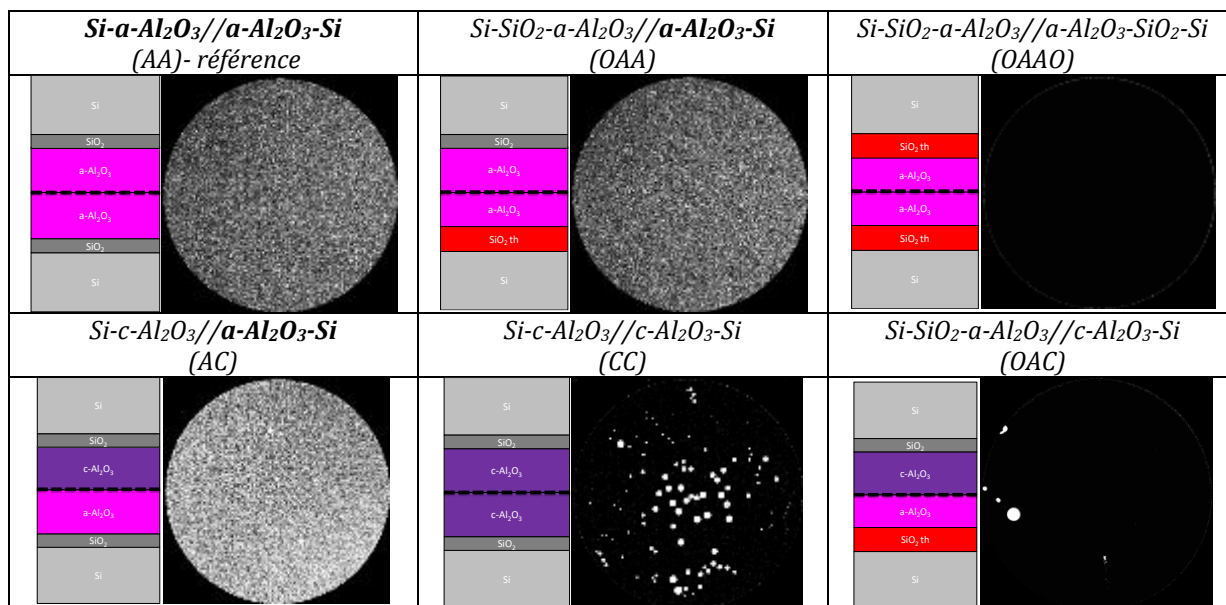


Figure 3-27. Images SAM de collage symétrique  $Al_2O_3//Al_2O_3$  après recuit comprenant un palier isotherme à  $500^\circ C$  de 2 heures. Le dépôt de l'alumine amorphe (20 nm) pourra être réalisé sur  $SiO_2$  plasma (15 Å) ou  $SiO_2$  thermique (20 nm). Une cristallisation à  $950^\circ C$  durant 1 heure sous  $N_2$  pourra être réalisée sur une des deux plaques à coller.

Pour un recuit à  $500^\circ C$ , seules les structures OAAO, CC et OAC, dont les empilements ne possèdent pas d'interface de dépôt  $Si\text{-}a\text{-Al}_2O_3$ ; montrent une qualité d'interface améliorée (structure CC) voire excellente (structures OAAO et OAC). Les structures AC et OAA présentent quant à elles la même défektivité caractéristique de notre structure AA de référence. Ces résultats mettent en avant la dégradation de l'interface de dépôt  $Si\text{-}a\text{-Al}_2O_3$  comme étant à l'origine de l'apparition de défektivité, validant les mécanismes exposés dans la partie 3.1.2.2 et adaptés dans le cadre d'une couche enterrée. On remarque cependant l'existence d'une défektivité non nulle pour la structure  $c\text{-Al}_2O_3//c\text{-Al}_2O_3$ , notée de façon simplifiée (CC), après recuit à  $500^\circ C$ . L'évolution et les mécanismes sous-jacents de cet empilement seront discutés ultérieurement (cf. 3.2.2.4).

### 3.2.2.3.2. Evolution physique de l'interface de collage $a\text{-Al}_2O_3//a\text{-Al}_2O_3$

Nous avons discuté dans les paragraphes précédents de l'évolution thermique de l'énergie de collage, de la défektivité et de la gestion de l'eau à l'interface de collage. Pour confirmer les hypothèses mises en place, il faut se placer à l'échelle nanométrique. Pour cela nous avons utilisé la méthode de caractérisation de réflectivité des rayons X (XRR) qui est menée en collaboration avec l'INAC. Cette méthode de caractérisation est détaillée dans le Chapitre 2. L'évolution de l'interface de collage en fonction des différents recuits a été étudiée pour des collages symétriques à base d'alumine amorphe. Les profondeurs et largeurs de l'interface sont extraites à partir de profils de densité électronique montrés en Figure 3-28 et multipliées entre elles afin d'obtenir l'air du trou d'interface.

Nous observons sur tous les profils des plateaux de surdensité que l'on attribue à la présence de la couche d'alumine amorphe de part et d'autre du trou d'interface. Cela nous permet aussi d'observer la présence de l'ultra fine couche de  $SiO_2$  plasma dès température ambiante. Dès  $300^\circ C$ , on peut noter l'apparition d'un trou de densité vers les interfaces de dépôt, que nous supposons être la nucléation des défauts visibles en SAM à  $500^\circ C$  de la Figure 3-18. Une

image TEM réalisée sur ce collage à 500°C et présentée en Figure 3-30, fait notamment apparaître ces défauts par la très mauvaise qualité de l'interface de dépôt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$  (d).

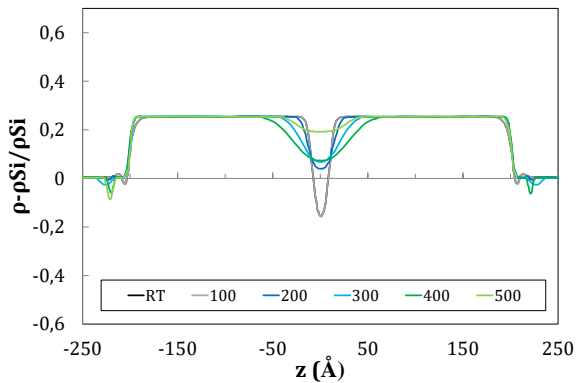


Figure 3-28. Profil de densité électronique extrait après simulation d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) mesurée à RT et après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures, par réflectivité des rayons X.

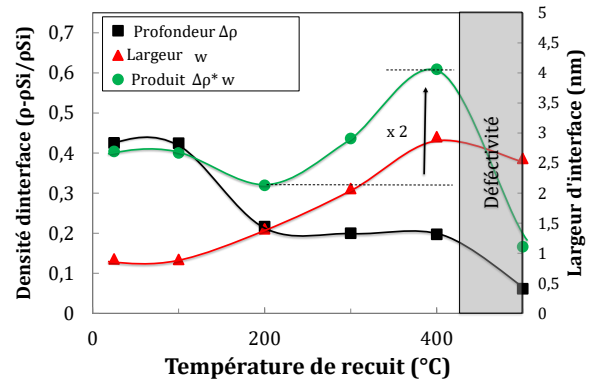


Figure 3-29. Produit de la largeur et densité de l'interface de collage obtenues à partir des mesures XRR de la Figure 3-28. ( $\rho\text{Si}=0,7 \text{ e}/\text{Å}^3$ )

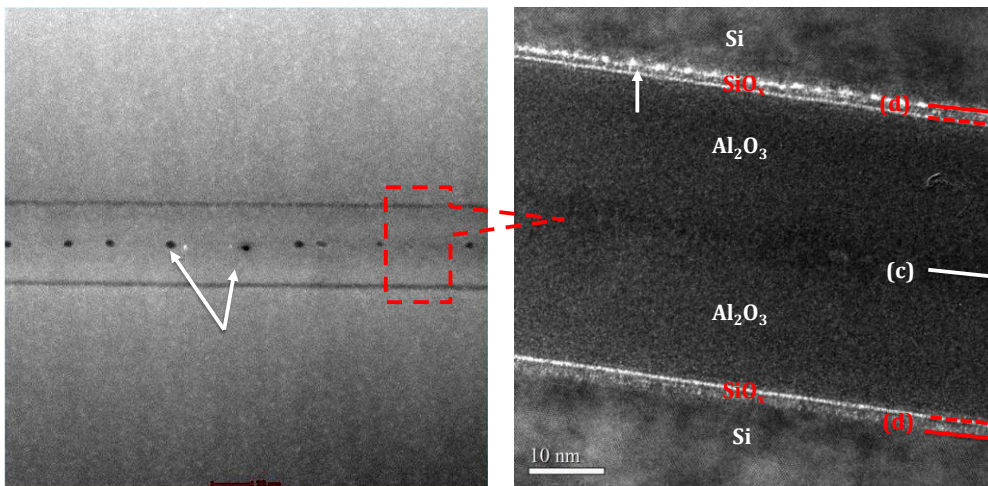


Figure 3-30. Images TEM d'un collage direct  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  recuit à 500°C durant 2 heures.

Ce trou a tendance à s'écarter de la couche d'alumine suggérant une croissance d'oxyde à l'interface de dépôt. Concernant les caractéristiques du trou d'interface, la Figure 3-29 représente la profondeur et la largeur de l'interface de collage en fonction de la température de recuit. Entre 100 et 200°C, et donc en parallèle de la hausse de l'énergie de collage (cf. Figure 3-23), les données montrent une diminution nette de la profondeur du trou d'interface  $\Delta\rho$  soit une augmentation de la densité électronique de l'interface correspondant à une première fermeture partielle de l'interface de collage selon les mécanismes de Rieutord et *al.* Conjointement, nous observons une forte augmentation, de l'ordre de 3 nm, de la largeur de l'interface de collage  $w$  entre 100 et 400°C. Considérons maintenant le produit  $w\Delta\rho$  entre la largeur d'interface et la densité d'interface, qui représentera le déficit d'électron à l'interface par unité d'aire. Le produit est presque constant entre RT et 200°C suggérant la conservation des électrons et donc aucun départ de l'eau hors interface de collage confortant les interprétations FTIR-MIR. Dans le cadre des collages de référence  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$ , il a été suggéré et observé la formation de nano bulles d'eau à l'interface pouvant expliquer cette conservation des espèces, l'eau ne parvenant pas à diffuser à travers l'oxyde thermique vers le silicium, malgré

l'écrasement des aspérités. Le même phénomène semble être effectif dans le cas des collages  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Des clichés TEM permettent en outre d'appuyer cette évolution, où l'on peut observer la formation de bulles (cavité) de 2,5 à 3 nm à l'interface de collage (c) de la Figure 3-30. A 500°C, la mesure XRR a pu être réalisée dans une zone riche en défauts macroscopiques (ex fissure de l'une des deux interfaces de dépôt), et nous ne nous aventurerons pas à exploiter les données obtenues.

Au cours de cette partie nous avons pu établir un mécanisme de collage pour les structures  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  reposant sur la gestion de l'eau à l'interface de collage et l'écrasement des points de contact mais également sur la dégradation de l'interface de dépôt  $\text{Si-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La Figure 3-31 résume ces mécanismes.

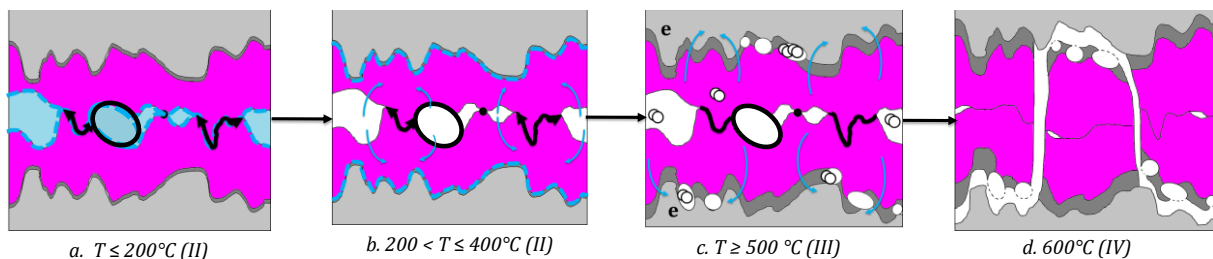


Figure 3-31. Mécanismes de collage concernant les structures  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Dans une première phase, conjointement à l'écrasement des aspérités qui engendre un renforcement mécanique de l'interface, l'eau est confinée à l'interface de collage en formant des nano bulles (étape a) suggérant un effet barrière à la diffusion de l'eau pour l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jusqu'à 200°C. Ensuite l'eau s'évacue dans l'alumine et reste confinée jusqu'à 400°C (étape b). A 500°C, une défektivité apparait lorsque la diffusion de l'eau jusqu'au silicium est possible. En effet la croissance d'un oxyde ( $\text{SiO}_x$ ) à l'interface de dépôt par voie humide engendre l'affaiblissement de cette interface qui devient alors site préférentiel de nucléation de défauts. L'hydrogène ainsi produit n'est pas stocké dans l'alumine et s'accumule aux interfaces de dépôts (étape c) ou dans les nano bulles formées à l'interface de collage. Ces interfaces de dépôt, dégradées énergétiquement par leur oxydation, cèdent à 600°C engendrant le décollement spontané du collage (étape d) et l'abandon de cette structure pour des visées industrielles. Les structures OAAO et CC entrent alors en jeu pour les applications car exemptes de cette dégradation de l'interface de dépôt. Nous allons donc nous focaliser sur ces assemblages. Nous entreprendrons d'établir leurs mécanismes de collage en se basant sur celui évoqué ici.

#### 3.2.2.4. Extension du modèle à d'autres structures symétriques : collages OAAO et cristallisés (CC)

Cette partie se concentrera sur l'extension des mécanismes de collage direct hydrophile de l'empilement  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de référence (AA). Les nouvelles structures,  $\text{SiO}_2\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAAO) et  $\text{c-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{c-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC), ont pu notamment être sélectionnées pour leur capacité à limiter la dégradation de l'interface de dépôt et de s'affranchir de la défektivité caractéristique du collage de référence d'alumine. Nous nous focaliserons uniquement sur l'évolution de la défektivité et de leur tenue mécanique pour l'approfondissement des mécanismes.

### 3.2.2.4.1. Défectivité des collages symétriques OAAO et CC

Nous proposons d'étudier plus finement la défectivité des structures collées OAAO puis CC qui sont toutes deux exemptes de la très forte défectivité caractéristique des collages de référence AA. Des analyses SAM ont été réalisées pour les empilements OAAO avec différentes épaisseurs de SiO<sub>2</sub> thermique (entre 20 et 145 nm) ainsi que pour les empilements CC recuits à des températures allant de RT à 1000°C.

Pour des recuits allant jusqu'à 500°C, dont les images SAM ne sont pas données dans ce manuscrit, la défectivité est nulle quelle que soit l'épaisseur de SiO<sub>2</sub> pour les structures OAAO. Pour des épaisseurs de SiO<sub>2</sub> fines (20 nm), des défauts de collage apparaissent dès 600°C comme le montre la Figure 3-32.

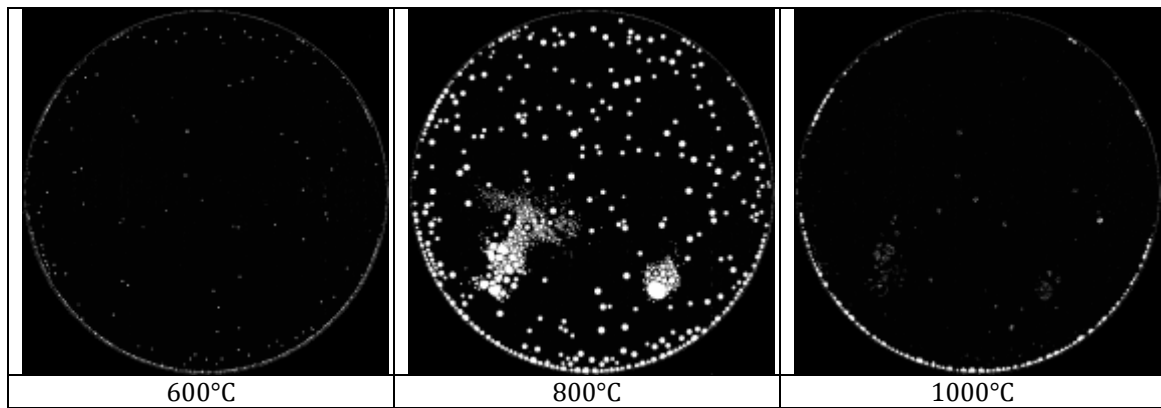


Figure 3-32. Images SAM de collage SiO<sub>2</sub>-a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (OAAO) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures pour une épaisseur d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une épaisseur de SiO<sub>2</sub> thermique de 20 nm.

Grâce aux connaissances des mécanismes de collage SiO<sub>2</sub> de Ventosa et al., et l'établissement de ceux des collages a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous sommes en capacité de proposer un mécanisme, concernant la gestion de l'eau, pour la structure symétrique OAAO, schématisée en Figure 3-33.

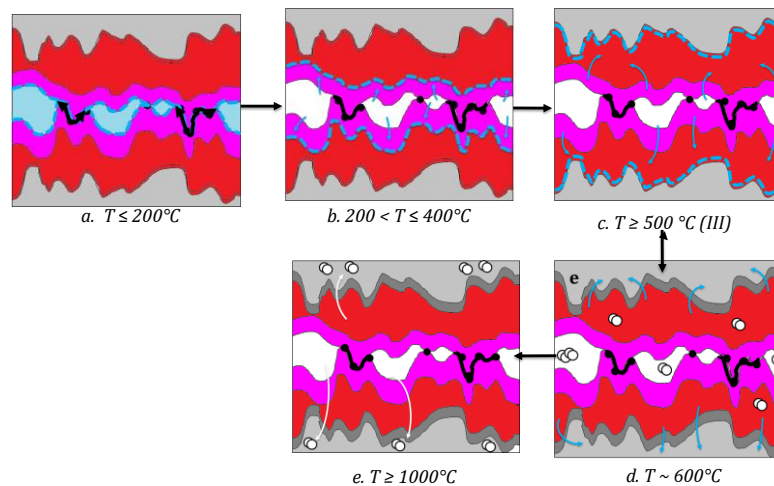


Figure 3-33. Diffusion de l'eau à travers les films minces d'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> thermique, jusqu'au silicium où se produit son oxydation dans les assemblages symétriques OAAO

Les étapes a, b et c concernant les mécanismes de diffusion de l'eau à travers l'alumine amorphe sont toujours valables jusqu'à 500°C inclus. Par l'ajout d'un oxyde thermique entre l'a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si, la diffusion de l'eau jusqu'au silicium est retardée. En effet à 600°C, il est connu que



l'eau peut diffuser à travers l'oxyde thermique pour atteindre le silicium sous-jacent, après résorption de sa phase de surdensité proche de l'interface d'oxydation détaillée dans l'étape d [Ventosa 2009] L'oxydation du silicium va alors produire de l'hydrogène qui est alors à l'origine de la défektivité constatée à partir de 600°C. Bien évidemment, à haute température, cet hydrogène peut à son tour se dissoudre dans le silicium ce qui provoque la résorption des défauts de collage à 1000°C (étape e).

Bien évidemment l'analogie avec la problématique de la défektivité des collages d'oxyde fins Si//SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> est ici transposable [Fournel et al. 2008; Vincent et al. 2009]. Et on peut par l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde thermique obtenir une qualité d'interface excellente quelle que soit la température de recuit. En effet, l'oxyde de silicium présente une certaine capacité au stockage de l'hydrogène. Si le volume d'oxyde est suffisant, l'incorporation d'hydrogène provoquera une élévation limitée de pression interne dans la structure qui, si elle reste inférieure à la tenue mécanique de l'interface, ne permettra pas son décollement. Cette problématique, très importante pour les applications MEMS, sera abordée dans le cadre des collages d'oxydes de silicium carboné (SiOCH<sub>3</sub>) et surtout poreux. Les images SAM révèlent notamment qu'un total de 340 nm d'oxyde, composé de 2 films de 20 nm d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 145 nm de SiO<sub>2</sub> à l'interface de collage est largement suffisant pour stocker l'hydrogène produit par la réaction [3.4] dans la structure OAAO recuite à différentes températures.

Concernant l'évolution de la défektivité des structures CC, on observe par SAM une certaine défektivité pour des recuits au-delà de 500°C comme le montre la Figure 3-34.

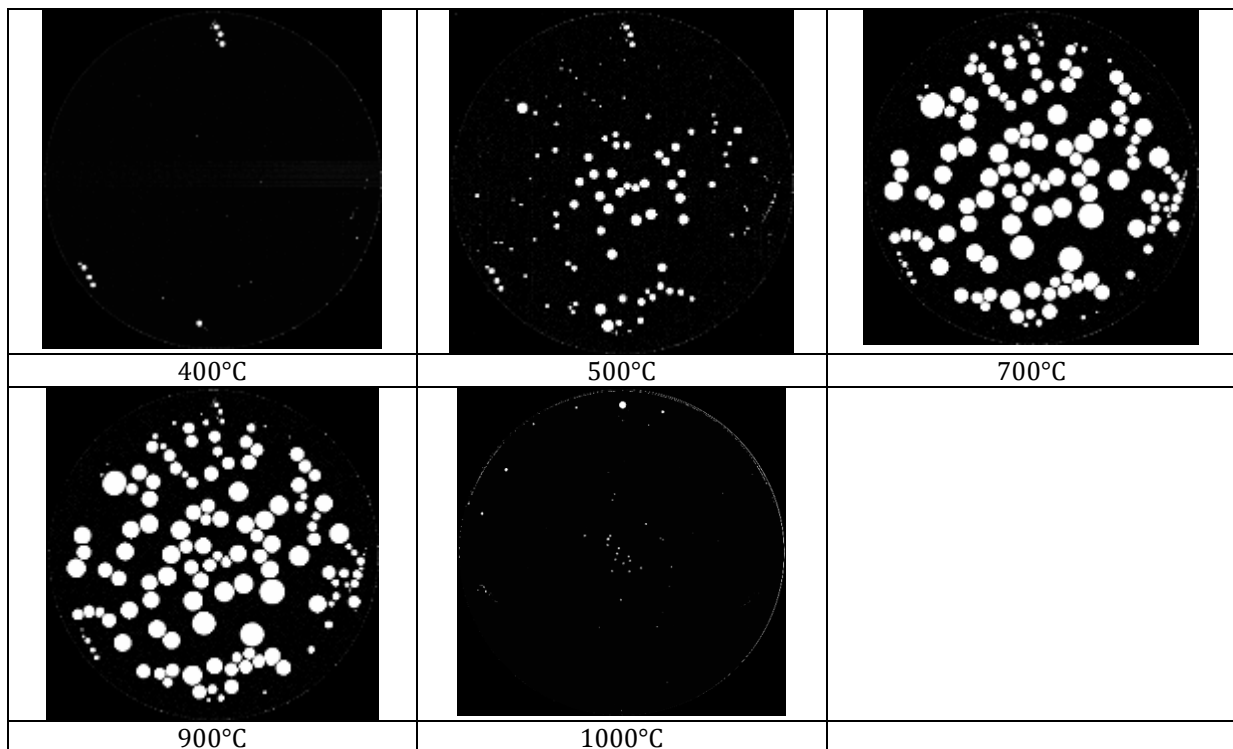


Figure 3-34. Images SAM de collage  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures. Avant collage une étape de cristallisation est effectuée à 950°C durant 1h sous N<sub>2</sub>

On remarque en effet la génération de défauts pour des recuits à 500°C, dont la densité et la taille augmentent jusqu'à 700°C. De 700 à 900°C, la défektivité reste importante mais disparaît ensuite à plus haute température ( $T \geq 1000^\circ\text{C}$ ). Dans une première approximation, il semble donc qu'il y ait, comme pour le collage  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AA), une production d'hydrogène entre 400 et 500°C, suggérant une diffusion de l'eau jusqu'au substrat de silicium dans cette gamme de température. Cependant sans l'existence des sites de nucléation de défauts à l'interface dégradable Si- $a\text{-Al}_2\text{O}$ , la gestion de l'hydrogène se fait par l'interface de collage et par sa solubilité dans l'alumine cristallisée. Concrètement plus l'épaisseur de  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$  est importante, moins la défektivité sera prononcée comme le démontre la Figure 3-35. Une analogie peut donc être faite avec les collages  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  [Fournel et al. 2008; Vincent et al. 2009]. A contrario, il est intéressant de noter qu'aucune différence de densité de défauts n'est observée pour des collages  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  et des épaisseurs variant de 5 à 20 nm, comme le valide la Figure 3-35. Malgré une solubilité de l'hydrogène très certainement supérieure dans l'alumine amorphe, la dégradation de l'interface de dépôt offre des sites de stockage bien plus accessibles et préférentiels.

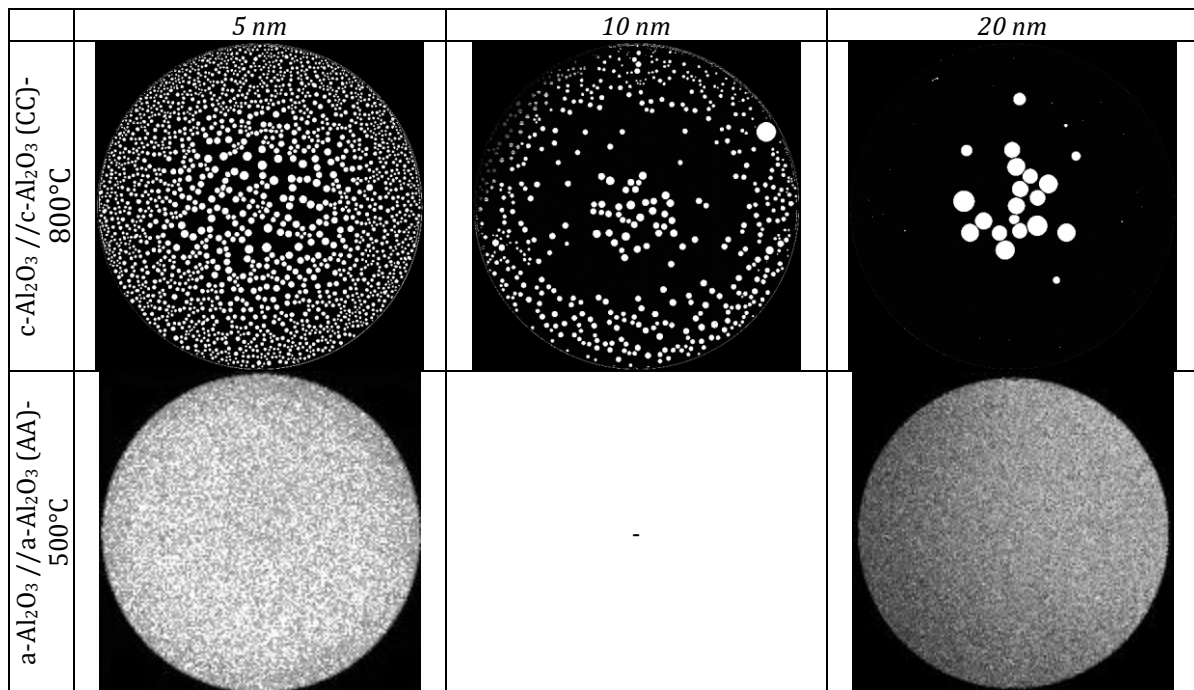


Figure 3-35. Images SAM de collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC) et  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AA) après recuits comprenant un palier isotherme à 500°C et 800°C de 2 heures pour une épaisseur de 5, 10, 20 nm. Avant collage une étape de cristallisation est effectuée à 950°C durant 1h sous  $\text{N}_2$  pour les couches  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$

On suggère, sans analyses complémentaires, une diffusion de l'eau similaire au mécanisme de collage d'alumine amorphe mais sans prendre cas de la dégradation de l'interface de dépôt. Le mécanisme dans ce cas-ci est schématisé en Figure 3-36 grâce à la Figure 3-31 et les études de Ventosa retranscrites dans le Chapitre 1. L'eau emprisonnée à l'interface de collage parvient à diffuser dans l'alumine cristallisée (étape b) puis jusqu'au silicium (étape c), où on observe l'apparition d'une défektivité « classique » à 500°C. A très haute température l'hydrogène peut diffuser dans le silicium (étape d)

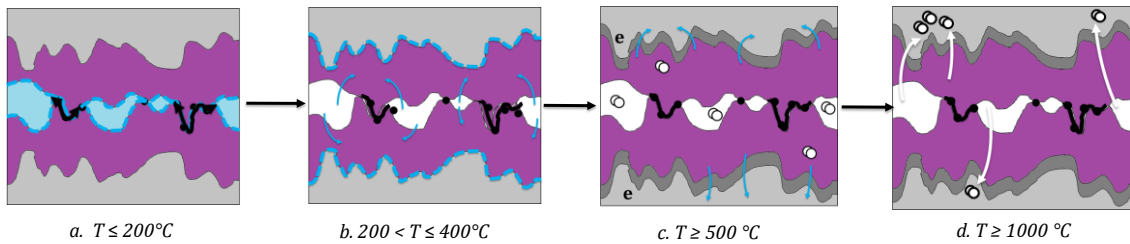


Figure 3-36. Diffusion de l'eau à travers les films minces d' $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , jusqu'au silicium où se produit son oxydation dans les assemblages symétriques CC.

Nous avons pu, par l'étude des structures AOOA et CC exemptes de défauts spécifiques aux collages d'alumine amorphe de référence (AA), compléter les mécaniques de collage à base d'alumine. En effet sans la dégradation de l'interface de dépôt  $\text{Si-a-Al}_2\text{O}_3$  à  $500^\circ\text{C}$ , la lecture de l'évolution de la défektivité « classique » du collage est plus fluide tout comme devrait l'être l'évolution de la tenue mécanique des collages OAAO et CC.

#### 3.2.2.4.2. Evolution thermique de la tenue mécanique des collages symétriques OAAO et CC

Les collages de type OAO et C permettent d'éviter l'apparition de la défektivité caractéristique des collages  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3$  (AA). Ils sont donc exemptes de décollement à haute température ( $T \geq 600^\circ\text{C}$ ) comme le révèle l'évolution de la tenue mécanique du collage mesurée en atmosphère humide de la Figure 3-37, mais également de nombreux travaux de la littérature pour la structure OAAO à  $1100^\circ\text{C}$  [Puurunen et al. 2011; Suni et al. 2010]. La Figure 3-37 montre également un bon accord des valeurs d'énergie de cette étude avec la littérature pour l'ensemble des collages direct via deux couches d' $\text{a-Al}_2\text{O}_3$ , avec ou sans sous-couche d'oxyde thermique ou déposée malgré la diversité évidente de procédés de collage.

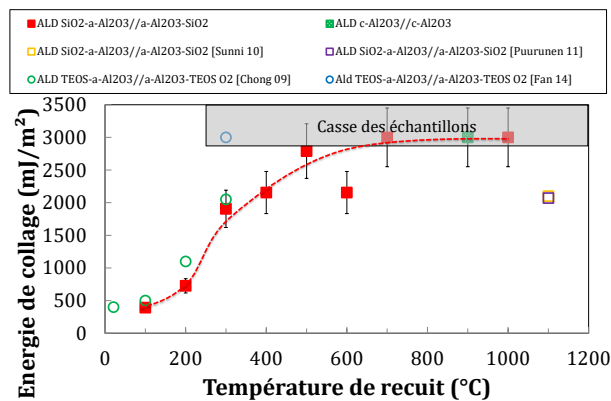


Figure 3-37. Comparaison des énergies de collage mesurée en atmosphère humide avec la littérature, des collages ALD  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (C) et  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAO) (20 nm) après rinçage EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures. (■ Rinçage EDI ○ activation plasma)

Ces résultats sont bien évidemment impactés par le phénomène de corrosion sous contrainte déjà mis en évidence par la Figure 3-24. Afin d'étudier plus finement les mécanismes des collages OAAO et CC, nous avons remesuré les énergies de collage en milieu anhydre. La Figure 3-38 présente les mesures d'énergie de collage pour les structures  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAAO) et  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC) comparées au collage de référence  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3$  (AA).

Concernant l'empilement OAAO, l'évolution de l'énergie de collage affiche un comportement identique à celui du collage AA dans la gamme de température comprise entre RT

et 400°, suggérant un mécanisme de collage identique dans cette gamme de température. Ceci n'est pas surprenant puisque l'interface de collage est constituée des mêmes couches d'alumine amorphe. Le mécanisme d'écrasement des points de contact, représenté dans la Figure 3-33, est donc ici également présent et similaire aux structures  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En revanche, pour des températures supérieures, et comme la structure OAAO ne présente pas de décollement spontané, on peut mesurer une énergie de  $5030 \pm 570 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  qui reste stable jusqu'à 1000°C. L'observation des interfaces de fractures après insertion de lame, et ouverture complète des barrettes, dévoile une ouverture de la structure à l'interface d'oxydation thermique ou au sein de cet oxyde thermique dès 400°C et non à l'interface de collage, comme le valident les photographies de la Figure 3-38(b). Il semble donc que l'interface de collage soit supérieure, énergétiquement parlant, à l'interface d'oxydation ou à l'énergie de cohésion d'un oxyde thermique de silicium.

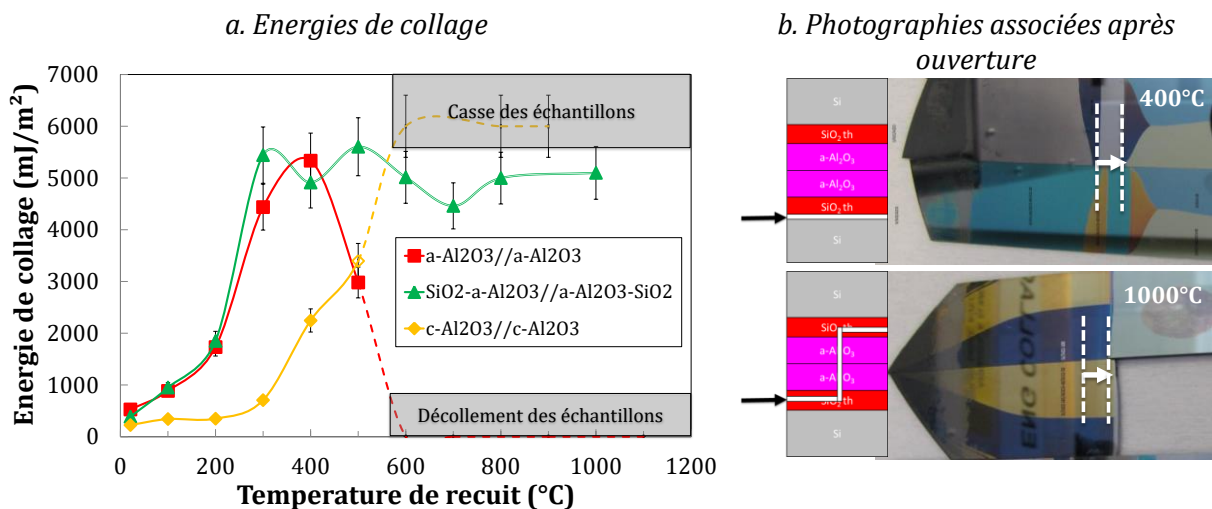


Figure 3-38. a) Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, de collages symétriques  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI selon différents empilements (OAAO) et état de cristallisation (CC). Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures. Epaisseur de  $\text{SiO}_2$  de 145 nm. b) Photographie "après ouverture" des échantillons de mesure d'énergie pour la structure OAAO à trois températures caractéristiques.

Concernant l'empilement  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC), l'évolution de l'énergie de collage affiche des valeurs très différentes des deux précédentes structures AA et OAAO (Figure 3-38). Notamment pour des recuits allant de RT à 200°C, l'énergie de collage n'augmente presque pas et reste très faible :  $285 \pm 60 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dans le cadre des collages directs à base d'alumine cristallisée, la formation de liaisons Al-O-Al inter plaque et/ou l'écrasement des aspérités semblent plus difficiles à mettre en œuvre. On pourrait alors penser que l'alumine cristallisée jouerait un rôle de barrière à la diffusion de l'eau jusqu'à 200°C plus important et limitant ainsi les mécanismes de corrosion interne impactant l'écrasement de ces aspérités [Fournel et al. 2015]. Et ainsi si l'on augmente la quantité d'eau emprisonnée à l'interface de collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , réalisée soit par un nettoyage chimique ou soit par l'utilisation d'un plasma  $\text{O}_2$  avant collage, on observe la séparation spontanée des plaques à l'interface de collage pour des recuits de 200-250°C. Combinées à la très faible énergie de collage mesurée entre RT et 200°C et à l'effet barrière de l'alumine cristallisée à la diffusion de l'eau jusqu'à 200°C, ces expériences, non présentées dans ce manuscrit, suggèrent l'accumulation de l'eau à l'interface de collage gênant sa fermeture. La formation de nanobulles, comme c'est le cas pour les collages  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$ , aurait pu être envisagée si la tenue mécanique du collage CC avait été plus conséquente [Ventosa

2009]. Au-dessus de 200°C, un fort et progressif renforcement de la tenue mécanique du collage CC peut être mesuré, menant à la casse de tous les échantillons pour  $T \geq 600^\circ\text{C}$ . La diffusion de l'eau dans le dépôt cristallisé pourrait alors expliquer ce renforcement en engendrant une corrosion sous contrainte interne des aspérités, favorisant leur écrasement. Les images de la Figure 3-34 montrent notamment l'apparition de la défektivité à 500°C.

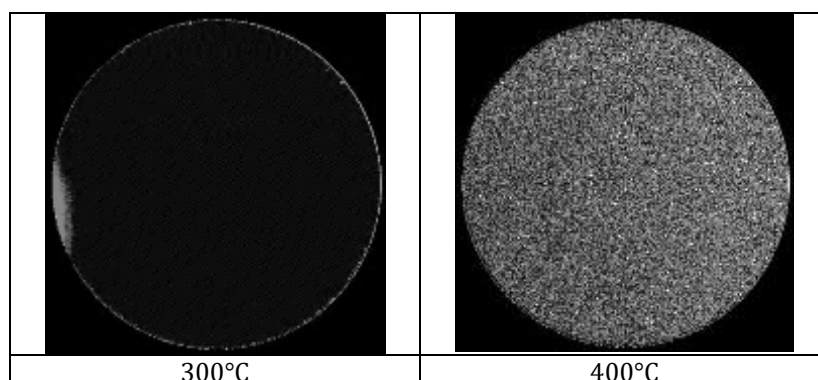
Dans une éventuelle prolongation de cette étude des analyses complémentaires par FTIR-MIR et XRR pourraient être nécessaires afin de confirmer ces mécanismes de collage concernant notamment de la gestion de l'eau à travers un empilement multicouche mais également à travers un matériau de même nature mais cristallisé. La fermeture d'interface de collage à haute température dans le cadre des structures  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAAO) et  $\text{c-Al}_2\text{O}_3//\text{c-Al}_2\text{O}_3$  (CC) devra également être étudiée ainsi qu'un approfondissement le phénomène d'écrasement des aspérités à basses température afin de finaliser les mécanismes de collage.

### 3.2.3. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES ASYMETRIQUES $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$

Les mécanismes de collage étant établis dans le cadre d'une structure symétrique, nous nous intéressons maintenant à l'évolution des collages directs hydrophiles plus complexes comme les empilements asymétriques  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (A). D'autres structures seront amenées à être étudiées, comme  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (AO),  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (AO),  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (OAO) ou encore  $\text{c-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (C), pour l'établissement des mécanismes. Nous élargirons notamment les mécanismes de dégradation de l'interface de dépôt  $\text{Si-a-Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2.3.1. Défektivité des collages $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$

Précédemment nous avons pu observer l'apparition d'une très forte défektivité, responsable de la chute de l'énergie de collage et du décollement spontané des collages symétriques  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3$ . Ce décollement est inexistant lors de nos recuits de consolidation pour les collages asymétriques  $\text{a-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  après rinçage à l'eau déionisée. La Figure 3-39 montre notamment les images SAM sur la gamme de température RT-900°C. On observe la présence de la même défektivité très caractéristique des collages symétriques amorphes.



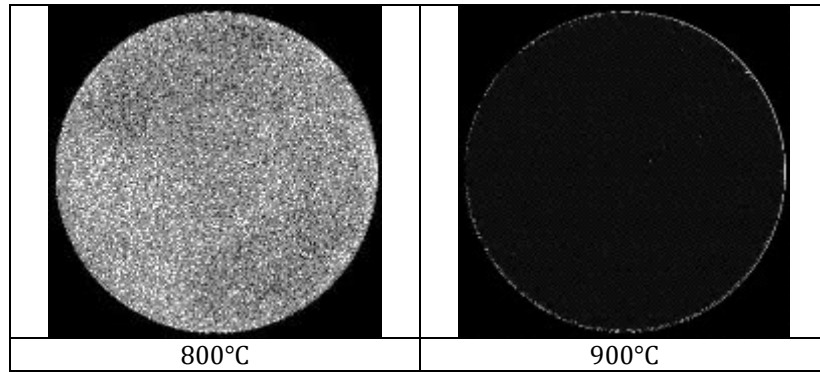


Figure 3-39. Images SAM de collage  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (20 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures.

On note que la production d'hydrogène semble prendre place à plus basse température dans le cas des collages  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ , dès 400°C, au lieu de 500°C pour les collages  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A plus haute température (900°C), les défauts sont totalement résorbés. Cette disparition est souvent attribuée à la diffusion de l'hydrogène dans le silicium possible à très haute température. La réalisation d'image TEM sur un collage asymétrique  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  recuit à 900°C en Figure 3-40(b), montre notamment la présence de défauts aux interfaces de dépôts et de collage que l'on attribue en première approximation aux vestiges de cette défektivité observée entre 400°C et 800°C. La densité de défauts ainsi que leur hauteur plus importante à l'interface de collage « c », plutôt qu'à l'interface de dépôt « d », suggère une gestion de l'eau préférentiellement côté silicium. La production d'hydrogène par l'oxydation du silicium a pu être établie dès 150-200°C, le gaz produit doit donc être stocké transitoirement dans l'alumine amorphe [Ventosa et al. 2008]. A 400°C, l'augmentation de la pression interne d'hydrogène et l'affaiblissement de l'interface  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  conduit à la défektivité observée dans la Figure 3-39.

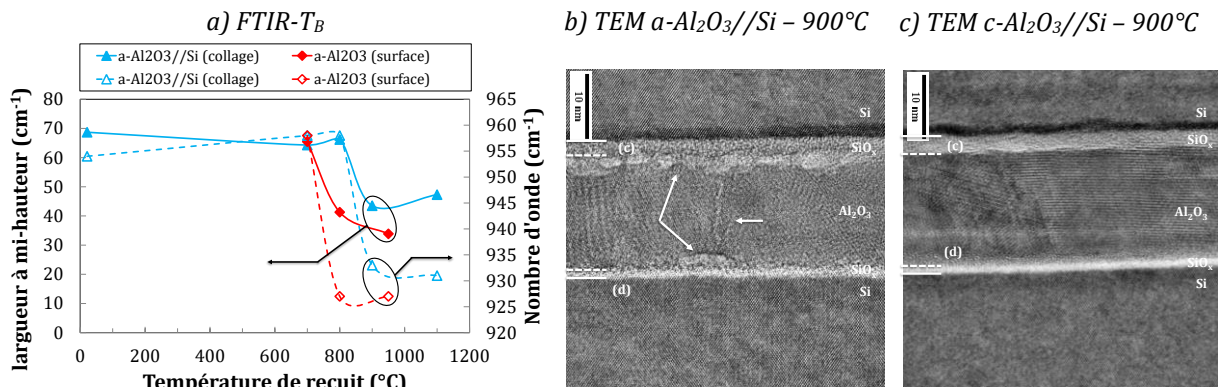


Figure 3-40. a) Evolution de la largeur à mi-hauteur et de la position de la bande d'absorption Al-O en fonction de la température pour une couche d'alumine intégrée à l'interface de collage et en surface libre. Images TEM de collages  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (20 nm) après recuit comprenant un palier isotherme à 900°C de 2 heures (b). Un recuit de cristallisation a été effectué avant collage à 950°C durant 1 heure sous  $\text{N}_2$  (c) (Observations réalisées par C.Guedj).

On note également sur l'image TEM de la Figure 3-40(b) une cristallisation imparfaite de l'alumine en comparaison d'une couche préalablement cristallisée en surface libre avant collage (Figure 3-40 (c)). Via des analyses FTIR- $T_B$  de ces collages on confirme néanmoins cette cristallisation, celle-ci s'effectuant cependant à plus haute température (800-900°C) pour une configuration encapsulée, que dans le cas d'une configuration libre (700-800°C), comme le valide la Figure 3-40(a), qui trace l'évolution de la largeur à mi-hauteur et de la position de la

bande d'absorption Al-O en fonction de la température de recuit. On pourrait alors également suggérer que cette cristallisation puisse être à l'origine d'une restructuration d'interface et donc d'un renforcement de l'énergie de collage, comme c'est le cas pour les collages métalliques W [Benaïssa et al. 2015]. Mais la disparition de la défektivité peut également engendrer le renforcement de l'énergie de collage, ce que nous allons maintenant analyser sur la gamme de température d'étude.

### 3.2.3.2. Evolution thermique de la tenue mécanique du collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si

Nous nous intéressons dorénavant aux structures asymétriques : les collages directs ALD a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si. La Figure 3-41 présente l'évolution thermique de l'énergie de collage de la 1<sup>ère</sup> structure pour une épaisseur de film d'alumine déposée de 20 nm. Les mesures obtenues en atmosphère anhydre sont comparées aux collages standards Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> et au collage symétrique de référence a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

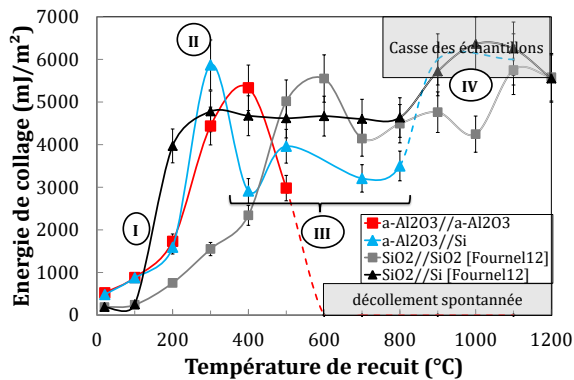


Figure 3-41. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

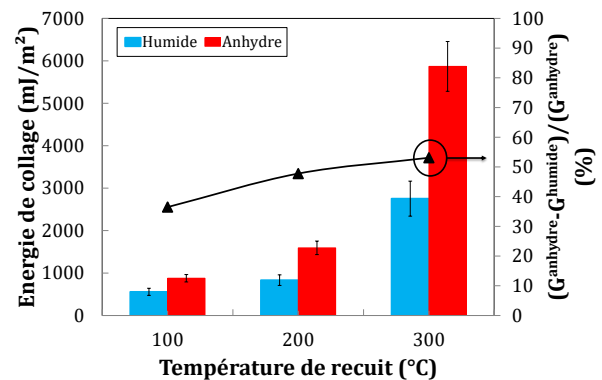


Figure 3-42. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère anhydre ou humide, d'un collage a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures

Pour une gamme de température de RT à 300°C (Phase I), l'évolution de l'énergie de collage est strictement identique aux collages symétriques a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, leur différence de valeur étant inférieure à l'incertitude de mesure (10%). Ce renforcement trouve son explication par la formation de liaison de type M-O-M [Tong and Gösele 1999], déjà évoquée précédemment et plus particulièrement les liaisons Si-O-Al inter plaque, qui sont toutes aussi sujettes à la corrosion sous contrainte (CSC) comme le valide la Figure 3-42. Cette sensibilité à la CSC inter plaque permet également d'évoquer la CSC interne des aspérités et leur capacité à se déformer en renforçant l'énergie de collage. Au vu de l'étude des collages symétriques, nous supposons que les deux types de surfaces Si et a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> participent conjointement à l'écrasement des aspérités. Des analyses XRR permettraient de confirmer ce point. A plus haute température le comportement de la tenue mécanique se dissocie de celui des collages a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On distingue notamment un plateau basse énergie : 3435 ± 525 mJ.m<sup>-2</sup> entre 400 et 800°C (phase III), mais qui ne mène pas à la séparation des plaques lors des recuits contrairement aux collages symétriques dès 600°C (cf. Figure 3-23). Il y a ici clairement une corrélation entre cet affaiblissement de la tenue mécanique du collage et l'apparition de défektivité spécifique aux collages alumine dont l'origine est la dégradation de l'interface de dépôt par son oxydation humide via l'eau contenue à l'interface de collage. Au-delà de 900°C, l'énergie de collage

augmente de façon conséquente et il devient difficile de réaliser la mesure sans casse des échantillons (IV). Cette hausse peut être soit liée au phénomène de cristallisation ayant lieu entre 800-900°C dans le cas d'une configuration encapsulée, soit à la disparition de la défektivité « spécifique » par la diffusion de l'hydrogène dans le silicium. Nous allons maintenant nous focaliser encore une fois sur la gestion de l'eau des collages à base d'alumine pour vérifier la transposition des mécanismes des collages symétriques sur les collages asymétriques.

### 3.2.3.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$

#### 3.2.3.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$

Afin de préciser les mécanismes de collage, notamment la gestion de l'eau à l'interface de collage; des analyses FTIR-MIR sont réalisées sur les collages asymétriques  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ . Les évolutions thermiques de la bande d'absorption O-H et Si-H sont exposées en Figure 3-43 et Figure 3-44.

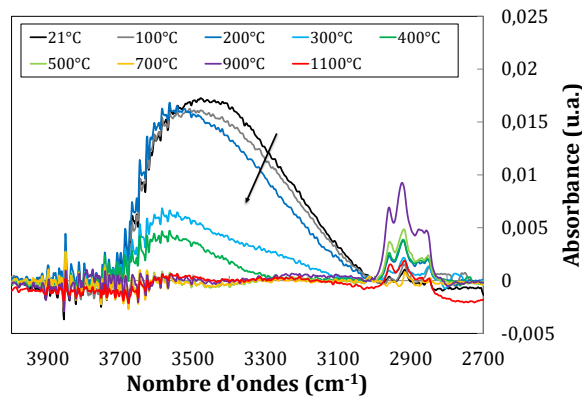


Figure 3-43. Evolution de la bande d'absorption O-H après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (20 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

La bande d'absorption OH évolue très peu entre RT et 200°C, suggérant que l'eau contenue à l'interface de collage n'est que très peu consommée. C'est assez étonnant, connaissance l'oxydation possible de la surface de silicium dès 150°C. Cependant dans cette gamme de température, il est également formé de l'eau par la formation des ponts covalents (cf. Figure 3-41). Après le recuit à 300°C, l'intensité globale de la bande diminue fortement jusqu'à disparaître à 500°C. Plus spécifiquement la contribution de l'eau libre et liée n'apparaît plus dès le recuit à 400°C où seuls quelques Al-OH persistent. La consommation de cette eau par la réaction [3.4] engendre la production d'hydrogène et l'apparition d'une bande Si-H à 400°C, comme le valide la Figure 3-44. Ceci ne provoque pas de défektivité avant 400°C, resuggérant que l'alumine amorphe est capable de stocker partiellement l'hydrogène produit. Cela n'engendre pas non plus de séparation de plaque dans le cas des collages  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  contrairement au cas symétrique  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Néanmoins, on peut supposer que pour une quantité d'eau piégée à l'interface plus importante, la problématique de décollement puisse aussi exister dans cette structure. Les collages asymétriques de Ericsson et al, montre en effet un décollement aux alentours de 600°C [Ericsson et al. 1997]. De plus expérimentalement, nous avons montré que des recuits thermiques de collage  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  ayant subi une activation plasma  $\text{O}_2$ , engendrent une séparation de l'assemblage. Ce type de collage n'est pas présenté dans ce manuscrit. Or l'activation plasma conduit à modifier favorablement l'hydrophilie des surfaces et donc augmente ainsi possiblement la quantité d'eau piégée à l'interface de collage. Un



décollement résulte alors lors des recuits de consolidation comme déjà rapporté dans la littérature [Ericsson et al. 1997].

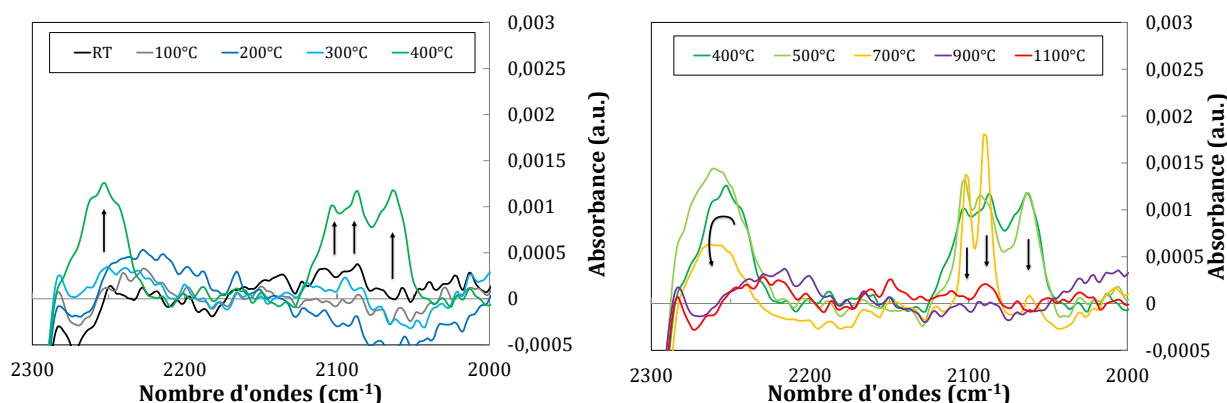
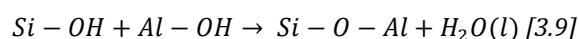


Figure 3-44. Evolution de la bande d'absorption Si-H après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (20 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

Sur la Figure 3-44, on peut observer l'apparition de 4 pics à 400°C : Si-H  $\nu$  ( $2105\text{ cm}^{-1}$ ), Si-H<sub>2</sub>  $\nu_{\text{as}}$  ( $2090\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-H contraint ( $2060\text{ cm}^{-1}$ ) en environnement silicium, noté (Si)Si-H, ainsi que Si-H en environnement oxydé ( $2250\text{ cm}^{-1}$ ), noté (O)Si-H. L'absence de détection à plus basse température semble étonnant : en effet nous savons que de l'hydrogène est produit dès 200°C. Il est peut être majoritairement stocké temporairement dans l'alumine amorphe comme nous l'avons suggéré ci-dessus. Il faudrait, pour confirmer, étudier la bande d'absorption Al-H situé vers  $1750\text{ cm}^{-1}$ . La spécificité de la technique FTIR-MIR ainsi que la présence de deux substrats de silicium ne nous permet pas d'accéder à cette gamme spectrale à si faible intensité [Tolstoy et al. 2003]. La disparition des pics Si-H contraint à 700°C au profit de la bande (O)Si-H dont on observe un déplacement de la position des pics vers des nombres d'ondes plus élevés ( $2260\text{ cm}^{-1}$ ), montre la croissance d'un oxyde de silicium d'après la réaction [3.4] [Ventosa 2009; Rauer et al. 2015]. Cette croissance peut s'expliquer par une réaction parallèle qui est à même d'avoir lieu à ces températures :



Après recuit à 900°C, la totalité des bandes Si-H a disparu comme la défektivité du collage  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (cf. Figure 3-39).

Regardons maintenant les autres structures asymétriques. Jusqu'à présent nous avons expliqué la très forte défektivité des collages  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 500°C par la dégradation de l'interface de dépôt lors de son oxydation humide. Cette défektivité caractéristique apparait aussi pour les collages  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  comme le montre la Figure 3-45. Le même mécanisme peut ici aussi être appliqué.

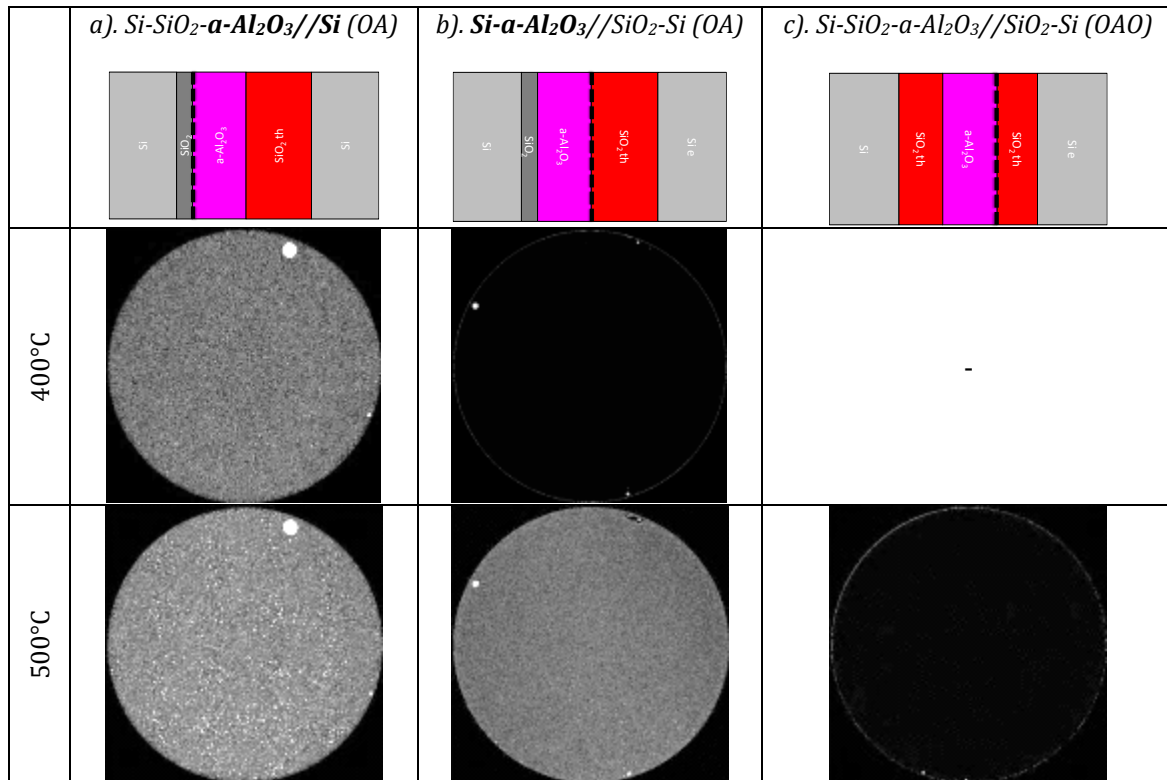


Figure 3-45. Images SAM de collages asymétriques (a)  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3\text{//Si}$ , (b)  $\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{//SiO}_2$  et (c)  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3\text{//SiO}_2$  après recuits comprenant un palier isotherme à 400 et 500°C de 2 heures pour une épaisseur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20 nm et une épaisseur de  $\text{SiO}_2$  thermique de 20 nm (— interface de dépôt ou oxydation et --- interface de collage)

Cependant la réalisation d'un collage  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3\text{//Si}$  devrait s'affranchir de la dégradation de l'interface de dépôt et ne pas faire transparaître de défektivité comme pour les collages  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3\text{//a-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (cf. Figure 3-27). Mais comme le montre la Figure 3-45, à 400°C, nous retrouvons la même mauvaise qualité d'interface que pour les deux collages asymétriques précédents. Ces résultats démontrent que cette défektivité caractéristique apparaît dès que l'alumine amorphe est en contact avec du silicium et en présence de son oxydation, que ce soit à une interface de dépôt ou une interface de collage. Au vu de ces résultats et ceux de la partie 3.2.2, un collage non défektivé asymétrique nécessiterait l'insertion de deux couches de  $\text{SiO}_2$  thermique à l'interface de collage et de dépôt, comme nous le validons par l'empilement  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3\text{//SiO}_2$  (OAO) présenté en Figure 3-45.

Comme précédemment, nous confirmons aussi que la réalisation d'un collage à base d'alumine cristallisée à 950°C, durant 1 heure sous atmosphère inerte ( $\text{c-Al}_2\text{O}_3\text{//Si}$ ) permet d'éviter l'apparition de cette défektivité (cf. Figure 3-49). En effet comme pour les collages symétriques  $\text{c-Al}_2\text{O}_3\text{//c-Al}_2\text{O}_3$ , il n'y pas d'interface  $\text{Si-a-Al}_2\text{O}_3$ .

Au cours de cette partie nous avons pu établir un mécanisme de collage pour les structures  $\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{//Si}$  reposant uniquement sur la gestion de l'eau à l'interface de collage et sur la dégradation des interfaces  $\text{Si-a-Al}_2\text{O}_3$ . La Figure 3-46 résume ce mécanisme.

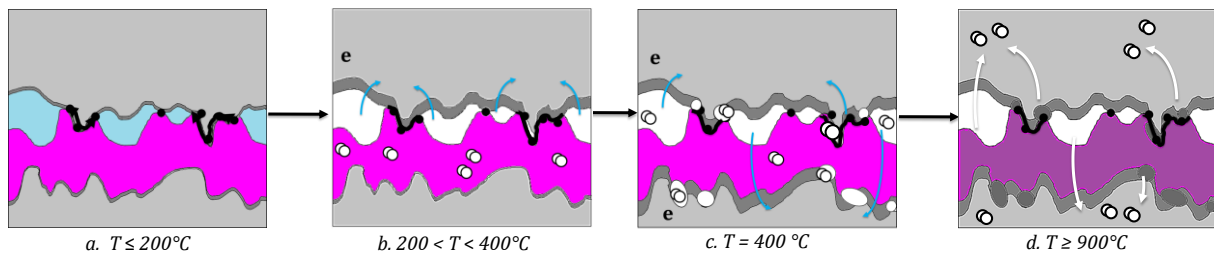


Figure 3-46. Diffusion de l'eau à travers les films minces d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jusqu'au silicium où se produit son oxydation dans les assemblages asymétriques  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ //Si

Dans une première approche, nous supposons que l'eau est consommée, préférentiellement côté silicium. L'hydrogène ainsi produit est stocké dans l'alumine amorphe tout du moins jusqu'à 300°C (étape b). En parallèle, l'oxyde  $\text{SiO}_2$  généré côté silicium, en association avec le film d'alumine, participe à l'augmentation brutale de la tenue mécanique du collage grâce à l'écrasement des aspérités par CSC interne. Ensuite à 400°C, combinées à une pression interne d'hydrogène croissante, les mécanismes de dégradation des interfaces, de collage et de dépôt sont responsables de l'apparition d'une très forte défektivité (étape c). Il faut alors attendre un recuit à 900°C pour réobtenir une meilleure qualité d'interface grâce à la diffusion de  $\text{H}_2$  dans Si et la cristallisation de l'alumine (étape d). Sans mesures XRR, difficilement exploitable la fermeture physique de l'interface à très haute température reste à vérifier. La mise en place de ce mécanisme de collage, permet de donner une fenêtre d'action aux industriels pour éviter les dégradations des interfaces de dépôt et de collage. Les structures OAO et C rentrent alors encore en course car elles sont exemptes de cette dégradation. Nous allons donc nous focaliser sur ces assemblages. Nous entreprendrons d'établir leurs mécanismes de collage en se basant sur celui évoqué ici.

### 3.2.3.4. Extension du modèle à d'autres structures asymétriques : collages OAO et cristallisés (C)

Tout comme précédemment, cette partie se concentrera sur l'extension des mécanismes de collage direct hydrophile asymétrique. Les nouvelles structures asymétriques,  $\text{SiO}_2$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ // $\text{SiO}_2$  (OAO) et  $c$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ //Si (C) ont été sélectionnées car elles ne présentent pas la défektivité caractéristique des collages  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  puisque sans présence d'interface Si- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (collage ou dépôt)

#### 3.2.3.4.1. Défektivité des collages asymétriques OAO et C

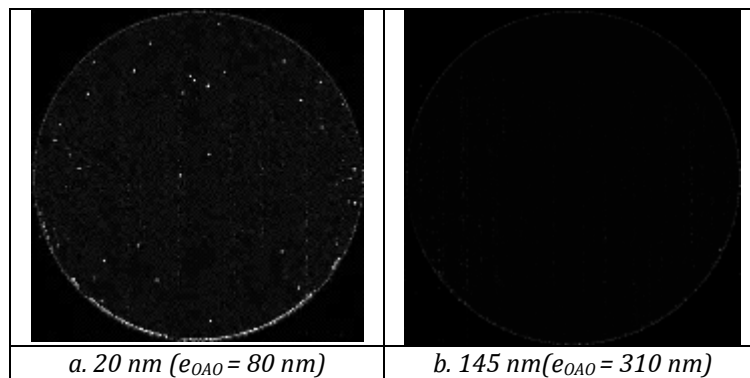


Figure 3-47. Images SAM de collages  $\text{SiO}_2$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ // $\text{SiO}_2$  (OAO) après recuit comprenant un palier isotherme à 600°C de 2 heures. L'épaisseur d' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est 20 nm et celle de  $\text{SiO}_2$  thermique (a) de 20 ou (b) de 145 nm.

Pour la structure OAO, les analyses SAM présentes en Figure 3-47 (a), montrent l'apparition de défauts « classique » uniquement à partir de 600°C et seulement si l'épaisseur d'oxyde est assez faible (20nm).

Basés sur les mécanismes de collage préétablis dans le cadre des collages  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  par Ventosa et ceux mis en place dans ce manuscrit notamment pour les structures symétriques OAO ( $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{a-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), on peut représenter les mécanismes de collage comme sur la Figure 3-48.

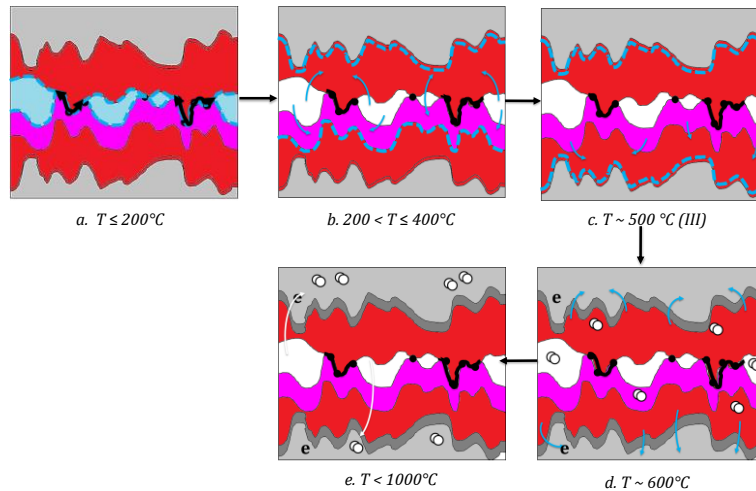


Figure 3-48. Diffusion de l'eau à travers les films minces d'a- $\text{Al}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ , jusqu'au silicium où se produit son oxydation dans les assemblages asymétriques  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (OAO)

Après diffusion de l'eau hors interface de collage (étape b), il faut attendre 500°C pour que l'eau diffuse complètement dans  $\text{SiO}_2$ . L'eau est ensuite stoppée jusqu'à 600°C par la phase de surdensité correspondant au front d'oxydation de l'oxyde thermique (étape c). Une défektivité est alors observée par SAM lorsque l'eau parvient jusqu'au silicium (étape d). L'hydrogène ainsi produit a alors la possibilité de se stocker dans le système tricouches OAO ou à l'interface de collage selon la capacité de stockage de ces deux types d'oxydes. Et en effet, aucune défektivité n'est observée sur toute la gamme de température, dont un exemple à 600°C est donnée en Figure 3-47 (b), pour un total de 310 nm d'oxyde avec deux films de  $\text{SiO}_2$  de 145nm et un film d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20 nm. L'épaisseur seuil permettant la totale solubilisation de l'hydrogène semble donc être dans la fenêtre d'épaisseurs 80 - 310 nm. Pour des températures aux alentours de 1000°C, l'hydrogène peut diffuser dans le silicium et la défektivité disparaît (étape e).

Concernant la défektivité des empilements c- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (de type C), on observe l'apparition de défauts à 300°C, d'après la Figure 3-49. A plus haute température, leur densité augmente jusqu'à atteindre un maximum à 400°C. De 400°C à 800°C, la densité reste élevée et diminue à partir de 900°C. Ce type d'évolution est parfaitement équivalent au collage  $\text{Si//SiO}_2$ , suggérant fortement la gestion de l'eau exclusivement côté silicium, comme pour a- $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  ainsi que la très faible capacité de stockage dans l'alumine cristallisée. La gamme d'épaisseur déposée par l'équipement ALD, ne nous a pas permis à ce jour d'établir l'épaisseur seuil ( $> 20$  nm) d'alumine cristallisée pour un collage sans défaut.

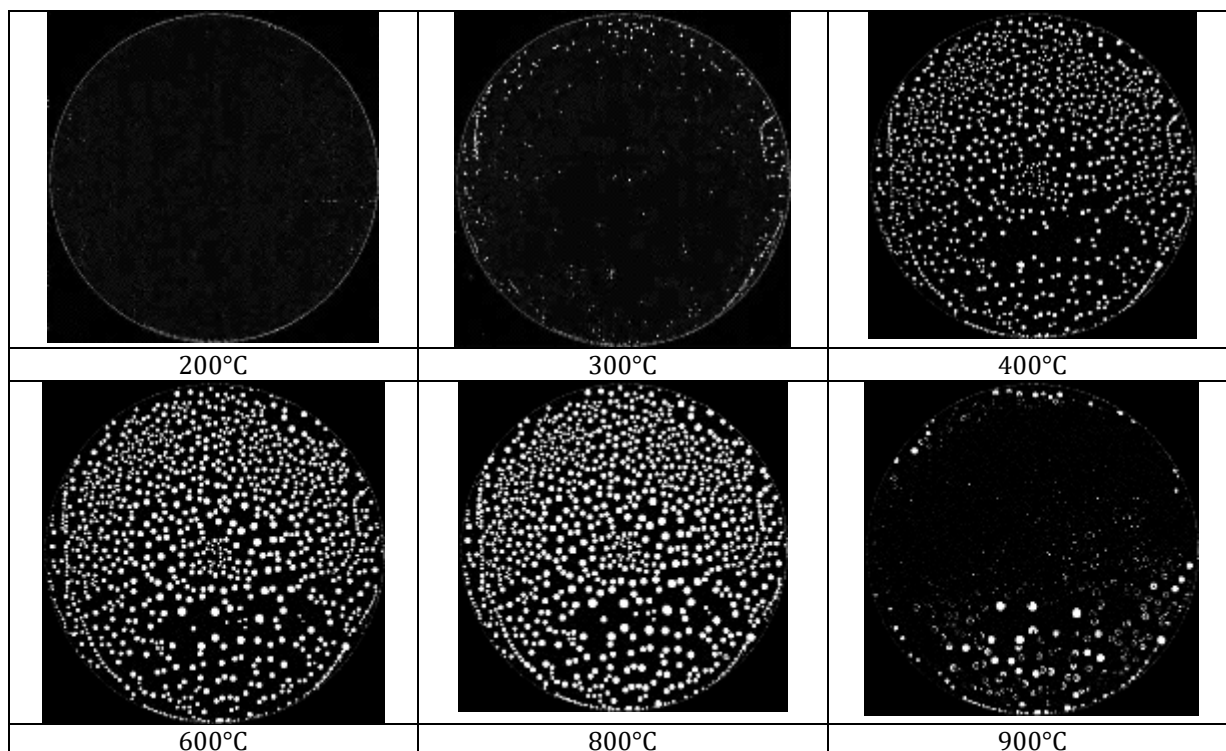


Figure 3-49. Images SAM de collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (20 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures.

On peut cependant rapidement établir un mécanisme de collage équivalent au collage  $\text{SiO}_2//\text{Si}$  comme nous l'avons schématisé en Figure 3-50.

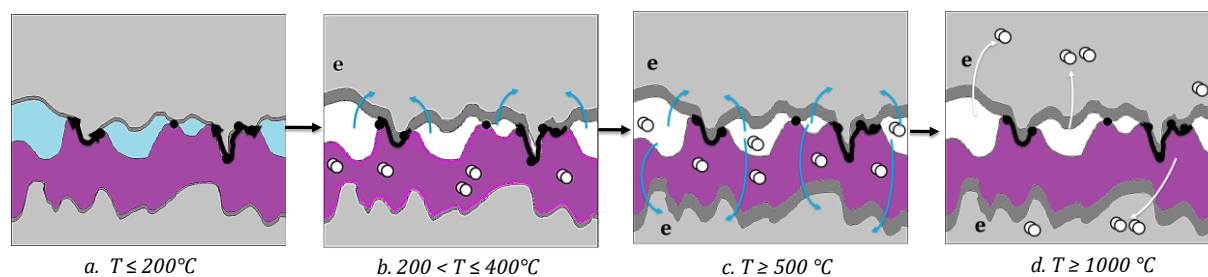


Figure 3-50. Diffusion de l'eau à travers les films minces d' $a\text{-Al}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ , jusqu'au silicium où se produit son oxydation dans les assemblages asymétriques  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$

Nous avons pu, par l'étude des structures AOA et C exemptes de défauts spécifiques aux collages d'alumine amorphe de référence (A), compléter les mécanismes de collage tels que la gestion de l'eau à l'interface de collage. En effet sans la dégradation de l'interface de dépôt et de collage  $\text{Si-a-Al}_2\text{O}_3$ , la lecture de l'évolution de la défektivité « classique » du collage est plus fluide. Tout comme les collages symétriques, nous nous focalisons maintenant à l'étude de l'évolution thermique de l'énergie de collage pour les structures asymétriques.

#### 3.2.3.4.2. Evolution thermique de la tenue mécanique des collages asymétriques OAO et C

Les mécanismes de collage, concernant la gestion de l'eau à l'interface de collage et la dégradation de l'interface de collage et de dépôt, ont conduit à la réalisation de structures multicouches, telles que les empilements  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ , noté C, et  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$ , noté OAO, exemptes de la défektivité caractéristique et surtout de décollement, comme le valident la Figure

3-51 et la littérature [Ericsson et al. 1997; Suni et al. 2010; Puurunen et al. 2011]. Cependant nos énergies de collage sont légèrement plus hautes que celles obtenues dans la littérature.

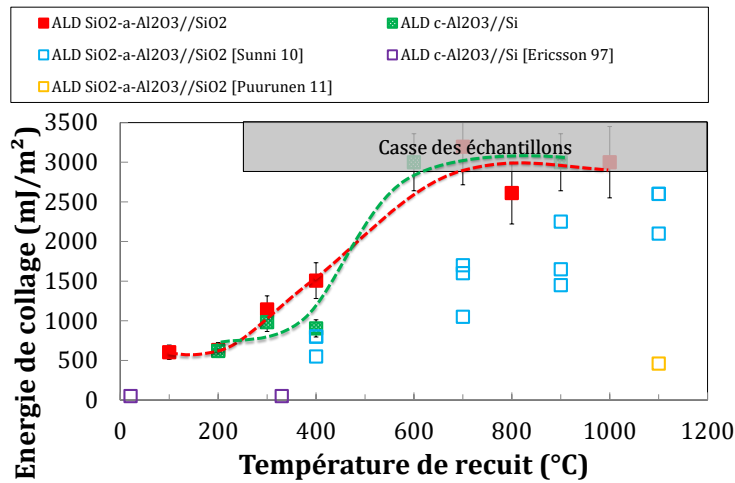


Figure 3-51. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère humide avec la littérature, des collages ALD  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (C) et  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (OAO) (20 nm) après rinçage EDI. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

On propose dans cette partie d'étudier l'évolution thermique de la tenue mécanique sans corrosion sous contrainte afin d'appréhender plus finement les mécanismes des collages OAO et C. Nous remesurons donc les énergies en atmosphère anhydre. La Figure 3-52 présente les mesures d'énergie de collage, mesurées en atmosphère anhydre, pour les structures  $\text{SiO}_2\text{-a-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (OAO) et  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (C) comparées aux collages de référence  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (A).

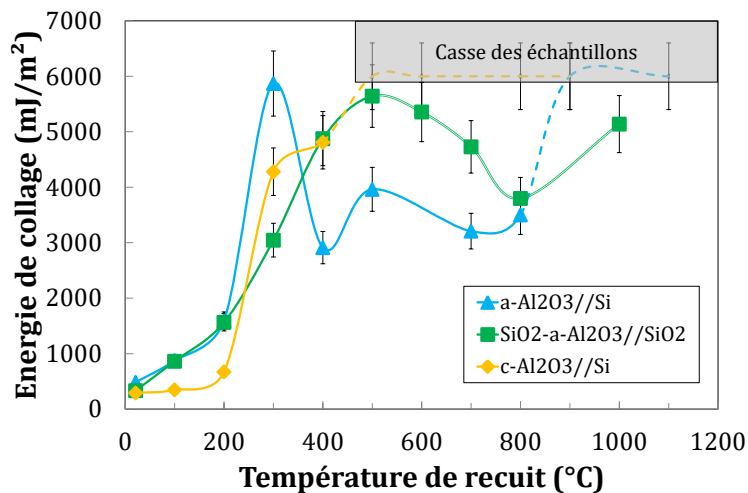


Figure 3-52. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, de collages asymétriques  $\text{Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  ou  $//\text{SiO}_2$  (20 nm) après nettoyage MEGPIE EDI selon différents empilements et état de cristallisation. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

On observe dans un premier temps une évolution identique de l'énergie de collage dans les gammes de température allant de RT à 300°C pour l'ensemble des 3 collages ; bien que la formation de liaisons covalentes inter plaque soit plus difficilement mise en œuvre pour le collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$ , rappelant étrangement la faible énergie de collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la Figure 3-38. Après 300°C, les nouvelles structures OAO et C restent avec de fortes valeurs d'énergie de collage contrairement à la structure A dont l'énergie chute à cause de la

---

dégradation de l'interface de collage et de dépôt. Après 600°C, tandis que les collages C montrent une forte énergie de collage, il y a eu casse des échantillons lors de la mesure, les collages OAO montrent eux un léger affaiblissement de leur tenue mécanique. Or, ce n'est pas la qualité de l'interface de collage qui est remise en cause car l'interface de rupture est ici l'interface d'oxydation Si-SiO<sub>2</sub>. Cet affaiblissement a déjà été observé pour les collages SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mais nous n'avons pas encore d'explication la concernant.

Des analyses complémentaires par FTIR-MIR et éventuellement par XRR seront nécessaires afin de confirmer ces mécanismes de collage et notamment de la gestion de l'eau à l'interface de collage et l'écrasement des aspérités dans le cadre des structures SiO<sub>2</sub>-a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//-SiO<sub>2</sub> (OAO) et c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//Si (C). La difficulté réside dans la nécessité de suivre l'effet de quelques monocouches d'eau qui produiront des variations d'épaisseurs d'oxyde d'une fraction de nanomètre dans un système multicouche asymétrique complexe, sur une gamme de température où les recuits des différentes couches peuvent avoir des effets parfois dominants. Cependant nous nous arrêterons là pour les mécanismes de collage de tous les collages directs hydrophiles à base d'alumine amorphe ou cristallisée.

### 3.3. RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons établi les mécanismes de collage pour des collages directs hydrophiles avec à l'interface une ou plusieurs couches d'oxyde d'aluminium, appelé aussi alumine. Une étude préliminaire avant collage sur le dépôt lui-même a cependant été nécessaire afin de s'assurer des critères de collabilité du film après nettoyage et de se renseigner sur sa stabilité thermique. L'extrême contrôle en épaisseur du dépôt par ALD permet d'obtenir sur un substrat silicium 300 mm préalablement oxydé par plasma (1,5 nm) négligé par la suite, une couche d'alumine lisse et uniforme. Le film amorphe après dépôt ne possède cependant pas un caractère hydrophilie marqué et nécessitera une recherche sur les traitements de surface adéquate.

L'un des premiers objectifs de cette étude avant collage a été de déterminer la stabilité chimique du dépôt d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avant la recherche d'un nettoyage adapté, en vue de son intégration à l'interface de collage. Deux facteurs clés comme la température de recuit et l'atmosphère de recuit ont alors été étudiés après dépôt. L'alliance principale de caractérisation en spectroscopie infrarouge et d'observations optiques a permis de démontrer la transition cristalline du film en parallèle d'un phénomène de bullage selon les étapes de la Figure 3-53.

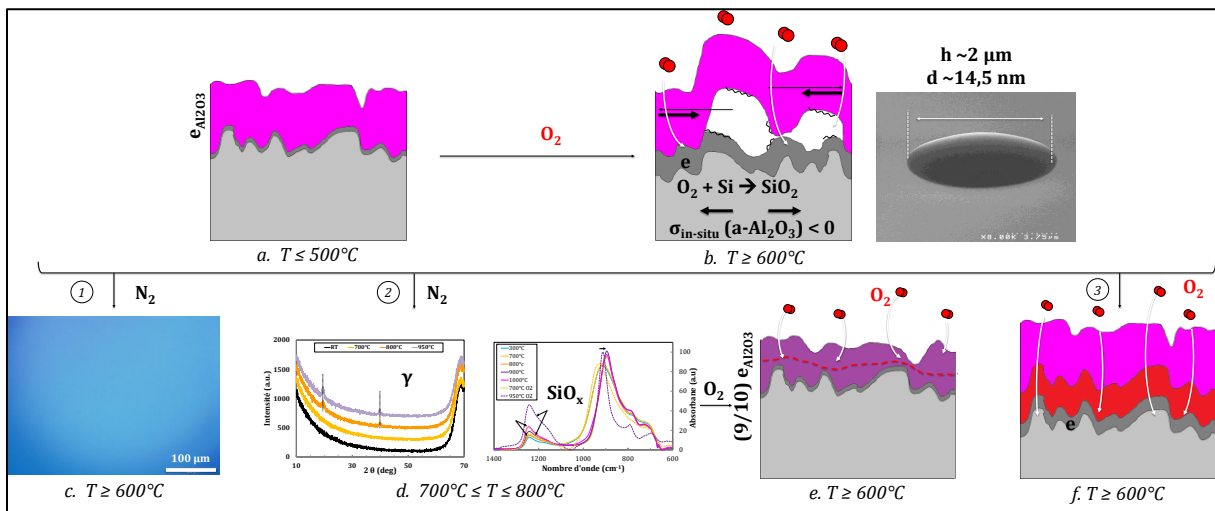


Figure 3-53. Résumé du mécanisme de bullage des films a- $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de recuit oxydant. Trois solutions innovantes sont mises en évidence : (c) recuit sous atmosphère inerte, (d,e) cristallisation sous  $\text{N}_2$  et (f) insertion d'un film diélectrique  $\text{SiO}_2$  thermique à l'interface de dépôt a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si.

Une cristallisation entre 700 et 800°C dans la phase cubique, potentiellement  $\gamma$  (étape d), accompagnée d'une contraction d'épaisseur de 10% a pu être mis en évidence indépendamment de l'atmosphère de recuit. La croissance d'oxyde de silicium de type  $\text{SiO}_x$  à l'interface de dépôt a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si a cependant pu être caractérisée par FTIR- $T_B$  uniquement lors des recuits oxydants, ce que nous avons pu relier de façon originale au phénomène de bullage observé dès 600°C. Le mécanisme de bullage mis en place suppose l'association d'une contrainte mécanique in-situ et la dégradation locale de l'adhérence du dépôt, par son oxydation sèche, lors des recuits sous atmosphère oxydante (étape b) plutôt que l'accumulation locale de gaz provenant du dépôt (dégazage de  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , contaminants carbonés). L'empêchement de l'oxydation de l'interface entre le dépôt amorphe et le substrat Si permet notamment de s'affranchir de l'apparition de bulles au moyen de trois solutions technologiques. La plus simple consiste la couche d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$  à recuire sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) ne comprenant ainsi pas d'espèces oxydantes (étape c). La



---

seconde comprend une étape de recristallisation préalable de l'alumine sous atmosphère inerte avant tout traitement thermique sous atmosphère oxydante. L'alumine cristallisée ( $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) agit ici comme barrière à la diffusion d' $\text{O}_2$  limitant ainsi l'oxydation de l'interface de dépôt (étape e). La troisième concerne l'ajout d'une sous-couche d'oxyde thermique avant le dépôt ALD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (étape f) comme ont pu le démontrer certains travaux marginaux de la littérature. Des études complémentaires devront toutefois être réalisées afin de déterminer précisément l'épaisseur seuil de  $\text{SiO}_2$  que nous avons pu abaisser à 20 nm. Bien que des solutions aient été apportées, la rugosification de ces surfaces lors des recuits sous atmosphère  $\text{O}_2$  empêchera l'utilisation de ce procédé avant collage à contrario des recuits sous atmosphère inerte. Des surfaces d'alumine cristallisée, dont nous avons vérifié les critères de collabilité, pourront être amenée à être collées lors de l'étude des mécanismes de collage direct.

Le second objectif de cette étude préliminaire avant collage a été de déterminer un traitement de surfaces adéquat en vue de l'intégration de ces deux films à l'interface de collage. La très forte réactivité chimique du film amorphe vis-à-vis des procédés standard de nettoyage, nous a conduit à procéder à un simple rinçage à l'eau déionisée, et ce malgré une très bonne inertie du dépôt cristallisé. La microrugosité de surface déjà excellente après dépôt ALD, ou après cristallisation sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ), ainsi que les faibles propriétés hydrophiles des films sont alors conservées. Couplé à des mégasons, le nettoyage a cependant pu prouver son efficacité en termes de défauts particulière juste avant collage de surfaces comprenant de l'alumine amorphe et cristallisée.

A partir de ces résultats nous avons établi dans une seconde partie les mécanismes de collage de deux principales structures  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AA) et  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (A) avec à l'interface une ou deux couches d'alumine d'épaisseur 20 nm. L'utilisation de structures plus complexes, comme par exemple un BOX multicouche via la réalisation de collage  $\text{SiO}_2\text{-}a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAAO) ou  $\text{SiO}_2//a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAO), ou un BOX d'alumine cristallisé via la réalisation de collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC) et  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (C), a permis d'approfondir les mécanismes de collage des structures initiales. Ils peuvent être séparés en plusieurs phases comme illustrées dans la Figure 3-54 pour le collage symétrique  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$

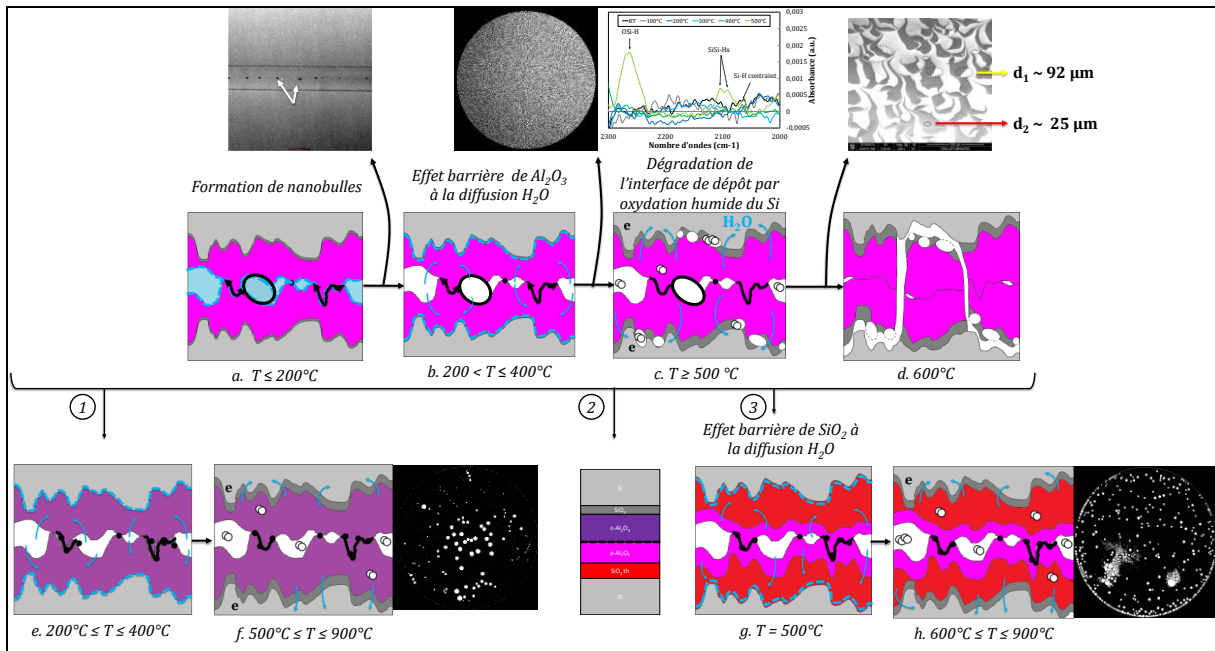


Figure 3-54. Résumé des mécanismes de collage dans la structure  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  d'un point de vue de l'évolution structurale des interfaces d'une part, et des espèces piégées d'autre part. Trois solutions innovantes sont mises en évidence : (e,f) cristallisation sous  $\text{N}_2$ , (g,h) insertion d'un film diélectrique  $\text{SiO}_2$  thermique aux interfaces de dépôt  $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$  et la combinaison des deux.

Dans une première phase, étape a, conjointement à l'écrasement des aspérités par CSC engendrant le renforcement de la tenue mécanique de l'interface, l'eau est confinée à l'interface de collage en formant des nano bulles. Après 200°C, l'eau parvient à diffuser hors interface de collage mais reste bloquée dans l'oxyde d'aluminium jusqu'à 400°C (étape b). Par la suite, à 500°C, l'eau atteint le silicium où se déroule son oxydation (étape c) engendrant d'une part la production d'hydrogène et d'autre part la dégradation mécaniquement de l'interface de dépôt  $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$  lors de la croissance interfaciale de  $\text{SiO}_x$ . Des sites préférentiels de nucléation aux défauts apparaissent alors, en plus des nanobulles, et une importante et spécifique défektivité du collage est observée uniquement par microscopie acoustique dès 500°C. Ces interfaces de dépôt, dégradées énergétiquement par leur oxydation, cèdent à 600°C engendrant le décollement spontané du collage (étape d) et l'abandon de cette structure pour des visées industrielles. Les solutions expérimentées dans le cadre de l'étude préliminaire sont alors implémentées au collage. Sans soucis, les collages OAAO et CC montrent une nette amélioration de la défektivité et donc de la tenue mécanique du collage où aucun phénomène de décollement n'est observé lors des recuits. Toutefois, une défektivité usuelle aux collages Si et  $\text{SiO}_2$  de référence de Ventosa, transparait dès 500°C pour les collages CC (étape f) et dès 600°C (étape h) pour les collages OAAO. Ce constat nous a permis de conclure sur les mécanismes de collage, notamment concernant l'effet barrière de l'alumine amorphe comme cristallisée jusqu'à 500°C (étape e) comme celui de  $\text{SiO}_2$  jusqu'à 600°C (étape g). Bien que la combinaison des deux solutions n'est pas été plus étudiée ici, comme le collage  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAC), elle constituera une troisième voie d'intégration industrielle du collage direct d'alumine.

Ensuite nous nous sommes intéressés aux collages asymétriques  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  dont les mécanismes de collage sont illustrés dans la Figure 3-55.

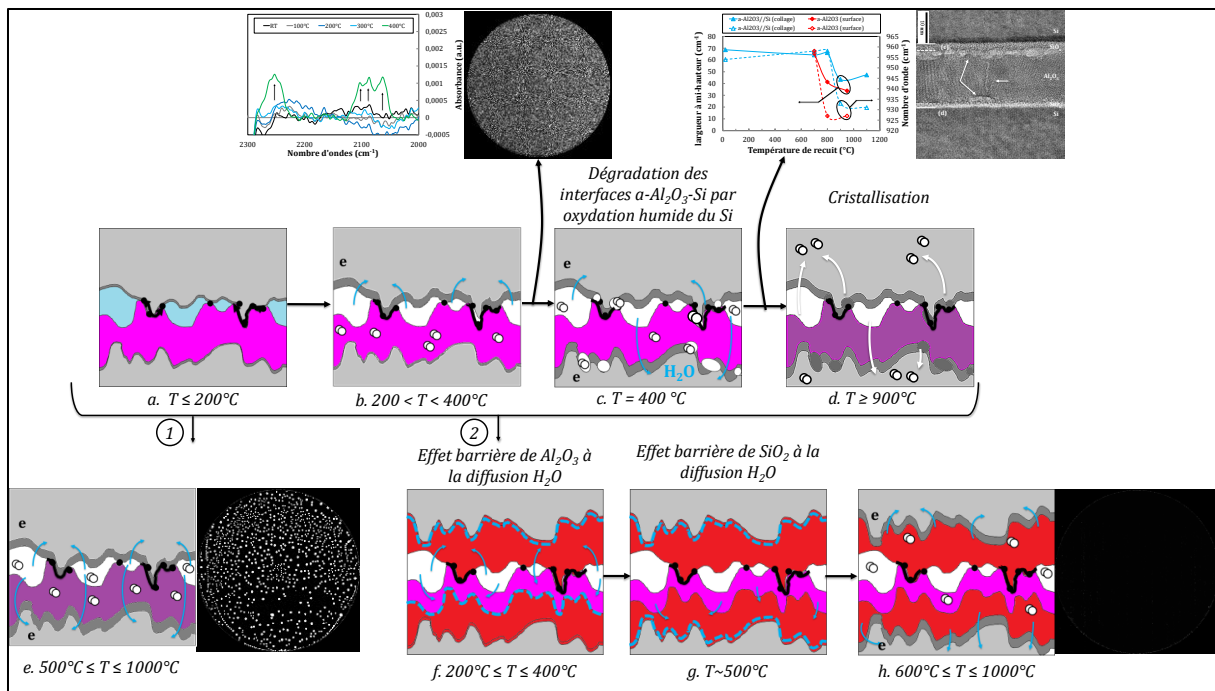


Figure 3-55. Résumé des mécanismes de collage dans la structures  $a\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  d'un point de vue de l'évolution structural des interfaces d'une part, et des espèces piégées d'autres part. Deux solutions innovantes sont mises en évidence : (e) cristallisation sous  $\text{N}_2$  et (f,g,h) insertion d'un film diélectrique  $\text{SiO}_2$  thermique à l'interface de dépôt  $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$  et de collage  $a\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ .

Dans un premier temps, l'eau emprisonnée à l'interface de collage est consommée, Une production d'hydrogène est alors possible lors de l'oxydation du silicium dès  $200^\circ\text{C}$  (étape b). Ensuite la dégradation de l'interface  $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ , de dépôt mais également de celle de collage, survient à  $400^\circ\text{C}$  et une importante défektivité est observée (étape c), l'hydrogène préférant se stocker dans les sites énergétiquement faibles. A haute température, conjointement à la cristallisation de l'alumine amorphe encapsulée dans la structure collée, l'hydrogène est apte à diffuser dans le silicium et la défektivité disparaît à  $1000^\circ\text{C}$  (étape d). Les résidus de cette dégradation aux deux interfaces ont par ailleurs été observés en TEM. Nous avons pu également observer l'impact de la configuration (collage ou surface libre) sur la transition cristalline qui est retardée de  $100^\circ\text{C}$  lorsque le film est présent à l'interface de collage. Concernant la défektivité, les solutions déjà approuvées dans le cas des collages symétriques sont vérifiées uniquement pour la cristallisation sous  $\text{N}_2$  avant collage (étape e). En effet il a été montré la nécessité de l'insertion de deux films diélectriques  $\text{SiO}_2$  à l'interface de dépôt  $a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$  et de collage  $a\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  pour s'affranchir de la dégradation des interfaces entre l'alumine et le silicium par son oxydation humide. Comme pour les collages symétriques, la réalisation des collages asymétriques OAO a permis de réaffirmer les effets barrières à l'eau des deux films diélectriques : jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  pour l'alumine et  $600^\circ\text{C}$  pour l'oxyde de silicium thermique

## 3.4. BIBLIOGRAPHIE

- ACERO, M.C., BELDARRAIN, O., DUCH, M., ZABALA, M., GONZALEZ, M.B., AND CAMPABADAL, F. 2015. Effect of the blistering of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on the silicon surface in Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si structures. *2015 10th Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, 1–4.
- AMATO, I. AND MONTANARO, L. 2000. Lezioni dal corso di Scienza e Tecnologia dei Materiali ceramici. In: Libreria Cortina, Torino.
- ANANTHA, P. AND TAN, C.S. 2014. Homogeneous Chip to Wafer Bonding of InP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si Using UV/O<sub>3</sub> Activation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3, 4, P43–P47.
- BAO, Y., LI, S., GASTROW, G. VON, REPO, P., SAVIN, H., AND PUTKONEN, M. 2015. Effect of substrate pretreatments on the atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivation quality. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 33, 1, 01A123.
- BECHE, E., FOURNEL, F., LARREY, V., ET AL. 2015a. Direct Bonding Mechanism of ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P171–P175.
- BECHE, E., FOURNEL, F., LARREY, V., RIEUTORD, F., AND FILLOT, F. 2015b. Direct wafer bonding of amorphous or densified atomic layer deposited alumina thin films. *Microsystem Technologies* 21, 5, 953–959.
- BELDARRAIN, O., DUCH, M., ZABALA, M., RAFI, J.M., GONZALEZ, M.B., AND CAMPABADAL, F. 2013. Blistering of atomic layer deposition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers grown on silicon and its effect on metal-insulator-semiconductor structures. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, 1, 01A128.
- BENAISSA, L., GONDCHARTON, P., IMBERT, B., ET AL. 2015. 3D Sequential Integration via Direct Bonding of Highly Conductive Sputtered Tungsten Films. *Proceedings of Solid State Devices and Materials, Japon*.
- BESLING, W.F.A., YOUNG, E., CONARD, T., ET AL. 2002. Characterisation of ALCVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanolaminates, link between electrical and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 303, 1, 123–133.
- BEUTH, J.L. 1992. Cracking of thin bonded films in residual tension. *International Journal of Solids and Structures* 29, 13, 1657–1675.
- CHANG, Y., DUCROQUET, F., GAUTIER, E., ET AL. 2004. Surface preparation and post thermal treatment effects on interface properties of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by ALD. *Microelectronic Engineering* 72, 1–4, 326–331.
- CHANG, Y., DUCROQUET, F., GOSSET, L.G., ET AL. 2001. Annealing effects on electrical and structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by ALD. *Journal of Physics IV* 11, PR11, 139–143.
- CHONG, G.Y. AND TAN, C.S. 2009. Low Temperature PE-TEOS Oxide Bonding Assisted by a Thin Layer of High- $\kappa$  Dielectric. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 11, H408–H411.
- CIMALLA, V., BAEUMLER, M., KIRSTE, L., ET AL. 2014. Densification of Thin Aluminum Oxide Films by Thermal Treatments. *Materials Sciences and Applications* 05, 08, 628–638.
- COLONNA, J.P., BOCQUET, M., MOLAS, G., ET AL. 2011. Study of parasitic trapping in alumina used as blocking oxide for nonvolatile memories. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29, 1, 01AE02.
- COPEL, M., CARTIER, E., GUSEV, E.P., GUHA, S., BOJARCZUK, N., AND POPPELLER, M. 2001. Robustness of ultrathin aluminum oxide dielectrics on Si(001). *Applied Physics Letters* 78, 18, 2670–2672.
- DAIX, N., CZORNOMAZ, L., CAIMI, D., ROSSEL, C., SOUSA, M., AND FOMPEYRINE, J. 2013. Thermal stability of ultra-thin InGaAs-on-insulator substrates. *2013 IEEE SOI-3D-Subthreshold Microelectronics Technology Unified Conference (S3S)*, 1–2.
- DAIX, N., UCCELLI, E., CZORNOMAZ, L., ET AL. 2014. Towards large size substrates for III-V co-integration made by direct wafer bonding on Si. *APL Materials* 2, 8, 086104.
- DEAL, B.E. AND GROVE, A.S. 1965. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics* 36, 12, 3770–3778.
- DE BEAUMONT, C. 2007. *Mise en Oeuvre de diélectrique thermiquement conducteurs dans la technologie de fabrication Smart-Cut de substrats Silicium sur Isolant. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité micro et nano électronique.* .

- 
- DILLON, A.C., OTT, A.W., WAY, J.D., AND GEORGE, S.M. 1995. Surface chemistry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition using Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in a binary reaction sequence. *Surface Science* 322, 1–3, 230–242.
- DINGEMANS, G., EINSELE, F., BEYER, W., SANDEN, M.C.M. VAN DE, AND KESSELS, W.M.M. 2012. Influence of annealing and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties on the hydrogen-induced passivation of the Si/SiO<sub>2</sub> interface. *Journal of Applied Physics* 111, 9, 093713.
- EDLMAYR, V., HARZER, T.P., HOFFMANN, R., KIENER, D., SCHEU, C., AND MITTERER, C. 2011. Effects of thermal annealing on the microstructure of sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 29, 4, 041506.
- ENSURE SCIENTIFIC GROUP. <http://www.ennano.com/en/atomic.php?id=29>.
- ERICSSON, P., BENGTTSSON, S., SKARP, J., AND KANNIAINEN, T. 1997. Bonded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-covered Si-wafers for high thermally conductive SOI-materials. Electrochemical Society. *Proceedings*, Volume, 576–583.
- FAN, J., TU, L., AND TAN, C. 2014. High-k Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material in low temperature wafer-level bonding for 3D integration application. *American Institute of Physics Advances* 4, 031311.
- FOURNEL, F. 2012. Measurement of bonding energy in an anhydrous nitrogen atmosphere and its application to silicon direct bonding technology. *Journal of Applied Physics*, Volume 111, 104907.
- FOURNEL, F., MARTIN-COCHER, C., RADISSON, D., ET AL. 2015. Water Stress Corrosion in Bonded Structures. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P124–P130.
- FOURNEL, F., MORICEAU, H., VENTOSA, C., ET AL. 2008. Low Temperature Wafer Bonding. *ECS Transactions* 16, 8, 475–488.
- FRANK, M.M., CHABAL, Y.J., GREEN, M.L., ET AL. 2003. Enhanced initial growth of atomic-layer-deposited metal oxides on hydrogen-terminated silicon. *Applied Physics Letters* 83, 4, 740–742.
- GOSSET, L.G., DAMLENCOURT, J.-F., RENAULT, O., ET AL. 2002. Interface and material characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers deposited by ALD using TMA/H<sub>2</sub>O. *Journal of Non-Crystalline Solids* 303, 1, 17–23.
- GRONER, M., FABREGUETTE, F., ELAM, J., AND GEORGE, S. 2004. Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition. *Chemistry of Materials* 16, 639–645.
- HENNEN, L., GRANNEMAN, E.H.A., AND KESSELS, W.M.M. 2012. Analysis of blister formation in spatial ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for silicon surface passivation. *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 001049–001054.
- HOEX, B., HEIL, S.B.S., LANGEREIS, E., SANDEN, M.C.M. VAN DE, AND KESSELS, W.M.M. 2006. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 89, 4, 042112.
- HUTCHINSON, J. AND SUO, Z. 1992. Mixed mode cracking in layered materials. In: *Advances in Applied Mechanics*, Volume. 63–191.
- IKKU, Y., YOKOYAMA, M., IIDA, R., ET AL. 2011. ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated direct wafer bonding for III-V CMOS photonics platform. *Compound Semiconductor Week (CSW/IPRM), 2011 and 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*, 1–4.
- ISHIDA, M., KATAKABE, I., NAKAMURA, T., AND OHTAKE, N. 1988. Epitaxial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si by low-pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 52, 1326–1328.
- JAKSCHIK, S., SCHROEDER, U., HECHT, T., GUTSCHE, M., SEIDL, H., AND BARTHA, J.W. 2003. Crystallization behavior of thin ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Thin Solid Films* 425, 1–2, 216–220.
- JEURGENS, L.P.H., SLOOF, W.G., TICHELAAAR, F.D., AND MITTEMEIJER, E.J. 2000. Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates. *Physical Review B* 62, 7, 4707–4719.
- KIM, S. AND HWANG, C. 2004. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with thin SiO<sub>2</sub> layers grown by in situ O<sub>3</sub> oxidation. *Journal of Applied Physics* 96, 4, 2323–2329.
- KIM, S.K., LEE, S.W., HWANG, C.S., MIN, Y.-S., WON, J.Y., AND JEONG, J. 2006. Low Temperature ( < 100 ° C ) Deposition of Aluminum Oxide Thin Films by ALD with O<sub>3</sub> as Oxidant. *Journal of The Electrochemical Society* 153, 5, F69–F76.

- KLEIN, T., NIU, D., AND EPLING, W. 1999. Evidence of aluminium silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *on Si(100). Applied Physics Letters* 75, 25, 4001–4003.
- KOPPERSCHMIDT, P., KÄSTNER, G., HESSE, D., ZAKHAROV, N.D., AND GÖSELE, U. 1997. High bond energy and thermomechanical stress in silicon on sapphire wafer bonding. *Applied Physics Letters* 70, 22, 2972–2974.
- KUNDU, M., ICHIKAWA, M., AND MIYATA, N. 2002. Effect of oxygen pressure on the structure and thermal stability of ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *on Si(001). Journal of Applied Physics* 91, 1, 492–500.
- KUSE, R., KUNDU, M., YASUDA, T., MIYATA, N., AND TORIUMI, A. 2003. Effect of precursor concentration in atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* 94, 10, 6411–6416.
- LEFEZ, B., LOPITAU, J., HANNOYER, B., BACOS, M.-P., AND BEUCHER, E. 2007. Fourier transform infrared reflection absorption spectroscopy and microspectroscopy, a tool to investigate thermally grown oxide scales. *Thin Solid Films* 516, 2–4, 349–354.
- LEVIN, I. AND BRANDON, D. 1998. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 8, 1995–2012.
- LIEN, S.-Y., YANG, C.-H., WU, K.-C., AND KUNG, C.-Y. 2015. Investigation on the passivated Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface fabricated by non-vacuum spatial atomic layer deposition system. *Nanoscale Research Letters* 10, 93, 1–9.
- LI, S., REPO, P., VON GASTROW, G., BAO, Y., AND SAVIN, H. 2013. Effect of ALD reactants on blistering of aluminum oxide films on crystalline silicon. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th*, 1265–1267.
- MILLER, D.C., FOSTER, R.R., JEN, S.-H., ET AL. 2010. Thermo-mechanical properties of alumina films created using the atomic layer deposition technique. *Sensors and Actuators A: Physical* 164, 1–2, 58–67.
- MORICEAU, H., RAYSSAC, O., ASPAR, B., AND GHYSELEN, B. 2003. The bonding energy control: an original way to debondable substrates. *Electrochemical Society* 19, 49–56.
- MORICEAU, H., RIEUTORD, F., FOURNEL, F., ET AL. 2012. Low temperature direct bonding: An attractive technique for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability* 52, 2, 331–341.
- NABATAME, T., YASUDA, T., NISHIZAWA, M., IKEDA, M., HORIKAWA, T., AND TORIUMI, A. 2003. Comparative Studies on Oxygen Diffusion Coefficients for Amorphous and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films using <sup>18</sup>O Isotope. *Japanese Journal of Applied Physics* 42, Part 1, No. 12, 7205–7208.
- NAUMANN, V., OTTO, M., WEHRSPORN, R., AND HAGENDORF, C. 2012. Chemical and structural study of electrically passivating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si interfaces prepared by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A, Volume 30*, 04–106.
- OKADA, Y. AND TOKUMARU, Y. 1984. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics* 56, 2, 314–320.
- PUURUNEN, R.L. 2005. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics* 97, 12, 121301.
- PUURUNEN, R.L., SUNI, T., YLIVAARA, O., ET AL. 2011. Direct wafer bonding of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), 2011 16th International*, 978–981.
- PUURUNEN, R., SAARILAHTI, J., AND KATTELUS, H. 2007. Implementing ALD layer in MEMS processing. *ECs Transaction* 11, 7, 3–14.
- RAUER, C., MORICEAU, H., RIEUTORD, F., ET AL. 2015. Mechanism involved in direct hydrophobic Si(100)-2×1:H bonding. *Microsystem Technologies* 21, 5, 961–968.
- SAH, R.E., DRIAD, R., BERNHARDT, F., ET AL. 2013. Mechanical and electrical properties of plasma and thermal atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on GaAs and Si. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 31, 4, 041502.
- SAITO, Y., TAKEI, T., HAYASHI, S., YASUMORI, A., AND OKADA, K. 1998. Effects of Amorphous and Crystalline SiO<sub>2</sub> Additives on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase Transitions. *Journal of the American Ceramic Society* 81, 8, 2197–2200.

- 
- SCHERRER, P. 1918. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 26, 98–100.
- SENZ, S., KOPPERSCHMIDT, P., AND ZAKHAROV, N. 2001. Origin of voids at the interface of wafer bonded sapphire on sapphire. *Materials Research Society Symposium Proceedings, Volume 654*.
- SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., AND TOLEDO, S. 2000. Standard transistion aluminas. Electron microscopy studies. *Materials Research* 3, 4, 104–114.
- STONEY, G.G. 1909. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 82, 553, 172–175.
- SUNI, T., PUURUNEN, R.L., YLIVAARA, O., ET AL. 2010. Bonding of ALD Alumina for Advanced SOI Substrates. *ECS Transactions* 33, 4, 137–144.
- TOLSTOY, V.P., CHERNYSHOVA, I.V., AND SKRYSHEVSKY, V.A. 2003. Infrared Spectroscopy of Thin Layers in Silicon Microelectronics. In: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. John Wiley & Sons, Inc., 416–475.
- TONG, Q.-Y. AND GÖSELE, U. 1999. *Semiconductor wafer bonding : science and technology*. s.l.:Wiley. .
- TRIPP, M.K., STAMPFER, C., MILLER, D.C., ET AL. 2006. The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro- and nano-electromechanical systems. *Sensors and Actuators A: Physical* 130–131, 419–429.
- VENTOSA, C. 2009. *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie*.
- VENTOSA, C., RIEUTORD, F., LIBRALESSO, L., MORALES, C., FOURNEL, F., AND MORICEAU, H. 2008. Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 104, 12, 123524.
- VERMANG, B., GOVERDE, H., SIMONS, V., ET AL. 2012. A study of blister formation in ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown on silicon. *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 001135–001138.
- VINCENT, S., RADU, I., LANDRU, D., LETERTRE, F., AND RIEUTORD, F. 2009. A model of interface defect formation in silicon wafer bonding. *Applied Physics Letters* 94, 10, 101914.
- WANG, Z.-Y., ZHANG, R.-J., LU, H.-L., ET AL. 2015. The impact of thickness and thermal annealing on refractive index for aluminum oxide thin films deposited by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters* 10, 1, 1–6.
- WHITE, G. AND MINGES, M. 1997. Thermophysical properties of some key solids: an update. *International Journal of Thermophysics* 18, 5, 1269–1327.
- WILLIAMS, K.R., GUPTA, K., AND WASILIK, M. 2003. Etch rates for micromachining processing-Part II. *Journal of Microelectromechanical Systems* 12, 6, 761–778.
- YATES, B., COOPER, R., AND POJUR, A. 1972. Thermal expansion at elevated temperatures : II. Aluminium oxide : experimental data between 100 and 800 K and their analysis. *Journal of Physics C: solid State Physics* 5, 1046–1058.
- YLIVAARA, O.M.E., LIU, X., KILPI, L., ET AL. 2014. Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion. *Thin Solid Films* 552, 124–135.
- YOKOYAMA, M., IIDA, R., IKKU, Y., ET AL. 2013. Formation of III–V-on-insulator structures on Si by direct wafer bonding. *Semiconductor Science and Technology* 28, 9, 094009.
- YUN, S.J., KANG, J.S., PAEK, M.C., AND NAM, K.S. 1998. Large-area atomic layer deposition and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film grown using AlCl<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. *Journal of the Korean Physical Society* 33, S170–S174.
- ZHANG, L., JIANG, H.C., LIU, C., DONG, J.W., AND CHOW, P. 2007. Annealing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by atomic layer deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics* 40, 12, 3707–3713.

## CHAPITRE 4. MECANISMES DE COLLAGE DIRECT DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE

Après avoir mis en place des mécanismes de collages des structures à base d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous proposons d'étudier et de mettre en place les mécanismes de collage direct avec à l'interface une ou plusieurs couches de nitrure de silicium (SiN). Dans un premier temps, l'évolution chimique et morphologique du dépôt lui-même sera analysée après son obtention pour trois différents dépôts en voie chimique (PECVD, LPCVD et ALD). Nous nous focaliserons ensuite sur les dépôts obtenus par LPCVD pour étudier l'influence des procédés de collage sur notamment son oxydation et sa déshydrogénation grâce à de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires. La sélection de procédés adaptés permettra le collage direct de ces surfaces dès température ambiante. Dans un deuxième temps nous nous consacrerons à l'étude de l'évolution thermique des collages directs hydrophiles SiN//SiN ainsi que SiN//Si. Le renforcement énergétique de l'interface de collage, son évolution chimique ainsi que le suivi de la défektivité seront à même de préciser des mécanismes de collage que nous confronterons aux résultats obtenus alors pour les deux autres types de dépôts.

### CHAPITRE 4. MECANISMES DE COLLAGE DIRECT DE NITRURE DE SILICIUM AMORPHE ....131

4.1.	ETUDE DES DEPOTS DE NITRURE DE SILICIUM.....	132
4.1.1.	<i>Elaboration des couches minces de nitrure de silicium déposées</i> .....	132
4.1.1.1.	Procédés de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de a-SiN .....	132
4.1.1.2.	Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium déposées.....	133
4.1.2.	<i>Impact des préparations de surfaces</i> .....	136
4.1.2.1.	Nature des traitements chimiques étudiés .....	137
4.1.2.2.	Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium .....	137
4.1.3.	<i>Impact des recuits thermiques</i> .....	139
4.1.3.1.	Nature des traitements thermiques étudiés .....	140
4.1.3.2.	Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium .....	140
4.1.4.	<i>Bilan de l'étude de surface</i> .....	145
4.2.	ETUDE DES COLLAGES DE NITRURE DE SILICIUM.....	146
4.2.1.	<i>Elaboration des structures collées</i> .....	146
4.2.2.	<i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : SiN//SiN</i> .....	147
4.2.2.1.	Défektivité des collages LPCVD a-SiN//a-SiN .....	147
4.2.2.2.	Evolution thermique de la tenue mécanique du collage LPCVD a-SiN//a-SiN .....	149
4.2.2.3.	Etude physico-chimique de l'interface de collage LPCVD a-SiN//a-SiN .....	152
4.2.3.	<i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques : SiN//Si</i> .....	156
4.2.3.1.	Défektivité des collages LPCVD a-SiN//Si.....	156
4.2.3.2.	Evolution thermique de la tenue mécanique du collage LPCVD a-SiN//Si.....	158
4.2.3.3.	Etude physico-chimique de l'interface de collage LPCVD a-SiN//Si.....	160
4.2.4.	<i>Extension du modèle à d'autres dépôts SiN : ALD et PECVD</i> .....	162
4.2.4.1.	Défektivité des collages PECVD et ALD .....	163
4.2.4.2.	Evolution thermique de la tenue mécanique des collages .....	165
4.3.	RESUME ET CONCLUSION .....	166
4.4.	BIBLIOGRAPHIE.....	169



## 4.1. ETUDE DES DEPOTS DE NITRURE DE SILICIUM

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des couches minces de nitrure de silicium en configuration de surface libre et non de collage. Notamment nous étudierons l'évolution des propriétés physico-chimique selon les deux différents procédés exigés pour l'assemblage par collage direct : préparations de surface avant collage et traitements thermiques après collage. Dans un avant-propos nous détaillerons les différents procédés d'obtention des trois différents dépôts obtenus au sein du laboratoire et via nos collaborateurs, ainsi que les propriétés surfaciques correspondantes.

### 4.1.1. ELABORATION DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE SILICIUM DEPOSEES

#### 4.1.1.1. Procédés de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de a-SiN

Pour élaborer les couches amorphes de nitrure de silicium, noté a-SiN, plusieurs méthodes de dépôt ont été mises en œuvre tout au long de cette étude : le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD), assisté par plasma (PECVD) ou encore par dépôt de couches atomiques (ALD). Le principe général de ces procédés repose sur trois grandes étapes qui sont : le transport de précurseurs gazeux et constitutifs de la couche à déposer, la réaction chimique entre ces précurseurs à la surface du substrat selon les réactions principales [4.1] et [4.2] et enfin l'évacuation des produits secondaires de la réaction [Morosanu 1980]. Un gaz vecteur est souvent utilisé afin de véhiculer dans la chambre les précurseurs gazeux et de transporter vers l'extérieur les produits secondaires. De plus la réaction chimique à la surface du substrat pourra notamment être favorisée par un apport énergétique thermique ou électromagnétique. Les sous-types de dépôt CVD se distinguent principalement par leurs différents paramètres de mise en œuvre tels que leur gamme de pression, de température et le type d'apport énergétique. Le Tableau 4-1 résume les différentes méthodes de dépôt utilisées dans cette étude avec leurs paramètres clés.

Tableau 4-1. Principaux sous-type de CVD utilisés pour déposer du nitrure de silicium dans cette étude

Procédé	Température	Pression (Torr)	Puissance (W)	Précurseurs
LPCVD	725°C	0,15-0,35	-	$3SiCl_2H_2(g) + 4NH_3(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + 6HCl(g) + 6H_2(g)$ [4.1]
ALD	500°C	-	-	
PECVD	480°C	2-6	200-1000	$3SiH_4(g) + 4NH_3(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + 12H_2(g)$ [4.2]

Les propriétés du film (densité, stœchiométrie, concentration d'impuretés d'hydrogène, contaminations organiques, métalliques, particulaires, contrainte, ...), sa qualité (conformité, uniformité, adhérence) et sa vitesse de dépôt dépendent fortement du type de réacteur choisi. Par exemple, les vitesses de dépôt sont de 0,7 nm.min<sup>-1</sup> pour l'ALD, 3 nm.min<sup>-1</sup> pour le LPCVD, et 20-100 nm.min<sup>-1</sup> pour le PECVD. Les types de précurseurs (SiH<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>) ainsi que la température in-situ sont également des facteurs influant sur la concentration d'hydrogène dans le dépôt. Se focaliser sur la quantité d'hydrogène introduite dans le dépôt est un bon indicateur concernant ses propriétés chimiques telles que sa réactivité chimique, sa densité, ses propriétés mécaniques ou encore sa contrainte interne [Chow et al. 1982; Morin et al. 2012]. Il est connu

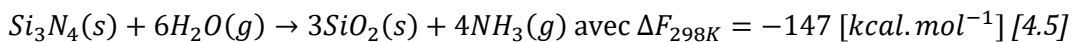
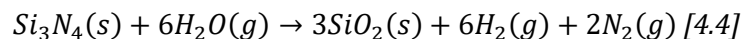
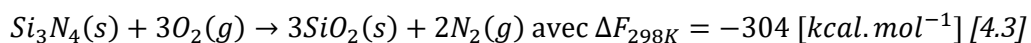
que la concentration d'hydrogène introduit dans le dépôt est d'environ 3-8% pour les LPCVD, 5-10% pour les ALD et de 10-40% pour les PECVD [Chow et al. 1982; Stoffel et al. 1996; Knoops et al. 2015]. Un apport énergétique, sous forme de recuit thermique, mène à la libération des atomes H des liaisons Si-H pour des gammes de températures supérieures à 400°C. Les liaisons N-H sont quant à elles susceptibles de se rompre à plus haute température. Il faut donc garder à l'esprit qu'une quantité d'hydrogène pourrait être libérée par le dépôt lui-même au cours des recuits.

*L'introduction de liaisons hydrogénées (Si-H, N-H) sera un facteur clé à analyser lors de l'évolution des collages directs associés. En effet, encapsulé à l'interface de collage, ce potentiel dégazage pourrait entraver la compréhension des mécanismes de collage, notamment lié à la gestion de l'eau à l'interface de collage. Nous proposons maintenant de vérifier les critères de collabilité de collage direct hydrophile pour l'ensemble de ces trois dépôts, noté a-SiN, après nettoyage et/ou recuit de dégazage.*

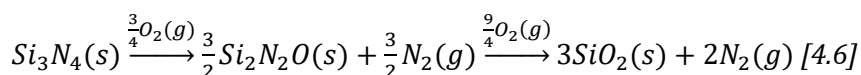
#### 4.1.1.2. Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium déposées

##### 4.1.1.2.1. Caractérisation de la composition chimique

Dans l'objectif d'étudier le comportement des couches minces à l'interface de collage, l'épaisseur des films doit être contrôlée et vérifiée par ellipsométrie spectroscopique. La maîtrise des dépôts au sein du laboratoire CEA-LETI ou de l'entreprise ST MICROELECTRONICS, nous permet d'obtenir des dépôts (ALD, PECVD, PECVD) ultra minces, uniformes et conformes, d'épaisseurs choisies entre 10 et 80 nm de SiN amorphe. Sur l'ensemble des dépôts utilisés et avec le modèle ellipsométrique préétabli dans le Chapitre 2, une couche supplémentaire de 1 à 3 nm d'épaisseur est mesurée en surface du dépôt de nitrure de silicium. Cette couche est notamment la conséquence de l'oxydation de surface du nitrure au contact de l'air atmosphérique. Cette oxydation est thermodynamiquement et expérimentalement possible dès température ambiante selon les réactions suivantes [Raider et al. 1976; Kato et al. 1988; Liao et al. 1994]:



Deux compositions chimiques de cette couche sont recensées dans la littérature :  $Si_xO_yN_z$  et  $SiO_x$  dont l'empilement pouvant être  $SiO_2$ -SiN,  $Si_xO_yN_z$ -SiN ou encore  $SiO_2$ - $Si_xO_yN_z$ -SiN selon la cinétique de réaction [Raider et al. 1976; Ogbuji 1995]. Ogbuji et al., modélisent notamment le schéma réactionnel suivant pour expliquer ces diversités d'empilement :



La composition chimique de ce film supposé oxydé a été uniquement analysée pour le dépôt LPCVD par spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour les éléments donnés : Si, N et O (Tableau 4-2).

Tableau 4-2. Analyses chimiques (Si, N et O) par XPS de la surface et après abrasion de 15nm d'un dépôt amorphe de LPCVD SiN (30nm). La précision de la mesure est de  $\pm 5\text{nm}$ .

	Si (% at.)	N (% at.)	O (% at.)
Z = 0nm	35,1	45,6	19,3
Z = 15nm	43,7	53,8	2,4

Conformément à la littérature, une présence importante d'oxygène (19,3%) est détectée dans les 5 premiers nanomètres ainsi que celle de nitrure et de silicium (cf. z = 0 du Tableau 4-2). Cependant l'imprécision de la mesure étant supérieure à l'épaisseur estimée par ellipsométrie du film de surface, la nature de ce film oxydé reste encore inconnue ( $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  ou encore  $\text{SiO}_x/\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ) et sera notée de façon simplifiée SiON. Afin de confirmer la nature multicouche des échantillons de LPCVD SiN, une analyse complémentaire est effectuée après abrasion de 15 nm. Une très faible teneur en oxygène (2,4%) est détectée dans le film de nitrure de silicium et peut-être attribuée à la technique de mesure. La composition chimique du film déposé reste proche du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stœchiométrique. Ces résultats confirment la nature multicouche d'un film LPCVD SiN après exposition à l'air, notamment due à son oxydation par l'oxygène ou l'eau atmosphérique adsorbée en surface. Par commodité, nous continuerons par la suite d'appeler ce type d'échantillon « LPCVD SiN » malgré la présence d'un oxyde natif « SiON » en surface, que nous transposerons également aux échantillons « ALD SiN » et « PECVD SiN ». En effet cette oxydation après une simple exposition à l'air atmosphérique est à priori également présente pour les dépôts ALD et PECVD d'après la littérature [Liao et al. 1994; Park et al. 2009].

#### 4.1.1.2.2. Caractérisation de la topographie de surfaces

La rugosité de surface des couches diélectriques déposées est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM), en mode sans contact. La dimension des surfaces analysées s'étend de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  à  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ . La Figure 4-1 présente les images AFM obtenues pour les trois différents dépôts de nitrure de silicium pour des épaisseurs de 10 ou 30nm.

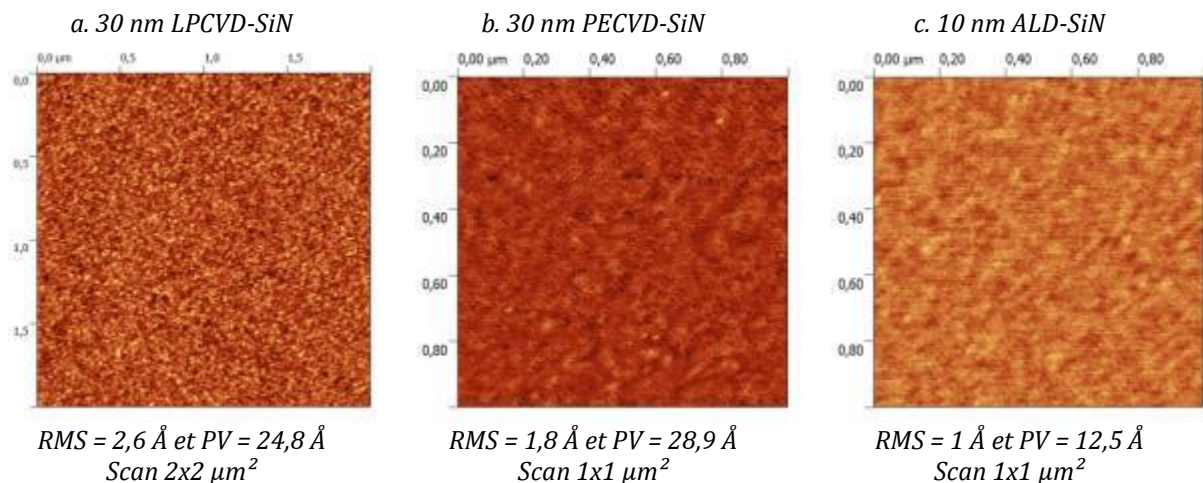


Figure 4-1. Images AFM des couches minces de SiN amorphes selon différentes méthodes de dépôts (a) LPCVD, (b) PECVD et (c) ALD.

Les valeurs de RMS et de PV sont très faibles, respectivement de l'ordre de 1-3 Å RMS et 10-30 Å, et restent bien inférieures au critère d'adhésion préétabli dans le cas des collages hydrophiles standards d'oxyde de silicium (5-6 Å RMS) et comparable à celui des collages directs

hydrophobes standards de silicium (2,5 Å RMS) [Moriceau et al. 2003; Moriceau et al. 2012]. Ces critères bien que fondés pour une autre nature de surface, Si ou SiO<sub>2</sub>, semblent aussi être valable dans le cas d'un collage PECVD SiON//SiON où une rugosité de 7 Å RMS ne mène pas à un collage spontané [Wiegand 2000].

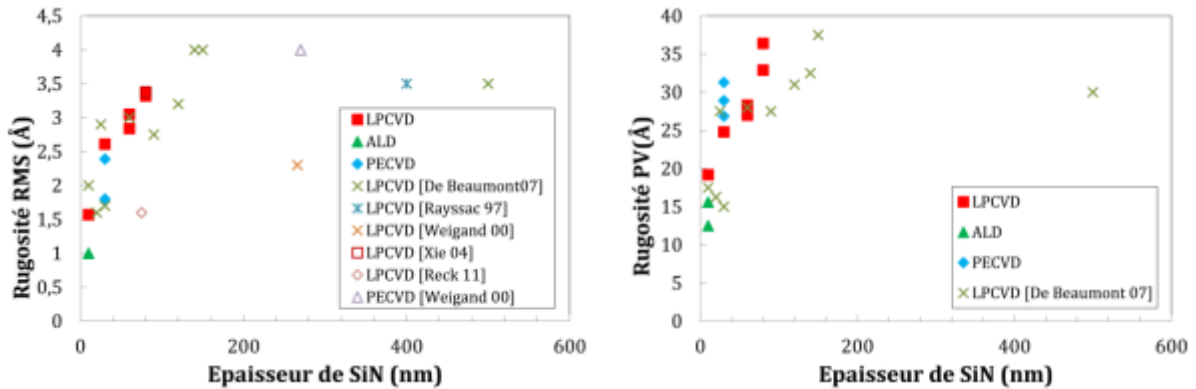


Figure 4-2. Evolution de la rugosité RMS et du PV des différentes couches amorphes de SiN (LPCVD, PECVD et ALD) en fonction de l'épaisseur déposée.

Pour des gammes d'épaisseurs supérieures, il est attendu une augmentation de la rugosité des dépôts SiN comme le valide la Figure 4-2. Pour des dépôts de plus de 200 nm, les valeurs de RMS et PV sont respectivement supérieures à 3,5 Å RMS et 35 Å. Cependant au vu de ces valeurs de microrugosité, et des épaisseurs déposées au cours de cette étude (< 100 nm), nous n'envisageons donc pas d'étape de polissage mécano-chimique (CMP) avant collage. Il sera alors déterminant de réaliser un collage direct dit hydrophile avec ces surfaces afin de favoriser le collage. Il est donc indispensable d'évaluer cette hydrophilie de surface afin d'entreprendre si nécessaire des étapes technologiques (traitements chimiques et/ou activations plasmas) visant à l'améliorer.

#### 4.1.1.2.3. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

Ce caractère est évalué par la mesure d'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface à analyser. Les résultats obtenus dans le cadre d'un dépôt amorphe de LPCVD SiN sont présentés dans la Figure 4-3. Pour comparaison, des surfaces de référence en silicium et en silicium thermiquement oxydé ont également été analysées sans traitement particulier.

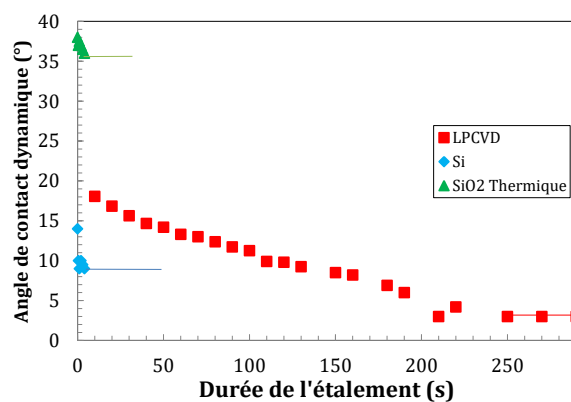
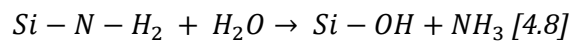
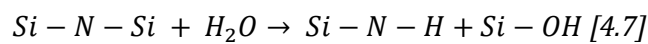


Figure 4-3. Variation de l'angle de contact en fonction du temps d'une goutte d'eau déposée sur une surface de LPCVD SiN amorphe (30nm), Si et SiO<sub>2</sub> thermique non traitées.

Une phase de stabilisation est rapidement atteinte, en 4 s, et des angles limites ont pu être définis dans le cas des deux surfaces de référence : respectivement 9° et 36° pour une surface de silicium et d'oxyde thermique mesurée en sortie du four d'oxydation. Ces valeurs sont similaires à celles présentes dans la littérature [Kissinger and Kissinger 1991]. Pour une surface de nitrure de silicium (LPCVD), une forte mais progressive décroissance de l'angle de contact est observée. La diminution est de l'ordre de 17° en 210 s pour un angle limite mesuré de 3°. Ce résultat contraste fortement vis-à-vis d'une surface de silicium (avec son oxyde natif) ou d'un oxyde thermique juste après traitement thermique. Une instabilité chimique de la surface du SiN et donc de la couche surfacique SiON, peut-être à l'origine de cette évolution. Liao et *al.* ont montré notamment que les liaisons Si-O-Si ou Si-O-H sont thermodynamiquement plus stables que les liaisons Si-N-Si, Si-N-H ou encore N-Si-H, engendrant ainsi une oxydation supplémentaire de la couche de surface jusqu'à saturation selon les réactions suivantes [Denisse et al. 1989; Oku et al. 2014]:



Les ponts covalents Si-N-Si de surface, si présents à l'interface de collage, pourront donc être sujet à la corrosion par l'eau comme les ponts siloxanes (Si-O-Si) d'un collage direct hydrophile à base de SiO<sub>2</sub>. Cette oxydation est gouvernée par deux grands facteurs : la température d'oxydation et l'atmosphère d'oxydation (notamment la teneur en H<sub>2</sub>O). Bien évidemment, les propriétés physico-chimiques du film telles que la densité et la stœchiométrie vont également rentrer en ligne de compte. On peut donc estimer que nos surfaces de LPCVD SiN n'étaient pas oxydées à saturation et s'hydrolysent avec la goutte de mesure. Il est donc indispensable d'obtenir une surface plus hydrophile par le biais d'un oxyde de nitrure stable en surface de l'échantillon. Concernant les dépôts PECVD, la même tendance d'évolution de l'angle de goutte a également pu être caractérisée avec un angle de goutte initiale de 14°, suggérant ainsi le même raisonnement pour ces dépôts. Des études doivent encore être menées concernant les films ALD.

*Nous nous focaliserons donc sur l'étude d'un procédé de préparation de surface capable de stabiliser la chimie de surface et de rendre ces films hydrophiles sans dégrader les autres critères de collage.*

#### 4.1.2. IMPACT DES PREPARATIONS DE SURFACES

Nous proposons dans cette partie d'étudier l'impact des préparations de surface en vue d'un collage direct hydrophile. Parmi les traitements de surface les plus étudiés dans la littérature pour ce nitrure de silicium, il est possible de rendre les surfaces très hydrophiles par un traitement plasma, par exemple à base d'oxygène [Wang et al. 2012]. La création d'un oxyde natif de type SiON ou SiO<sub>2</sub> en surface est fortement reliée à ce comportement hydrophilique [Hayashi et al. 2005; Usenko and Senawiratne 2010]. D'autres activations comme le plasma NH<sub>3</sub> sont également employées mais peu d'informations sont données concernant l'hydrophilie de surface [Bower et al. 1993]. Sans activation plasma, il est possible d'obtenir cet oxyde hydrophile par un traitement thermique, en convertissant sous O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O une partie supérieure du film de nitrure, ou également par un traitement chimique [Ismail and Bower 1990; Liao et al. 1994; Reck et al. 2011]. Dans la littérature, le procédé de collage le plus employé pour les collages de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reste celui usuellement employé pour le collage de surfaces de silicium et/ou d'oxyde de

silicium : silicium à base de Caro et de RCA [Sanchez et al. 1997; Rayssac 1999; Desmond et al. 1997; Wiegand 2000; Reck et al. 2011]. De façon plus surprenante, ces nettoyages peuvent être couplés à une séquence diluée d'acide fluorhydrique (HF) supplémentaire, ce nettoyage rend les surfaces favorables aux collages directs hydrophiles. Ce caractère hydrophile est attribué à la présence de liaisons Si-NH-H après nettoyage HF ayant la capacité de former des liaisons hydrogène avec l'eau comme pour les liaisons Si-OH des surfaces de silicium oxydé [Lo et al. 2014]. Des liaisons Si-OH peuvent également être présentes en surface. La réalisation de nos collages directs  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s'appuiera sur ces protocoles de collage.

Nous proposons de nous intéresser à l'impact des préparations sur les couches de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en se focalisant sur le dépôt LPCVD. Les collages obtenus via les dépôts ALD et PECVD seront comparés aux collages LPCVD à la fin de ce Chapitre 4 afin de vérifier et/ou d'étendre les mécanismes de collage suggérés.

#### 4.1.2.1. Nature des traitements chimiques étudiés

Les objectifs des traitements de surfaces avant collage sont en premier lieu le nettoyage des différents types de contaminations (particulaire, organique et métallique) mais également de modifier les propriétés chimiques de surface afin de la rendre favorable aux conditions de collage. Dans notre cas, il s'agit d'améliorer la faible hydrophilie de surface ( $17^\circ$ ) des surfaces a-SiN afin de réaliser un collage direct dit hydrophile. Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact de plusieurs chimies usuellement employées dans le cas des collages directs de Si ou  $\text{SiO}_2$ .

- Solution SPM (ou CARO) composée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  en proportion 2/1 ou 3/1. La réaction du mélange étant exothermique, le bain chimique monte rapidement à des températures aux alentours de  $140^\circ\text{C}$ . Une étape de rinçage est réalisée après traitement chimique.
- Solution APM (ou SC1), composée de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en proportion 1/1/5 ou en faible concentration. La température du bain se situe entre  $50^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ . Une étape de rinçage est réalisée après traitement chimique.
- Séquence  $\text{O}_3$ -RCA composée d'une première étape de décontamination organique par eau ozonée, une seconde étape de décontamination particulaire par APM (Ammonium-Peroxyde Mixture :  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) enfin par une étape de décontamination métallique HPM (Hydrochloric acid-Peroxyde Mixture :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) optimisé sur l'équipement automatique 300 mm DNS300 (ALD et PECVD) ou 200 mm FSI MAGELLAN (LPCVD).
- Solution HF diluée à 10% avec  $\text{H}_2\text{O}$  suivie d'une étape de rinçage.

On évaluera les différentes caractéristiques du film mince après ces traitements tant au niveau topographique que chimique.

#### 4.1.2.2. Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium

##### 4.1.2.2.1. Caractérisation de la composition chimique

Conformément à ce qui a été vu dans la littérature, les couches de nitrure de silicium présentent une bonne résistance chimique vis-à-vis des solutions RCA et HF. Elles ne sont que peu affectées en termes d'épaisseur par ces traitements chimiques. Cette propriété est notamment à la base d'une des grandes applications des dépôts de nitrure : réalisation de

masque en photolithographie. Après traitement O<sub>3</sub>-RCA, la structure multicouche est conservée dans les mêmes gammes d'épaisseur d'après le Tableau 4-3, tout comme après CARO. Cependant la gravure sélective de la couche oxydée en surface (SiON) est possible par HF dilué. En effet nous avons pu estimer des vitesses de gravures pour le film SiON et la couche SiN respectivement de 51 et 2 nm.min<sup>-1</sup>, proches de celles estimées par Fränz et *al.* : Respectivement 60 nm.min<sup>-1</sup> et 0,6 nm.min<sup>-1</sup> [Fränz and Langheinrich 1971].

Tableau 4-3. Mesures d'épaisseur par ellipsométrie d'une couche amorphe de LPCVD SiN (30 nm) après différentes traitements chimique humide : O<sub>3</sub>-RCA et HF10%. \*analyse sur une autre série d'échantillon

	Asdep	O <sub>3</sub> -RCA	HF10% (10s)*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (Å)	298	293	308
SiON (Å)	28	26	0

Selon les applications visées, et grâce à cette gravure sélective, on pourrait effectuer un collage direct sans la présence de cet oxyde natif à l'interface de collage. Cependant il faudra prendre en compte le phénomène de ré-oxydation des nitrures après la gravure de la couche surfacique SiON, ce qui se traduira par un enchainement rapide des étapes de nettoyage et de collage comme dans le cadre des collages directs hydrophobes Si//Si [Raider et al. 1976].

#### 4.1.2.2.2. Caractérisation de la topographie de surface

En plus d'une stabilité de l'épaisseur des couches la résistance chimique des dépôts de nitrure de silicium vis-à-vis des solutions envisagées ne devrait pas entrainer une rugosification de leur surface. Et en effet, les mesures AFM montrent que la microrugosité de surface est conservée et est toujours comprise entre 0,2 – 0,3 nm RMS pour un dépôt de LPCVD SiN de 30 nm (cf. Figure 4-4). Ce sont les mêmes résultats pour les traitements à base de HF, CARO et Ozone.

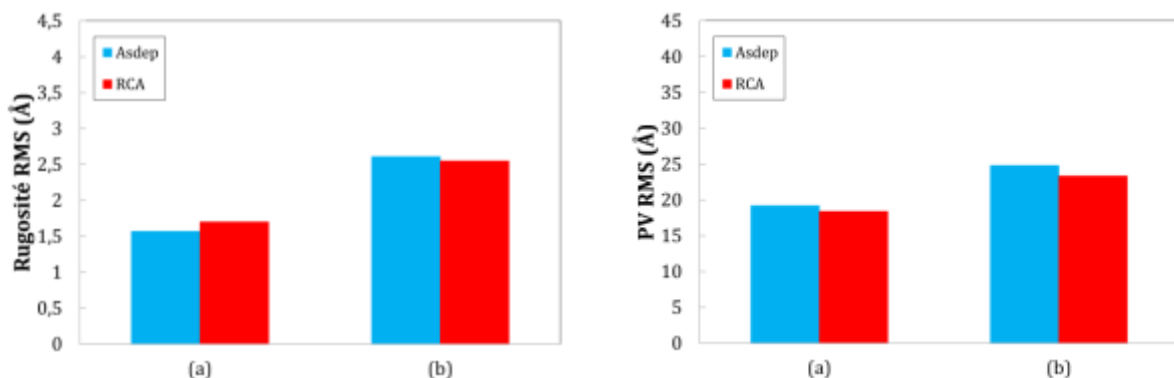


Figure 4-4. Rugosité RMS et PV de couches amorphes de SiN LPCVD après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA : (a) épaisseur initiale 10 nm (b) épaisseur initiale 30 nm.

#### 4.1.2.2.3. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

En vue de la réalisation d'un collage direct avec des dépôts de SiN, de microrugosité comprise entre 2 et 3 Å RMS, l'obtention de surfaces propres et à caractère très hydrophile est nécessaire. La spontanéité de l'assemblage sera alors possible majoritairement par les forces d'attractions générées par les liaisons hydrogènes entre les surfaces et quelques monocouches

d'eau piégées à l'interface de collage. La mesure d'angle de goutte est effectuée après trois différents traitements humides et est présenté dans la Figure 4-5.

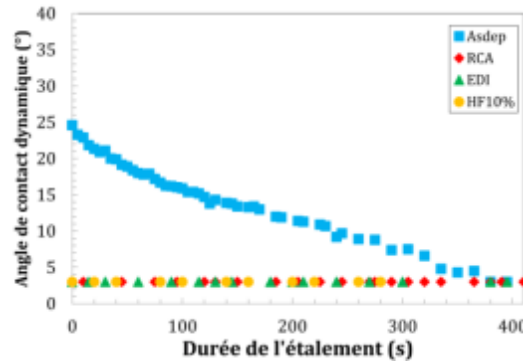


Figure 4-5. Variation de l'angle de contact en fonction du temps d'une goutte d'eau déposée sur une surface de LPCVD SiN amorphe (10nm) non traitée ou nettoyée O<sub>3</sub>-RCA , EDI ou HF10%.

Conformément aux travaux de De Beaumont et Rayssac, une excellente hydrophilie est atteinte spontanément après un nettoyage O<sub>3</sub>-RCA avec un angle de contact de 3° [Rayssac 1999; De Beaumont 2007]. Le même résultat est également obtenu avec un simple rinçage à l'eau déionisée, confirmant la simple hydrolisation de la surface par une goutte d'eau (cf. Figure 4-3). Bien que l'hydrophilie de surface soit impactée, la composition du film dans les 5 premiers nanomètres ou à 15 nm de profondeur reste quasi inchangée (Tableau 4-5) après un nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. La nature multicouche est conservée avec une forte présence, uniquement en surface, d'oxygène et une stœchiométrie du film proche de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en profondeur.

Tableau 4-4. Analyses chimiques (Si, N et O) par XPS de la surface et après abrasion de 15nm d'un dépôt amorphe de LPCVD SiN (30 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. La précision de la mesure est de ±5nm.

	Si (% at.)	N (% at)	O (% at.)
Z = 0nm	36,5	51,7	11,7
Z = 15nm	43,9	55,4	0,7

Comme décrit dans la littérature, un nettoyage à base d'HF dilué à 10% suivie par un rinçage EDI, mène à une excellente hydrophilie des surfaces de SiN LPCVD [Bower et al. 1993; Reck et al. 2011; Lo et al. 2014]. Les différents auteurs s'accordent à dire que la grande hydrophilie après traitement HF est due à la formation de liaisons Si-NH en surface après la gravure de l'oxyde natif de SiN (SiON). Ces liaisons, tout comme les liaisons Si-OH, sont aptes à former des liaisons hydrogènes. Il sera donc possible d'obtenir des surfaces de SiN sans son oxyde tout en restant hydrophile. Malgré ce résultat intéressant, pour la suite et notamment pour l'étude des collages directs, nous privilégierons la séquence O<sub>3</sub>-RCA seule comme préparation des surfaces.

#### 4.1.3. IMPACT DES RECUITS THERMIQUES

Comme le chapitre précédent, nous allons nous intéresser au comportement thermique du film SiN, comme sa morphologie, sa cristallinité et/ou son interaction avec son environnement lors de recuit, afin d'appréhender ultérieures les mécanismes de collage associés. Nous nous focaliserons également sur l'évolution Cette étude thermique s'étend sur la gamme entre RT et 1200°C, sous différents flux de gaz (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>), au vu des disponibilités et des capacités des fours utilisés dans cette étude. D'après la littérature, nous n'attendons pas d'évolution notable



---

de la structure cristalline pour des dépôts de nitrure de silicium à ces températures. Déposés amorphes sur silicium, l'apparition d'une phase  $\alpha$ ,  $\beta$ , ou encore cubique n'est attendue qu'à très haute température :  $T \geq 1400^\circ\text{C}$  [Yamada et al. 1983; Schimdt 2004]. Des phénomènes de cristallisation ont été observés à plus basses températures ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) sous vide poussé (UHV) mais aussi lors de recuits à  $1150^\circ\text{C}$  de couches enterrées et formées par implantation d'azote [Petrozzello 1995]. Des dépôts cristallins ont aussi pu être obtenus pour des températures relativement basse : entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1410^\circ\text{C}$  par diverses techniques de dépôts mais dans des conditions particulières : activation d'une implantation à chaud d'atome azote [Busmann et al. 1989], LPCVD spécifique [Lee and Strife 1993], PECVD [Endler et al. 1991] ou encore par dépôt chimique en phase vapeur à fils chauds (HWCVD) [Kim et al. 2009]. Sans modification des propriétés cristallines, l'étude thermique se focalisera sur les phénomènes précédemment abordés tels que l'oxydation du nitrure et la stabilité de la chimie de surface. Ces recuits aborderont également la question du dégazage des impuretés d'hydrogène comprises dans le dépôt et qui sont susceptibles de masquer les mécanismes de collage. En effet on rappelle que l'eau emprisonnée à l'interface de collage est susceptible de produire des sous-produits gazeux lors de l'oxydation du substrat de silicium et/ou du film  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les diverses évolutions physico-chimiques de notre matériau lors des recuits (déshydrogénation et oxydation) sont présentés dans les prochaines paragraphes.

#### **4.1.3.1. Nature des traitements thermiques étudiés**

Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact de plusieurs atmosphères et températures de recuit sur l'évolution d'une couche mince de nitrure de silicium déposée uniquement par LPCVD. Les paramètres de recuits dans ce plan expérimental ont été les suivants :

- Atmosphères : sous flux  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  dans les fours thermiques AET1&2 ou sous flux mixte  $\text{H}_2+\text{O}_2$  dans le four thermique TEMPRESS1. Ces différentes atmosphères sont utilisées afin de simuler au mieux les espèces présentes à l'interface de collage, majoritairement de l'eau, de l'oxygène et de l'azote puisque les collages hydrophiles seront réalisés à l'air et sous pression atmosphérique de la salle blanche comprenant un taux d'humidité de 40%.
- Température : ces mêmes fours thermiques permettent une gamme de température de RT à  $1200^\circ\text{C}$ .
- Temps de recuit : un palier isotherme d'une durée de deux heures, ce qui constitue aussi le temps de recuit standard des échantillons de collage. Les rampes thermiques ont été adaptées sur chaque équipement selon leur performance.

Nous nous focaliserons sur les phénomènes recensés dans la littérature tels que l'oxydation du nitrure et le dégazage du dépôt LPCVD ainsi que leur impact sur les critères de collabilité : microrugosité et hydrophile de surface. Les résultats obtenus nous aiguilleront alors sur la faisabilité d'un tel collage, l'évolution d'une telle couche à l'interface de collage et faciliteront la mise en place d'un mécanisme de collage.

#### **4.1.3.2. Caractérisation des couches minces de nitrure de silicium**

##### *4.1.3.2.1. Caractérisation de l'oxydation du nitrure de silicium*

Conformément à ce qui a été abordé précédemment une couche de SiN oxydée, SiON d'épaisseur 1-3 nm, est caractérisée par XPS et ellipsométrie juste après dépôt. Le nitrure peut

donc s'oxyder. La température, l'atmosphère de recuit ou d'exposition constituent les facteurs principaux du phénomène d'oxydation du nitrure de silicium. Il est donc indispensable de déterminer la température seuil d'oxydation, et la gamme d'épaisseur formée selon l'atmosphère de travail pour nos dépôts de LPCVD. Nous analyserons par différentes techniques de caractérisations (FTIR- $T_B$ , ellipsométrie, SiMS et XPS) cette oxydation au cours des recuits allant de RT à 1200°C pour des atmosphères de recuit inerte ( $N_2$ ), et oxydante ( $O_2$  et  $O_2+H_2$ ). Les Figure 4-6 et Figure 4-7 présentent les spectres FTIR- $T_B$  obtenus après recuits et leurs exploitations après déconvolution.

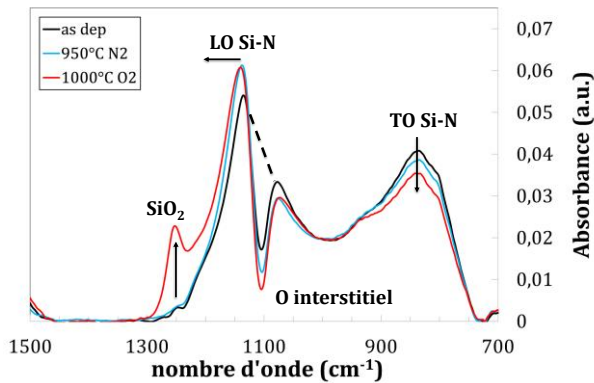


Figure 4-6. Evolution de la bande d'absorption Si-O et Si-N après recuit à 950°C, 1h sous  $N_2$  et à 1000°C, 2h sous  $O_2$  d'un dépôt LPCVD SiN (30 nm), obtenue à partir des analyses FTIR- $T_B$ .

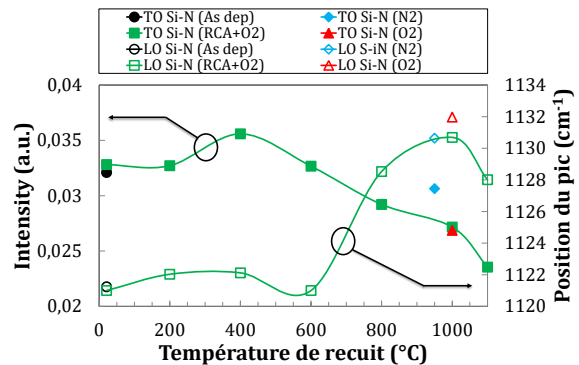


Figure 4-7. Evolution de l'intensité de la bande TO Si-N ( $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la position de la bande LO Si-N en fonction de la température de recuit.

Lors des recuits sous  $N_2$  sans espèces oxydantes, nous n'attendons pas de phénomène d'oxydation du dépôt SiN. Or les analyses FTIR- $T_B$  en Figure 4-6 montrent certes une non-évolution significative du pic Si-O ( $1245\text{-}1255 \text{ cm}^{-1}$ ) mais également montrent une évolution de la position de la bande d'absorption LO Si-N vers des plus grands nombres d'onde signifiant que l'environnement des liaisons Si-N s'enrichit en oxygène. De plus la diminution de la bande TO Si-N montre que la quantité de liaisons Si-N faiblit [Tolstoy et al. 2003]. Une légère oxydation a donc quand même lieu lors du recuit sous  $N_2$  à 950°C. La présence résiduelle d'oxygène ou de vapeur d'eau dans le four ou le vieillissement des échantillons peuvent en être la cause. A plus haute température de recuit, la mesure d'épaisseur d'oxyde formé après recuit à 1100°C sous  $N_2$  durant 2 h est de 25 Å d'oxyde pour 287 Å de nitrure. On estime, sous ces conditions, que l'oxydation du nitrure est négligeable.

Pour des recuits oxydants, ici à 1000°C dans la Figure 4-6, en présence d'oxygène, le pic d'absorption Si-O devient nettement plus important et bien défini montrant ainsi qu'un composite  $SiO_x\text{-}Si_3N_4$  a pu se former [Tolstoy et al. 2003]. La Figure 4-7 représente l'aire de la bande d'absorption TO Si-N et la position de la bande d'absorption LO Si-N en fonction de la température de recuit sous oxygène. Pour comparaison, les films justes après dépôt ou après recuit sous azote ont également été exploités. Le déplacement de la bande LO Si-N vers  $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$  est observable pour tous les échantillons montrant ainsi qu'une oxydation des liaisons Si-N a été possible dès  $T \geq 800^\circ\text{C}$ . En revanche l'aire de la bande d'absorption TO Si-N diminue entre 600 et 1000°C et ce de manière plus conséquente pour les recuits sous  $O_2$  montrant ainsi qu'une quantité plus importante de liaisons Si-N s'est oxydée en présence d'oxygène. On en déduit que le dépôt de nitrure peut commencer à s'oxyder en extrême surface dès ces températures. C'est

un point important sur lequel nous reviendrons lorsque que nous aborderons l'intégration et l'évolution thermique d'une ou plusieurs couches de nitrure à l'interface de collage.

La Figure 4-8 présente les mesures complémentaires d'épaisseurs obtenues après recuit sous atmosphère sèche et oxygénée sur une large gamme de température [RT-1100°C]. La température seuil d'oxydation conséquente sous oxygène peut être estimée entre 800 et 1000°C. La croissance de 10 nm d'une couche oxydée au détriment de 5 nm de LPCVD SiN est mesurée par ellipsométrie d'après un modèle bicouche validant les interprétations des spectres FTIR-T<sub>B</sub>.

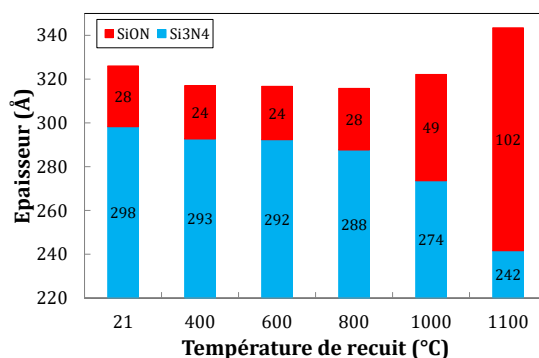


Figure 4-8. Mesures d'épaisseur par ellipsométrie d'une couche amorphe de LPCVD SiN (30 nm) après différents traitements thermiques : recuits comprenant un palier isotherme d'une durée de 2 h à diverses températures sous atmosphère O<sub>2</sub>

La composition chimique de cet oxyde formé est analysée par XPS pour les éléments chimiques Si, N, O et C. Contrairement aux surfaces LPCVD SiN exposées à l'air ambiant qui ne nous permettaient pas de conclure sur la nature de cet oxyde, nous pouvons affirmer dans ce cas qu'un oxyde de silicium de composition SiO<sub>x</sub> est créé en surface du fait de l'absence d'élément N détecté (Tableau 4-5), rejoignant les interprétations des spectres de FTIR-T<sub>B</sub>. Pour une mesure à z = 15nm, la stœchiométrie du film de nitrure de silicium reste inchangée vis-à-vis du dépôt non recuit (Tableau 4-2). La contamination carbonée détectée peut être attribuée à celle de la chambre d'analyse et non aux échantillons, de par sa stabilité et sa faible quantité (< 10%). C'est donc bien une oxydation de surface qui se produit pendant le recuit oxydant.

Tableau 4-5. Analyses chimiques (Si, N, O et C) par XPS de la surface et après abrasion de 15nm d'un dépôt amorphe de LPCVD SiN (30nm) oxydé à 1100°C durant 2 heures sous atmosphère oxygénée. La précision de la mesure est de ±5nm.

	Si (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	C (% at.)
Z = 0nm	27,5	0,9	62,2	9,5
Z = 15nm	45,1	43,6	4,1	7,1

Puisque l'hydrophilie de surface des dépôts LPCVD SiN après nettoyage est excellente (cf. Figure 4-5), nous pouvons nous attendre à emprisonner quelques monocouches d'eau à l'interface de collage lors de la réalisation d'un collage direct hydrophile. Il est donc indispensable d'évaluer l'impact de l'eau sur des couches de nitrure de silicium en température. La Figure 4-9 présente les épaisseurs des dépôts LPCVD SiN (30 nm) mesurées après recuit 1100°C sous atmosphère humide (flux mixte H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ou plutôt H<sub>2</sub>O après recombinaison) ainsi que sous atmosphère O<sub>2</sub> sec et N<sub>2</sub> pour comparaison.

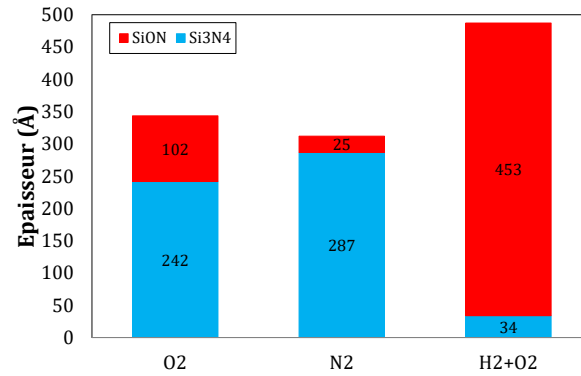


Figure 4-9. Mesures d'épaisseur par ellipsométrie d'une couche amorphe de LPCVD SiN (30 nm) après différents traitements thermiques : recuits comprenant un palier isotherme d'une durée de 2h à 1100°C sous diverses atmosphères : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>

Suivant la Figure 4-9, il est clair que pour un recuit humide, la cinétique d'oxydation est beaucoup plus rapide : 45 nm d'oxyde équivalent à du SiO<sub>2</sub> sont créés en consommant 25 nm de SiN. Ce résultat est concordant avec le constat effectué par Liao *et al.* en comparant une surface de PECVD SiN exposée à l'oxygène gazeux ou immergée dans de l'eau [Liao et al. 1994]. Bien que la cinétique soit différente, un même taux de conversion du LPCVD SiN en SiO<sub>2</sub> (60%) est trouvé pour l'ensemble des traitements thermiques. Il faut donc s'attendre à ce que, dans le cas d'une configuration de collage, les éventuelles monocouches d'eau piégées à l'interface réagissent avec le nitrure pour l'oxyder, Il sera alors intéressant de se pencher sur la génération de cet oxyde SiO<sub>x</sub> plus volumineux que le nitrure dans un milieu confiné comme l'est l'interface de collage, ce qui risque de concurrencer l'écrasement des points de contact dans le mécanisme de fermeture de l'interface de collage. Ce phénomène d'expansion du volume est notamment connu dans les mécanismes de collage à base cuivre [Beilliard 2015]. De plus cette oxydation comme dans le cas du collage direct de surface de silicium risque donc de produire des espèces gazeuses telles que de l'hydrogène et autres sous-produits.

#### 4.1.3.2.2. Caractérisation du dégazage

Comme énoncé précédemment, les traitements thermiques ont aussi pour objectif le dégazage d'impuretés d'hydrogène comprises dans le dépôt et qui sont susceptibles de masquer les mécanismes de collage, notamment la création d'une défektivité supplémentaire. Les profils atomiques d'H mais aussi Si, N et O ont pu être analysés par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SiMS) et sont présentés dans la Figure 4-10. Les analyses SiMS de la couche non recuite (Figure 4-10(a)), nous permet de confirmer la présence d'hydrogène résiduel dans un dépôt LPCVD. Cependant après les différents recuits, la présence d'hydrogène est nettement réduite, s'expliquant par la rupture des liaisons Si-H ou N-H. On remarque également que l'atmosphère de recuit n'a que peu d'impact sur la quantité d'hydrogène résiduel restante après recuit. Des recuits (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> mais aussi N<sub>2</sub>) pourront alors, si nécessaire, être appliqués avant collage afin de réduire une possible défektivité des collages SiN. Des études complémentaires par analyses SiMS auraient pu être menées pour déterminer la température seuil de dégazage afin d'optimiser les traitements thermiques.

a. Asdep

b. 1100°C sous O<sub>2</sub>

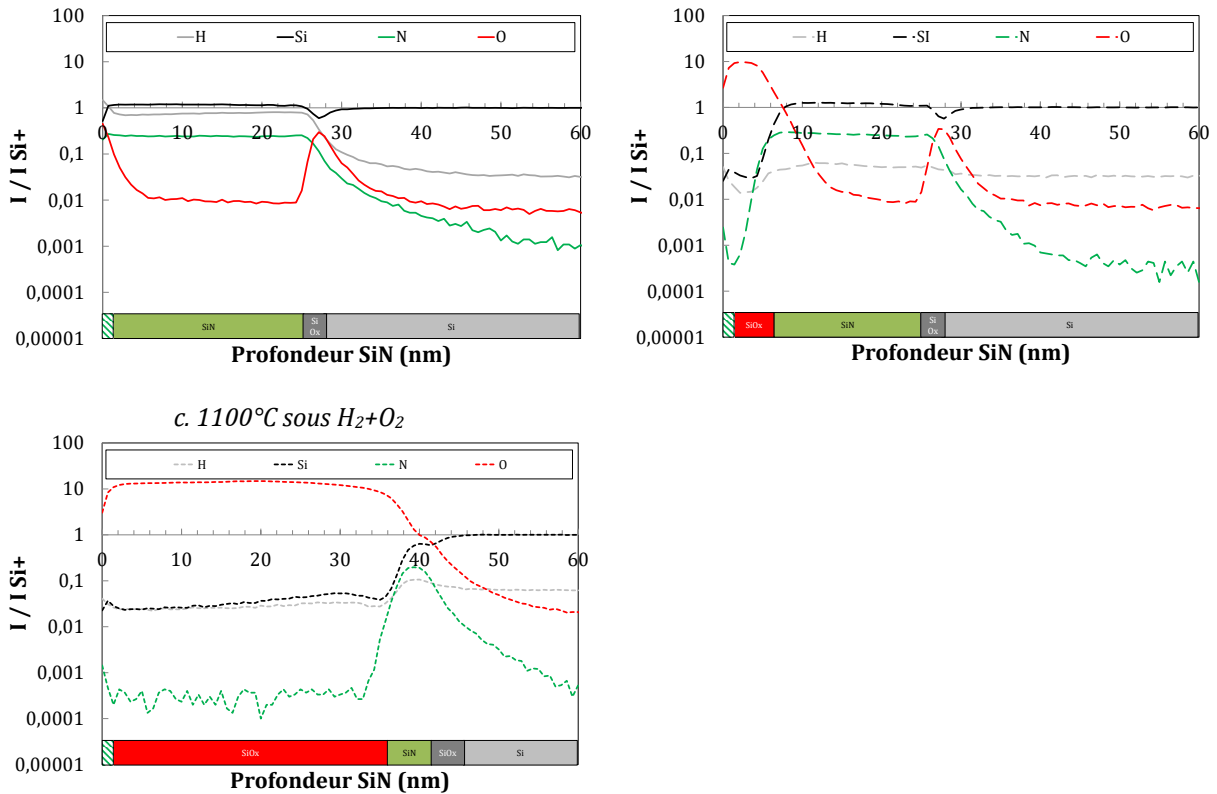


Figure 4-10. Profils chimiques (Si, N, O, et H) par SIMS d'une couche amorphe de LPCVD SiN (30 nm) après différents traitements thermiques à 1100°C sous  $O_2$  ou  $H_2+O_2$  durant 2 h.

Les analyses des profils Si, O et N confortent également l'idée d'une oxydation du nitrure en surface des échantillons lors des recuits mais aussi dès RT. En effet dans les premiers nanomètres on détecte la présence d'éléments N, O et Si confirmant ici la dite couche SiON après l'exposition à l'air atmosphérique ou après oxydation. Pour les recuits oxydants, une forte présence d'oxygène au détriment du silicium et de l'azote est détectée dans quelques nanomètres pour un recuit sous  $O_2$  et sur presque l'intégralité de la couche pour un recuit sous  $H_2O$ , confirmant la conversion presque totale de la surface du  $Si_3N_4$  en  $SiO_2$  comme nous l'avions précédemment mesuré par ellipsométrie en Figure 4-9. Concernant l'interface de dépôt, on observe également la présence d'un oxyde de silicium juste après dépôt et recuit. Celui-ci peut être dû à la procédure de dépôt qui implique un nettoyage du substrat par une séquence  $O_3$ -RCA et à sa mise en température sous atmosphère non contrôlée, et donc sous oxygène, jusqu'à 600°C dans l'équipement VT400 de dépôt LPCVD.

Dans la possibilité d'un recuit avant collage afin d'oxyder et/ou de déshydrogéner le dépôt LPCVD, il est nécessaire de s'assurer du maintien de la validité des critères d'adhésion, autrement dit de la faible rugosité et de l'hydrophilie des surfaces après recuits.

#### 4.1.3.2.3. Caractérisation de la topographie de surface

Les analyses AFM (cf. Tableau 4-6) après recuits montrent que malgré l'oxydation de la surface et le dégazage d'hydrogène, les surfaces restent très peu rugueuses : typiquement la rugosité RMS vaut 0,3 nm RMS pour l'ensemble des recuits à 1100°C. Une oxydation interne au sein d'une structure collée ne devrait donc pas perturber l'adhérence de ladite structure. Il est également intéressant de noter que l'on pourrait, par ce procédé d'oxydation d'une couche de

nitrure combiné à un assemblage par collage direct, obtenir des structures comprenant un empilement ONO (oxyde-nitrure-oxyde) enterré, notamment pour les dispositifs de mémoire

Tableau 4-6. Rugosité des couches minces de LPCVD SiN recuites selon différentes atmosphères à 1100°C de façon isotherme durant 2 heures.

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
RMS (nm)	0,33	0,32	0,29
PV (nm)	3,81	3,46	1,93

#### 4.1.3.2.4. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

Dans l'objectif d'un collage après recuits (inerte ou oxydant), il est nécessaire de s'assurer du caractère hydrophile des différentes surfaces obtenues. La Figure 4-11 représente l'angle de contact obtenu après recuit et/ou après O<sub>3</sub>-RCA ou EDI.

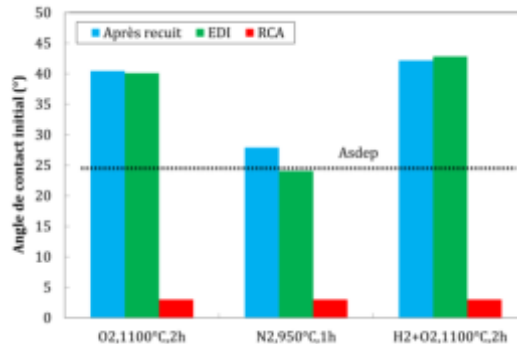


Figure 4-11. Mesure d'angle de contact initial ( $t=0$  s) d'une goutte d'eau déposée sur une surface de LPCVD SiN amorphe (30 nm), après différents traitements thermiques (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) et chimiques (O<sub>3</sub>-RCA, EDI).

Conformément à ce qui est attendu les mesures d'angle de goutte des surfaces obtenues après recuit inerte (N<sub>2</sub>) restent dans la même gamme de valeur que celles des surfaces SiN après dépôt : avec une légère diminution de 4°. L'oxyde formé SiO<sub>x</sub> en surface des dépôts LPCVD SiN, après recuit oxydant, possède un angle de contact proche de celui d'un oxyde thermique SiO<sub>2</sub> : respectivement 41° et 36°. D'ailleurs aucune modification significative ( $\Delta \leq 1^\circ$ ) de l'angle de goutte n'est observée pour cet oxyde après une immersion durant 30 s dans de l'EDI, montrant ainsi la plus grande stabilité de la chimie de surface du couple SiO<sub>x</sub>/eau vis-à-vis du couple Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/eau. Une excellente hydrophilie est cependant très rapidement pour toutes les surfaces recuites après une séquence de nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Ainsi les conditions favorables au collage (hydrophilie et faible rugosité) peuvent également être obtenues après recuit.

#### 4.1.4. BILAN DE L'ETUDE DE SURFACE

Cette étude préliminaire au collage de films SiN déposés par diverse voies chimiques (ALD, PECVD et ALD), nous a permis d'observer, d'évaluer et de comprendre certains phénomènes en vue de leur intégration à l'interface de collage. La majorité des résultats obtenus lors de cette étude avant collage sont focalisées sur les dépôts LPCVD. Nous avons notamment pu déterminer la présence d'un oxyde natif fin de nitrure de silicium, de type Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> abrégée « SiON » juste après exposition du dépôt LPCVD à l'air atmosphérique de la salle blanche et/ou après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. La composition chimique au cœur de la couche est cependant proche du nitrure

---

stœchiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que nous avons pu vérifier par caractérisation XPS et SiMS. La présence d'hydrogène est également observable et pourra constituer un élément perturbateur pour la lecture des mécanismes de collage à base de nitrure de silicium. Or nous avons pu démontrer que des recuits à haute température ( $T \geq 950^\circ\text{C}$ ) induisent la rupture des liaisons hydrogénées (Si-H et N-H) intrinsèques au dépôt LPCVD. Il sera alors intéressant de statuer sur la nécessité d'un tel pré-recuit avant collage pour ces dépôts LPCVD mais également sur les dépôts ALD et PECVD. Lors de ces traitements thermiques nous avons également pu observer la corrélation entre température et atmosphère du recuit sur le taux d'oxydation de LPCVD SiN. En effet l'oxyde natif (SiON) alors croit de quelques nanomètres et se transforme lors de la conversion du dépôt SiN en  $\text{SiO}_x$  dès  $600^\circ\text{C}$  sous atmosphère très oxydante. Le taux de conversion de SiN en  $\text{SiO}_x$  est alors de 60%, ce qui est traduit par une augmentation de l'épaisseur totale du système. A l'interface de collage, elle pourrait prendre le pas sur l'écrasement des aspérités lors de la fermeture d'interface de collage. Avec ou sans oxydation, les dépôts ont une excellente microrugosité de surface et il est possible de rendre la surface hydrophile après nettoyage  $\text{O}_3$ -RCA. Les conditions favorables au collage direct hydrophile sont donc réunies. Nous pouvons donc nous intéresser au collage direct de ces couches de nitrure de silicium.

## 4.2. ETUDE DES COLLAGES DE NITRURE DE SILICIUM

Dans cette deuxième partie du Chapitre 4, nous nous focaliserons sur l'étude des collages directs hydrophiles comprenant à l'interface de collage une ou plusieurs couches amorphes de nitrure de silicium, majoritairement déposé par LPCVD. Comme précédemment nous étudierons à l'échelle macroscopique les mécanismes de collage mis en jeu lors des recuits de consolidations par le suivi de la défektivité et le renforcement de la tenue mécaniquement de l'interface de collage. Nous poursuivrons avec des analyses par spectroscopie infrarouge et par réflectivité des rayons X afin de préciser les mécanismes de collage à l'échelle nanométrique. Cependant la nature multicouche de l'échantillon a-SiN avec la présence de deux oxydes en surface et à l'interface de dépôt complexifiera l'analyse XRR. Nous nous intéresserons en premier lieu aux collages symétriques a-SiN//a-SiN puis aux collages asymétriques a-SiN//Si, les dépôts ayant été obtenus par LPCVD. Une dernière partie permettra d'élargir les mécanismes mis en place aux collages directs à base de film mince de nitrure de silicium déposé par ALD ou PECVD.

### 4.2.1. ELABORATION DES STRUCTURES COLLEES

Nous utiliserons au cours de cette étude, la séquence  $\text{O}_3$ -RCA de nettoyage (eau ozonée, SC1 et SC2) réalisable, pour une taille de substrat de 200 mm, sur l'équipement FSI MAGELLAN1 de façon automatisée qui nous garantit une bonne reproductibilité de traitement de surface. Des recuits avant collage sous  $\text{N}_2$  pourront être réalisés occasionnellement sur l'équipement automatique VT412. La mise en contact à température et atmosphère ambiantes des surfaces nettoyées mène à la spontanéité du collage pour l'ensemble des structures de la Figure 4-12.

*a. LPCVD SiN//SiN      b. LPCVD SiN//Si*

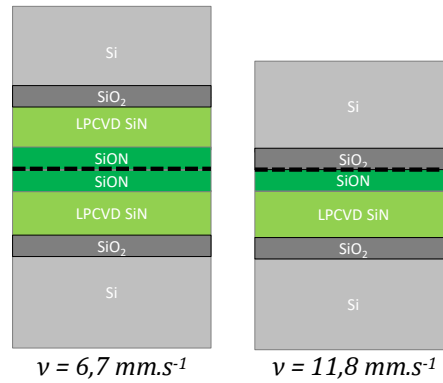


Figure 4-12. Représentation schématique des différentes structures réalisées au cours de cette étude. Vitesse de propagation d'onde de collage pour des structures collées juste après nettoyage  $O_3$ -RCA.

La mesure des vitesses de propagation de l'onde de collage montre une différence pour les collages symétriques et asymétriques SiN//Si (respectivement  $6,7 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $11,8 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Nous attribuons cette différence à la différence de rugosité et des liaisons surfaciques d'une surface d'oxyde natif de silicium et d'oxyde natif de nitrure de silicium. Aucun défaut de collage n'est détecté par analyse SAM à température ambiante comme le valide la Figure 4-12, montrant ainsi l'efficacité de la séquence de nettoyage pour ces surfaces nitrurées.

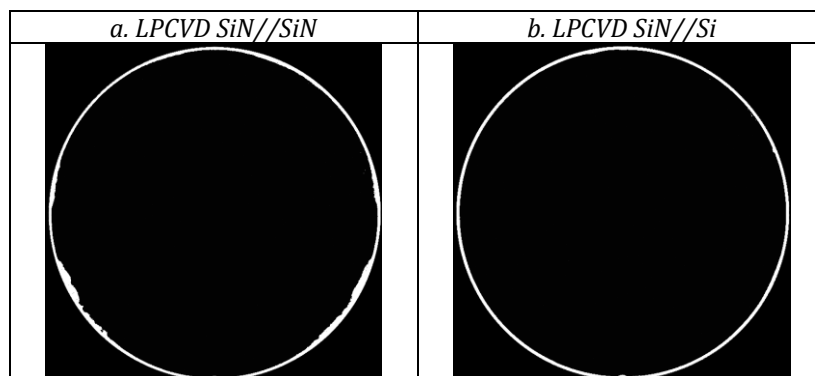


Figure 4-13. Images SAM de collages LPCVD SiN//SiN (30nm) et LPCVD Si//SiN (30nm) non recuits.

Nous allons dès à présent nous intéresser à l'évolution thermique des collages afin d'essayer de découvrir et d'établir les mécanismes de renforcement du collage.

#### 4.2.2. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES SYMETRIQUES : SiN//SiN

##### 4.2.2.1. Défectivité des collages LPCVD a-SiN//a-SiN

Comme le chapitre précédent, nous analysons la formation de défaut à l'interface de collage par microscopie acoustique pour le collage LPCVD SiN//SiN recuit à des températures allant de RT à  $1200^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont présentés en Figure 3-18.



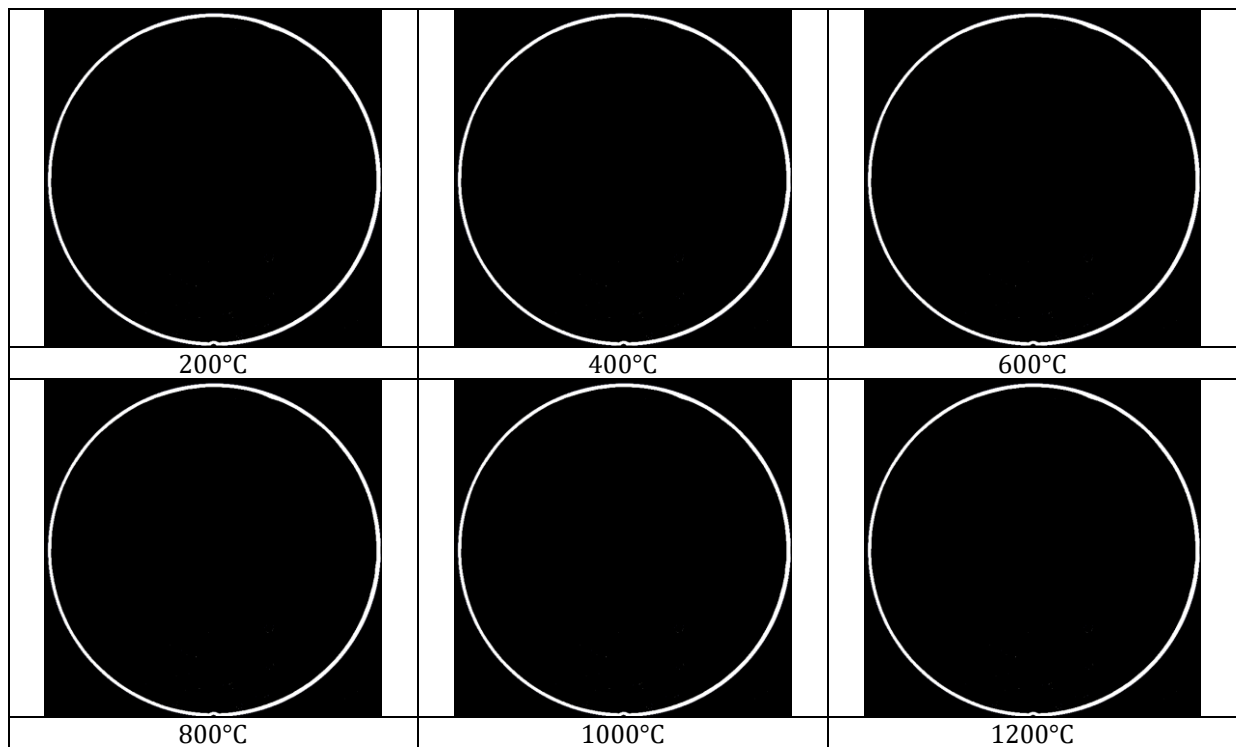


Figure 4-14. Images SAM de collage LPCVD SiN//SiN (30nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures.

Sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, aucune défektivité n'apparait pour un collage symétrique de 30 nm de LPCVD SiN. La faible désorption d'hydrogène intrinsèque au dépôt ne semble pas induire l'apparition de défauts observables en microscopie acoustique, de même que la gestion de l'eau piégée à l'interface de collage ne provoque pas de défektivité ajoutée. L'apparition de défauts étant reliée à la quantité de gaz produit vis-à-vis de la quantité de gaz dissout potentiellement dans les différentes couches, nous proposons d'étudier l'évolution de la défektivité pour des dépôts moins épais : typiquement 5 et 10nm (Figure 4-15).

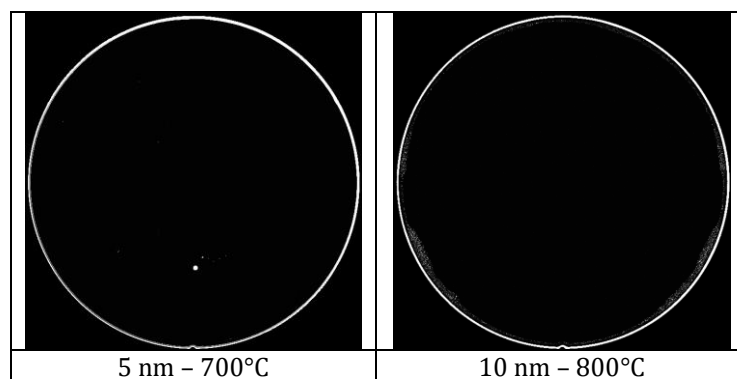
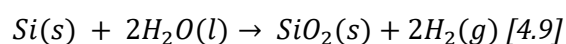


Figure 4-15. Images SAM de collage LPCVD SiN//SiN après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures à 700 ou 800°C pour des épaisseurs de dépôt de 5 et 10nm.

Il est constaté que même pour des très faibles épaisseurs, pour 5 nm et 10nm, aucune défektivité n'est observée à 700°C ou 800°C, comme le valide la Figure 4-15. Or à ces température, les mécanismes de collage établis par Ventosa, avaient pu démontrer la diffusion d'eau à travers SiO<sub>2</sub> (natif ou thermique) jusqu'au silicium où se déroule la réaction d'oxydation :



Cette observation semble montrer que, si l'hydrogène est produit, il est apte à se stocker entièrement dans les 10 nm de film SiN. Ceci suggère que soit le dépôt possède une meilleure solubilité de l'hydrogène que le SiO<sub>2</sub> thermique, soit la quantité d'hydrogène produite est moindre ; cette dernière hypothèse pouvant être reliée à la quantité d'eau piégée à l'interface moins importante dans le cas d'un collage LPCVD SiN//SiN. En effet la nature de la surface ou encore le procédé de nettoyage chimique est différent des précédentes études. Mais au vue de l'excellente hydrophilie des surfaces de LPCVD SiN, ou plutôt de la couche SiON, après nettoyage, nous supposons que nous enfermons à l'interface de collage une quantité d'eau équivalente ou du même ordre que dans le cadre d'un collage SiO<sub>2</sub>.

Pourtant, une toute autre hypothèse peut être faite au vue des travaux de Sabbione et *al.* En effet, il est évoqué la capacité du nitrure à stopper (au moins jusqu'à 400°C) la diffusion de l'eau contenue intrinsèquement et en quantité importante dans un dépôt de SiO<sub>2</sub> jusqu'au silicium, par la réalisation d'un empilement Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si sans défauts après recuit [Sabbione et al. 2012]. Au vu des résultats de l'étude préliminaire, on peut également envisager la gestion de l'eau de l'interface par l'oxydation progressive du nitrure (cf. Figure 4-7). L'eau ne parviendrait pas jusqu'au silicium car serait alors consommée intégralement. En transposant les connaissances vis-à-vis de l'oxydation du silicium dans une configuration de collage, on pourrait penser que l'oxydation du nitrure s'effectue elle aussi à plus basse température qu'en configuration de surface libre. Hayashi et *al.*, simulent notamment ce phénomène dès 200°C par réflectivité des rayons X [Hayashi et al. 2005]. La production de produit gazeux H<sub>2</sub>, tout comme NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub> d'après les réactions [4.3], [4.4] et [4.5] aurait donc du prendre place à basse température. Pourtant aucune défektivité n'est visible pour un collage comprenant une épaisseur totale de 10 nm de SiN à l'interface de collage (cf. Figure 4-15).

Ici soit la solubilité des sous-produits des réactions d'oxydation dans la matrice du nitrure est très importante, soit l'oxydation n'a pas eu lieu à basse température. Nous montrerons dans l'étude des collages asymétriques LPCVD SiN//Si qu'avec une épaisseur de nitrure assez importante (~ 80 nm), ce type de collage affiche toujours une défektivité pour des températures de recuit supérieure à 200°C. Il est donc plus vraisemblable d'estimer que la solubilité de l'hydrogène est faible dans la matrice de nitrure LPCVD. Si l'oxydation du nitrure a lieu à 600-800°C plutôt qu'à basse température, l'hydrogène et autres sous-produits potentiellement formés à l'interface sont donc susceptibles de diffuser plus facilement dans le silicium. Ainsi on pourrait passer simultanément d'une étape de production à une étape de diffusion sans accumulation de défauts à l'interface de collage. Cette explication a d'ailleurs permis d'expliquer la plus faible défektivité des collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> vis-à-vis des collages Si//SiO<sub>2</sub> pour une même épaisseur d'oxyde équivalente [Ventosa 2009]

A ce state de la discussion, la microscopie acoustique ne nous permet pas d'avoir de certitudes sur le mécanisme de gestion de l'eau à l'interface de collage. Cependant on peut retenir la possibilité d'une transformation du nitrure à haute température avec une co-diffusion dans le silicium des sous-produits de cette réaction. Des analyses complémentaires sont nécessaires. Nous proposons maintenant de nous focaliser sur la tenue mécanique de l'assemblage selon la température de recuit.

#### 4.2.2.2. Evolution thermique de la tenue mécanique du collage LPCVD a-SiN//a-SiN

Comme le chapitre précédent, afin de rendre compte des mécanismes de collages, nous nous intéressons à l'évolution de l'énergie de collage en fonction de la température de recuit. Les mesures obtenues dans le cas d'un collage LPCVD SiN//SiN sont comparées aux collages standards Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> dans la Figure 4-16.

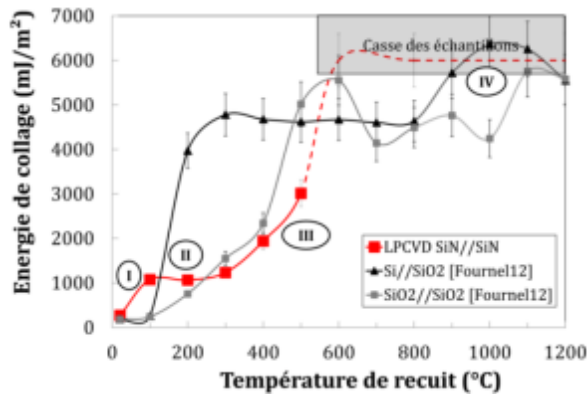


Figure 4-16. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage LPCVD SiN//SiN (30nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

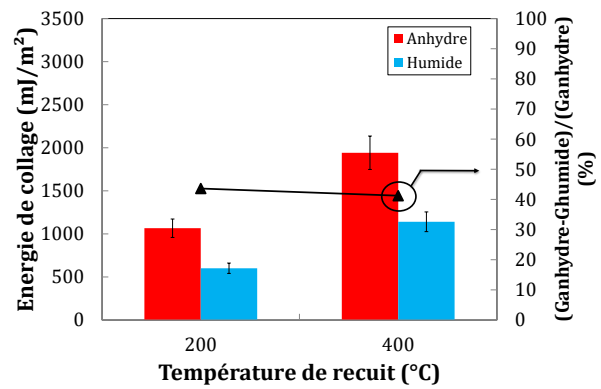
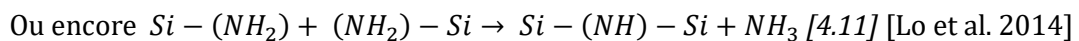
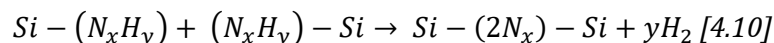
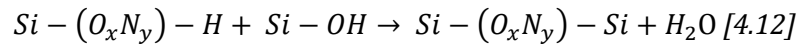


Figure 4-17. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère anhydre ou humide, d'un collage LPCVD SiN//SiN (30nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

L'évolution du renforcement mécanique du collage peut être séparée en 4 phases numérotées de I à IV sur la Figure 4-16. On peut notamment distinguer une première augmentation de l'énergie anhydre de collage dès 100°C (phase I). La valeur ainsi obtenue, de l'ordre de 1150 ± 80 mJ.m<sup>-2</sup>, est maintenue jusqu'à des températures avoisinant 300 °C (phase II). Pour des températures supérieures, 400°C-500°C, on mesure un fort renforcement mécanique de l'interface de collage (phase III). A ce stade, la comparaison entre nos collages et les collages standard de SiO<sub>2</sub> montre une évolution de l'énergie de collage semblable à celle du collage SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> entre 200°C-500°C. En première approximation, on peut corrélérer ce constat avec la présence d'oxyde natif, ici de type SiON, à l'interface de collage que nous observons par TEM. La corrosion sous contrainte (CSC) interne du collage, localisée au niveau des aspérités, provoquera alors le renforcement de l'énergie de collage par formation de liaisons covalentes [Fournel et al. 2015]. Toutefois, on note une certaine dissimilitude entre ces deux courbes au point particulier de 100 °C. En effet dans le cas des collages d'oxyde, l'écrasement des points de contact par formation de liaisons Si-O-Si s'effectue pour 100 < T < 200 °C [Ventosa 2009]. Ici, le renforcement d'énergie qui en découle est prématuré dans nos collages LPCVD SiN//SiN. Dans la littérature, Bower et al., suppose que la formation de liaisons Si-N-Si peut s'effectuer dès 90°C par la réaction suivante [Bower et al. 1993] :



De plus dans le cadre de notre étude, la présence d'un oxyde SiON en surface peut aussi engendrer la formation de liaisons covalentes d'une autre nature. En effet Zhu et al., stipulent dans leur travaux, la formation de liaison Si-ON-Si dès 120°C en présence de silanol, dans le cas particulier d'une couche SiON synthétisée par implantation oxygène/azote, par la relation suivante [Zhu et al. 2005] :



Ces différentes réactions semblent suggérer que l'écrasement des aspérités des films surfaciques SiON lié à un mécanisme de CSC interne, pourrait s'effectuer à des températures plus basses que pour du SiO<sub>2</sub> natif ou thermique. La CSC, externe, est visible lors de la mesure d'énergie de collage effectuée en atmosphère humide présentes en Figure 4-17. Après recuit à 200°C, on mesure une diminution de l'ordre de 42 % ± 1% de l'énergie de collage vis-à-vis de la Figure 4-16. Le collage LPCVD SiN//SiN est donc sujet à la CSC, tout comme Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristallisé (céramique) [Fubini et al. 1989]. Ce phénomène peut notamment être dû à la formation de liaisons covalentes intra plaques sensibles à la CSC : Si-O-Si comme dans le cas d'un collage standard SiO<sub>2</sub> [Stengl et al. 1989], et/ou Si-N-Si, Si-ON-Si [Bower et al. 1993; Lo et al. 2014; Zhu et al. 2005]. Revenons à la phase III (400-500°C), il semble qu'une nouvelle vague de formation de liaisons covalentes prenne place allant jusqu'à la casse des échantillons de collage dès 600°C lors des mesures (phase IV). Au regard des informations déjà obtenues en configuration de surface libre, deux phénomènes se concurrençant peuvent exister si l'oxydation du nitrure Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est avérée : fermeture de l'interface de collage par écrasement supplémentaire des aspérités et/ou expansion de volume lors de la conversion progressive du SiON et/ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en SiO<sub>2</sub> (cf. Figure 4-9). Dans les deux cas, la diffusion de l'eau hors interface de collage est nécessaire. Afin de décoreler le mécanisme, il nous faut déterminer la véracité de l'oxydation du nitrure et son film natif par d'autres analyses, puisque que les images SAM sont aveugles.

Nous proposons avant, de comparer nos énergies de collage à la littérature à titre d'information.

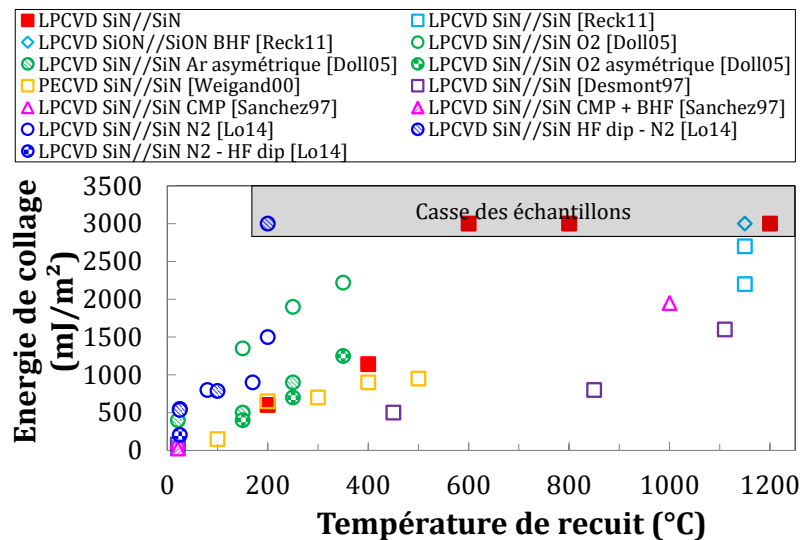


Figure 4-18. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère humide avec la littérature, d'un collage LPCVD SiN//SiN (30nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures. (■ préparation chimique ◊ recuit d'oxydation ○ activation plasma Δ CMP)

A basse température (T ≤ 400°C) les mesures réalisées en humide au sein de cette étude sont en effet dans la même gamme d'énergie que la littérature, malgré une diversité évidente de procédés de collage (CMP, activation plasma). On obtient à 400°C une énergie de collage de 1150 ± 115 mJ.m<sup>-2</sup>, valeur suffisante pour la réalisation d'étapes technologiques sollicitant mécaniquement l'interface telles que des procédés Smart Cut™ ou d'amincissement [Cioccio et al. 2013]. Seule une activation plasma O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> des deux surfaces donne lieu à une forte énergie

---

de collage à basse température, de l'ordre de 1500-2200 mJ.m<sup>-2</sup> dès 200°C [Doll et al. 2005; Lo et al. 2014]. Pour T > 400°C, l'énergie de collage augmente de façon conséquente et il devient difficile de réaliser la mesure sans casser les échantillons comme évoqué précédemment. Le renforcement mécanique de nos structures LPCVD SiN//SiN est par conséquent plus important que ceux répertoriés dans la littérature sans activation plasma [Desmond et al. 1997; Sanchez et al. 1997; Reck et al. 2011]. Ici le type de dépôt et plus particulièrement la présence de l'oxyde natif pourrait expliquer cette divergence de la tenue mécanique des collages par l'obtention de surfaces proches de celles obtenues après traitement plasma.

Nous allons maintenant nous focaliser sur l'étude physico-chimique de l'interface de collage à plus petite échelle.

#### **4.2.2.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage LPCVD a-SiN//a-SiN**

##### *4.2.2.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage LPCVD a-SiN//a-SiN*

Comme le chapitre précédent, nous proposons maintenant de nous intéresser à la gestion de l'eau emprisonnée à l'interface de collage par spectroscopie infrarouge. Dans la même gamme spectrale d'analyse on peut également étudier l'évolution du pic d'absorption N-H (3300-3450 cm<sup>-1</sup>). Il est effectué au préalable une gravure de l'oxyde natif présent sur les faces extérieures du collage afin de les rendre hydrophobes et ainsi éviter une perturbation de la mesure par celles-ci (cf. Chapitre 2). Dans le cas de collage de nitrure, et comme vu dans la Figure 4-5, l'hydrophobie des surfaces extérieure ne peut être obtenue via une rapide immersion (~30s) dans une solution HF à 10%. En effet la gravure totale du LPCVD SiN et de SiO<sub>2</sub> à l'interface de dépôt est nécessaire, ce qui représente un temps supérieur à 15min pour une solution HF à 10%. Bien que les surfaces obtenues soient hydrophobes, l'analyse des spectres FTIR-MIR montre une forte présence de la bande O-H (3000-3700 cm<sup>-1</sup>) et plus particulièrement de la contribution H<sub>2</sub>O libre et liée (~ 3325 et 3400 cm<sup>-1</sup>) sans corrélation avec les températures de recuit de collage. Cette présence d'eau à l'interface de collage peut être liée aux étapes de découpe via un endommagement de l'échantillon ou encore à l'étape de gravure et du rinçage prolongé qui laissent diffuser l'eau à l'interface de collage. En effet comme évoquée dans le Chapitre 2, une diffusion de l'eau du milieu extérieur le long de l'interface de collage est visible lors de l'alternance traitements thermiques et d'analyses SAM. Cette problématique fait notamment l'objet de travaux spécifiques au sein du laboratoire et ne semble pas s'être manifesté lors des collages Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aussi collages SiOCH<sub>3</sub>. Au final, seule l'évolution thermique de la bande Si-H sera étudiée par les analyses FTIR-MIR des collages LPVD a-SiN//a-SiN (cf. Figure 4-19).

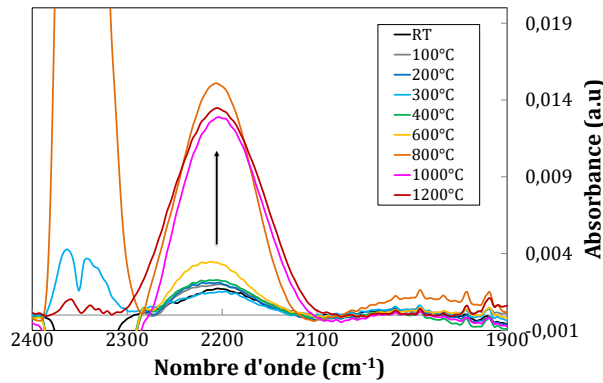


Figure 4-19. Evolution de la bande d'absorption Si-H après recuits comprenant des paliers isothermes de 2 heures d'un collage LPCVD SiN//SiN (30 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR. Un recuit de stabilisation à 950°C durant 1 heure sous N<sub>2</sub> a été appliqué avant collage.

Sur la Figure 4-19, on observe la présence d'une bande d'absorption Si-H vers  $2205 \pm 5$  cm<sup>-1</sup> dès température ambiante et qui reste stable jusqu'à des traitements thermique de 400°C. Pour des recuits de 600°C, l'intensité de cette bande augmente et atteint son apogée à 800°C. L'écart d'électronégativité entre les éléments O et N (3,44 et 3,04 d'après l'échelle de Pauling) ne nous permet pas de définir l'environnement exact des liaisons Si-H. Pour un recuit à 1200°C, les liaisons OSi-H et/ou NSi-H sont toujours présentes contrairement aux collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> de Ventosa. Leur disparition était notamment corrélée à celle de la bande OH et donc à la diffusion jusqu'au substrat silicium où une oxydation humide prenait place. Ici, dans les collages SiN//SiN cette diffusion jusqu'au bulk ne semble jamais atteignable. Sans analyses FTIR-MIR de la bande OH il est difficile d'admettre l'effet barrière à l'eau des films de nitrure comme le suggèrent les travaux de Sabbione *et al.*, pourtant ce résultat fait pencher la balance.

Pour des analyses complémentaires, nous nous sommes reportés sur un autre mode de spectroscopie infrarouge déjà employé pour l'étude des surfaces libres : FTIR-T<sub>B</sub>. En Figure 4-20 sont présentées les bandes d'absorption LO Si-O (~1250 cm<sup>-1</sup>) et LO et TO Si-N (~1125 et 835 cm<sup>-1</sup>) après recuits dans la gamme de température [RT-1200°C] pour des collages LPCVD SiN//SiN. Un premier constat est la nature biphasee SiO<sub>2</sub>-SiN des films à l'interface de collage par l'existence d'un pic Si-O vers 1250 cm<sup>-1</sup>.

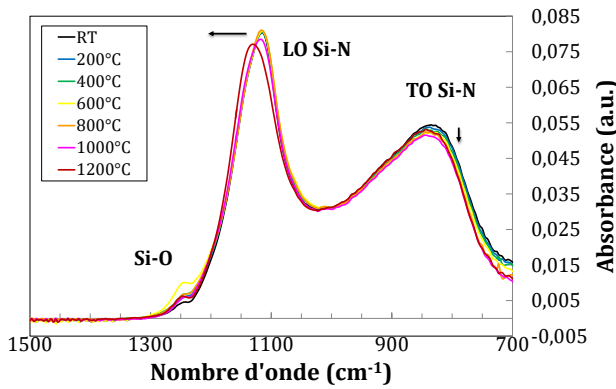


Figure 4-20. Evolution de la bande d'absorption Si-O et Si-N après recuits comprenant des paliers isothermes de 2 heures d'un collage LPCVD SiN//SiN (30 nm), obtenue à partir des analyses FTIR- $T_B$ .

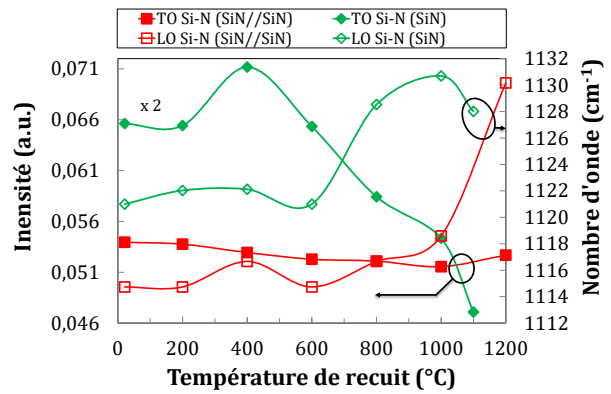


Figure 4-21. Evolution de l'intensité de la bande TO Si-N ( $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la position de la bande LO Si-N en fonction de la température de recuit, extraite des analyses FTIR- $T_B$ . La série de mesure de la bande LO Si-N a été multipliée par 2 dans le cas de la surface SiN nettoyée  $O_3$ -RCA et recuite sous  $O_2$ .

Concernant la bande d'absorption Si-N, la Figure 4-21 représente l'aire de la bande d'absorption des TO Si-N et la position de la bande d'absorption LO Si-N, en fonction de la température de recuit pour une structure collée et une surface libre. L'évolution de la bande TO Si-N n'est pas évidente à confirmer au vu de la trop faible variation et la nature non quantitative de l'analyse. Concernant le pic LO Si-N, un déplacement est observable dès  $T > 1000^\circ\text{C}$  montrant ainsi l'enrichissement en oxygène des liaisons Si-N également dans une structure collée, ici des deux empilements collés SiON/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Or si l'on se reporte à la littérature, Hayashi et *al.*, ont déjà pu simuler la présence de 10 nm d'un oxyde SiO<sub>2</sub> à l'interface de collage (activation plasma O<sub>2</sub>) pour des recuits basse températures :  $T \geq 150^\circ\text{C}$  [Hayashi et al. 2005]. Cela ne semble pas être le cas pour nos collages ou alors est non observable par FTIR- $T_B$ . Pourtant corrélés avec les résultats de la Figure 4-20, la diffusion de l'eau entraînant l'oxydation des liaisons Si-N ne semble pas prendre place à basse température ( $T \leq 600^\circ\text{C}$ ), résuggérant le caractère « barrière à l'eau » du nitrure déjà évoqué par Sabbione et *al* à ces températures. Toutefois sans analyses FTIR-MIR de la bande O-H, il est difficile de conclure. Toutefois la conversion du film natif SiON déjà présent initialement en SiO<sub>x</sub> pourrait prendre place.

*Afin de vérifier ces hypothèses et notamment l'oxydation du nitrure uniquement à haute température (600°C et plus) qui serait liée à un renforcement de l'énergie de collage par écrasement des aspérités et/ou expansion du volume, il est indispensable de réaliser des analyses XRR.*

#### 4.2.2.3.2. Evolution physique de l'interface de collage LPCVD a-SiN//a-SiN

L'évolution de l'interface de collage en fonction de la température de recuit a été étudiée à l'échelle nanométrique via des analyses de réflectivité des rayons X (XRR). Un profil de densité électronique pour un collage LPCVD SiN//SiN (30 nm) non recuit est présenté comme exemple en Figure 4-22. De plus, Les profondeurs et largeurs de l'interface sont extraites à partir de profils de densité électronique montrés en Figure 4-23 et multipliées entre elles afin d'obtenir l'air du trou d'interface.

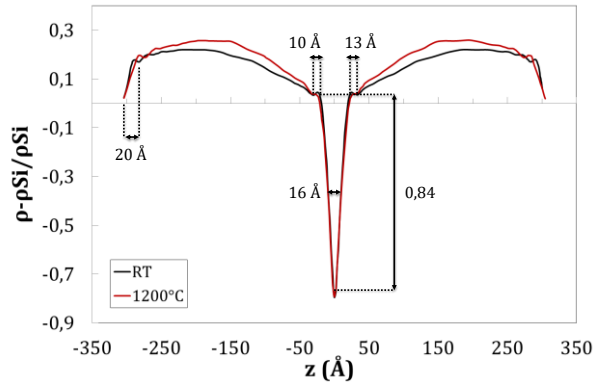


Figure 4-22. Profil de densité électronique d'un collage LPCVD SiN//SiN mesurée à RT après recuit avec un palier isotherme de 2 heures à 1200°C par réflectivité des rayons X.

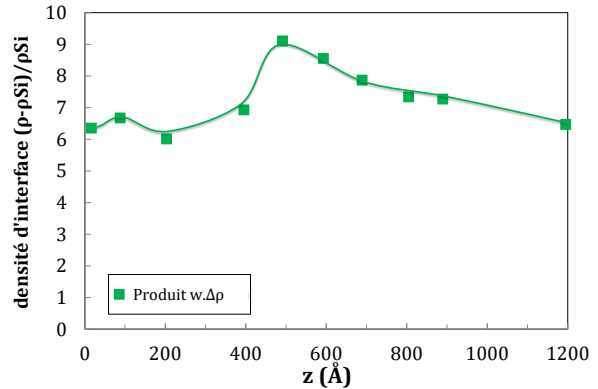


Figure 4-23. Produit de la largeur  $w$  et densité de l'interface  $\Delta\rho$  obtenues à partir des mesures XRR ( $\rho_{Si}=0,7 e^{-}/\text{\AA}^3$ ).

Pour des échantillons collés et non recuit (RT) on mesure une largeur d'interface d'environ 1,6 nm. D'autre part, on peut mesurer des épaisseurs de SiON de chaque côté du trou de densité de l'ordre de 1-1,3 nm, ainsi que 2-3 nm au niveau de l'interface de dépôt. La comparaison entre les échantillons collés non recuit et recuit à 1200°C, montre que l'aire du trou d'interface n'évolue pas, soit que la densité électronique de l'interface reste stable. L'eau semble être toujours présente à l'interface de collage, le nitrure agirait comme barrière à la diffusion de l'eau, confortant une de nos hypothèses. Si l'on regarde le produit  $w\Delta\rho$ , il montre peu d'évolution entre RT et 400°C, tout comme l'ensemble des analyses (SAM, FTIR) à l'exception d'une légère augmentation de l'énergie de collage entre RT et 100°C. Ensuite entre 400 et 500°C on observe une forte augmentation de  $w\Delta\rho$ , qui à densité électronique quasi-constante, et d'après les mécanismes de Ventosa [Ventosa et al. 2009], peut suggérer l'augmentation de la largeur d'interface et donc la formation de nanobulles à l'interface de collage. La réaugmentation progressive de l'énergie de collage à partir 400°C et la non évolution des spectres FTIR, du moins jusqu'à 500°C penchent également en ce sens pour nos collages LPCVD SiN//SiN. La visualisation de nanobulle de tailles comprises entre 5 et 13 nm par imagerie électronique à 700°C a pu être réalisée et conforte ce mécanisme (Figure 4-24).

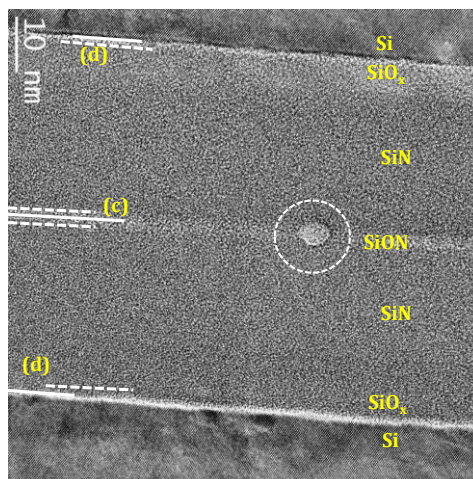


Figure 4-24. Image TEM d'un collage LPCVD SiN//SiN (30nm) recuit à 700°C. Observation d'oxyde à l'interface de collage (c) et de dépôt (d). (Observations réalisées par C.Guedj)

A partir de cette 600°C, le produit  $w\Delta\rho$  tend vers une diminution, nous supposons que l'eau parviendra partiellement à convertir du film SiON natif en SiO<sub>2</sub> sans jamais diffuser dans le



nitrures et à posteriori jusqu'au silicium bulk. Sur le cliché TEM à 700°C, on observe notamment un film continu de 3 nm d'oxyde natif SiON à l'interface de collage (c) sans réelle délimitation de celle-ci. Les quelques hypothèses émises préalablement comme la fermeture de l'interface de collage par écrasement des aspérités et/ou expansion du volume pourraient prendre place.

*Au cours de cette partie, nous avons pu proposer un début de mécanisme de collage pour les structures symétriques a-SiN//a-SiN, le dépôt étant obtenu par LPCVD. La Figure 4-25 résume ces mécanismes.*

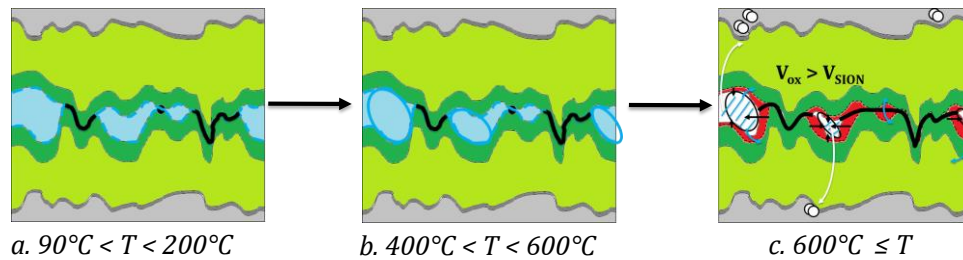


Figure 4-25. Fermeture de l'interface de collage par écrasement des points de contact, via les réactions [4.10][4.11] [4.12], et conversion du film natif SiON en oxyde de type SiO<sub>x</sub>, avec formation de nanobulle d'eau grâce à l'effet barrière du film de nitrure.

*Dans une première phase, on assiste à l'écrasement des aspérités prématurément favorisé par la présence de l'oxyde natif SiON et la formation successive de liaisons de nature différente, Si-NH-Si, Si-ON-Si puis Si-O-Si. L'eau reste ensuite confinée à l'interface de collage en formant des nano bulles (étape b) à l'aide du renforcement de la tenue mécanique de collage. Pour  $T \geq 600^\circ\text{C}$ , l'eau de l'interface est partiellement consommée lors de l'oxydation du film natif SiON, il y a alors conversion de cet oxyde vers un oxyde de type SiO<sub>x</sub>. (étape c). Nous pensons ici que ce phénomène engendre une expansion du volume de l'oxyde généré provoquant une augmentation de la surface de contact des aspérités traduit par une forte augmentation de la tenue mécanique du collage à partir de 600°C et plus. A ces températures l'hydrogène ou autres sous-produits alors générés à l'interface de collage peuvent diffuser dans le silicium ce qui évite l'apparition d'une quelconque défektivité, une mauvaise solubilité de l'hydrogène est alors mise en cause. Ici nous interprétons cette gestion de l'eau à l'interface de collage drivée par l'effet barrière du film natif SiON (500-600°C) et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $T > 1200^\circ\text{C}$ ) pour un multicouche d'épaisseur d'environ 30 nm.*

#### 4.2.3. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES ASYMETRIQUES : SiN//Si

##### 4.2.3.1. Défectivité des collages LPCVD a-SiN//Si

Contrairement aux collages symétriques LPCVD SiN//SiN qui montrent une très bonne qualité d'interface de collage, sans défauts macroscopiques, sur toute la gamme d'étude : [RT-1200°C], nous observons pour les collages asymétriques LPCVD SiN//Si une défektivité dès les premiers recuits à 200°C. Afin d'étudier finement la formation de défaut à l'interface de collage, des analyses SAM ont été réalisées pour les différents recuits allant de RT à 1200°C. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4-26. Comme vu au chapitre 2, aucun défaut n'est visible à RT.

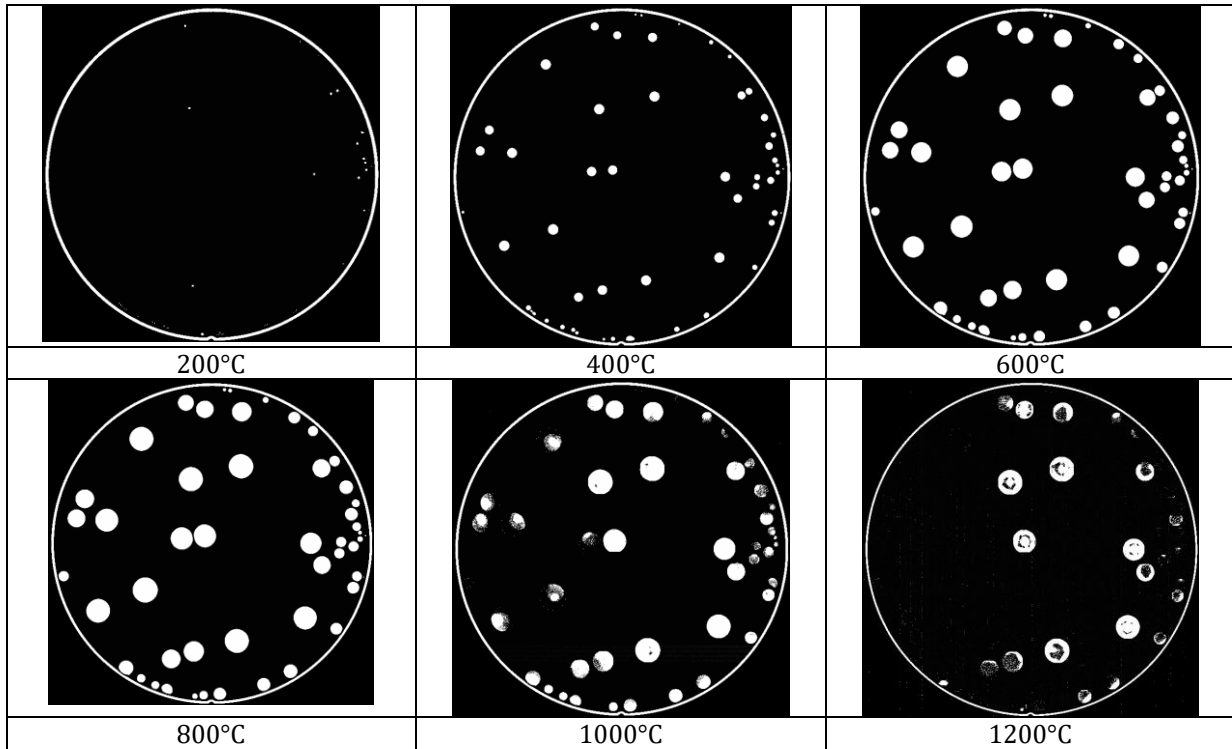


Figure 4-26. Images SAM de collage LPCVD SiN//Si (30 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures.

Dans un premier temps, on peut remarquer l'apparition de défauts dès 200°C dont une augmentation en nombre et en taille est notable jusqu'à 800°C. A plus haute température ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) la défektivité diminue progressivement. En effet, les petits défauts ont alors complètement disparu tandis que les défauts de taille importante se sont dégonflés (contact au centre des défauts). La qualité de l'interface de collage semble avoir été dégradée de façon irréversible ne menant pas à la guérison totale de ces défauts. La faible quantité d'hydrogène contenue dans des dépôts LPCVD ne peut être l'origine de cette défektivité, comme le valide la Figure 4-27. En effet, un dégazage à très haute température sous atmosphère inerte préalable au collage n'a eu qu'un impact limité sur la densité de défaut ainsi que sur leur évolution.

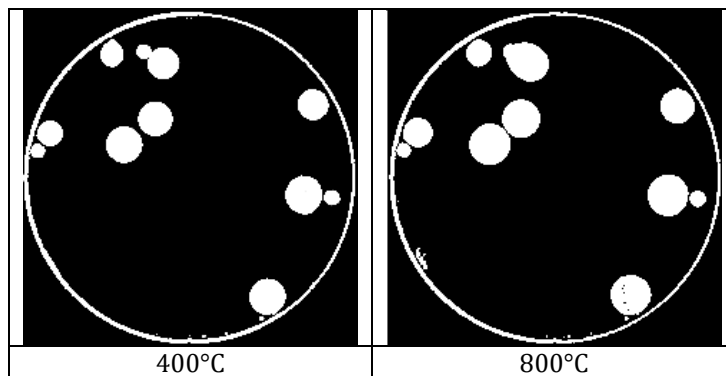


Figure 4-27 Images SAM de collage LPCVD SiN//Si (30 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures. Avant collage une étape de dégazage est effectuée à 950°C durant 1h sous  $\text{N}_2$ .

Il semble donc que la quantité de gaz produit dès 200°C provienne de la gestion de l'eau piégée à l'interface de collage, soit par l'oxydation du silicium soit du nitrure. Celle du nitrure semble peu probable à très basse température pour générer autant d'hydrogène au vue des résultats des structures symétriques. L'oxydation du silicium, quant à elle, s'effectue dès 150°C

après diffusion de l'eau à travers l'oxyde natif dans les collages Si//Si et génère une défektivité semblable à celle observée ici. Nous supposons donc dans un premier temps que la gestion de l'eau interfaciale est exclusivement guidée par le substrat de silicium présent à l'interface de collage.

La capacité de stockage des gaz produits dans les réactions chimiques dépend de l'épaisseur du film, on peut ainsi chercher à préconiser une épaisseur « seuil » pour les futures applications. Dans le cas de collage standard de SiO<sub>2</sub>, un seuil d'épaisseur totale d'oxyde est estimée à 50 nm pour les collages Si//SiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> [Fournel et al. 2008; Vincent et al. 2009]. La Figure 4-28 présente notamment l'évolution de la défektivité à 400°C selon deux épaisseurs différentes de LPCVD SiN à l'interface de collage : 10 et 80nm.

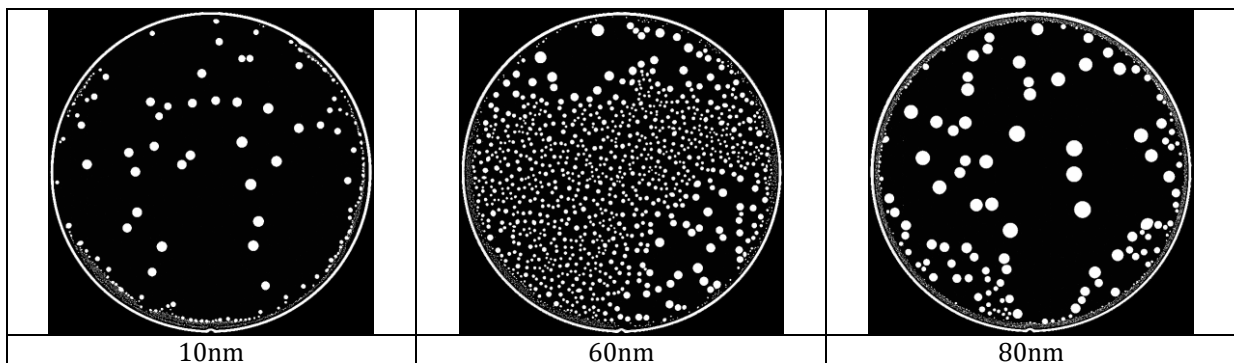


Figure 4-28. Images SAM de collage LPCVD SiN//Si après recuits comprenant un palier isotherme à 400°C de 2 heures pour une épaisseur de 10,60 et 80 nm.

Contrairement aux collages SiO<sub>2</sub>//Si, nous ne pouvons faire de corrélation entre épaisseur et capacité de stockage de l'hydrogène dans le cas de collage LPCVD SiN//Si et dans la gamme d'épaisseur étudiée. En effet une défektivité est toujours présente même pour une épaisseur importante de nitrure de silicium, démontrant la faible dissolution de l'hydrogène dans une matrice SiN, résultat que nous avons exploité dans l'analyse des mécanismes de collages symétriques.

#### 4.2.3.2. Evolution thermique de la tenue mécanique du collage LPCVD a-SiN//Si

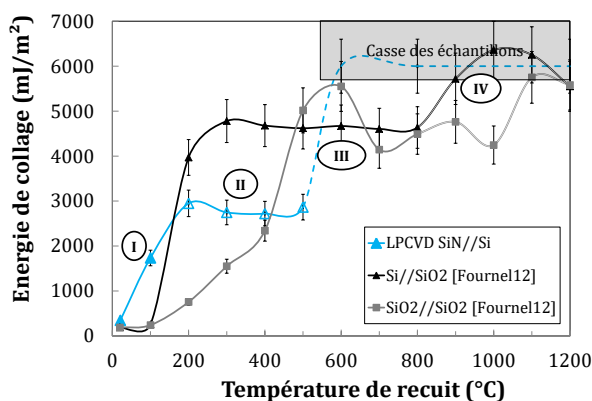


Figure 4-29. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage LPCVD SiN//Si (30 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

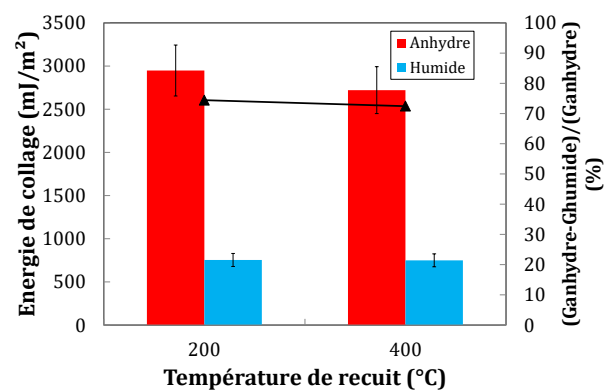
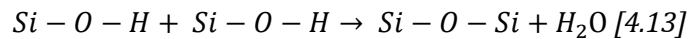


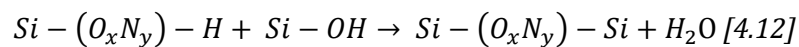
Figure 4-30. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère anhydre ou humide, d'un collage LPCVD SiN//Si (30nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

La Figure 4-29 présente l'évolution thermique de l'énergie de collage pour une épaisseur de film de nitrure de silicium déposée de 30nm. Les mesures obtenues sont comparées aux collages standards Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>.

Comme pour les collages symétriques, une évolution en plusieurs phases est également caractérisée dans le cas du collage LPCVD SiN//Si. On peut notamment distinguer une première augmentation de l'énergie de collage dès 100 °C dont la valeur atteinte est 1735 ± 10% mJ/m<sup>2</sup> (phase I). Comme pour le collage symétrique, la formation de liaisons Si-N-Si peut expliquer le renforcement mécanique à 100°C mais il est évident que la formation d'un plus grand nombre de liaisons covalentes intervient ensuite pour obtenir une énergie de collage nettement plus importante : de l'ordre de 2835 ± 115 mJ/m<sup>2</sup> à 200°C. Or contrairement aux collages SiN//SiN, la présence du substrat silicium et son oxyde natif SiO<sub>2</sub> apportent au système des liaisons de nature et densité différentes mais aussi CSC interne, responsable de l'écrasement des aspérités, différente. Au vu de l'énergie de liaison plus importante des liaisons Si-O que Si-N, respectivement 460 et 355 kJ.mol<sup>-1</sup>, l'énergie de rupture (de collage) est plus importante dans le cas de formation de pont siloxane inter plaque. Il est possible que la présence du silicium favorise la réaction classique suivante entre 100-200°C :



Il est aussi stipulé dans les travaux de Zhu et *al.*, la formation de liaison Si-ON-Si dès 120°C en présence de silanol, dans le cas particulier d'une couche SiON synthétisée par implantation oxygène/azote, par la relation que nous rappelons [Zhu et al. 2005] :



Le renforcement mécanique progressif entre RT et 200°C peut donc être relié à l'écrasement des aspérités en contact par la succession de deux étapes : formation de liaisons Si-N-Si entre [RT-100°C] et formation de liaisons Si-O-Si et/ou Si-ON-Si entre [100-200°C]. Une corrosion sous contrainte interne est aussi observée lors des mesures d'énergie de collage effectuées en atmosphère humide (Figure 4-30). Nous caractérisons notamment une diminution de l'énergie de 72-74% après 200 et 400°C vis-à-vis des mesures d'énergie de la Figure 4-29. Cette CSC est nettement supérieure à celles des collages SiN//SiN alors de 42 ± 1%, confortant notre idée d'un écrasement des aspérités plus aisé via la surface de silicium. Un palier d'énergie est ensuite maintenu jusqu'à des températures avoisinant 500°C (phase II) où la même valeur d'énergie de collage est caractérisée dans le cas des collages symétriques LPCVD SiN//SiN. Pour des températures supérieures, T ≥ 500 °C, on mesure un fort renforcement mécanique de l'interface de collage (phase III) et il devient difficile de réaliser la mesure sans casser les échantillons (phase IV). ). Il est intéressant de noter que cette phase III débute à la même température que pour les collages symétrique. La conversion de l'oxyde natif du nitrure à l'interface de collage doit alors ici aussi participer de façon importante à la fermeture de l'interface de collage.

Avant de continuer, il est intéressant de vérifier que nos mesures d'énergie sont comparables à celle obtenues dans la littérature par mesure humides (cf. Figure 4-31) nous obtenons globalement à des valeurs s'inscrivant dans une large plage de mesure.

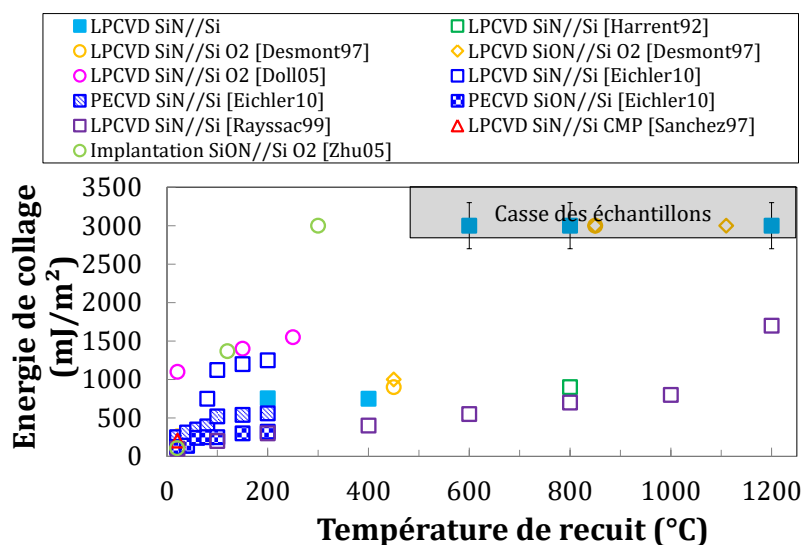


Figure 4-31. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère humide avec la littérature, d'un collage LPCVD SiN//Si (30 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures. (■ préparation chimique ◇ recuit d'oxydation ○ activation plasma △ CMP)

En effet, même pour des séquences de nettoyage relativement identiques (O<sub>3</sub>-RCA) et une méthode de dépôt similaire (LPCVD) à notre étude, les mesures d'énergie sont réparties dans une large gamme d'énergie pouvant aller de 250 à 1250 mJ.m<sup>-2</sup> à 200°C. Les très fortes énergies de collage obtenues en phase IV dans notre étude ne sont pas non plus observées par les autres travaux sauf dans le cas d'activation plasma. L'activation plasma est connue pour la création d'un oxyde SiON surfacique avant collage et son accroissement à l'interface de collage SiN//SiN dès 150°C [Hayashi et al. 2005]. Ces résultats montrent l'importance et la sensibilité de ces études au type de dépôts comme nous l'aborderons à la fin de ce chapitre.

#### 4.2.3.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage LPCVD a-SiN//Si

##### 4.2.3.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage LPCVD a-SiN//Si

Afin de préciser les mécanismes de collage, notamment la gestion de l'eau à l'interface de collage, des analyses FTIR-MIR sont réalisées sur les collages asymétriques LPCVD SiN//Si. L'évolution thermique de la bande d'absorption Si-H est exposée dans la Figure 4-32.

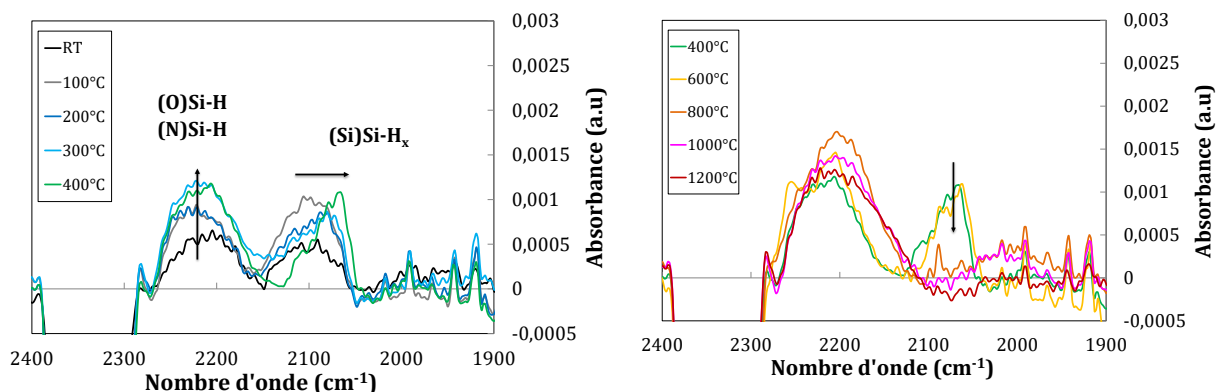
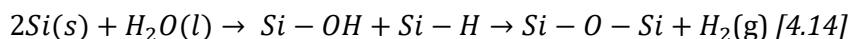


Figure 4-32. Evolution de la bande d'absorption Si-H après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures d'un collage LPCVD SiN//Si (30 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR. Un recuit de stabilisation à 950°C durant 1 heure sous N<sub>2</sub> a été appliqué avant collage.

La présence de liaisons Si-H en environnement silicium ( $2050\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ ), et en environnement oxygène et/ou azote ( $2150\text{-}2275\text{ cm}^{-1}$ ), est observable dès température ambiante contrairement aux collages symétriques où seule la contribution oxygène et/ou azote était discernable sur la Figure 4-19. Pour des recuits entre RT et  $400^\circ\text{C}$ , la position des pics (Si)Si-H se décale vers des plus petits nombres d'ondes montrant ainsi la disparition des liaisons de type (Si)Si-H<sub>3</sub> au profit de liaisons (Si)Si-H. En parallèle la contribution de la bande Si-H en environnement oxygène et/ou azote, augmente et se décale vers des grands nombres d'ondes, montrant ainsi la 1<sup>ère</sup> étape de l'oxydation du silicium selon le schéma réactionnel suivant :



Une phase de stabilisation semble prendre place entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$ . La disparition des pics (Si<sub>3</sub>)Si-H à  $800^\circ\text{C}$  au profit d'une augmentation supplémentaire des pics (O)Si-H et (N)Si-H, qui se décalent vers des plus petits nombres d'onde, montre ici l'oxydation complète du silicium. Il est surprenant de constater une oxydation complète à cette température dans le cas du silicium, sachant que celle-ci prend place entre  $150$  et  $350^\circ\text{C}$  pour le cas des collages Si//SiO<sub>2</sub>. Il semble donc que la présence d'une couche SiN à l'interface de collage ralentisse cette oxydation ou qu'on parle ici de l'oxydation du film natif SiON.

Pour plus d'information sur l'évolution des liaisons Si-N, nous nous intéressons à l'évolution de l'interface de collage au cours des traitements thermiques via des analyses FTIR-T<sub>B</sub>. En Figure 4-33, est présentée les bandes d'absorption LO Si-O ( $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ ) et LO et TO Si-N ( $\sim 1125$  et  $835\text{ cm}^{-1}$ ) après recuit dans la gamme de température [RT- $1200^\circ\text{C}$ ] pour les structures collées LPCVD SiN//Si.

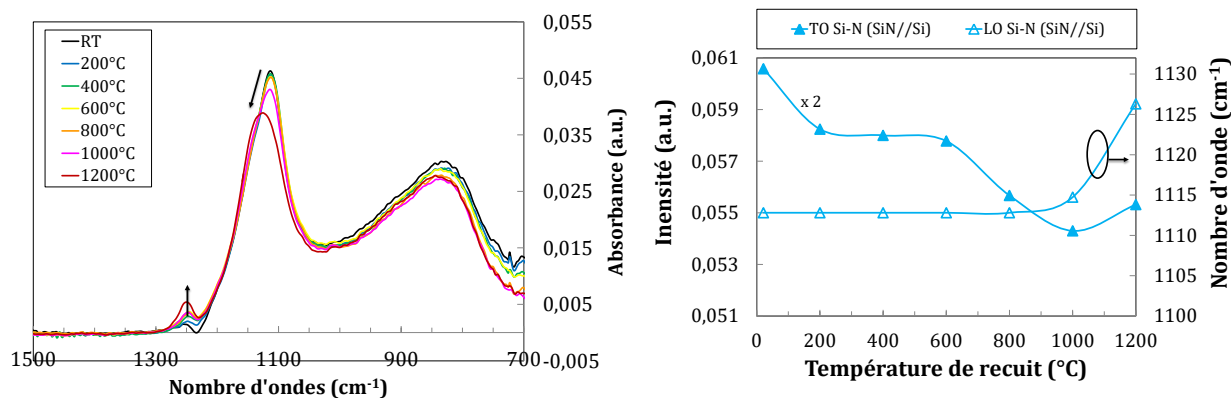


Figure 4-33. Evolution de la bande d'absorption Si-O et Si-N après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures d'un collage LPCVD SiN//Si (30 nm), obtenue à partir des analyses FTIR-T<sub>B</sub>.

Figure 4-34. Evolution de l'intensité de la bande TO Si-N ( $\sim 835\text{cm}^{-1}$ ) et de la position de la bande LO Si-N en fonction de la température de recuit.

On peut remarquer une augmentation d'intensité de la bande Si-O vers  $1250\text{ cm}^{-1}$  témoignant de la forte réactivité du silicium lors des recuits comme mentionnée précédemment. La Figure 4-34 représente l'intensité de la bande d'absorption des TO Si-N et la position de la bande d'absorption LO Si-N, en fonction de la température de recuit. Les exploitations obtenues dans le cas d'un collage LPCVD SiN//Si sont comparées au collage LPCVD SiN//SiN. On retrouve, après  $600^\circ\text{C}$ , une diminution de l'intensité de la bande TO pouvant être expliquée par l'oxydation du SiON. Pour les très hautes températures, avec le shift de la position du pic LO, on retrouve l'enrichissement en oxygène des liaisons Si-N. Comme pour les collages symétriques SiN//SiN, le SiON se réarrange pour former un composé plus proche du SiO<sub>2</sub>.

Les mesures XRR sur cette structure n'ont pas pu être réalisées dans cette étude. Il est néanmoins possible de proposer un mécanisme de collage pour ces structures asymétriques a-SiN//Si, le dépôt étant obtenu par LPCVD. La Figure 4-25 résume ces mécanismes.

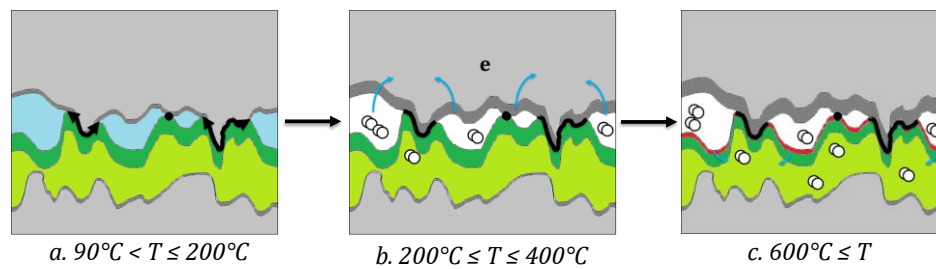


Figure 4-35. Fermeture de l'interface de collage par écrasement des points de contact, via les réactions [4.10][4.11] [4.12], et oxydation de l'oxyde natif de silicium après diffusion de l'eau pour  $150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$ .

Dans une première phase, conjointement à l'écrasement des favorisé par la CSC des oxydes de surface SiON puis SiO<sub>2</sub> (phase a). Ensuite l'eau est consommée de façon importante à l'interface de collage avec l'oxydation du substrat de silicium et production d'hydrogène dès 200°C (étape b). Dans cette structure, des défauts de collages apparaissent à basse température, et 80 nm de nitrure ne semble pas suffisant à stocker les sous-produits des réactions. Puis, il faut attendre 600°C, pour que l'eau restante parvienne jusqu'à l'oxyde natif de nitrure SiON et l'oxyde un SiO<sub>2</sub> (étape c). Il y a alors une seconde source d'hydrogène et autres sous-produits se stockant directement dans les défauts préexistante, les élargissant. A plus hautes températures ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ), comme pour les collages symétriques, les sous-produits peuvent diffuser dans le silicium et l'on voit effectivement diminuer la défektivité à hautes températures. Une meilleur gestion de la quantité d'eau emprisonnée à l'interface de collage à RT et/ou plus grande épaisseur de stockage pourrait faire de ce collage Si//SiN un très bon candidat pour les applications basses températures. Des études sont en cours dans le laboratoire sur cette thématique.

#### 4.2.4. EXTENSION DU MODELE A D'AUTRES DEPOTS SiN : ALD ET PECVD

Au cours de cette étude nous avons pu proposer des mécanismes de collage dans le cadre de collage direct avec une ou plusieurs couches de nitrure de silicium déposées exclusivement par voie LPCVD. Cependant, comme nous l'enseigne la littérature la nature du dépôt peut fortement impacter l'évolution des collages. Nous avons décidé de regarder très brièvement les deux autres types de dépôts obtenus par PECVD et ALD à notre disposition. La technique de dépôt par LPCVD permet notamment d'obtenir des dépôts avec une faible quantité d'impureté et d'hydrogène, pouvant générer des défauts parasites lors des recuits de consolidation [Stoffel et al. 1996]. Grâce au faible pourcentage d'hydrogène des dépôts LPCVD, de l'ordre de 3-8 %, l'étude des mécanismes de collage n'est que peu dérangé par ce dégazage comme le validait la Figure 4-27. Avec un dépôt en voie chimique de couche atomique (ALD), nous espérons également avoir un faible pourcentage d'hydrogène dans la matrice : environ 5-10% [Knoops et al. 2015]. A contrario, il est connu que les dépôts PECVD de SiN possèdent un taux d'hydrogène plus important, de l'ordre de 10-40 % selon les paramètres de dépôt (précurseurs, pression, température [Chow et al. 1982]. Il est donc indispensable de vérifier la nécessité d'un recuit de dégazage avant collage et d'en optimiser la température pour des collages à base de nitrure PECVD mais également ALD.

#### 4.2.4.1. Défectivité des collages PECVD et ALD

Dans cette partie, nous proposons de nous focaliser sur l'étude de la défectivité après recuit des collages SiN//SiN et SiN//Si, les films minces ayant été obtenus par ALD ou PECVD sur des substrats silicium de 300 mm de diamètre. Nous analysons, dans un premier temps, la formation de défauts de collage par microscopie acoustique lors des recuits de consolidation allant de RT à 1200°C pour les collages symétriques ALD. Aucun dégazage avant collage n'a été encore réalisé pour les deux films d'épaisseur 10 nm.

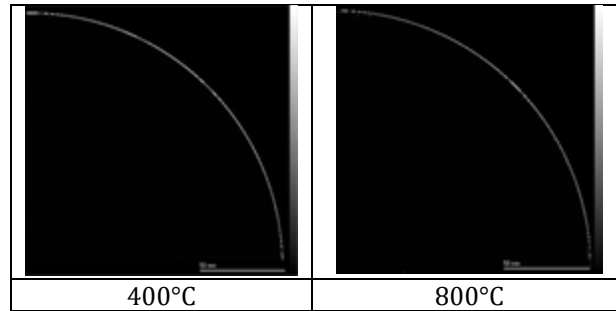


Figure 4-36. Images SAM de collage ALD SiN//SiN (10 nm) après recuits comprenant des paliers successifs isothermes de 2 heures. Aucun recuit de dégazage préalable au collage n'a été réalisé.

Les résultats, dont deux exemples d'images SAM à 400 et 800°C sont données dans la Figure 4-36, montrent une défectivité nulle au cours des recuits. Les dépôts ALD, comme les films LPCVD, ne nécessitent donc pas d'étape de dégazage avant collage.

Concernant, les collages PECVD SiN//SiN, les observations SAM dévoilent une « forte » défectivité à ces deux températures d'analyse pour les films non dégazés (Figure 4-37 colonne a). Nous attribuons cette défectivité à la forte présence d'hydrogène contenu dans les dépôts PECVD. Afin de déshydrogéner ces films minces, nous avons regardé l'impact de la température d'un recuit avant collage sur la défectivité obtenue après collage et consolidation. La Figure 4-37 présente les caractérisations acoustiques de collages symétriques SiN//SiN selon différentes température de dégazage avant collage : 400, 600 et 950°C. Les recuits juste après dépôts ont pu être réalisés sur l'équipement automatique VT412 sous atmosphère N<sub>2</sub>.

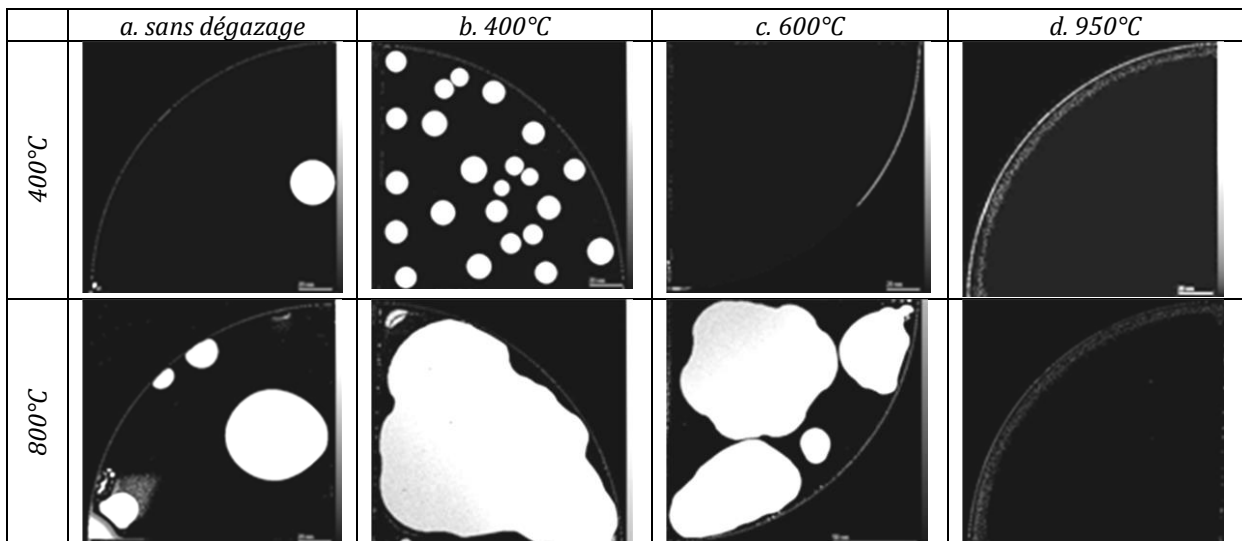


Figure 4-37. Images SAM de collage PECVD SiN//SiN (30 nm) après recuits comprenant un palier isothermes de 2 heures à 400 et 800°C. Avant collage une étape de dégazage est effectuée à (b) 400°C, (c) 600°C et (d) 950°C durant 1h sous N<sub>2</sub>.



Nous observons l'apparition d'une défektivité dès 400°C lorsque le dégazage a été effectué dans une gamme de température allant de (a) RT à (b) 400°C. L'origine de cette défektivité peut notamment être attribuée à la présence de liaisons Si-H qui en se rompant libèrent de l'hydrogène. En effet pour des dégazages à plus haute température ( $T \geq 600^\circ\text{C}$ ) aucune défektivité n'est observée à 400°C. Pour un recuit de collage à plus haute température (800°C), les collages ayant subi une étape préliminaire de dégazage à RT, 400 ou 600°C (a-c) montrent une très forte augmentation de la défektivité qui peut être attribuée à la rupture des liaisons N-H. Pour un dégazage à 950°C durant 1 heure sous  $\text{N}_2$ , toutes les liaisons hydrogénées semblent avoir disparu, n'induisant pas de production de gaz à l'interface de collage, comme le valide la Figure 4-37-colonne d. Par la suite, les dépôts PECVD seront systématiquement recuits à cette température avant collage.

Nous nous intéressons maintenant à la défektivité des collages asymétriques de substrat silicium et d'une couche de nitrure ALD non dégazée ou d'un film PECVD dégazé durant 1h sous atmosphère inerte à 950°C. Les résultats acoustiques obtenus sont présentés en Figure 4-38.

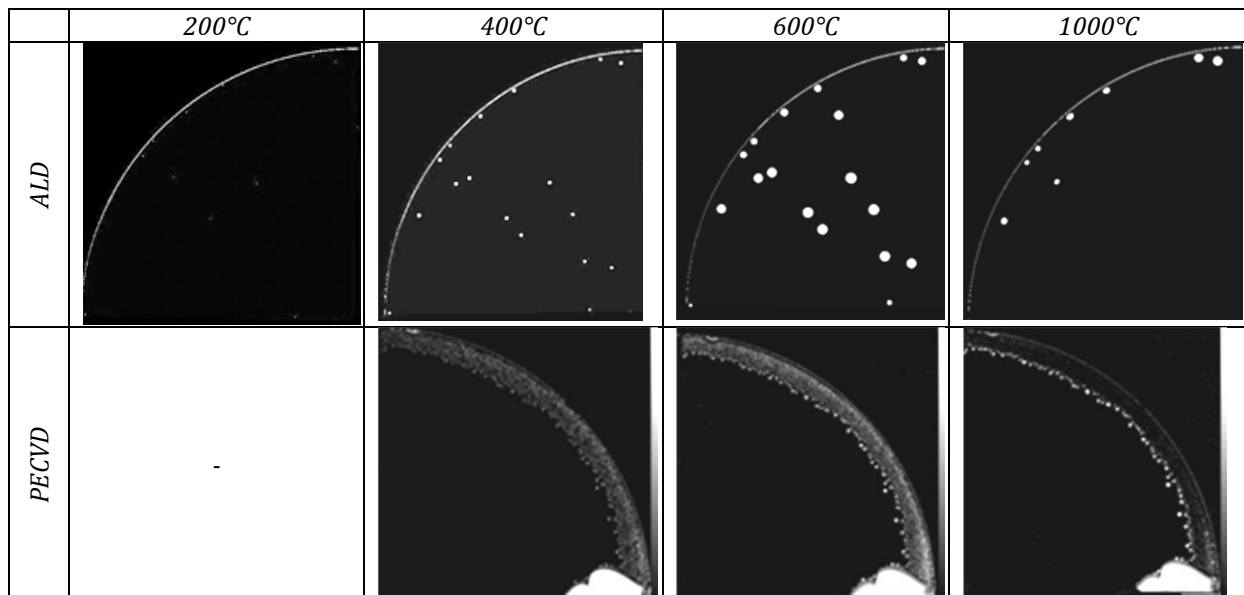


Figure 4-38. Images SAM de collage ALD et PECVD SiN//Si (10 nm) après recuits successifs comprenant des paliers isothermes de 2 heures. Avant collage une étape de dégazage est effectuée à 950°C durant 1h sous  $\text{N}_2$  pour les dépôts PECVD.

Nous constatons la même évolution de la défektivité de collage entre les structures ALD et LPCVD SiN//Si avec l'apparition de défauts dès 200°C. A contrario, mis à part la collerette de défektivité en bord de plaques, les structures PECVD SiN//Si ne semblent pas développer de défektivité pour la gamme de température étudiée. La zone de défauts s'étend sur une distance de 15 mm, on l'attribue notamment à la diffusion, le long de l'interface de collage, de l'eau de l'atmosphère extérieure liée au vieillissement des collages à RT, ce phénomène de diffusion interfaciale ne sera pas étudié dans ce travail. Cependant pour une épaisseur identique de 10nm, ces résultats mettent l'accent sur la différence de solubilité de l'hydrogène entre ces différents dépôts. Le dépôt PECVD pouvant contenir intrinsèquement une plus grande d'hydrogène, c'est un avantage certain pour le collage asymétrique, si toutefois son réservoir est réinitialiser avant collage par un recuit.

#### 4.2.4.2. Evolution thermique de la tenue mécanique des collages

Nous nous intéressons maintenant aux tenues mécaniques de ces collages. La Figure 4-39 présente l'évolution de l'énergie de collage pour les structures SiN//SiN et SiN//Si selon la température de recuit après collage et la méthode de dépôt : ALD, PECVD et LPCVD.

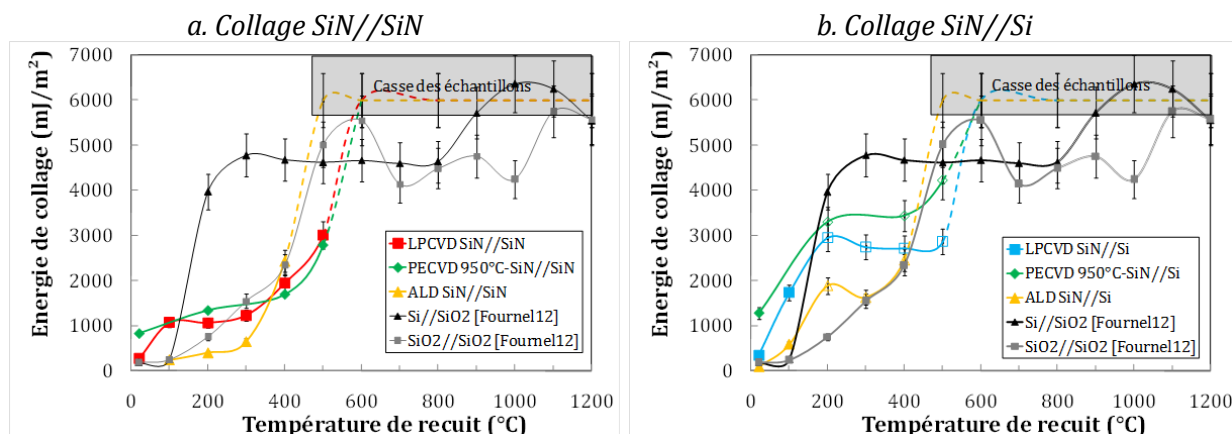


Figure 4-39. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, de collages (a) SiN//SiN et (b) SiN//Si pour différentes épaisseurs et méthodes de dépôt : 10nm d'ALD, 30nm de PECVD dégazé à 950°C (1 h sous N<sub>2</sub>) et 30nm de LPCVD. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

Sur la Figure 4-39(a) on constate une évolution identique de l'énergie de collage ( $\Delta = 5\%$ ) pour les structures LPCVD et PECVD SiN//SiN sur l'ensemble de gamme de température étudiée, à l'exception de la valeur à RT :  $830 \pm 10\%$  mJ.m<sup>-2</sup>. Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cadre d'un collage LPCVD SiN//SiN vieilli. Ici le temps d'attente était de 22 jours pour la mesure du collage PECVD. L'impact du vieillissement ne sera pas étudié dans ce travail mais fait l'objet de développements importants au sein du laboratoire [Fournel et al. 2015]. Dans le cas d'un collage symétrique avec un dépôt ALD, l'augmentation d'énergie de collage se fait plus tardivement à  $T \geq 400^\circ\text{C}$ . Cette faible réactivité des couches ALD pourrait être attribuée à une plus faible aptitude des surfaces à former des liaisons Si-N ou Si-O inter plaque. Le mode de dépôt couche par couche peut en effet saturer complètement et parfaitement l'ensemble des liaisons. L'écrasement des aspérités serait alors plus difficile en raison d'une corrosion sous contrainte interne plus difficile à mettre en place.

Contrairement aux collages symétriques, l'évolution de la tenue mécanique des collages SiN//Si est identique pour l'ensemble des méthodes de dépôt (cf. Figure 4-39(b)). La première phase d'évolution entre RT et 200°C, étant principalement due à la réactivité de la surface de silicium, il n'est pas étonnant de retrouver un comportement similaire pour les trois dépôts. Nous retrouvons également ici la plus faible réactivité des couches d'ALD à la formation des liaisons covalentes. Sur les plateaux d'énergie de collage, on mesure entre 200°C et 500°C, des valeurs d'énergie différentes :  $1760 \pm 130$  mJ.m<sup>-2</sup>,  $2835 \pm 115$  mJ.m<sup>-2</sup> et  $3370 \pm 70$  mJ.m<sup>-2</sup> respectivement pour les collages asymétriques ALD, LPCVD et PECVD. La plus forte énergie des collages PECVD, déjà observable sur la Figure 4-39(a), est très certainement liée aux propriétés physico-chimiques de l'oxyde natif SiO<sub>n</sub> permettant l'écrasement des aspérités. Des travaux au sein du Laboratoire sont en cours afin de relier propriétés mécaniques et écrasement des aspérités.

---

### 4.3. RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la réalisation et les mécanismes de collage pour des collages directs hydrophiles avec à l'interface une ou plusieurs couches de nitrure de silicium obtenues selon trois méthodes de dépôt chimique (ALD, PECVD et LCVD).

Avant collage, il a été nécessaire de réaliser une étude préliminaire sur les différents dépôts. Après vérification des critères de collabilité favorables à un collage direct hydrophile juste après les trois différents dépôts, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un oxyde de surface de type  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  abrégée « SiON ». Cet oxyde natif du nitrure de silicium résulte de l'exposition des films à l'atmosphère de la salle blanche. Relativement stable et facilement hydrolysable, l'un des premiers objectifs de cette étude préliminaire avant collage a été de déterminer un traitement de surface adéquate rendant la surface de cet oxyde hydrophile. Nous nous sommes intéressés au nettoyage chimique  $\text{O}_3$ -RCA, usuellement employés pour les surfaces de silicium et d'oxyde de silicium. Par cette séquence chimique, nous avons été en mesure d'obtenir des surfaces très hydrophiles tout en conservant une bonne rugosité sans altérer la composition chimique, presque stœchiométrique ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), du cœur de la couche SiN rendant ainsi les collages hydrophiles réalisable.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact des traitements thermiques. La forte présence d'hydrogène au sein du dépôt, via des liaisons Si-H et N-H, est observable pour les films PECVD uniquement, et pouvait constituer un élément perturbateur pour la lecture des mécanismes de collage à base de SiN. Nous nous sommes alors consacrés aux dépôts de type LPCVD. Nous avons pu démontrer que des recuits à très haute température ( $T \geq 950^\circ\text{C}$ ) induisent la rupture de ces liaisons hydrogénées, la défektivité des collages n'étant plus impactée. Au cours de cette étude nous avons également pu approfondir les mécanismes d'oxydation du nitrure lors de recuits sous différentes atmosphères oxydantes. Nous avons pu notamment observer la conversion progressive de l'empilement SiON/SiN en  $\text{SiO}_x/(\text{SiON})/\text{SiN}$  dès  $600^\circ\text{C}$  et plus. L'oxydation s'accompagne d'une expansion de volume du film, le taux de conversion de SiN en  $\text{SiO}_x$  étant de 60%, qui jouera un rôle dans les mécanismes de collage. Cette oxydation ne semble pourtant pas endommager la microrugosité de surface et l'hydrophilie des dépôts, qui restent compatibles avec le collage direct hydrophile après nettoyage  $\text{O}_3$ -RCA.

A partir de ces résultats, nous avons établi dans une seconde partie les mécanismes de collages de deux différentes structures SiN//SiN et SiN//Si au moyen de films LPCVD d'épaisseur comprise entre 10 et 80 nm. Plusieurs phases illustrées dans la Figure 4-40 pour le collage LPCVD SiN//SiN peuvent être distinguées.

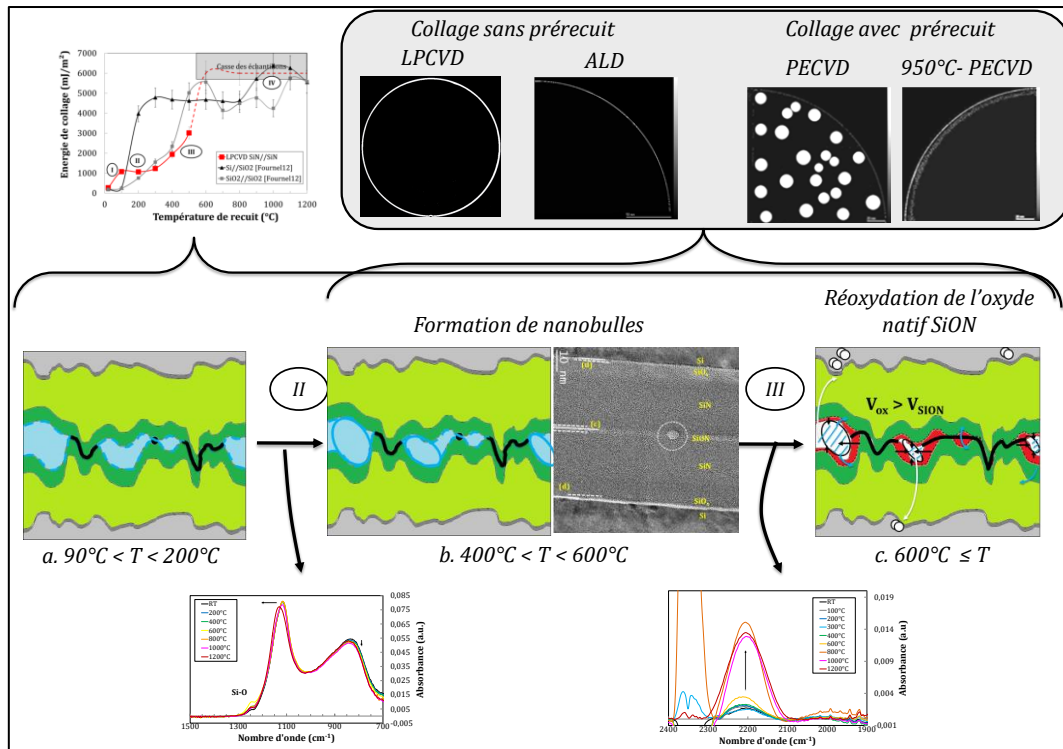


Figure 4-40. Résumé des mécanismes de collage dans les structures LPCVD SiN//SiN d'un point de vue de l'évolution structurale des interfaces d'une part, et des espèces piégées d'autres part.

Dans une première phase, on assiste à l'écrasement des aspérités prématurément favorisées par la présence de l'oxyde natif SiON (dès 100°C) et la formation successive de liaisons de nature différente, Si-NH-Si, Si-ON-Si puis Si-O-Si. L'eau reste ensuite confinée à l'interface de collage en formant des nano bulles (étape b) à l'aide du renforcement de la tenue mécanique de collage. Pour  $T \geq 600^\circ\text{C}$ , l'eau de l'interface est partiellement consommée lors de l'oxydation du film natif SiON, il y a alors conversion de cet oxyde vers un oxyde de type  $\text{SiO}_x$  (étape c). Nous pensons ici que ce phénomène engendre une expansion du volume de l'oxyde généré provoquant une augmentation de la surface de contact des aspérités traduit par une forte augmentation de la tenue mécanique du collage à partir de 600°C et plus. A ces températures, l'hydrogène ou autres sous-produits alors générés à l'interface de collage peuvent diffuser dans le silicium ce qui évite l'apparition d'une quelconque défektivité, une mauvaise solubilité de l'hydrogène est alors mise en cause. La forte énergie de collage ne favorise également pas la nucléation de sites préférentiels de stockage à l'interface. Ici nous interprétons cette gestion de l'eau à l'interface de collage dirigée par l'effet barrière du film natif SiON (500-600°C) et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour un multicouche d'épaisseur d'environ 30 nm.

Les mêmes mécanismes peuvent être transposés aux collages directs à base de nitrure déposé par ALD et PECVD sous certaines conditions. En effet les films PECVD, qui comprennent une forte concentration d'hydrogène après dépôt, nécessite un prérecuit avant collage à 950°C sous atmosphère inerte. Aucune défektivité n'est alors observée après recuit pour les collages PECVD prérecuits et les collages ALD. Nous avons pu également remarquer que les collages PECVD possèdent une tenue mécanique supérieure aux collages LPCVD et ALD. Il serait alors intéressant de se pencher sur l'impact de la qualité de l'oxyde natif et/ou sur les propriétés mécaniques de l'interface de collage, notamment sur la capacité des aspérités à s'écraser.

Ensuite nous nous sommes intéressés aux collages asymétriques LPCVD SiN//Si dont les mécanismes de collage sont illustrés dans la Figure 4-41.

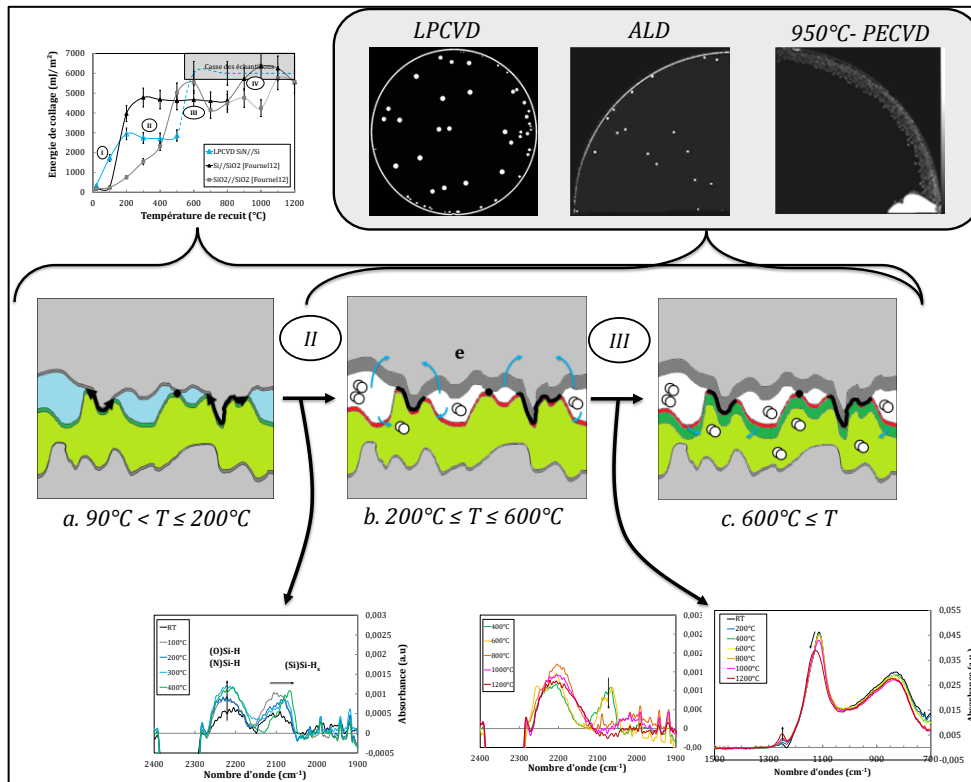


Figure 4-41. Résumé des mécanismes de collage dans les structures LPCVD SiN//Si d'un point de vue de l'évolution structurale des interfaces d'une part, et des espèces piégés d'autres part.

Dans une première phase, conjointement à l'écrasement des favorisé par la CSC des oxydes de natif SiON du nitrure puis SiO<sub>2</sub> du silicium bulk (phase a). Ensuite, l'eau est consommée de façon importante à l'interface de collage avec l'oxydation du substrat de silicium et production d'hydrogène dès 200°C (étape b). Dans cette structure, des défauts de collages apparaissent à basse température, et 80 nm de nitrure ne semble pas suffisant à stocker les sous-produits des réactions. Puis, il faut attendre 600°C, pour que l'eau restante parvienne jusqu'à l'oxyde natif de nitrure SiON et l'oxyde en SiO<sub>2</sub> (étape c). Il y a alors une seconde source d'hydrogène et autres sous-produits se stockant directement dans les défauts préexistante, les élargissant. A plus hautes températures ( $T > 800^\circ\text{C}$ ), comme pour les collages symétriques, les sous-produits peuvent diffuser dans le silicium et l'on voit effectivement diminuer la défektivité à hautes températures. Une meilleur gestion de la quantité d'eau emprisonnée à l'interface de collage à RT et/ou plus grande épaisseur de stockage pourrait faire de ce collage Si//SiN un très bon candidat pour les applications basses températures.

Les mêmes mécanismes peuvent être transposés aux collages directs à base de nitrure déposé par ALD et PECVD, ce dernier toujours pré-recuit à 950°C. La réinitialisation du réservoir de stockage pour le dépôt PECVD semble être une excellente solution pour obtenir un collage Si//SiN non défektivieux sur une large gamme de température.

## 4.4. BIBLIOGRAPHIE

- BEILLIARD, Y. 2015. Étude de l'intégration du collage direct cuivre/oxyde pour l'élaboration d'une architecture 3D-SiC. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité micro et nano électronique. .
- BOWER, R.W., ISMAIL, M.S., AND ROBERDS, B.E. 1993. Low temperature Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> direct bonding. *Applied Physics Letters* 62, 26, 3485–3487.
- BUSSMANN, U., MEERBACH, F.H.J., AND TE KAAAT, E.H. 1989. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystallization during high temperature nitrogen implantation into silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 39, 1–4, 230–233.
- CHOW, R., LANFORD, W.A., KE-MING, W., AND ROSLER, R.S. 1982. Hydrogen content of a variety of plasma-deposited silicon nitrides. *Journal of Applied Physics* 53, 8, 5630–5633.
- CIOCCIO, L.D., RADU, I., BAUDIN, F., ET AL. 2013. Wafer Level 3D Stacking Using Smart Cut and Metal-Metal Direct Bonding Technology. *ECS Transactions* 50, 7, 169–175.
- DE BEAUMONT, C. 2007. Mise en Oeuvre de diélectrique thermiquement conducteurs dans la technologie de fabrication Smart-Cut de substrats Silicium sur Isolant. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité micro et nano électronique. .
- DENISSE, C., SMULDERS, H., HABRAKEN, F., AND VAN DER WEG, W. 1989. Oxidation of plasma enhanced chemical vapour deposited silicon nitride and oxinitride films. *Applied Surface Science* 39, 23–32.
- DESMOND, C.A., OLUP, J.J., ABOLGHASEM, P., FOLTA, J., AND JERNIGAN, G. 1997. Analysis of nitride bonding. *The Electrochemical Society Proceeding*, 171–178.
- DOLL, A., RABOLD, M., GOLDSCHMIDTBÖING, F., AND WOIAS, P. 2005. Versatile low temperature wafer bonding and bond strength measurement by a blister test method. *Microsystem Technologies* 12, 5, 418–429.
- ENDLER, I., LEONHARDT, A., SCHÖNHERR, M., AND WOLF, E. 1991. Plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride from SiCl<sub>4</sub>, nitrogen and hydrogen on hard metals. *Journal of Materials Science* 26, 3, 782–786.
- FOURNEL, F., MARTIN-COCHER, C., RADISSON, D., ET AL. 2015. Water Stress Corrosion in Bonded Structures. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P124–P130.
- FOURNEL, F., MORICEAU, H., VENTOSA, C., ET AL. 2008. Low Temperature Wafer Bonding. *ECS Transactions* 16, 8, 475–488.
- FRÄNZ, I. AND LANGHEINRICH, W. 1971. Conversion of silicon nitride into silicon dioxide through the influence of oxygen. *Solid-State Electronics*, Volume 14, 499–505.
- FUBINI, B., VOLANTE, M., BOLIS, V., AND GIAMELLO, E. 1989. Reactivity towards water of silicon nitride: energy of interaction and hydration dehydration mechanism. *Journal of Materials Science* 24, 549–556.
- HAYASHI, S., SANDHU, R., WOJTOWICZ, M., SUN, Y., HICKS, R., AND GOORSKY, M.S. 2005. Determination of wafer bonding mechanisms for plasma activated SiN films with x-ray reflectivity. *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, 10A, A174–A178.
- ISMAIL, M.S. AND BOWER, R.W. 1990. Silicon nitride direct bonding. *Electronics Letters* 26, 14, 1044–1045.
- KATO, I., NUMADA, K., AND KIYOTA, Y. 1988. Oxidation Properties of Silicon Nitride Thin Films Fabricated by Double Tubed Coaxial Line Type Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* 27, Part 1, No. 8, 1401–1405.

- 
- KIM, C.-S., YOUN, W.-K., LEE, D.-K., SEOL, K.-S., AND HWANG, N.-M. 2009. Low-temperature deposition of crystalline silicon nitride nanoparticles by hot-wire chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* 311, 15, 3938–3942.
- KISSINGER, G. AND KISSINGER, W. 1991. Hydrophilicity of Silicon Wafers for Direct Bonding. *physica status solidi (a)* 123, 1, 185–192.
- KNOOPS, H.C.M., BRAEKEN, E.M.J., DE PEUTER, K., ET AL. 2015. Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride from Bis(tert-butylamino)silane and N<sub>2</sub> Plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 35, 19857–19862.
- LEE, W.Y. AND STRIFE, J.R. 1993. Effects of SiF<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> Concentrations on the Low-Pressure CVD of Polycrystalline  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* 76, 2, 542–544.
- LIAO, W.-S., LIN, C.-H., AND LEE, S.-C. 1994. Oxidation of silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature. *Applied Physics Letters* 65, 17, 2229–2231.
- LO, F.-S., CHIANG, C., LI, C., AND LEE, T.-H. 2014. Increasing more bonding energy in nitrogen plasma-activated wafer bonding by HF-dip. *The Electrochemical Society Solid State Letters* 3, 8, 102–104.
- MORICEAU, H., RAYSSAC, O., ASPAR, B., AND GHYSELEN, B. 2003. The bonding energy control: an original way to debondable substrates. *Electrochemical Society* 19, 49–56.
- MORICEAU, H., RIEUTORD, F., FOURNEL, F., ET AL. 2012. Low temperature direct bonding: An attractive technique for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability* 52, 2, 331–341.
- MORIN, P., RAYMOND, G., BENOIT, D., MAURY, P., AND BENEYTON, R. 2012. A comparison of the mechanical stability of silicon nitride films deposited with various techniques. *Applied Surface Science* 260, 69–72.
- MOROSANU, C.-E. 1980. The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin film. *Thin Solid Films* 65, 171–208.
- OGBUJI, L. 1995. The SiO<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interface, Part II : O<sub>2</sub> permeation and oxidation reaction. *Journal of the American Ceramic Society* 75, 5, 1279–1284.
- OKU, T., OKUMURA, M., TOTSUKA, M., SHIGA, T., AND TAKEMI, M. 2014. Moisture resistance of insulating films for compound semiconductor devices. In: 22nd CS MANTECH Conference. 179–182.
- PARK, K., YUN, W.-D., CHOI, B.-J., ET AL. 2009. Growth studies and characterization of silicon nitride thin films deposited by alternating exposures to Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> and NH<sub>3</sub>. *Thin Solid Films* 517, 14, 3975–3978.
- PETROZZELLO, J. 1995. Transmission electron microscopy and Auger electron spectroscopy of silicon-on-insulator structures prepared by high-dose implantation of nitrogen. *Journal of Applied Physics* 58, 4605–4613.
- RAIDER, S., FLITSCH, R., ABOAF, J., AND PLISKIN, W. 1976. Surface oxidation of silicon nitride films. *Journal of The Electrochemical Society : Solid-State Science and Technology* 123, 4, 560–565.
- RAYSSAC, O. 1999. Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble: spécialité science et génie des matériaux. .
- RECK, K., ØSTERGAARD, C., THOMSEN, E.V., AND HANSEN, O. 2011. Fusion bonding of silicon nitride surfaces. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21, 12, 125015.

- SABBIONE, C., CIOCCIO, L.D., VANDROUX, L., NIETO, J.-P., AND RIEUTORD, F. 2012. Low temperature direct bonding mechanisms of tetraethyl orthosilicate based silicon oxide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 112, 6, 063501.
- SANCHEZ, S., GUI, C., AND ELWENSPOEK, M. 1997. Spontaneous direct bonding of thick silicon nitride. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Volume 7, 111–113.
- SCHIMDT, H. 2004. Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films. *Thin Solid Films*, Volume 450, 346–351.
- STENGL, R., TAN, T., AND GÖSELE, U. 1989. A model for the silicon wafer bonding process. *Japanese Journal of Applied Physics* 28, 10, 1735–1741.
- STOFFEL, A., KOVACS, A., KRONAST, W., AND MÜLLER, B. 1996. LPCVD against PECVD for micromechanical applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Volume 6, 1–13.
- TOLSTOY, V., CHERNYSHOVA, I., AND SKRYSHEVSKY, V. 2003. Chapter 5. Infrared Spectroscopy of Thin Layers in Silicon Microelectronics. Dans: *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- USENKO, A. AND SENAWIRATNE, J. 2010. Silicon Nitride Surface Conversion into Oxide to Enable Hydrophilic Bonding. 475–483.
- VENTOSA, C. 2009. Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie. .
- VENTOSA, C., MORALES, C., LIBRALESSO, L., ET AL. 2009. Mechanism of Thermal Silicon Oxide Direct Wafer Bonding. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12, 10, H373–H375.
- VINCENT, S., RADU, I., LANDRU, D., LETERTRE, F., AND RIEUTORD, F. 2009. A model of interface defect formation in silicon wafer bonding. *Applied Physics Letters* 94, 10, 101914.
- WANG, Y., KEH-TING, D., WANG, Q., PU, J., LIU, C., AND HO, S.-T. 2012. Low Temperature Direct Bonding of InP and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Coated Silicon Wafers for Photonic Device Integration. *Journal of The Electrochemical Society* 159, 5, H507–H510.
- WIEGAND, M. 2000. Wafer bonding of silicon wafers covered with various surfaces layers. *Sensor and Actuators A*, Volume 86, 91–95.
- YAMADA, T., KAWAHITO, T., AND IWAI, T. 1983. Crystallisation of amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prepared by thermal decomposition of Si(NH)<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science Letters* 2, 275–278.
- ZHU, M., SHI, X., CHEN, P., ET AL. 2005. Formation of silicon on plasma synthesized SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and reaction mechanism. *Applied Surface Science* 243, 1–4, 89–95.





## CHAPITRE 5. MECANISMES DE COLLAGE D'OXYDE DE SILICIUM DOPE AU CARBONE POREUX ET AMORPHE

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier les mécanismes de collage direct d'ultra low-k. Après une introduction sur les caractéristiques de ce film, telles que sa porosité et son caractère hydrophobe, nous nous emploierons à étudier quelques préparations de surface ayant pour but la réalisation de collages directs hydrophiles. Un compromis entre les critères d'adhésion requis et les propriétés du film sera mis exposé lors de cette étude. Puis, pour prédire le comportement des collages directs associés après recuit, une étude thermique sera réalisée sur les propriétés physico-chimiques des films PECVD  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> après nettoyage. Nous démontrerons la transformation du matériau poreux en une couche de type SiO<sub>x</sub> dense à haute température. Par la suite, nous nous focaliserons dans un deuxième temps sur l'évolution thermique des collages directs hydrophiles  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> ainsi que  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si. La transformation du matériau déjà caractérisée sera essentielle à l'interprétation des comportements thermiques des collages associés, notamment leur tenue mécanique. Couplée à d'autres phénomènes physico-chimiques, notamment la gestion de l'eau à l'interface de collage, ou encore la diffusion des espèces chimiques, cette étude s'avèrera nécessaire à la compréhension et à l'amélioration de l'évolution thermique des structures  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si.

<b>CHAPITRE 5. MECANISMES DE COLLAGE D'OXYDE DE SILICIUM DOPE AU CARBONE POREUX ET AMORPHE .....</b>	<b>173</b>
5.1. ETUDE DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE SILICIUM POREUX MODIFIE .....	174
5.1.1. <i>Elaboration des couches d'oxyde de silicium poreux modifié déposées</i> .....	174
5.1.1.1. Procédé de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> poreux .....	174
5.1.1.2. Caractérisation des couches minces de $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> poreux déposées .....	176
5.1.2. <i>Impact des préparations de surfaces</i> .....	179
5.1.2.1. Nature des traitements chimiques étudiés .....	181
5.1.2.2. Caractérisation des couches minces d' $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> .....	181
5.1.3. <i>Impact des recuits thermiques</i> .....	185
5.1.3.1. Nature des traitements thermiques étudiés .....	186
5.1.3.2. Caractérisation des couches minces d' $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> recuites .....	186
5.1.4. <i>Bilan de l'étude de surface</i> .....	195
5.2. ETUDES DES COLLAGES DIRECTS $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> POREUX .....	197
5.2.1. <i>Elaboration des structures collées</i> .....	197
5.2.2. <i>Mécanisme de collage dans les structures symétriques : <math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub>//<math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub></i> .....	198
5.2.2.1. Défectivité des collages $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> // $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> .....	198
5.2.2.2. Evolution thermique de la tenue mécanique de l'interface de collage $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> // $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> .....	200
5.2.2.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> // $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> .....	200
5.2.3. <i>Mécanisme de collage dans les structures asymétriques : <math>\alpha</math>-SiOCH<sub>3</sub>//Si</i> .....	202
5.2.3.1. Défectivité des collages $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> //Si .....	202
5.2.3.2. Evolution thermique de la tenue mécanique de l'interface de collage $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> //Si .....	206
5.2.3.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage $\alpha$ -SiOCH <sub>3</sub> //Si .....	207
5.2.3.4. Extension du modèle au recuit inerte .....	214
5.3. RESUME ET CONCLUSION .....	218
5.4. BIBLIOGRAPHIE .....	223

---

## 5.1. ETUDE DES COUCHES MINCES D'OXYDE DE SILICIUM POREUX MODIFIE

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude des couches minces d'oxyde de silicium poreux et modifié en configuration de surface libre. Dans un avant-propos nous nous attarderons à détailler le mode d'obtention de ce film ainsi que ses propriétés physico-chimiques telles que, par exemple, sa structure chimique ou sa porosité qui font de lui un ultra-low k de type SiOC. Nous verrons ensuite l'impact des traitements de préparation de surface de collage sur les propriétés de cette couche avant de nous focaliser sur l'évolution thermique de ce film.

### 5.1.1. ELABORATION DES COUCHES D'OXYDE DE SILICIUM POREUX MODIFIE DEPOSEES

#### 5.1.1.1. Procédé de dépôt pour l'obtention d'une couche mince de a-SiOCH<sub>3</sub> poreux

Au cours de ce chapitre nous étudierons l'intégration à l'interface de collage d'un film mince d'oxyde de silicium dopé au carbone, appelé SiOC ou CDO pour « carbon doped oxide » ou encore OSG pour « organosilicate glasses » selon les différents groupes de recherche. Dans ce manuscrit nous utiliserons parfois l'appellation abrégée SiOC pour nos films a-SiOCH<sub>3</sub>. Ils peuvent être synthétisés principalement selon deux méthodes : par centrifugation (ou « spin coating » en terme anglo-saxon) ou par voie chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » en terme anglo-saxon) qui sont très documentées dans la littérature [Volksen et al. 2010; Baklanov and Maex 2006]. La technique « spin coating » n'est généralement pas retenue dans l'industrie, les films présentant en effet une stabilité thermique et des propriétés mécaniques relativement faibles comparées aux films déposés par PECVD [Jan et al. 2003]. Ici les dépôts amorphes sont donc synthétisés par PECVD. Historiquement, il est introduit dans la matrice des premiers low-k de type SiOC des groupes terminaux de type méthyle [Kim et al. 2000; Navamathavan et al. 2007; Wu and Gleason 2003] et/ou des squelettes cycliques de liaisons Si-O [Tada et al. 2007; Burkey and Gleason 2004; Grill 2007; Hayashi et al. 2004] engendrant une nanoporosité intrinsèque dans les films. En effet l'encombrement stérique de ces groupes est responsable de cette porosité et par exemple celui des groupes méthyles (-CH<sub>3</sub>) liés à un atome de silicium a pu être estimée inférieure à 0,7 nm [Volksen et al. 2010]. On parle alors de porosité autogénérée. Pourtant ces dépôts sont dit « denses ». En effet, dans l'optique d'abaisser la constante diélectrique k et d'améliorer le retard du signal dans les circuits électroniques, une porosité supplémentaire est générée artificiellement dans les films qui sont alors appelés ultra low-k par opposition avec les low-k « denses » (cf. Chapitre 1). En effet les lois de Bruggeman ou de Lorentz ont effectivement montré que l'introduction d'une porosité dans un même matériau engendrait un affaiblissement de sa constante diélectrique [Jousseau et al. 2012]. Bien qu'il existe plusieurs approches pour réaliser ces ultra-low k, elles reposent sur le même principe : dépôt d'un film instable non poreux suivi d'une seconde étape qui sert à former des pores tout en réticulant la matrice. On peut dénombrer deux principales approches : une première dite « hybride/porogène » et une autre dite « non porogène ». Pour cette dernière, on parle plutôt de restructuration de la matrice d'un film monophasé non poreux de type SiOC par la dégradation des parties organique contenues dans la matrice avec l'aide d'un traitement thermique assisté éventuellement par plasma [Chapelon et al. 2004].

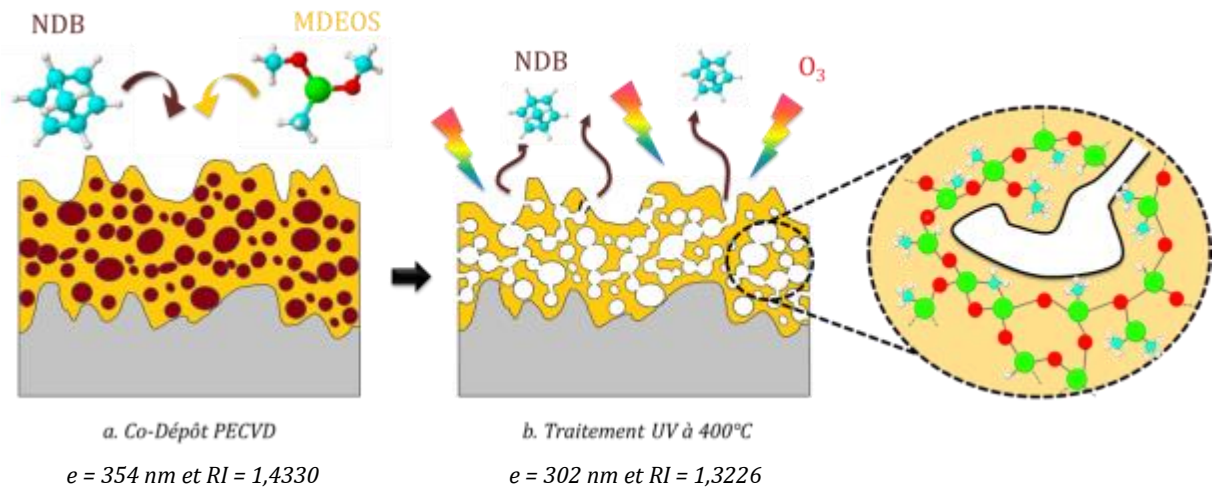


Figure 5-1. Schéma de principe d'un co-dépôt PECVD de  $\text{SiOCH}_3$  poreux via le précurseur mDEOS et le porogène NBD : approche porogène. Retrait du porogène et création d'un réseau de pores après traitement UV à 400°. e représente l'épaisseur obtenue et RI l'indice de réfraction.

Pour cette étude, nous étudierons uniquement les dépôts disponibles au laboratoire obtenus selon l'approche porogène. Elle consiste à déposer un matériau biphasé de par l'introduction de porogènes dans la matrice et à leur retrait sous effet thermique, e-beam ou irradiation UV dans une seconde étape [Jousseume et al. 2007; Lee et al. 2008]. Dans la littérature, il existe une grande variété de précurseurs pour la matrice et pour le porogène. Le choix du laboratoire s'est porté sur un co-dépôt de diéthoxyméthylsilane (mDESO en abrégé) comme précurseur matriciel et de norbornène (NBD) comme porogène. Cette première étape est réalisée sous flux d'hélium et assistée par un plasma  $\text{O}_2$  à 300°C. Une seconde étape d'irradiation UV- $\text{O}_3$  thermiquement activée à 400°C est réalisée afin de désorber les porogènes contenus dans la matrice Si-O. Il est alors obtenu un réseau de pores interconnectés comme nous l'avons schématisé dans la Figure 5-1 [Zenasni et al. 2007; Gourhant et al. 2010]. Cette deuxième étape a également pour conséquence de réticuler la matrice par des réactions de condensation des silanols. Plusieurs études montrent également la formation de liaisons terminales Si-H après cette étape [Prager et al. 2008]. Cette restructuration de la matrice a pour conséquence directe une contraction de l'épaisseur du film, malgré la formation d'une porosité ; dans notre cas, cette contraction est maîtrisée à 14%. L'indice de réfraction est également modifié après cette seconde étape [Baklanov 2012; Grill 2007; Lee et al. 2008]. Par exemple, expérimentalement, l'indice de réfraction évolue de 1,4330 à 1,3226 pour des épaisseurs de 354 et 302 nm avant et après la seconde étape pour une constante diélectrique finale visée de 2,5. Il est également possible, lors du retrait des porogènes, que ceux-ci ou des sous-produits ne se volatilisent pas complètement notamment avec un traitement UV non optimisé. Des résidus carbonés sont alors présents dans les pores du film [Marsik et al. 2010; Kao et al. 2014]. Par spectroscopie Raman, dont les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit, aucune signature des liaisons apolaires C-C de type  $\text{sp}^2$  n'a pas été détectée dans nos films, laissant supposer que la quantité de résidus organiques est quasi-inexistante. Expérimentalement, le dépôt est obtenu sur des substrats silicium de diamètre 200 mm sur l'équipement 300 mm PRODUCER SE1, nécessitant l'utilisation de plaque support appelée « holder ». Les manipulations supplémentaires lors du transfert des plaques entre la boîte de stockage et le « holder » entraînent une contamination particulière supplémentaire qui devra être nettoyée avant collage.

Par ce procédé de dépôt, nous pouvons obtenir deux dépôts chimiquement proches mais à porosité différentes, le taux de porogène ayant juste été modifié lors du co-dépôt. Les deux films SiOC possèdent respectivement une constante diélectrique de 2,25 et 2,5 pour un taux de porosité ciblé de 20 et 30%. L'introduction de liaisons terminales hydrophobes (Si-H, Si-CH<sub>3</sub>) et de porosité dans la matrice SiO<sub>x</sub> seront des facteurs clés à analyser lors de l'évolution des collages directs associés mais également dès la mise en contact des plaques à température ambiante. Nous proposons de vérifier maintenant les critères nécessaires de préparation de surface pour obtenir des conditions favorables au collage direct hydrophile juste après dépôt.

### 5.1.1.2. Caractérisation des couches minces de a-SiOCH<sub>3</sub> poreux déposées

Dans l'objectif d'étudier le comportement des couches minces d'oxyde de silicium modifié et poreux à l'interface de collage, l'épaisseur des films doit être contrôlée et vérifiée par ellipsométrie spectroscopique. La maîtrise des dépôts au sein du laboratoire CEA-LETI, nous permet d'obtenir, sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, des dépôts minces, uniformes et d'épaisseurs choisies entre 100 et 600 nm de a-SiOCH<sub>3</sub> poreux. Dans ce manuscrit, l'épaisseur standard sera de 300 nm. En raison des propriétés poreuses du film, dues au retrait des porogènes et à la structure chimique du film, nous allons vérifier les critères pertinents d'adhésion (microrugosité et hydrophilie de surface) afin de permettre l'intégration de telles couches à l'interface de collage direct.

#### 5.1.1.2.1. Caractérisation de la topographie de surface

La rugosité de surface des films ultra-low k déposés est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM), dont le principe général est détaillé au Chapitre 2. La dimension des surfaces analysées est de 1x1 μm<sup>2</sup>. La Figure 5-2 présente les valeurs RMS et PV de la rugosité extraite des images AFM dont un exemple est donné pour la gamme d'épaisseur étudiée. Malgré la création de pores, ces valeurs restent inférieures à 0,6 et 4,5 nm respectivement pour la RMS et le PV pour les deux types de films SiOCH<sub>3</sub>. Il est retrouvé dans la littérature une gamme équivalente de rugosité pour des low k de type SiOC déposé par PECVD malgré la diversité évidente des précurseurs et des conditions de dépôts [Tan and Chong 2011; Huang et al. 2014]. Selon la tendance de la courbe et pour des épaisseurs supérieures à 600 nm, une étape de polissage mécano-chimique (CMP) pourrait être fortement recommandée afin d'abaisser la microrugosité de surface : sa faisabilité a déjà pu être démontrée dans la littérature [Kondo et al. 2007; Tan and Chong 2011].

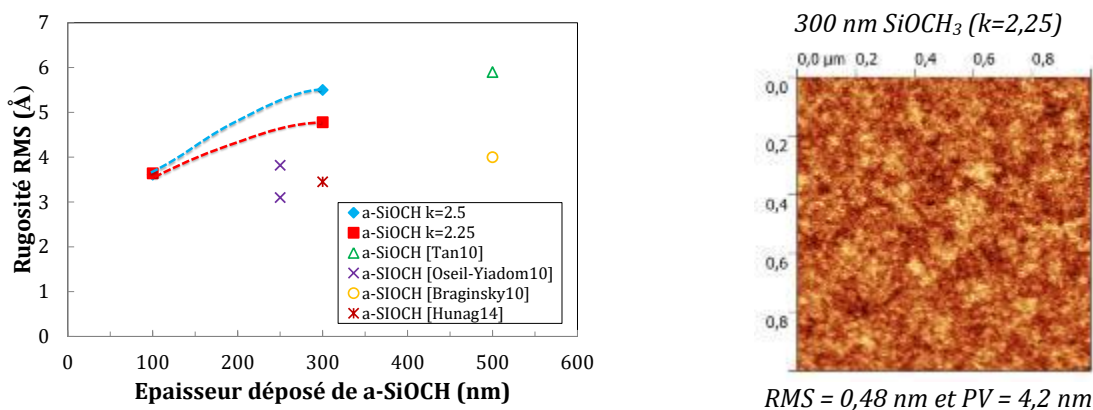


Figure 5-2. Evolution de la rugosité RMS et image AFM des différentes couches poreuses d'a-SiOCH<sub>3</sub> PECVD en fonction de l'épaisseur déposée.

La microrugosité, juste après dépôt qui comprend le retrait des porogènes, semble être dans la gamme de compatibilité du collage direct hydrophile, dont une limite de rugosité a pu être préétablie à 0,5-0,6 nm pour les collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> [Moriceau 2012]. Nous n'introduisons donc pas d'étape de CMP avant collage. En effet la matrice des films étant constituée des mêmes liaisons que la matrice SiO<sub>2</sub>, par analogie, il peut donc être supposé que ces critères de rugosité soient également valables pour les films d'a-SiOCH<sub>3</sub> après une préparation de surface hydrophile de type RCA. Néanmoins, l'insertion de groupe hydrophobes, ici de groupes méthyles et potentiellement de liaisons Si-H, rend les surfaces fortement hydrophobes d'après la littérature [Huang et al. 2014; Heo and Kim 2007; Shamiryan et al. 2002; Bao et al. 2008] remettant en cause la faisabilité des collages directs hydrophiles avec de telles surfaces. Nous vérifierons cette propriété de surface avec nos propres films dans les paragraphes suivants. Il est aussi intéressant de remarquer qu'aucun pore n'est visible sur les images AFM suggérant que la taille des pores n'est pas facilement observable par cette technique et donc inférieure au diamètre de la pointe d'AFM, typiquement de l'ordre du nanomètre. Nous nous emploierons également dans le prochain paragraphe à caractériser les propriétés poreuses des films.

#### 5.1.1.2.2. Caractérisation de la porosité du film

Les propriétés poreuses des films sont caractérisées par ellipsométrie porosimétrie dont nous avons détaillé le principe général en Chapitre 2. Les mesures du taux de porosité ouverte à l'aide du toluène sont présentées dans le Tableau 5-1. Pour une épaisseur cible de 300 nm, les deux films SiOC présentent un taux de porosité ouverte de 21 et 28 % pour un même rayon de pores de l'ordre de 1 nanomètre. Ce taux de porosité ouverte est grandement dû au retrait des porogènes mais il est aussi connu que les groupes méthyles, possédant un encombrement stérique plus important que des groupes hydroxyles ou un atome d'hydrogène isolé, contribuent également au taux de porosité.

Tableau 5-1. Mesures d'ellipsométrie - porosimétrie de surfaces PECVD a-SiOCH<sub>3</sub> poreux (300 nm) juste après dépôt. Estimation de l'épaisseur, indice de réfraction (RI), taux de porosité ouverte, rayon des pores. Le solvant d'analyse est le toluène

Constante diélectrique k	Epaisseur (nm)	RI	Taux de porosité (%) - Toluène	Rayon des pores (nm)
2,25	302	1,3256	28,1	1,16
2,5	305	1,3429	20,8	1,05

Selon ces résultats, le film a-SiOC ayant une constante diélectrique de 2,25 devrait posséder de moins bonnes propriétés mécaniques à cause de son taux de porosité plus important [Chapelon et al. 2006]. D'autres contributions, telles que la structure de la matrice et la forme des pores peuvent également influencer les propriétés mécaniques mais elles ont été moins étudiées.

#### 5.1.1.2.3. Caractérisation de la chimie du film

Nous analysons les liaisons chimiques de ces deux films juste après dépôt et sans traitement préalable par spectroscopie infrarouge selon deux modes : MIR et T<sub>B</sub> dont les spectres sont donnés dans la Figure 5-3. La comparaison des spectres montre que ces deux films sont chimiquement très similaires : les mêmes pics d'absorption sont identifiables. On remarque notamment la présence de plusieurs bandes d'absorption confirmant l'incorporation de groupes

méthyles dans la matrice, notamment C-H<sub>3</sub> à 2970 cm<sup>-1</sup> sur la Figure 5-3 (a), OSi-CH<sub>3</sub> à 1270 cm<sup>-1</sup> en (c) et Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> positionnée à 780, 800 et 830 cm<sup>-1</sup> avec pour valeur de x: 1, 2 et 3 respectivement en (d). Des liaisons C-H<sub>2</sub> sont aussi identifiables à 2920 cm<sup>-1</sup> sur la Figure 5-3 (a) et pourraient être liées à une contamination organique. On note également sur la Figure 5-3 (b) et (c), la présence de pics doubles à 2170 et 2240 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande vers 900 cm<sup>-1</sup> qui sont caractéristiques des liaisons Si-H. Selon les travaux de Lucovsky, la position de la bande Si-H dans la zone spectrale 2000-2300 cm<sup>-1</sup> dépend fortement de l'environnement de cette liaison, il peut alors être différencié deux environnements : OSi-H (2200-2270 cm<sup>-1</sup>) et (CH<sub>3</sub>)Si-H (2120-2170 cm<sup>-1</sup>) [Lucovsky 1979]. La bande Si-H à 890 cm<sup>-1</sup> est quant à elle relative à cette liaison en environnement oxygène. Ces liaisons sont notamment le résultat de la réduction des liaisons Si-CH<sub>3</sub> rendue possible lors de traitement UV thermiquement activé [Prager et al. 2008]. L'introduction de toutes ces liaisons dans la matrice engendre un réarrangement de l'angle des liaisons Si-O-Si que l'on sait modulable. Les bandes TO et LO se déplacent alors à des positions différentes de la position du pic Si-O dans une silice stœchiométrique avec un angle de liaison de 144° (1091 et 1252 cm<sup>-1</sup>) [Tolstoy et al. 2003].

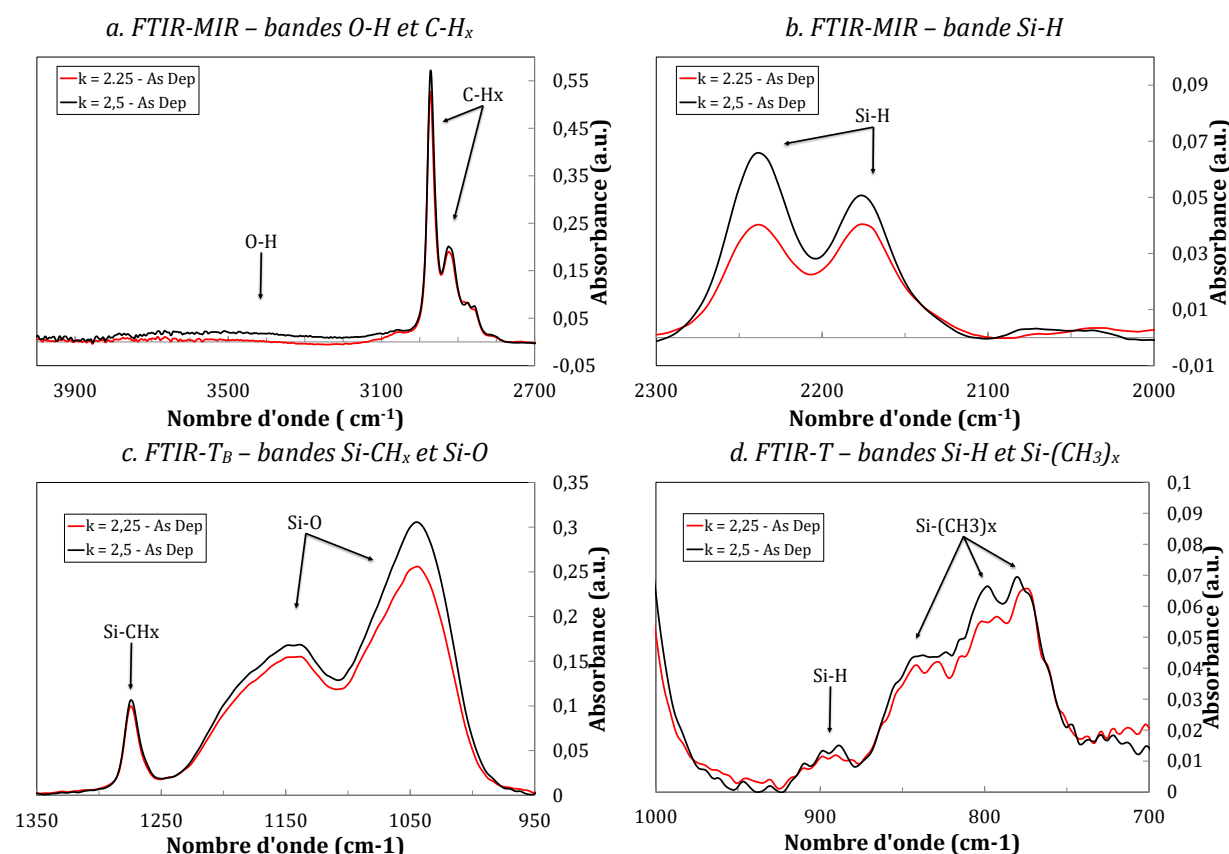


Figure 5-3. Evolution des bandes d'absorption (a) O-H, C-H, (b) Si-H, (c) Si-CH<sub>x</sub>, Si-O (TO et LO) (d) Si-H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, juste après dépôt des deux films SiOC 2,5 et 2,25, obtenues à partir d'analyses FTIR-MIR et T<sub>B</sub>.

La Figure 5-3 (a) montre également l'inexistence d'une bande d'absorption O-H vers 3200-2700 cm<sup>-1</sup> qui est caractéristique de l'eau libre et liée, confirmant ainsi la nature hydrophobe des groupes méthyles et des liaisons Si-H empêchant la prise d'humidité du matériau. Nous proposons maintenant de caractériser plus en détail cette grandeur qui reste très importante pour les collages directs hydrophiles.

#### 5.1.1.2.4. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

A l'échelle macroscopique, le caractère hydrophobe de la surface est évalué par mesure d'angle de goutte. Juste après dépôt, les films présentent des valeurs de 98 et 108° d'angle de contact, respectivement pour les films de constante diélectrique 2,5 et 2,25, ce qui est légèrement supérieur à la gamme de valeurs répertoriée dans la littérature : de 45 à 93° [Huang et al. 2014; Heo and Kim 2007; Kao et al. 2014; Shamiryan et al. 2002; Bao et al. 2008; Tan and Chong 2011; Chapelon et al. 2008] L'écart de valeur entre les deux films peut être attribué à la différence de microrugosité, ou encore à la différence de porosité entre les dépôts d'après les modèles de Wenzel ou Cassie-Baxter. Mais l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'approfondir cette hypothèse.

Grâce à l'ellipsométrie porosimétrie, il nous est possible de confirmer ces résultats à l'échelle nanométrique. En effet comme exposé dans le Chapitre 2, le principe général de cette technique repose sur l'adsorption de solvant en surface des pores et plus particulièrement sur la chimisorption du solvant dans les pores. Pour le solvant toluène qui ne dépend pas du caractère hydrophile de la surface des pores, nous trouvons un taux de porosité ouverte de 21 et 28 % pour les deux films (cf. Tableau 5-1). A contrario, il est intéressant de noter que la vapeur d'eau ne parvient pas à rentrer dans les pores et le taux de porosité ainsi mesuré est incorrect. Avec la vapeur d'eau, il est alors calculé des taux d'hydrophilie des pores, défini en Chapitre 2, compris entre 0 et 4%. Ces résultats démontrent bien l'hydrophobicité de la surface des pores.

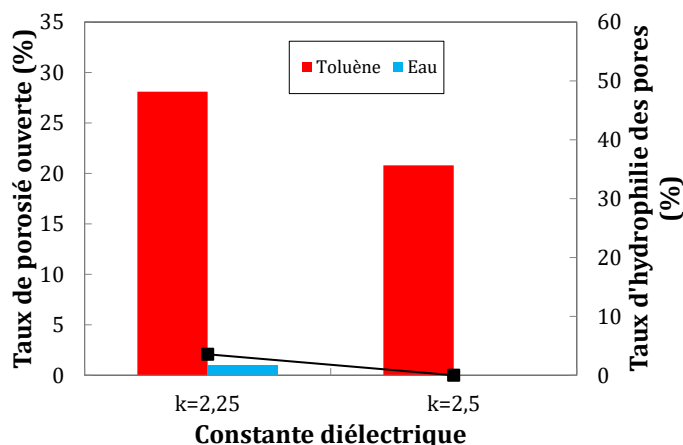


Figure 5-4. Mesures d'ellipsométrie porosimétrie d'une surface PECVD a-SiOCH<sub>3</sub> poreux (300 nm) non traitée pour différents solvants d'analyse : estimation du taux de porosité ouverte et du taux d'hydrophilie des pores

Le comportement hydrophobe des pores et de la surface, qui est fortement lié à la présence des liaisons Si-CH<sub>3</sub>, Si-H et des ponts siloxane contenus dans la matrice, n'induit pas des conditions favorables au collage direct hydrophile. Nous nous focaliserons donc maintenant sur l'étude d'un procédé de préparation de surface capable de rendre ces films hydrophiles uniquement en surface sans dégrader les propriétés du film au cœur de la couche.

#### 5.1.2. IMPACT DES PREPARATIONS DE SURFACES

Nous proposons dans cette partie d'étudier l'impact des préparations de surface en vue d'un collage direct hydrophile. Parmi les traitements de surface les plus étudiés pour les low-k et ultra-low k dans la littérature, il est possible de rendre les surfaces plus hydrophiles par un traitement plasma, par exemple par plasma O<sub>2</sub> et CF<sub>4</sub>. Shamiryan et al. trouvent notamment des



---

valeurs d'angle de goutte abaissées à 50° et même 20° après un plasma fluoré et oxygéné respectivement [Shamiryman et al. 2002]. Cependant le bombardement ionique des plasmas a tendance à dégrader de façon non négligeable les propriétés chimiques et poreuses des films. En effet il peut être identifié dans de nombreuses études qui ont été synthétisées par Maex et *al.*, des déplétions en atome de carbone en surface des films SiOC, résultant généralement de l'oxydation des liaisons Si-CH<sub>3</sub>, mais également Si-H par le plasma O<sub>2</sub> par exemple [Shamiryman et al. 2002; Tan and Chong 2011]. En conséquence, une certaine épaisseur du film SiOC en surface est convertie en une couche de type SiO<sub>x</sub> dont l'épaisseur dépend fortement du taux de porosité et de la composition initiale du film [Furusawa et al. 2001]. Par exemple plus le taux de porosité est important, plus l'épaisseur convertie est importante. Shamiryman et *al.* observent en effet la conversion de 265 nm d'épaisseur après 5 min d'activation par plasma O<sub>2</sub> pour un film SiOC poreux tandis que seulement 90 nm d'épaisseur est convertie pour la version dense de ce même film. Cette transformation est notamment responsable de l'hydrophilie observée et provoque une augmentation non souhaitée de la constante diélectrique à cause de l'absorption d'une ou de plusieurs monocouches d'eau à la surface des couches poreuses ( $k_{\text{eau}} = 80$ ). Concernant le plasma fluoré, il impacte également fortement la surface du film en engendrant la formation d'un polymère fluorocarboné de type CF<sub>x</sub> tapissant la surface de liaisons hydrogène et donc rendant la surface plus hydrophile [Furusawa et al. 2001]. Bien que moins étudié, les plasmas azotés (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/He, NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>, ...) présente également des résultats intéressants afin d'améliorer l'hydrophilie de surface [Huang et al. 2014]. Expérimentalement avec nos dépôts a-SiOCH<sub>3</sub>, nous avons pu également abaisser l'angle de goutte à 3° après un traitement plasma N<sub>2</sub>. Certaines études montrent d'ailleurs la formation d'une couche plus dense en surface de type Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec ce type de plasma [Macchi et al. 2004].

La maîtrise des plasmas permet généralement de confiner l'impact du plasma dans les premières dizaines voire centaines de nanomètres sans endommager les films enterrés. De plus il est intéressant de noter que, dans certaines conditions expérimentales, il est possible d'obtenir en supplément la formation d'une couche plus dense en surface résultant d'un phénomène de collapse des pores lors d'un traitement UV-O<sub>3</sub> [Whelan et al. 2004], ou par plasma O<sub>2</sub> mixte fluoré/oxygéné [Toan Le et al. 2005], hydrogéné [Kim et al. 2002], ou azoté par exemple. En d'autres termes, les traitements de surface peuvent engendrer la formation d'une « croute » en surface dont l'épaisseur peut différer de l'épaisseur totale impactée. Tolan et *al.* montrent en effet que l'épaisseur de la couche dense (2-4 nm) est différente de l'épaisseur totale impactée (12-14 nm) par un traitement plasma CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Malgré la perte de la porosité ou le gain d'hydrophilie, et donc de l'augmentation de la constante diélectrique, le scellement des pores en surface constitue une voie prometteuse d'intégration pour protéger le matériau SiOC lors des étapes futures de stockage, de polissage mécano-chimique ou de traitement par plasma, car cela permettrait de limiter la diffusion d'espèces chimiques dans la couche poreuse et ainsi l'altération des propriétés du film [Chapelon et al. 2008]. Kondo et *al.* ont également montré que la réalisation d'une CMP sans encapsulation de la couche SiOC entraîne la modification de la surface du film permettant l'absorption des surfactants du « slurry » et, par la même occasion, d'eau, la surface étant rendue hydrophile.

Cependant malgré l'obtention d'une meilleure hydrophilie, tous ces procédés (plasma, UV-O<sub>3</sub> et CMP) engendrent une trop forte modification de la surface des films pour les applications visées dans cette étude. Nous nous focaliserons donc sur un dernier type de procédé de préparation avant collage pour rendre les surfaces hydrophiles : le nettoyage par traitement

humide. Très peu d'études font état de l'impact de chimie humide sur les films low k et ultra low k excepté l'utilisation d'une solution de HF diluée permettant de nettoyer la surface après traitement plasma par gravure. Une des conséquences directes est l'augmentation du taux de porosité par agrandissement de la taille des pores lors de la gravure de la matrice par la solution HF [Shamiryman et al. 2001]. Face à la nature de la matrice du film, proche d'un film de SiO<sub>2</sub>, nous nous intéressons aux séquences usuellement employées pour des surfaces de silicium et son oxyde.

### 5.1.2.1. Nature des traitements chimiques étudiés

Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact d'une séquence de chimies usuellement employée dans le cas du collage direct hydrophile de Si ou SiO<sub>2</sub>. Elle est composée d'une première étape de décontamination organique par de l'eau ozonée (DIO<sub>3</sub>), d'une seconde étape de décontamination particulaire par APM (Ammonium-Peroxyde Mixture : NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) et d'une ultime étape de décontamination métallique par HPM (Hydrochloric acid-Peroxyde Mixture : HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) sur l'équipement automatique 200 mm FSI MAGELLAN.

On évaluera notamment les différentes caractéristiques du film mince après traitement chimique tant au niveau topographique que chimique. La porosité du film sera également un paramètre d'étude.

### 5.1.2.2. Caractérisation des couches minces d'a-SiOCH<sub>3</sub>

#### 5.1.2.2.1. Caractérisation de la topologie de surface

Après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA, nous mettons en évidence par ellipsométrie, de très faibles variations de l'épaisseur du dépôt : entre 0 et 5 nm. Bien que le mécanisme de gravure/oxydation du nettoyage O<sub>3</sub>-RCA ne soit pas été étudié en détail comme pour les surfaces de Si et de SiO<sub>2</sub>, il peut être envisagé une analogie en raison de la nature proche de la matrice des films SiOC [Kern and Puotinen 1970]. La faible modification d'épaisseur après traitement laisse également envisager la conservation de la rugosité de surface des films SiOC. Et en effet, les mesures AFM montrent que les microrugosités RMS et PV restent faibles après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. On trouve notamment des valeurs RMS comprises entre 0,4 – 0,5 nm RMS pour des films d'épaisseur 100 ou 300 nm.

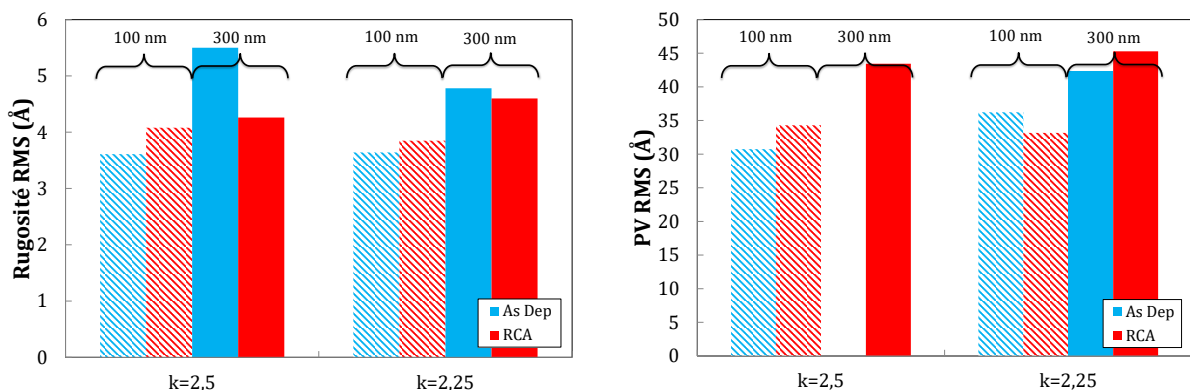


Figure 5-5. Rugosité RMS et PV de différentes couches amorphes de SiOCH<sub>3</sub> PECVD après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA selon l'épaisseur initiale de 100 ou 300 nm.

#### 5.1.2.2.2. Caractérisation de la porosité du film

Comme précédemment, nous avons caractérisé les propriétés poreuses du film par ellipsométrie porosimétrie après le procédé de nettoyage dont les résultats ont été résumés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2. Mesures d'ellipsométrie - porosimétrie de surfaces PECVD a-SiOCH<sub>3</sub> poreux (300 nm) nettoyées O<sub>3</sub>-RCA. Estimation de l'épaisseur, indice de réfraction (RI), taux de porosité ouverte, rayon des pores et module de Young. Le solvant d'analyse est le toluène.

Constante diélectrique k	Epaisseur (nm)	RI	Taux de porosité (%) - Toluène	Rayon des pores (nm)
2.25	297	1.2985	30.8	1.1
2.5	305	1.3256	22.5	1.05

D'après les analyses EP, il semble que le taux de porosité ne soit que peu impacté par le traitement O<sub>3</sub>-RCA, de l'ordre de 2-3% vis-à-vis du film juste après dépôt (cf. Tableau 5-1). Egalement, la dimension des pores reste identique. Seul l'indice de réfraction du film est modifié par ce nettoyage suggérant que seule la chimie du film, et non la structure, soit modifiée légèrement.

#### 5.1.2.2.3. Caractérisation de la chimie du film

Nous avons aussi analysé par spectroscopie infrarouge l'évolution des liaisons chimiques des films SiOC précédemment identifiées, après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Nous présentons dans la Figure 5-6 uniquement les résultats pour le dépôt k = 2,25 (des résultats similaires sont observés pour le second dépôt).

Il est intéressant de noter que les bandes d'absorption concernant les groupes méthyles (C-H<sub>3</sub> vers 2970 cm<sup>-1</sup>, OSi-CH<sub>3</sub> vers 1270 cm<sup>-1</sup> et Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> vers 780-830 cm<sup>-1</sup>) ne sont quasiment pas impactées par le procédé de nettoyage. Quant aux liaisons Si-O vers 1000-1250 cm<sup>-1</sup> sur la Figure 5-6 (c), le même constat peut être fait, suggérant que la structure de la matrice reste inchangée sans réarrangement de la matrice et donc de variation de l'angle de liaison Si-O. Ceci est en accord avec la stabilité après nettoyage du taux de porosité et de la dimension des pores (cf. Tableau 5-1 et Tableau 5-2). Néanmoins la quantité des liaisons Si-H est fortement diminuée par ce procédé de nettoyage et plus particulièrement les liaisons en environnement carboné vers 2170 cm<sup>-1</sup>. On peut supposer alors que les mécanismes de gravure par les ions hydroxyles et l'oxydation par l'eau oxygénée déjà envisagés pour les films SiO<sub>2</sub> sont également applicables dans le cas des films SiOC ; ainsi le film en surface est modifié comme dans le cas des traitements de surface par plasma, CMP ou UV-O<sub>3</sub>. Par analogie, la surface du film SiOC ainsi que l'intérieure des pores, sur une certaine profondeur, devraient alors être tapissée de liaisons silanol Si-OH après nettoyage. C'est par ailleurs bien ce que nous observons sur les spectres FTIR en Figure 5-6(a) et (d) avec la présence d'une bande d'absorption à 920 cm<sup>-1</sup> mais également entre 3200-3600 cm<sup>-1</sup>. La forte bande d'absorption O-H, plus particulièrement la contribution d'eau libre (3225 cm<sup>-1</sup>) et d'eau liée (3400 cm<sup>-1</sup>), est présente après nettoyage démontrant ainsi la capture d'une ou plusieurs monocouches d'eau en surface de l'échantillon, et/ou sur la face arrière. En effet, afin de conserver la porosité du film, et d'éviter sa gravure, aucun traitement de surface préalable à la mesure n'est réalisé. Or après ce nettoyage, il est connu que la capture d'une ou plusieurs monocouches d'eau en face arrière du substrat de silicium par la régénération d'un

oxyde natif est possible [Kern and Puotinen 1970]. Il est donc envisageable qu'une contribution importante de l'évolution observée soit liée à cette face arrière.

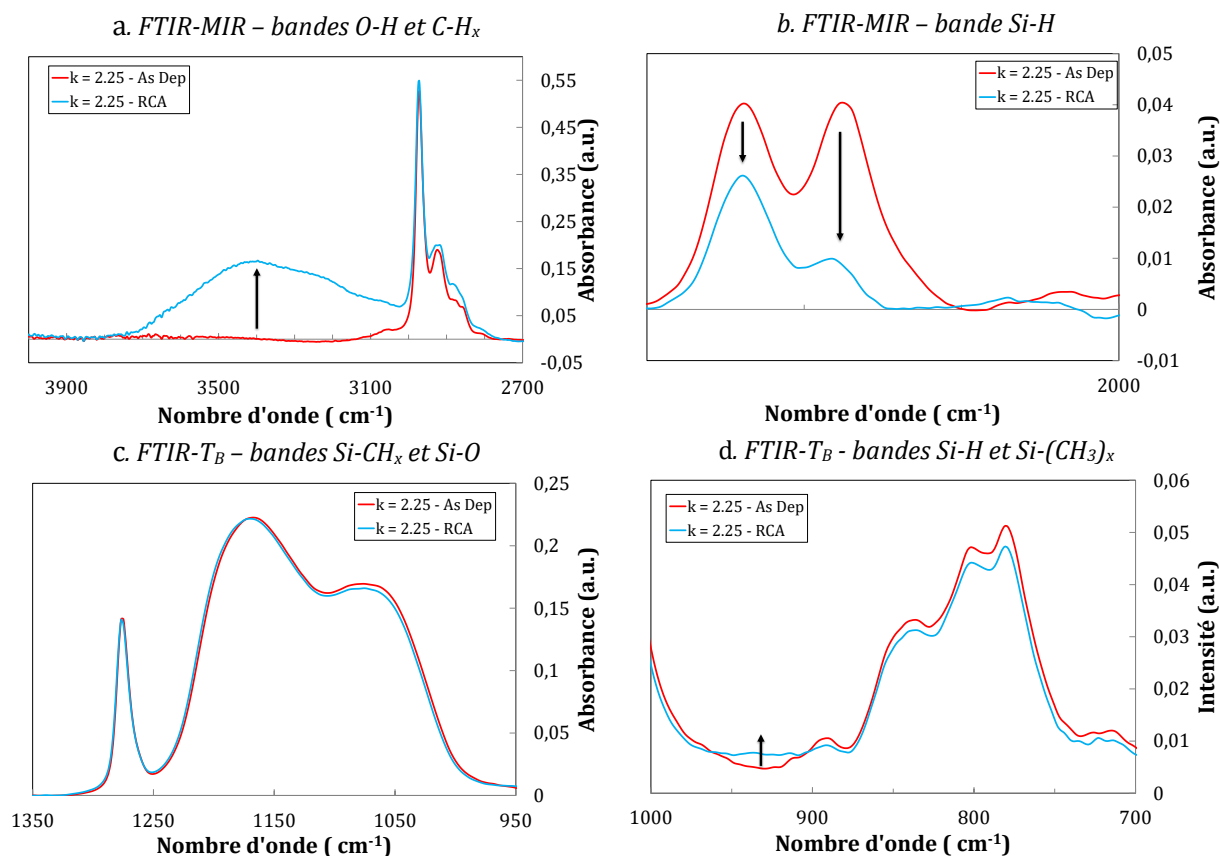


Figure 5-6. Evolution des bandes d'absorption (a) O-H, C-H, (b) Si-H, (c) Si-CH<sub>x</sub>, Si-O (d) Si-H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> avant et après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA du film SiOC 2,25, obtenues à partir d'analyses FTIR-MIR et T<sub>B</sub>.

Une subsurface d'épaisseur non connue semble être générée après ce traitement de surface par voie humide, rendant la surface des films a-SiOCH<sub>3</sub> (et de la face arrière) plus hydrophile malgré la présence des différents groupes hydrophobes dans le volume poreux du film. Nous proposons maintenant de caractériser et vérifier le gain en hydrophilie.

#### 5.1.2.2.4. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

Les mesures d'angle de goutte avant et après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA sont présentées dans la Figure 5-7 pour les deux films de SiOC étudiés. Les dépôts initialement fortement hydrophobes montrent nettement une amélioration de leur hydrophilie juste après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA avec des valeurs d'angle de goutte aux alentours de 30 et 40°. Il est intéressant de noter que l'impact du traitement chimique est identique pour les deux films, avec une variation d'environ 70° dans les deux cas. Ces résultats mettent en évidence le comportement partiellement hydrophile de la surface du dépôt évoqué dans le paragraphe précédent. Au vue des analyses infrarouges de la Figure 5-6, cette forte évolution peut être reliée à la diminution principale de la quantité de liaisons hydrophobes Si-H, et plus particulièrement C-Si-H qui ont été remplacées par des liaisons Si-OH, responsables de l'hydrophilie. D'après les mécanismes de nettoyage O<sub>3</sub>-RCA sur les surfaces d'oxyde de silicium, le remplacement de quelques ponts Si-O-Si par des liaisons Si-OH s'est aussi probablement déroulé. Malgré ce résultat très intéressant, les angles de contact sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec une surface silicium ou d'oxyde de silicium (3°). Il semble donc que ce nettoyage chimique n'ait pas retiré l'ensemble des groupements méthyles de

surface responsables de cette hydrophilie partielle mesurée. On peut donc également espérer une faible modification des films dans leur volume. La signature FTIR des films SiOC semble tendre en ce sens (cf. Figure 5-6)

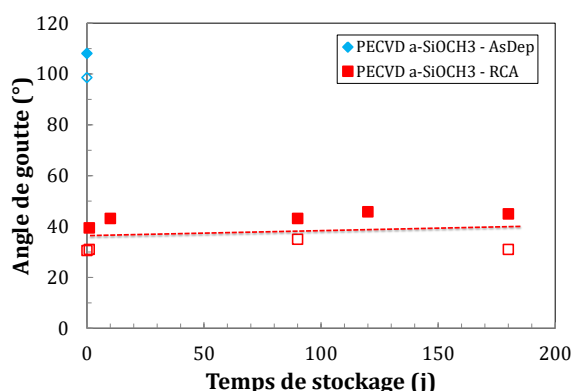


Figure 5-7. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de stockage pour une surface PECVD a-SiOCH<sub>3</sub> poreux (300 nm) non traitée ou nettoyée O<sub>3</sub>-RCA (■ k = 2.5 et □ k = 2.25)

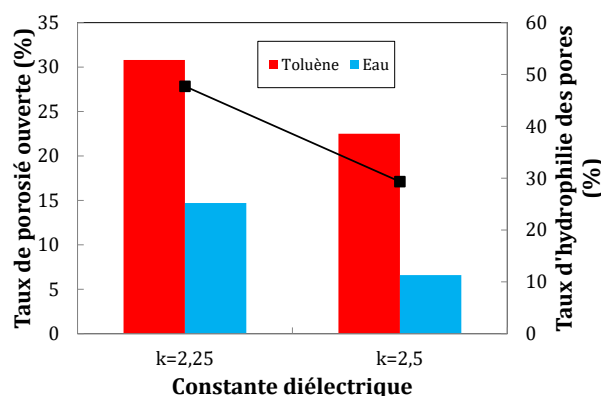


Figure 5-8. Mesures d'ellipsométrie porosimétrie d'une surface PECVD a-SiOCH<sub>3</sub> poreux (300 nm) nettoyée par O<sub>3</sub>-RCA pour différents solvants d'analyse : estimation du taux de porosité ouverte et taux d'hydrophilie des pores

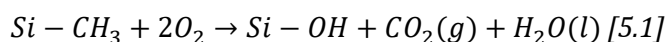
Il est également intéressant de noter que contrairement aux films d'oxyde natif ou d'oxyde thermique de silicium, on observe une importante stabilité temporelle de l'hydrophilie de nos dépôts SiOC après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. En effet pour une durée de stockage de plus de 4 mois, on mesure seulement une augmentation de 5° de l'angle de goutte. Or après un nettoyage semblable, il a pu être mesuré une augmentation de 15° après seulement 6 jours pour une surface de silicium [Kissinger and Kissinger 1991]. Bien que nous réalisions le collage directement après nettoyage pour éviter une recontamination organique et particulaire, on peut trouver un certain intérêt à cette stabilité de la chimie de surface, notamment concernant les contraintes d'enchaînements qui sont toujours problématiques en milieu industriel.

Comme après dépôt, nous évaluons ce critère d'hydrophilie à l'échelle nanométrique grâce à l'ellipsométrie porosimétrie. La Figure 5-8 présente la comparaison des taux de porosité ouverte mesurés à l'aide de deux solvants : toluène et vapeur d'eau pour les deux films a-SiOCH<sub>3</sub> après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Il est intéressant de noter que, contrairement aux analyses justes après dépôt, la vapeur d'eau a pu pénétrer dans le réseau des pores. Il peut alors être calculé un taux d'hydrophilie des pores de 29 et 46 % selon les constantes diélectriques, confirmant le caractère hydrophile en surface et en subsurface du dépôt, et donc la capture effective de quelques monocouche d'eau en surface. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas pu déterminer précisément l'épaisseur impactée par le nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Elle nous semble cependant relativement faible de par les mesures de porosimétrie.

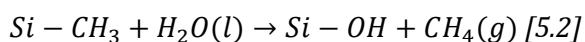
*Certains critères d'adhésion préétablis dans le cas de collage direct hydrophile SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>, tels qu'une faible microrugosité de surface combinée à un comportement hydrophile de la surface, sont partiellement respectés dans le cas d'un film mince amorphe de SiOC traité par O<sub>3</sub>-RCA. Ce traitement, constituera néanmoins notre procédé de collage mais il conviendra de tester si l'hydrophilie obtenue est suffisante pour permettre la propagation de l'onde de collage. Après nettoyage, les collages directs associés également seront soumis à des recuits de consolidation, il est donc important d'étudier la stabilité thermique de ces films hybrides avant collage.*

### 5.1.3. IMPACT DES RECUITS THERMIQUES

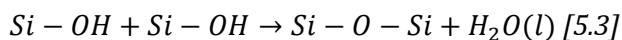
Nous proposons dans cette partie d'étudier l'influence des recuits de consolidation des futurs collages sur un film SiOC amorphe et poreux en configuration de surface libre. Après avoir détaillé les séquences thermiques utilisées et leurs potentiels effets sur le matériau, nous établirons les différentes étapes de transformation de nos films. En effet, en conséquence de la nature hybride du dépôt SiOC, inorganique par sa matrice et organique par l'incorporation de liaisons carbonées, le matériau est instable en température. Cette instabilité thermique constitue d'ailleurs le principe général de la méthode de dépôt PECVD par approche porogène. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons uniquement à une étape thermique supplémentaire après co-dépôt et traitement UV (cf. 5.1.1.1). D'après la littérature, ce recuit est susceptible d'évaporer les contaminants organiques adsorbés en surface après dépôt et stockage de ces dépôts lors des recuits à basse température :  $T \leq 200^\circ\text{C}$  [Brusa et al. 2004; Heo and Kim 2007]. De plus on peut aussi s'attendre à éliminer tout ou en partie les groupes méthyles des films SiOC lors de recuits supérieurs à la température de dépôt, ici  $400^\circ\text{C}$ . Par spectroscopie infrarouge, Heo et al., montrent notamment une diminution de l'intensité des liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> après recuits à  $450^\circ\text{C}$ , selon différentes atmosphères de recuit, plus particulièrement sous O<sub>2</sub>, suggérant que la dégradation des liaisons carbonées est thermiquement mais aussi chimiquement activée. En effet, en présence d'oxygène, les liaisons Si-C peuvent prématurément réagir selon la réaction suivante [Jun et al. 2003] :



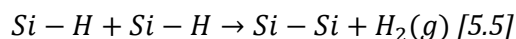
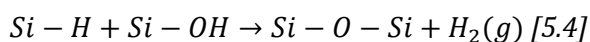
La présence d'eau dans l'atmosphère du recuit engendre également le même phénomène :



Dans le cas d'un recuit sous atmosphère inerte, la stabilité de ces liaisons est plus importante, puisqu'elles persistent jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  dans les études de Das et al. Ces mêmes travaux mettent en évidence la présence d'une forte bande d'absorption O-H après recuit à  $900^\circ\text{C}$ , suggérant d'une part la formation de liaisons silanol et, d'autre part la capture d'une ou plusieurs monocouches d'eau en surface [Das et al. 2006]. La surface est alors rendue beaucoup plus hydrophile après le remplacement des groupes -CH<sub>3</sub> hydrophobes par des groupes -OH hydrophiles [Heo and Kim 2007]. Sous l'effet d'un budget thermique, ces liaisons silanol peuvent également se condenser selon la réaction :



En conséquence de ces différentes réactions chimiques, des sous-produits hydrogénés et/ou carbonés sont dégazés lors des recuits thermiques. De plus il est avéré dans les travaux de Brush et al., la présence additionnelle de liaisons silanes (Si-H) juste après dépôt, ce que nous avons confirmé par FTIR, et qui sont sujettes elles aussi à réagir et libérer des sous-produits gazeux dès  $250^\circ\text{C}$  [Gupta et al. 1988] :



Ces schémas réactionnels semblent montrer la transformation de film SiOC en un film du type SiO<sub>x</sub> accompagné de forts dégazements au cours de recuits. Quelques précipités de carbone

---

peuvent également se former dans certaines conditions spécifiques mais ils ne sont observables qu'en spectroscopie Raman non utilisée dans cette étude [Das et al. 2004; Macchi et al. 2004]. Néanmoins la formation supplémentaire des liaisons siloxanes est visible par spectroscopie infrarouge, notamment par l'apparition d'une bande Si-O « bending » vers  $815\text{ cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ , en remplacement des liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> dans les travaux de Das et al. Cette étude tend aussi à montrer la restructuration de la matrice vers une silice thermique par le suivi du déplacement vers des nombres d'ondes plus importants de la bande  $\nu_{\text{TO}}$  Si-O (« red-shift » en terme anglosaxon) [Das et al. 2006]. La densification induite par la condensation des silanols engendre l'amélioration des propriétés mécaniques des films [Park et al. 2010]. Elles sont à même d'être fortement modifiées par l'évolution de la porosité lors des recuits, notamment lors du collapse des pores observé entre  $700$  et  $900^\circ\text{C}$  [Macchi et al. 2004]. Ces résultats sont également observés pour d'autres matériaux poreux à matrice SiO<sub>x</sub> tels que les oxydes de silicium dopés hydrogène, nommé « HSQ » [Liou and Pretzer 1998]. En conséquence de ces nombreuses modifications chimiques et structurales, la constante diélectrique, ou encore l'indice de réfraction fluctuent énormément après recuit. Les diverses transformations du matériau encourues lors de recuit seront à l'étude dans les prochains paragraphes.

### 5.1.3.1. Nature des traitements thermiques étudiés

Au cours de cette étude, nous avons entrepris d'estimer l'impact de plusieurs atmosphères et températures de recuit sur l'évolution d'une couche mince amorphe et poreuse de SiOC déposée par approche porogène par PECVD. Les paramètres de recuits dans ce plan expérimental ont été les suivants :

- Atmosphères : sous flux N<sub>2</sub> dans les fours thermiques AET1&2 ou sous flux mixte O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> (+H<sub>2</sub>O) dans le four thermique NABERTHERM. Ces différentes atmosphères sont utilisées afin de simuler au mieux les espèces présentes à l'interface de collage, majoritairement de l'eau, de l'oxygène et de l'azote puisque les collages hydrophiles seront réalisés à pression atmosphérique et dans l'atmosphère de la salle blanche comprenant un taux d'humidité de 40%.
- Température : ces mêmes fours thermiques permettent une gamme de température de RT à  $1200^\circ\text{C}$ .
- Temps de recuit : un palier isotherme d'une durée de 2 heures, ce qui constitue aussi le temps de recuit standard des échantillons de collage. Les rampes thermiques ont été adaptées sur chaque équipement selon leur performance.

Nous nous focaliserons sur les phénomènes recensés dans la littérature tels que la perte des groupes méthyles et son impact sur la chimie du film, ainsi que sur l'évolution de la porosité au cours des recuits. Nous vérifierons également les critères d'adhésion tels que la microrugosité et l'hydrophilie de surface en vue de l'intégration de surfaces recuites dans un procédé de collage direct. Les résultats obtenus nous aiguilleront alors sur la faisabilité de ce type de collage direct, l'évolution d'une telle couche à l'interface de collage et faciliteront la proposition des mécanismes de collage.

### 5.1.3.2. Caractérisation des couches minces d' $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> recuites

#### 5.1.3.2.1. Caractérisation de la topologie de surface

L'évolution thermique d'une couche d' $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>, d'épaisseur initiale 300 nm déposée à  $400^\circ\text{C}$  selon la Figure 5-1 est analysée par un panel de techniques de caractérisation :

ellipsométrie porosimétrie, spectroscopie infrarouge, AFM, angle de goutte ou encore des observations au microscope optique (MO). Dans un premier temps, nous nous focalisons sur la topographie du film en termes d'épaisseur et de microrugosité de surface.

La Figure 5-9 présente l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'un film SiOC (par exemple ici  $k = 2,5$ ) selon les températures de recuit de la gamme étudiée sous flux  $N_2$  ou  $N_2+O_2$ .

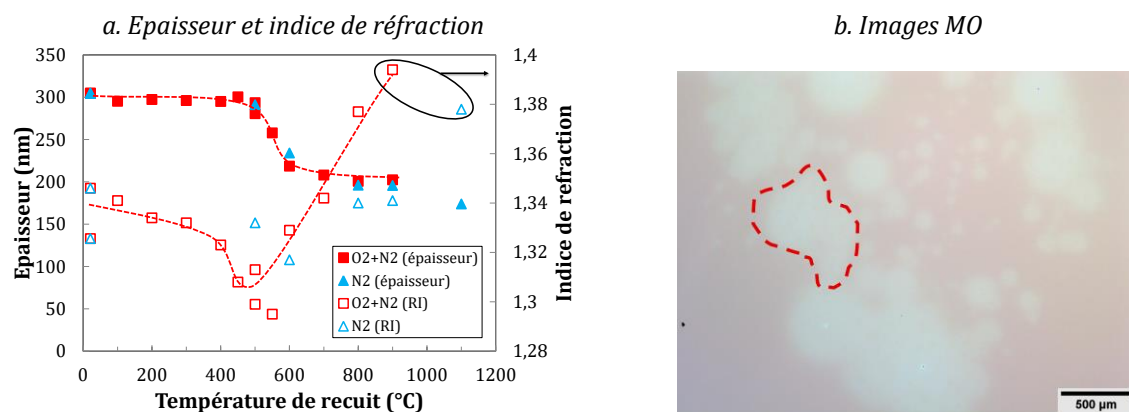


Figure 5-9. (a) Evolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'un film d'a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et  $k= 2,5$ ) après un nettoyage O<sub>3</sub>-RCA et des recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous différentes atmosphères de recuit :  $N_2$  et  $N_2+O_2$  (b) Observation au MO après nettoyage et recuit à 550°C sous  $N_2+O_2$ . (Observations réalisées par C. Licitra)

Pour les deux atmosphères de recuit, il est observé une diminution drastique de l'épaisseur pour des températures de recuit supérieures à 500°C. Notamment à 600°C, on évalue une contraction d'épaisseur de 21 et 28 %, soit 57 et 75 nm, de l'épaisseur initiale de SiOC déposée pour les recuits respectifs sous  $N_2$  et  $N_2+O_2$ . Des résultats similaires, qui ne sont pas présentés ici, sont mesurés pour des épaisseurs déposées différentes (100 et 600 nm) mais également pour le second film ( $k = 2,25$ ). On trouve notamment une contraction de l'ordre de 29% à 600°C pour une épaisseur initiale de 600 nm. Cette diminution d'épaisseur est, dans de nombreux travaux, synonyme de densification et/ou de restructuration de la matrice menant dans le cadre de l'étape de dépôt à la porosification et à la création du film SiOC mais, dans le cadre d'un recuit ultérieur au dépôt, elle est reliée à la perte de la porosité et/ou à la conversion du film SiOC en SiO<sub>x</sub> par analogie avec les films HSQ [Liou and Pretzer 1998]. L'indice de réfraction du film après recuits à 600°C est effectivement fortement modifié, montrant une évolution du matériau. Il tend en outre à se rapprocher de l'indice de réfraction de SiO<sub>2</sub> (RI = 1,46) bien que ne l'atteignant jamais dans la gamme de température étudiée. De plus il est intéressant de noter que l'indice de réfraction dépend de l'atmosphère de recuit : on mesure des indices significativement différents de 1,39 et 1,34 respectivement pour les recuits à 900°C sous flux mixte ou inerte. La conversion du matériau est donc thermiquement mais également chimiquement activée par la présence des espèces oxydantes de par l'oxydation prématurée des liaisons Si-CH<sub>3</sub> par les réactions [5.1] et [5.2].

Les observations à l'œil nu ou à l'aide d'un microscope optique montrent que cette diminution d'épaisseur n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface des échantillons dès 450°C. Un exemple d'images MO obtenues après recuit à 500°C est donné en Figure 5-9(b) sur laquelle des zones ont été dessinées pour plus de visibilité. Encore non expliquée, ces inhomogénéités pourraient provenir de variations locales du dépôt initialement présent.



Néanmoins ces observations suggèrent une forte détérioration de la surface à l'échelle micrométrique et potentiellement à l'échelle nanométrique lors des recuits thermiques ce qui risque d'avoir un fort impact sur l'interface de collage.

L'évolution de la microrugosité de surface est donnée en Figure 5-10 selon les températures de recuit. Pour une taille de scan de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , aucune variation significative n'est observée pour la rugosité RMS sur l'ensemble de la gamme de températures sous atmosphère oxydante. On remarque néanmoins l'augmentation de la rugosité PV, entre 10 et 20 nm, pour  $T \geq 500^\circ\text{C}$ .

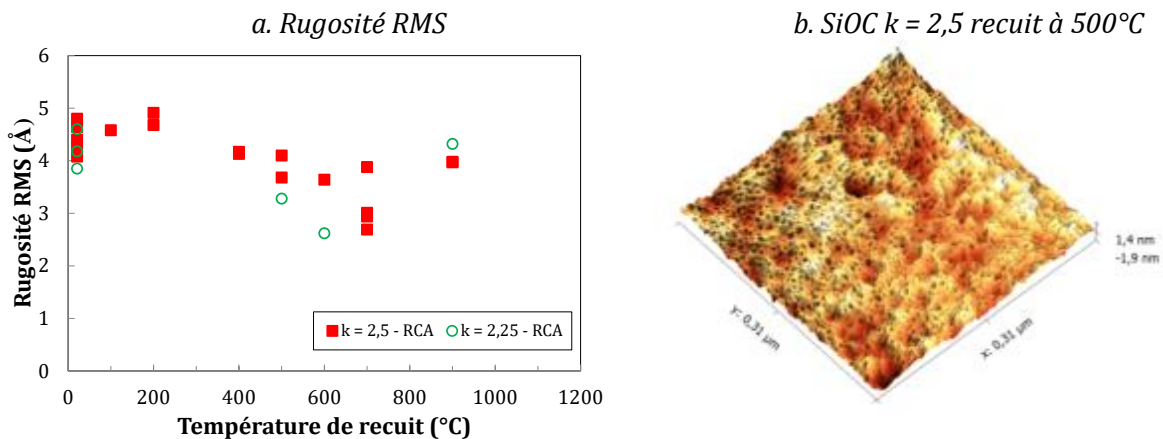


Figure 5-10. Evolution de la rugosité (a) RMS de différentes couches amorphes d'a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA et recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous atmosphère O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. Images AFM (b) d'un film d'a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm) après nettoyage et recuit à 500°C. (Observations réalisées par A.-M. Charvet)

La très grande qualité des images AFM de ce plan d'expérience dont sont extraits les graphes, nous a permis de façon exceptionnelle la visualisation d'une porosité, dont un exemple est donné en Figure 5-10(b) à 500°C. Pour  $T > 700^\circ\text{C}$ , les pores ne semblent plus visibles par AFM suggérant la disparition de la porosité du matériau comme l'ont observés Macchi et *al.* Cependant compte tenu de la résolution de l'AFM multi mode, du même ordre de grandeur que la dimension des pores, nous ne pouvons conclure sur leur effective disparition par le seul biais de cette technique.

#### 5.1.3.2.2. Caractérisation de la porosité du film

L'évolution des propriétés poreuses des films SiOC nettoyés et recuits est examinée dans ce paragraphe. La Figure 5-11 présente le taux de porosité ouverte selon la température et l'atmosphère du recuit.

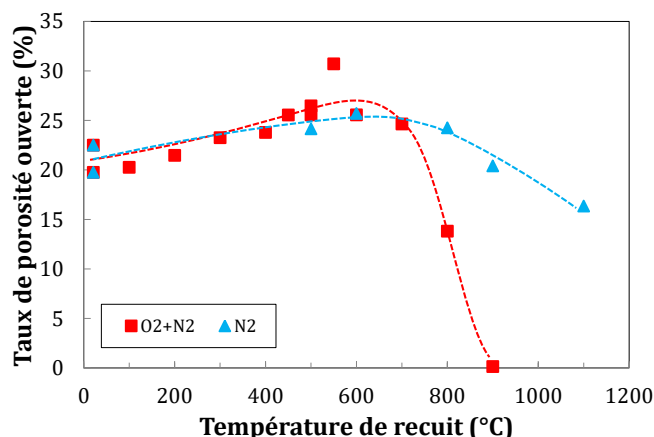


Figure 5-11. Evolution du taux de porosité ouverte d'une couche amorphe d'a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et k=2,5) après un nettoyage O<sub>3</sub>-RCA et des recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous différentes atmosphères de recuit : N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. La mesure a été effectuée via l'absorption/désorption de Toluène. (Observations réalisées par C. Licitra)

Dès RT on note une lente mais progressive augmentation du taux de porosité jusqu'à 600°C où il atteint une valeur maximale aux alentours de 25 % pour les deux atmosphères de recuit. Les résidus de porogènes contenus dans les pores pourraient être à l'origine de cette augmentation de la porosité de 5% bien que nous n'ayons pas encore démontré leur existence dans notre étude. Néanmoins il est surtout intéressant de noter que malgré la contraction d'épaisseur majoritairement identifiée entre 500 et 600°C (Figure 5-9), le taux de porosité reste stable jusqu'à 700°C. Il peut donc être supposé que des pores jusqu'alors isolés soient reconnectés au réseau de porosité et contribuent à stabiliser le taux de porosité malgré la contraction en épaisseur. Pour T ≥ 800°C, la présence d'oxygène dans l'atmosphère de recuit semble avoir un fort impact sur l'évolution de la porosité. En effet le taux de porosité ouverte chute drastiquement jusqu'à 0 % sous atmosphère oxydante (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>), l'absorption du solvant toluène dans les pores étant de plus en plus difficile lors des analyses EP. A contrario une diminution nettement plus progressive apparaît sur le graphe pour les recuits sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Dans ce cas-là, le taux de porosité à 1100°C est estimé à 16 %. Cette différence pourrait s'expliquer par les différentes réactions (1) et (2) transformant le film de a-SiOCH<sub>3</sub> en a-SiO<sub>x</sub>. Ce point sera vérifié ultérieurement. Toutefois ces résultats s'inscrivent dans l'interprétation effectuée de la Figure 5-9 suggérant une évolution du film SiOC vers un oxyde SiO<sub>x</sub>. Concernant le rayon des pores, son évolution thermique est représentée sur la Figure 5-12 selon les différents traitements thermiques.

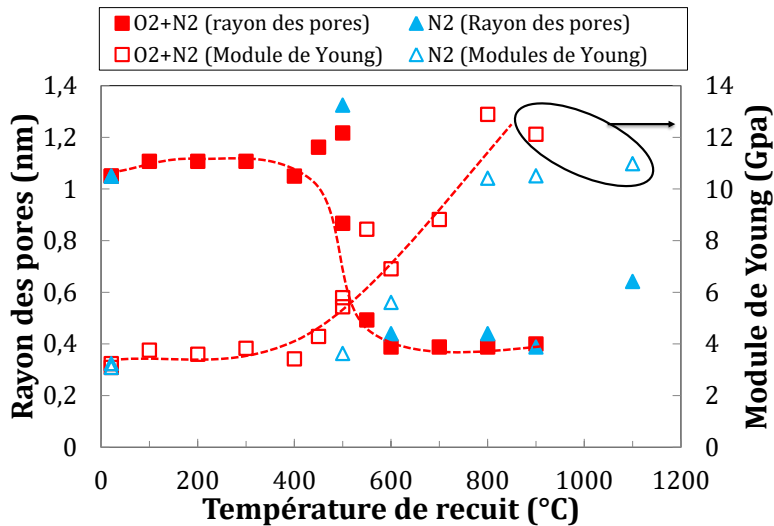


Figure 5-12. Evolution du rayon des pores et du module de Young extrait d'une couche amorphe d'a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et k=2,5) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA et recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures sous différentes atmosphères de recuit : N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>. La mesure a été effectuée via l'adsorption/désorption de Toluène. (Observations réalisées par C. Licitra)

Un effondrement de la taille des pores est identifié entre 500 et 600°C quelle que soit l'atmosphère de recuit. Une valeur limite est alors estimée à 0,4 nm correspondant à la limite de la mesure, soit la taille de la molécule sonde. Les courbes d'analyses EP montrent en effet un temps d'adsorption/désorption trop court pour permettre l'adsorption complète du toluène dans le réseau interconnecté de pores. Cette diminution de la dimension des pores intervient à la même température que la contraction d'épaisseur et peut être à l'origine de celle-ci. En Figure 5-13 nous schématisons cette évolution du matériau SiOC poreux vers un film dense avec l'élévation de la température sous atmosphère oxydante. Sous N<sub>2</sub>, une certaine porosité est préservée à haute température (cf Figure 5-11).

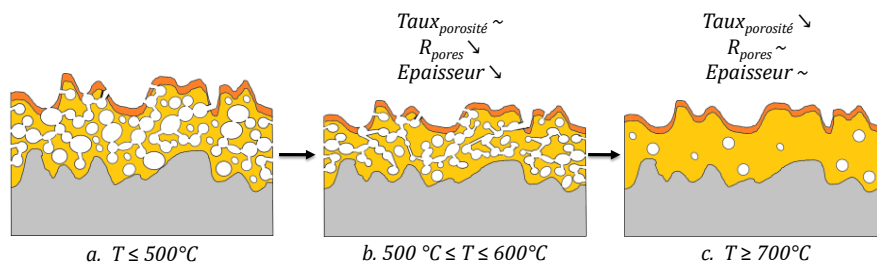


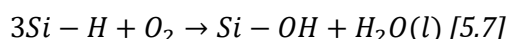
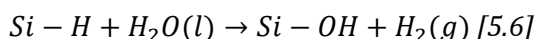
Figure 5-13. Représentation schématique de la transformation d'un film poreux a-SiOC en film dense lors des recuits thermiques sous flux O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. La fine couche modifiée en surface est due au nettoyage O<sub>3</sub>-RCA subi avant recuit.

Les analyses EP après recuits ont pu démontrer la densification du film dès 500°C selon plusieurs phases d'évolution ; la première concerne la contraction d'épaisseur liée à la réduction de la dimension des pores entre 500 et 600°C ; et la seconde est relative à la perte de la porosité pour  $T > 700^\circ C$ . Le maintien du taux de porosité jusqu'à cette température a été attribué à la prise en compte des pores initialement isolés dans le réseau de porosité. Des productions de gaz peuvent être à l'origine de ce phénomène. Il est donc intéressant maintenant de nous focaliser sur l'évolution de la chimie du film et spécialement des groupes méthyles qui sont, avec le retrait des porogènes, responsables d'une partie de la porosité et des propriétés chimiques du film et notamment de l'hydrophilie.

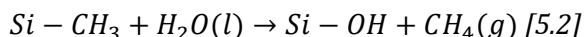
### 5.1.3.2.3. Caractérisation de la chimie du film

Nous proposons dans ce paragraphe de suivre l'évolution des bandes d'absorption des films lors des recuits thermiques sous atmosphère O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> par FTIR-T<sub>B</sub>. Ici, nous nous focaliserons sur l'évolution thermique du film a-SiOCH<sub>3</sub> avec k = 2,5. La Figure 5-14 présente les spectres FTIR-T<sub>B</sub> obtenus après nettoyage et recuit sur la gamme de température d'étude. Pour une meilleure lecture des graphes, les aires de certaines bandes d'absorption sont extraites après déconvolution des spectres à l'aide du logiciel FITYK.

Pour des recuits jusqu'à 400°C, les analyses FTIR-T<sub>B</sub> ne montrent que de légères variations des différents pics d'absorption, ce que nous pouvons attribuer à la mise en place de la ligne de base lors des exploitations des courbes, suggérant l'absence de modification du film à ces basses températures. Par la suite les spectres indiquent clairement une grande restructuration du film a-SiOCH<sub>3</sub> pour un recuit supérieur à la température de dépôt comme il était attendu d'après la littérature [Das et al. 2006; Heo and Kim 2007; Jun et al. 2003; Brusa et al. 2004]. Les liaisons OSi-H (2235 cm<sup>-1</sup>) et C-Si-H (2185 cm<sup>-1</sup>) sur la Figure 5-14(b) ainsi que OSi-H (890 cm<sup>-1</sup>) sur la Figure 5-14(d) sont les premières à disparaître à 500°C. La rupture des liaisons silane pour T > 400°C est d'ailleurs déjà connue dans la littérature, s'expliquant par les réactions suivantes :



Cependant nous n'observons pas d'augmentation de la bande d'absorption O-H comme attendu mais seulement une légère augmentation de celle des Si-OH isolés dont le maximum se situe à 500°C (cf. Figure 5-14(a)). A cette température, l'intégration des bandes d'absorption C-H<sub>3</sub> (2970 cm<sup>-1</sup>), C-H<sub>2</sub> (2920 cm<sup>-1</sup>) de la Figure 5-14(a), SiC-H<sub>3</sub> (1410 cm<sup>-1</sup>) et SiC-H<sub>2</sub> (1360 cm<sup>-1</sup>) de la Figure 5-14(b) et Si-CH<sub>3</sub> (780 cm<sup>-1</sup>) de la Figure 5-14(d) diminue pour ne plus être détectée après un recuit à 600°C. Les multiples bandes d'absorption Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> à 1270 cm<sup>-1</sup> de la Figure 5-14(c) et à 800 et 830 cm<sup>-1</sup> de la Figure 5-14(d) ont également disparu à 600°C bien qu'elles soient restées stables après un recuit à 500°C. Les liaisons Si-CH<sub>3</sub>, bien que plus stables thermodynamiquement que les liaisons Si-H, se rompent également lors des recuits par les réactions d'oxydation que nous rappelons :



La perte totale des groupes méthyles se réalise dans la même gamme de température, entre 500 et 600°C, que la diminution de la taille des pores (cf. Figure 5-12) qui engendre une contraction de l'épaisseur de 30 % (cf. Figure 5-9). Or il est connu que l'encombrement stérique de ces groupes terminaux est à l'origine de la porosité des low k SiOC sans approche porogène.

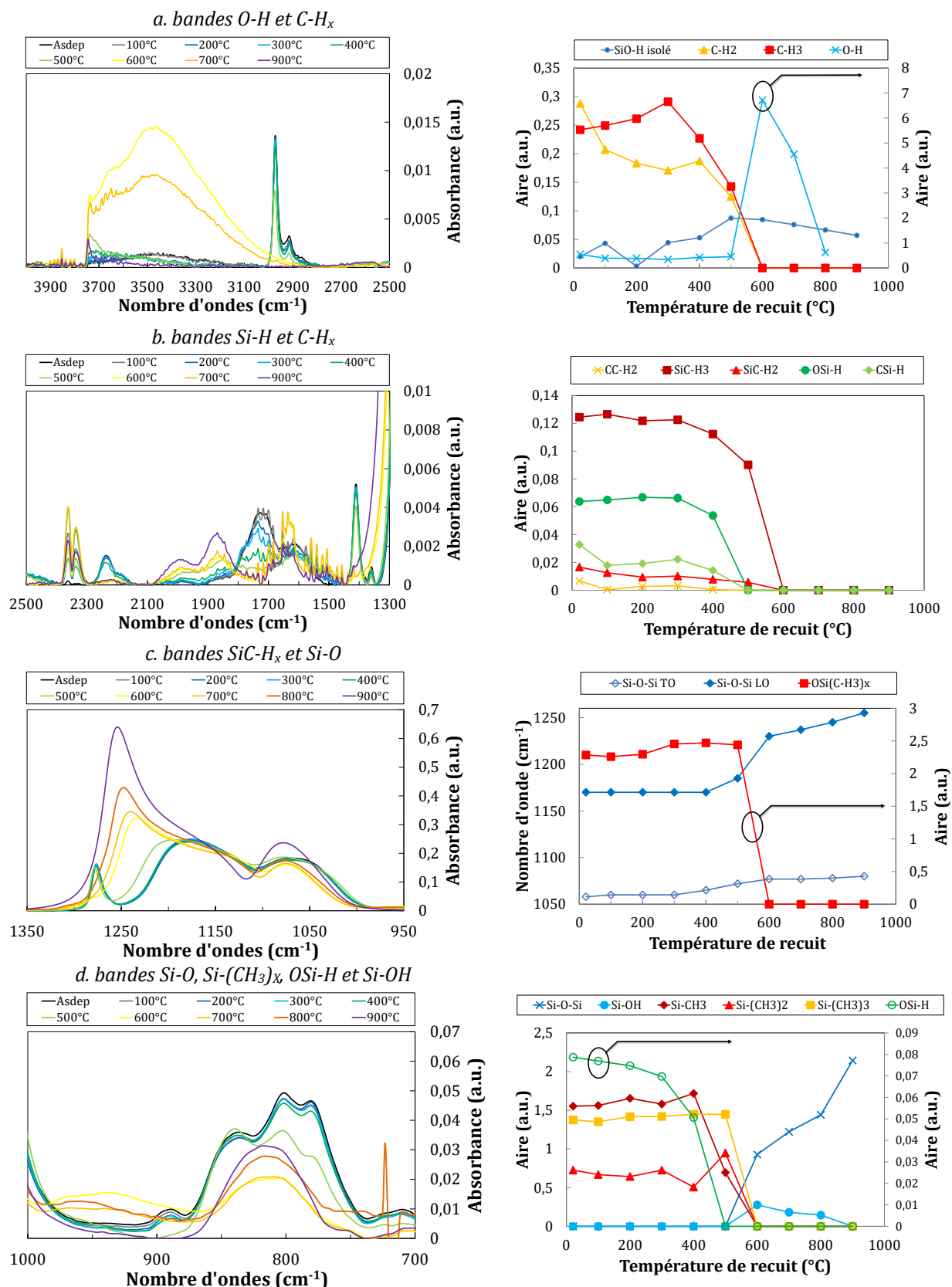


Figure 5-14. Evolution des bandes d'absorption (a) O-H, C-H<sub>x</sub> (b) Si-H et C-H<sub>x</sub> (c) Si-CH<sub>x</sub>, Si-O (d) Si-H, Si-O, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, après différents traitements thermiques sous O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> du film k = 2,5 obtenue à partir d'analyse FTIR-T<sub>B</sub>. Avant recuit, les films ont été nettoyés par une séquence O<sub>3</sub>-RCA.

Leur désorption pourrait alors expliquer cette densification dans le cas de notre ultra low k [Kim et al. 2000; Navamathavan et al. 2007; Wu and Gleason 2003]. Les sous-produits gazeux générés lors des pertes des groupes méthyles ou des liaisons silanes pourraient également engendrer un nombre de pores interconnectés plus conséquent, et ainsi expliquer la stabilité du taux de porosité ouverte jusqu'à 700°C (cf. Figure 5-11) en dépit de la contraction d'épaisseur et du rayon des pores. Vis-à-vis de la problématique du collage direct, ce dégazage pourrait générer l'apparition d'une défektivité non voulue lors du recuit de ces films à l'interface de collage. L'ensemble de ces réactions induisent également la formation de liaisons Si-OH qui dès 600°C peut être observée sur les spectres mais également dans les travaux de Das et *al.* En effet nous pouvons identifier après le départ des groupes alkyls et des liaisons Si-H, l'apparition de plusieurs bandes d'absorption : O-H vers 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  et Si-OH à 3750  $\text{cm}^{-1}$  sur la Figure 5-14(a), Si-OH à 935  $\text{cm}^{-1}$  et Si-O-Si à 815  $\text{cm}^{-1}$  sur la Figure 5-14(d). La surface faiblement hydrophile après nettoyage  $\text{O}_3$ -RCA, l'angle de contact étant de l'ordre 49°, devrait donc devenir nettement plus hydrophile à 600°C ce qui devrait induire un fort abaissement de l'angle de goutte mais également un taux d'hydrophilie des pores plus important. Nous vérifierons ce point ultérieurement. Il est également intéressant de noter que la perte des groupes  $\text{CH}_3$  et des liaisons Si-H induit un réarrangement de la matrice du film vérifiant ainsi la densification du film observée entre 500 et 600°C. En effet la position des bandes TO et LO, relative à la répartition angulaire de la liaison Si-O-Si, est sensiblement modifiée entre 500 et 600°C. On observe par ailleurs un déplacement vers des nombres d'ondes plus importants de l'ordre de 5 et 45  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Pour des recuits à plus haute température, les liaisons Si-OH semblent se condenser progressivement en pont siloxane. On observe en effet l'augmentation de l'intensité des bandes Si-O-Si à 815  $\text{cm}^{-1}$  sur la Figure 5-14(d) et 1000-13000  $\text{cm}^{-1}$  sur la Figure 5-14(c) tandis que la bande O-H chute drastiquement à 800°C. Le dépôt  $\alpha\text{-SiOCH}_3$  semble donc se transformer en film de type  $\text{SiO}_x$  dont nous avons schématisé les étapes complémentaires de transformation en Figure 5-15.

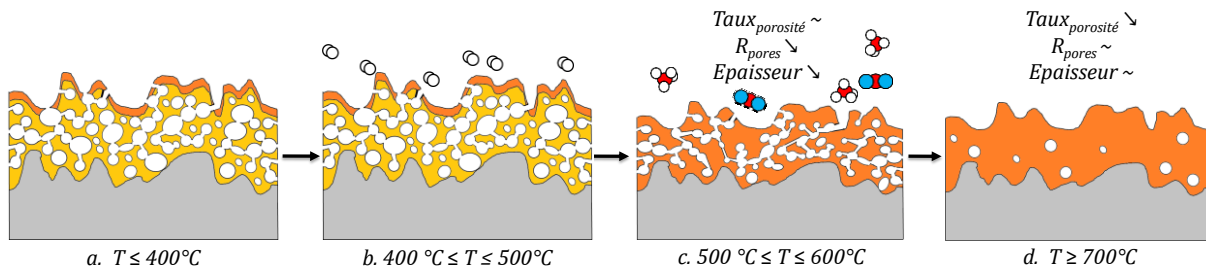


Figure 5-15. Représentation schématique de la transformation d'un film poreux  $\alpha\text{-SiOC}$  en film dense  $\text{SiO}_x$  lors des recuits thermiques sous flux  $\text{O}_2+\text{N}_2$ . La fine couche modifiée en surface est due au nettoyage  $\text{O}_3$ -RCA réalisé avant recuit

Pour des recuits supérieurs à la température de dépôt, soit 400°C, le matériau  $\text{SiOC}$  est donc fortement modifié. On a pu distinguer notamment trois étapes de transformation : la rupture des liaisons silane entre 400 et 500°C (étape b), susceptible de produire de l'hydrogène. Ensuite la désorption des groupes méthyles intervient entre 500 et 600°C (étape c) engendrant par la même occasion la réduction de la taille des pores et la contraction d'épaisseur observées par ellipsométrie. Un réarrangement de la matrice du film  $\text{SiOC}$  composée de liaisons siloxane est alors possible. Après recuit à 700°C et plus, la condensation des silanols tend à faire évoluer la matrice vers une silice stœchiométrique ou du moins  $\text{SiO}_x$ , qui a la particularité en plus d'être non poreuse (étape d).

Cependant la croissance non voulue de  $\text{SiO}_2$  en face arrière de l'échantillon, non protégée lors du recuit sous atmosphère mixte  $\text{O}_2+\text{N}_2$  pour  $T \geq 500^\circ\text{C}$ , peut également compliquer les interprétations. Nous proposons donc de vérifier ce point, en effectuant des recuits similaires sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ). L'exploitation des spectres FTIR- $T_B$  obtenus est présentée et comparée en Figure 5-16.

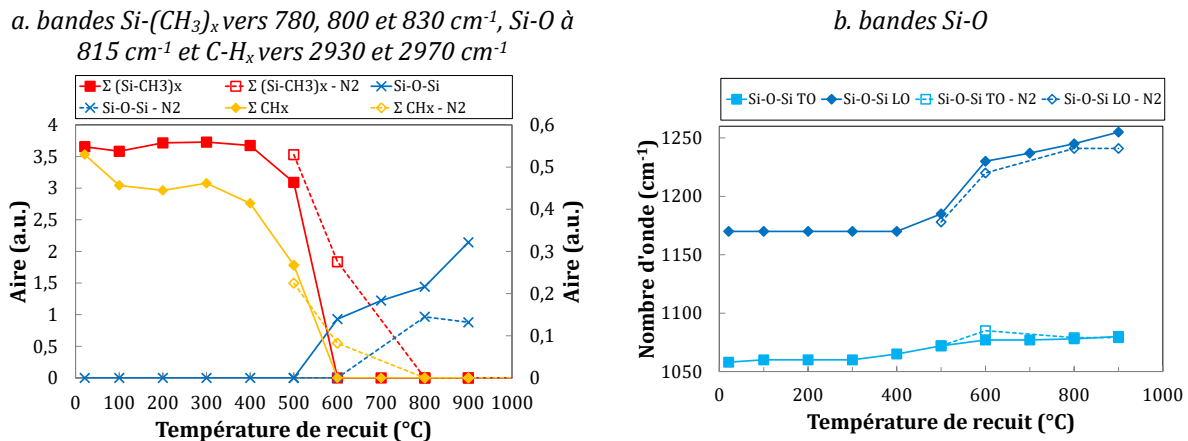


Figure 5-16. Comparaisons des évolutions (a) de l'intensité des pics d'absorption  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ ,  $\text{Si-O}$  et  $\text{C-H}_x$  et (b) de la position des bandes d'absorption  $\text{Si-O}$  après différents traitements thermiques selon l'atmosphère de recuit ( $\text{O}_2+\text{N}_2$  vs.  $\text{N}_2$ ) d'un film  $k = 2,5$  obtenue à partir d'analyse FTIR- $T_B$ . Avant recuit, les films ont été nettoyés par une séquence  $\text{O}_3$ -RCA

La comparaison des spectres obtenus sous atmosphère mixte ou inerte en Figure 5-16(b) nous permet d'observer la même évolution de la position des pics TO et LO  $\text{Si-O}$  de  $500^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$  réaffirmant le réarrangement de la matrice et notamment de leur angle de liaison quelle que soit l'atmosphère de recuit. De plus la bande LO se déplace à des nombres d'ondes de  $1255 \text{ cm}^{-1}$  suggérant que la répartition angulaire des ponts siloxane de la matrice du film  $\text{SiOC}$  recuit se rapproche de celle d'une silice thermique. Néanmoins sous  $\text{N}_2$ , ou plutôt sous une très faible pression partielle d'oxygène (cf. Chapitre 4), la perte des groupes méthyles s'effectue plus progressivement tout comme la formation supplémentaire de liaisons  $\text{Si-O}$  (Figure 5-16 (a)). Après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  sous  $\text{N}_2$ , les analyses FTIR- $T_B$  indiquent encore clairement la présence des groupes méthyles contrairement au recuit sous atmosphère oxydante. Les réactions (1) et (2) permettraient d'expliquer cette différence en apportant une contribution chimique. Le film  $\text{a-SiOCH}_3$  semble donc également tendre vers un film  $\text{SiO}_x$  dense sous atmosphère inerte bien que cela nécessite un budget thermique plus important.

*Les analyses FTIR- $T_B$  ont pu démontrer la transformation du film  $\text{a-SiOCH}_3$  en un film de type  $\text{SiO}_x$  après la perte totale des liaisons silane à  $500^\circ\text{C}$ , et des groupes alkyles à  $600^\circ\text{C}$ , générant une production de gaz ( $\text{H}_2$ , et possiblement  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) potentiellement problématique pour l'intégration de ces films à une interface de collage direct. La rupture de ces liaisons par des réactions d'oxydo-réduction induit la formation intermédiaire de liaisons silanol qui se condensent progressivement en pont siloxane, induisant probablement une forte modification de l'hydrophilie du film au cours des traitements thermiques. Nous nous focalisons maintenant sur cette grandeur.*

#### 5.1.3.2.4. Caractérisation de l'hydrophilie de surface

Afin de réaffirmer cette transformation d'un film  $\text{SiOC}$  hydrophobe en un matériau de type  $\text{SiO}_x$  hydrophile nous évaluons comme précédemment le caractère hydrophile de la surface par ellipsométrie porosimétrie pour plus de précisions. Le taux d'hydrophilie des pores est calculé

pour chaque température de recuit sous atmosphère oxydante ( $O_2+N_2$ ) dans la Figure 5-17. Après nettoyage  $O_3$ -RCA et jusqu'à une température de recuit de  $400^\circ C$ , le taux d'hydrophilie diminue très légèrement et pourrait être relié à la condensation des silanols Si-OH initialement présents dans le film d'après Brusa et al. Pour  $400 \leq T \leq 500^\circ C$ , l'hydrophilie de pores augmente fortement pour atteindre une valeur de l'ordre de 95% qui reste stable pour les recuits à plus haute température. C'est la conséquence directe de la perte totale des liaisons hydrophobes Si-H à  $400^\circ C$ , Si-CH<sub>3</sub> à  $600^\circ C$  remplacées par des liaisons hydrophiles Si-OH observées en Figure 5-14. D'ailleurs pour un recuit à  $600^\circ C$ , les angles de goutte mesurés sont de l'ordre de  $11^\circ$ . Cependant de façon surprenante la condensation des silanols à plus haute température ne semble pas induire de variation du taux d'hydrophilie à contrario de l'angle de goutte. A  $900^\circ C$  on mesure en effet un angle de l'ordre de  $35^\circ$ . Cette différence n'est pas expliquée pour l'instant, à moins de considérer un pontage des liaisons Si-OH, et donc la formation de liaisons Si-O-Si, plus difficile dans les pores plutôt qu'en surface. L'angle de goutte pourrait alors ré-augmenter plus rapidement que le taux d'hydrophilie des pores. Le dépôt à  $900^\circ C$  est proche d'une silice thermique d'après les analyses FTIR- $T_B$ , on pourrait donc améliorer facilement l'hydrophilie d'une telle surface comme pour les surfaces SiO<sub>2</sub> [Kissinger and Kissinger 1991]. Des mesures d'angle de goutte après un premier nettoyage  $O_3$ -RCA, suivi d'un recuit à  $900^\circ C$ , puis d'un second nettoyage SC1 de ces films, ont d'ailleurs donné des résultats de l'ordre de  $3^\circ$  confirmant notre hypothèse.

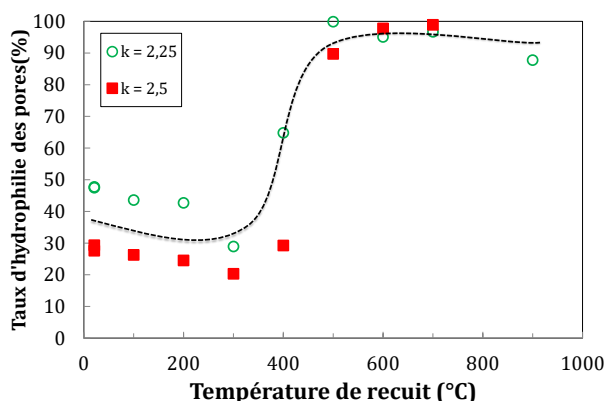


Figure 5-17. Evolution du taux d'hydrophilie des pores d'un film  $a$ -SiOCH<sub>3</sub> (300 nm) poreux nettoyé par  $O_3$ -RCA et recuit à différentes température. La durée du palier isotherme est de 2 heures. La mesure a été effectuée via l'absorption/désorption de Toluène et de vapeur d'eau

Par l'analyse de l'hydrophilie des pores par EP, nous avons pu confirmer les effets de la modification de la chimie du film lors des différents traitements thermiques, notamment la formation de silanol à l'intérieur des pores rendant possible l'absorption de l'eau en surface et en volume.

#### 5.1.4. BILAN DE L'ETUDE DE SURFACE

Cette étude préliminaire au collage des dépôts  $a$ -SiOCH<sub>3</sub> poreux, nous a permis d'observer, d'évaluer et de comprendre l'évolution du film en vue de son intégration à l'interface de collage. Juste après dépôt, les ultra-low k sont très hydrophobes à cause de l'incorporation des groupes CH<sub>3</sub> mais également de liaisons Si-H dans la matrice Si-O. La porosité générée par le retrait des porogènes lors de la deuxième étape du dépôt, engendre une faible microrugosité de surface. Nous avons alors pu déterminer l'impact d'une préparation de surface, appelée  $O_3$ -RCA, habituellement employée dans le cadre de collage direct SiO<sub>2</sub> hydrophile. Les caractéristiques



---

principales du low k, telles que la porosité du film et la présence des groupes méthyles dans la matrice, sont conservées après nettoyage. Cependant la perte de quelques liaisons silanes engendre une nette amélioration de l'hydrophilie permettant la capture d'une ou plusieurs monocouches d'eau en surface des films et à l'intérieur des pores de sub-surface. En outre la rugosité n'étant pas dégradée après O<sub>3</sub>-RCA, les films SiOC semblent donc compatibles au collage direct hydrophile après cette préparation de surface. Ces résultats suggèrent également une modification du film en surface dont l'épaisseur n'a pu être déterminée dans ces travaux. Il serait intéressant d'évaluer et de contrôler ce point dans des études complémentaires.

Dans le but d'intégrer un tel matériau à l'interface de collage, l'impact des traitements thermiques a également pu être étudié avant collage. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la transformation progressive du a-SiOCH<sub>3</sub> poreux en un film de type SiO<sub>x</sub> pour des températures des recuits supérieurs à la température de dépôt. Nous suggérons que la perte de groupements méthyles est une des origines de la diminution de la dimension des pores qui par la même occasion peut engendrer une contraction d'épaisseur de l'ordre de 30% entre 500 et 600°C. La structure de la matrice, et plus particulièrement l'angle de liaison majoritaire des liaisons Si-O-Si évolue fortement à ces températures. La désorption totale des groupes alkyls à 600°C ainsi que la rupture des liaisons silane à 500°C pourraient également expliquer le maintien du taux de porosité du film jusqu'à 700°C par l'augmentation du nombre de pores interconnectés et pris en compte lors de la mesure. A plus haute température, la condensation des silanols formés dès 600°C via des réactions d'oxydo-réduction induit l'évolution de la structure de la matrice vers une silice thermique à 900°C, ainsi que le collapse des pores. Nous avons pu également montrer que l'hydrophilie des pores ou de la surface des dépôts est directement liée à cette transformation notamment par la succession de la présence de groupes hydrophobes et hydrophiles. En revanche, à cause de l'inhomogénéité de cette transformation, la topographie de la surface est fortement dégradée à l'échelle micrométrique à contrario de l'échelle nanométrique. Ainsi toutes les conditions favorables au collage direct hydrophile ne sont pas conservées après recuit. Aucun recuit avant collage n'a donc été réalisé pour la suite du chapitre. De plus, au niveau applicatif, la spécificité des films, c'est-à-dire une faible constante diélectrique due à l'introduction d'une porosité ou de liaisons à faible polarisabilité, est dégradée par ces transformations, renforçant l'intérêt de coller ce dépôt sans recuit.

## 5.2.ÉTUDES DES COLLAGES DIRECTS A-SiOCH<sub>3</sub> POREUX

Dans cette deuxième partie du Chapitre 5, nous nous focaliserons sur l'étude des collages directs hydrophiles comprenant à l'interface de collage une ou plusieurs couches amorphes d'ultra low-k de type SiOC ainsi que son comportement thermique. Nous étudierons à l'échelle macroscopique les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des recuits de consolidation par le suivi de la défektivité et le renforcement mécanique du collage. Tout au long de cette partie, des liens seront réalisés avec l'échelle nanométrique au travers d'analyses de spectroscopie infrarouge. La complexité de la densité électronique du film due au gradient de porosité et/ou composition chimique, ne permettra pas le suivi de la fermeture de l'interface de collage par réflectivité des rayons X (RXX). Comme pour les précédents chapitres, et selon ce plan expérimental, nous nous intéressons en premier lieu aux collages symétriques a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> puis aux collages asymétriques a-SiOCH<sub>3</sub>//Si. Cette dernière structure donnera l'occasion d'approfondir l'étude de l'évolution des propriétés poreuses du film dans une configuration de collage et non de surface libre.

### 5.2.1. ELABORATION DES STRUCTURES COLLEES

Grâce à la nature de la matrice des films SiOC proche de la silice thermique, et ce malgré la présence de groupes méthyles dans le volume de l'oxyde, nous utiliserons au cours de cette étude, une préparation de surface de type RCA conformément aux conclusions de la partie précédente. En effet nous avons pu démontrer précédemment les bénéfices de ce protocole concernant l'amélioration de l'hydrophilie de surface de ces films hydrophobes après dépôt sans dégradation de la microrugosité de surface. La mise en contact à température et atmosphère ambiante des films SiOC nettoyés mène ainsi à la spontanéité des collages pour l'ensemble des structures étudiées (cf. Figure 3-17). Cependant la plus forte rugosité des dépôts, de l'ordre de 0,4-0,5 nm, ainsi qu'une plus faible hydrophilie (30-40°), induisent bien évidemment des vitesses de propagation de l'onde de collage plus faibles que les collages à base de SiO<sub>2</sub>. En effet on mesure des temps de collage de l'ordre de 15-20 secondes pour les collages asymétriques et 40-60 secondes pour les symétriques, contre une dizaine de secondes pour des collages 200 mm de référence Si//Si ou Si//SiO<sub>2</sub> [Ventosa 2009].

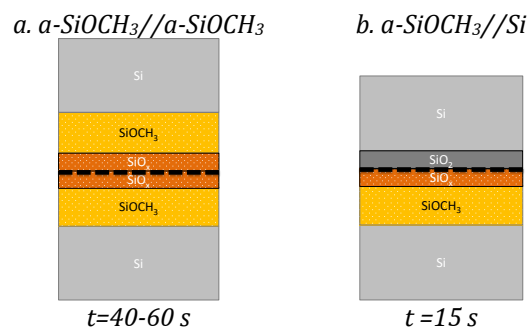


Figure 5-18. Représentation schématique des différentes structures réalisées au cours de cette étude. Données du temps de propagation de l'onde de collage pour des structures collées juste après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA

Pour l'ensemble des structures présentes en Figure 3-17, aucun défaut de collage n'est détecté par infrarouge et par analyse SAM à température ambiante. Nous allons maintenant nous focaliser sur l'étude de l'évolution thermique des collages symétriques afin d'établir les mécanismes de collage. Les recuits seront majoritairement réalisés sous flux mixte O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>.

5.2.2. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES SYMETRIQUES :  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>

5.2.2.1. Défectivité des collages  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>

Nous analysons la formation de défauts de collage par microscopie acoustique lors des recuits de consolidation allant de RT à 900°C. Des réglages spécifiques, détaillés en Chapitre 2, nous permettent d'obtenir la Figure 5-19 malgré l'écho reçu de façon permanente de l'interface de collage (plus précisément des films poreux). On observe alors, d'après ces images SAM, une qualité d'interface de collage excellente, exempte de défaut de collage, et ce, jusqu'à un recuit de 300°C.

RT			300°C
100°C		Décollement	400°C 900°C
200°C			

Figure 5-19. Images SAM d'un collage asymétrique  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et  $k=2,5$ ) après recuits non successifs comprenant un palier isotherme de 2 heures.

A plus haute température ( $T \geq 400^\circ\text{C}$ ), aucune caractérisation n'a pu être réalisée sur les collages  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> à cause de la survenue d'un décollement des échantillons lors des traitements thermiques. Dans l'étude thermique préliminaire, nous avons pu observer une forte contraction d'épaisseur du film entre 500 et 600°C, pouvant engendrer une forte concentration de contraintes. Dans le cas d'une structure collée cela pourrait provoquer son décollement. Des mesures d'épaisseurs par ellipsométrie spectroscopique sont réalisées sur les surfaces décollées et comparées à celles obtenues sur des surfaces libres et sont résumées dans la Figure 5-20. Elles montrent que le phénomène de décollement ne peut être relié à l'évolution de l'épaisseur du film puisque celui-ci survient à posteriori.

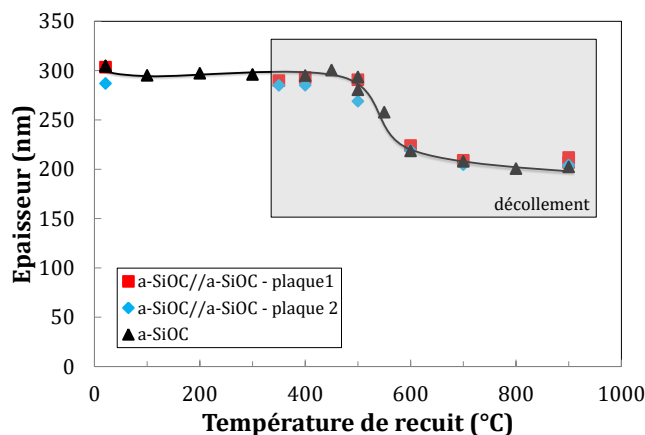


Figure 5-20. Evolution de l'épaisseur après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures à différentes températures pour une surface libre  $a\text{-SiOCH}_3$  (300 nm et  $k = 2,5$ ) et pour des surface décollées issues d'un collage  $a\text{-SiOCH}_3/a\text{-SiOCH}_3$  (300 nm et  $k = 2,5$ ). Décollement du collage à 350°C lors des recuits sous  $N_2+O_2$ .

Néanmoins il est intéressant de noter qu'après décollement, des épaisseurs identiques sont caractérisées sur les deux plaques et sur toute la gamme de température suggérant que la séparation de la structure collée a eu lieu le long de l'interface de collage qui semble donc énergétiquement faible. Couplée à une production excessive de gaz à l'interface de collage, elle pourrait induire le détachement du collage. C'est cette hypothèse que nous allons explorer.

Les espèces gazeuses produites pourraient provenir de plusieurs sources : de la dégradation du dépôt lui-même (rupture des liaisons Si-H, Si-CH<sub>3</sub>) ou encore de la réaction connue d'oxydation du silicium après diffusion de l'eau piégée à l'interface de collage. Dans le cas de collages  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ , Ventosa et *al.*, ont pu démontrer que l'eau oxydaient le silicium entre 600-700°C, après résorption de la phase de surdensité liée au front d'oxydation de l'oxyde thermique. Pour des oxydes déposés, de type TEOS, Rauer et *al.*, ont observé la diffusion de l'eau dès 500°C [Rauer 2014]. Il est donc possible que nos films poreux permettent une diffusion de l'eau plus aisée jusqu'au silicium. Cependant les études préliminaires de ce chapitre ont montré la présence de groupes hydrophobes enterrés dans le dépôt qui pourraient gêner la diffusion de l'eau à l'interface de collage. De plus nous avons pu caractériser la modification des films SiOC sous l'effet d'un budget thermique et notamment la désorption d'hydrogène par rupture des liaisons Si-H que l'on sait possible entre 400 et 500°C. (cf. Figure 5-14). La rupture des groupes inorganiques (-CH<sub>3</sub>) engendre également la production de gaz bien que nous l'ayons identifiée toujours à plus haute température (500-600°C) que notre phénomène de décollement. Il est par ailleurs connu, dans le cadre des collages à base de silicium et d'oxyde de silicium, que les réactions chimiques et notamment l'oxydation du silicium, interviennent prématurément, dès 200°C. Par analogie on peut suggérer une activation prématurée des différentes réactions chimiques engendrant la transformation du film et ainsi la production d'espèces gazeuses. Néanmoins, au vu du caractère poreux des films on pourrait espérer un stockage des espèces gazeuses dans le réseau de pores, ce qui ne semble pas être le cas. Une très faible énergie de collage doit donc aussi être nécessaire pour expliquer le décollement et donc la mauvaise gestion de la production de gaz. Nous proposons maintenant de nous focaliser sur la tenue mécanique de l'assemblage selon la température de recuit.

### 5.2.2.2. Evolution thermique de la tenue mécanique de l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub>

Afin d'établir les mécanismes de collage pour des structures contenant deux couches de SiOC enterrées, d'épaisseur d'étude de 300 nm, nous avons analysé la tenue mécanique du collage après recuit de consolidation. Les valeurs d'énergie de collage, mesurées en atmosphère anhydre, obtenues dans le cas d'un collage PECVD a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> sont comparées aux collages standards Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> dans la Figure 5-21.

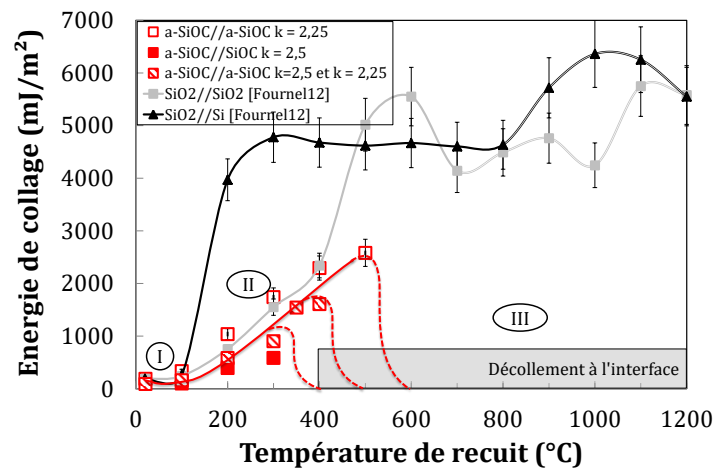


Figure 5-21 . Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

Juste après collage, on obtient une énergie de collage du même ordre de grandeur que les collages SiO<sub>2</sub> de référence soit de l'ordre de  $140 \pm 50 \text{ mJ.m}^{-2}$  sur l'ensemble des collages a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> réalisées. Puis de RT à la température de décollement (400°C) l'évolution de l'énergie de collage est quasiment identique aux collages symétriques SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> des travaux de Fournel et *al.* Compte tenu de la nature similaire de la matrice des films SiOC, cette évolution peut s'expliquer par la formation de liaisons covalentes inter plaques de même nature : Si-O-Si. Par analogie, il peut également être supposé que le mécanisme d'écrasement des aspérités qui peut être vérifié par caractérisation XRR pour les collages Si et SiO<sub>2</sub> de référence est également possible dans le cas des collages à base de SiOC [Ventosa 2009]. Enfin la différence de microrugosité de surface entre les différents films déposés et l'oxyde thermique permettrait d'expliquer la faible variation d'énergie de collage entre les différents assemblages collés. La valeur mesurée de l'énergie de collage, au maximum  $2500 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour un recuit à 500°C avant décollement, n'est alors peut-être pas suffisante pour supporter une forte production de gaz à l'interface de collage. Nous allons donc maintenant étudier plus en détails l'évolution chimique de l'interface de collage.

### 5.2.2.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub>

#### 5.2.2.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub>

Afin d'appréhender le phénomène de décollement qui se produit autour de 400°C, que nous supposons être le résultat d'une action combinée entre une faible énergie de collage et une production excessive de gaz, nous nous intéressons maintenant à la gestion de l'eau, ainsi que des groupes méthyles à l'interface de collage par FTIR-MIR. La Figure 3-44 représente

l'évolution thermique de la bande d'absorption O-H, C-H et Si-H des assemblages collés a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> sur la gamme de température d'étude, soit jusqu'au décollement.

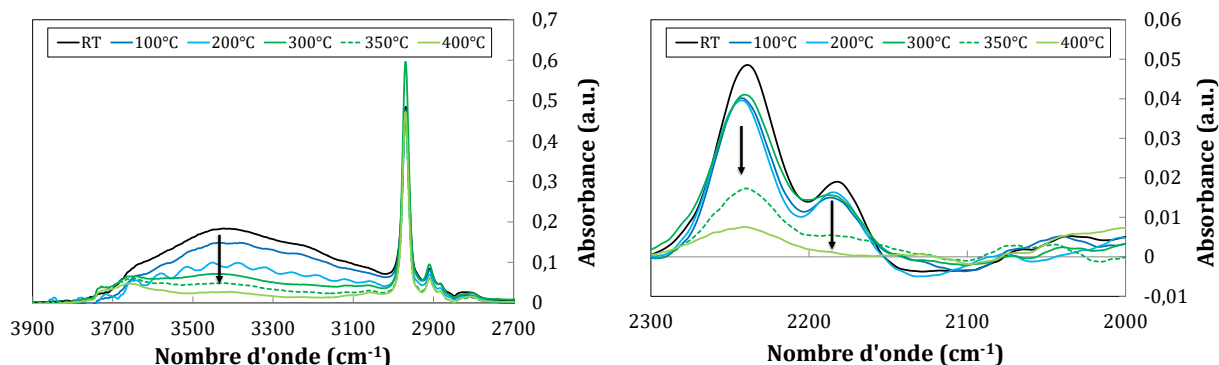
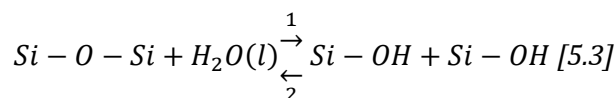
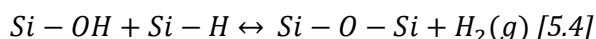


Figure 5-22. Evolution de la bande d'absorption O-H et C-H<sub>x</sub> et Si-H après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et k =2,5 et 2,25), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

De RT à 400°C, on observe la diminution progressive de la bande O-H pour les contributions H<sub>2</sub>O libre et liée, jusqu'à leur quasi-disparition à 400°C. Cependant dès 300°C un épaulement subsiste vers 3650 cm<sup>-1</sup> pouvant correspondre à des Si-OH de volume, c'est-à-dire localisés dans le volume de l'oxyde. Cette évolution pourrait alors supposer une diffusion de l'eau dans la matrice selon le sens 1 de la réaction [5.3] que nous rappelons, c'est-à-dire l'hydrolyse des liaisons siloxane :



Ensuite le pic Si-OH interne diminue progressivement entre 300 et 400°C. On pourrait proposer la condensation de liaisons silanols à l'origine de cette évolution mais aucune augmentation de la signature de H<sub>2</sub>O n'a pu être observée en parallèle. A moins que l'oxydation du silicium n'ait lieu instantanément et ainsi consomme l'eau formée par le sens 2 de la réaction [5.3]. De l'hydrogène serait ainsi produit lors de la croissance d'un oxyde à l'interface de dépôt. Au niveau actuel d'avancement de notre étude, nous ne pouvons confirmer ce mécanisme que par une analyse XRR qui est malheureusement compliquée à mettre en œuvre pour nos films poreux à l'interface de collage. Cependant entre 300 et 400°C, il est intéressant de noter que l'intensité des pics d'absorption Si-H vers 2170 cm<sup>-1</sup> et 2240 cm<sup>-1</sup> diminue pouvant aussi suggérer le déroulement de la réaction [5.4] que nous rappelons :



Dans les deux hypothèses de mécanismes, nous retrouvons la production d'hydrogène lors de la déshydratation des films a-SiOCH<sub>3</sub>. Néanmoins le décollement des échantillons à T ≥ 400°C, ne semble raisonnablement pas être induit par la production d'hydrogène lors de la consommation des liaisons Si-H. En effet au vu de la dimension des pores, de l'ordre de 1 nm, et l'épaisseur du film, de l'ordre de 300 nm, l'hydrogène serait apte à se stocker dans le volume de l'oxyde sans engendrer de défektivité comme le valide les images SAM de la Figure 5-19. On pourrait alors supposer que la dégradation des liaisons Si-CH<sub>3</sub> jusqu'alors conservées à 400°C, soit à l'origine d'une production importante de gaz selon les réactions [5.1] et [5.2] induisant le décollement à l'interface de collage insuffisamment consolidée à ces températures (cf. Figure

5-21). Dans le cadre d'un film SiOC non encapsulé nous avons pu démontrer la perte des groupes méthyles entre 500 et 600°C. Mais dans le cas d'un collage, avec une montée en pression à l'intérieur des pores due la présence de l'hydrogène, cette désorption est peut être facilitée et pourrait se produire alors à une température plus basse. En Figure 5-23, un schéma représentatif des mécanismes de collage  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> résume nos interprétations.

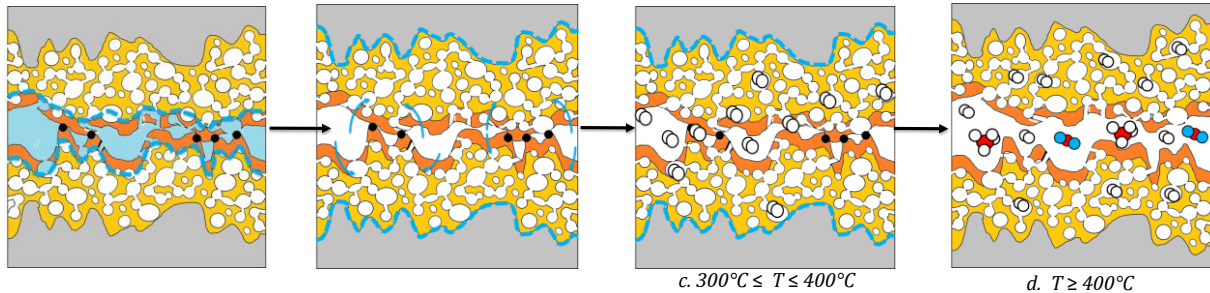


Figure 5-23. Mécanismes de collage concernant les structures  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>// $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> poreux.

Après activation thermique, la diffusion de l'eau hors de l'interface de collage est rendue possible entre 100 et 400°C (étape b). Ensuite intervient la rupture progressive des liaisons silanes dès 300°C (étape c), engendrant la production d'hydrogène. La présence d'un réseau interconnecté de pores permet le stockage de celui-ci sans apparition de défektivité. A plus haute température, nous proposons l'oxydation des liaisons Si-CH<sub>3</sub> induisant leur désorption. Confinés à l'interface de collage, ces gaz induisent d'importantes forces de pression, qui couplées à une interface de collage non consolidée provoquent la séparation de l'assemblage à cette interface (étape d). La corrélation entre énergie de collage et quantité de gaz produit devient donc un des éléments clés pour l'intégration de couches SiOC à l'interface de collage.

### 5.2.3. MECANISME DE COLLAGE DANS LES STRUCTURES ASYMETRIQUES : $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si

Une proposition de mécanismes de collage étant quasiment-établie dans le cadre d'une structure symétrique, nous nous intéressons maintenant à l'évolution des collages directs hydrophiles asymétriques  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si. D'autres structures seront amenées à être étudiées, comme  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//SiO<sub>2</sub> pour l'établissement des mécanismes. Ensuite, avec des plans expérimentaux comprenant des recuits sous divers atmosphères contrôlées, nous élargirons les mécanismes de transformation des films SiOC mis en place dans le cas de surfaces libres, à une interface confinée.

#### 5.2.3.1. Défektivité des collages $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si

Précédemment nous avons pu observer des phénomènes de décollement à l'interface de collage dès 400°C pour les collages symétriques à base de SiOC. Dans la même gamme de température, ce décollement est inexistant pour les collages asymétriques  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si. Cependant à très haute température, des phénomènes de délamination des échantillons collés ont lieu lors de nos recuits aux alentours de 900°C. Nous spécifions ici qu'il s'agit d'un décollement de la structure hors interface de collage, et plus particulièrement dans le volume de l'oxyde contrairement aux structures symétriques précédentes. Les images SAM en Figure 5-24 ne montrent cependant aucune apparition de défaut de collage à plus basse température permettant de prédire un tel comportement.








RT			400°C
100°C			500°C
200°C			700°C
300°C		Délamination	

Figure 5-24. Images SAM d'un collage asymétrique  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et  $k = 2,5$ ) après recuits non successifs comprenant un palier isotherme de 2 heures.

Pour rappel du Chapitre 2, l'analyse acoustique des échantillons collés, avec à l'interface un matériau poreux, est retranscrit par l'apparition d'un fond gris sur les images SAM. De plus, pour une intensité incidente identique, l'intensité analysée nous renseigne sur la densité de l'oxyde interfaciale. En d'autres termes, une zone plus sombre représente une zone plus dense du matériau soit une zone moins poreuse. Sur une même image nous pouvons alors cartographier sommairement la densité du matériau poreux. Ainsi à partir de 400°C et pour les recuits supérieurs, il est intéressant d'observer l'apparition d'un liseré noir en bords des barrettes et du chanfrein dont un agrandissement est présenté en Figure 5-25.

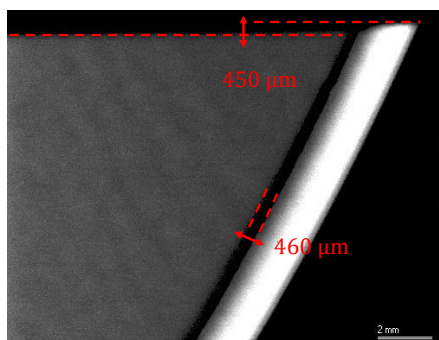


Figure 5-25. Images SAM d'un collage asymétrique  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et  $k = 2,5$ ) après un recuit comprenant un palier isotherme de 2 heures à 600°C.

La largeur de ce liseré oscille entre 160 et 585  $\mu\text{m}$  selon les échantillons et les températures de recuit ( $400 \leq T < 900^\circ\text{C}$ ), suggérant l'apparition d'une zone moins poreuse en bords de plaques. Les phénomènes de décollement recensés aux alentours de 900°C pourraient être reliés à cette transformation visible du matériau qui se déroule en premier lieu en bords de plaque dès 400°C. Nous avons pu voir dans partie 5.1.3, l'impact de la nature oxydante de l'atmosphère de recuit et nous suggérons que l'oxydation préférentielle du film en bords de plaque, conduisant à sa transformation en SiO<sub>2</sub>, pourrait être l'une des origines de ce liseré. Il serait donc envisageable de moduler ce phénomène par l'atmosphère de recuit ce que nous aborderons par la suite (cf. 5.2.3.4.2)



En Figure 5-26(a) est présenté un exemple de photographie du faciès de rupture des échantillons délamérés à 900°C. Nous pouvons distinguer deux zones sur chaque plaque décollée : une zone centrale (C) et une zone en bords de plaques de largeur millimétrique (B). Par ellipsométrie porosimétrie (EP), nous pouvons mesurer un taux de porosité de 10% pour un rayon des pores de 0,55 nm dans la zone (B), confirmant la densification du matériau en bords de plaque. A contrario en zone C, la couche recuite est devenue plus poreuse. Nous avons pu notamment mesurer un taux de porosité de 27% pour un rayon des pores de 1,59 nm versus 22,5% et 1,05 nm après dépôt.

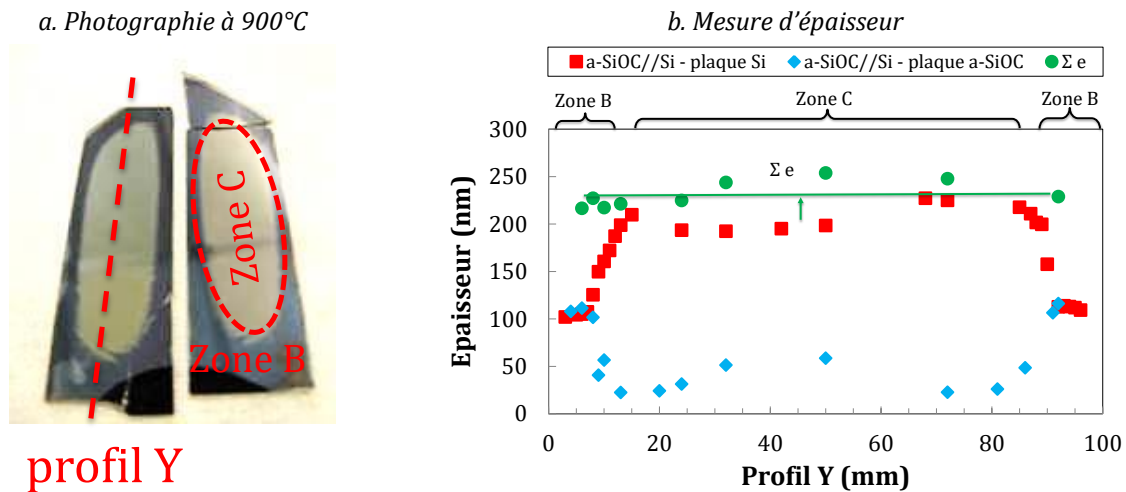


Figure 5-26. (a) Photographie après recuit comprenant un palier isotherme de 2 heures à 900°C pour un échantillon délaméré du collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et  $k = 2,5$ ) (b) Profil d'épaisseur selon l'axe Y des deux plaques décollées.

De plus, des mesures d'épaisseur par ellipsométrie selon le profil Y ont pu être réalisées de part et d'autre des deux plaques décollées et sont représentées en Figure 5-26(b). En bords de plaques, un film de 100 nm d'épaisseur, correspondant à la moitié de l'épaisseur après recuit à 900°C, a pu être transféré sur la plaque de silicium initiale tandis qu'au centre, presque l'intégralité du film est transférée. Cela suggère une forte tenue mécanique de l'interface de collage au détriment de celle du matériau, ce que nous vérifierons ultérieurement. D'autre part selon ce profil, la somme des épaisseurs mesurées sur les deux plaques complémentaires (et donc l'épaisseur totale du film recuit), est également calculée et de l'ordre de  $233 \pm 17$  nm quelles que soient les zones C ou B. Cette valeur est similaire à celle obtenue dans le cadre d'une surface libre (200 nm cf. 5.1.3) suggérant dans un premier temps que l'évolution de l'épaisseur du film encapsulé ou non à l'interface de collage est identique. Ce contraste entre les deux zones est schématisé sur la Figure 5-27 pour un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si dont l'épaisseur du film est de 2.e à 900°C et dont la largeur de la zone B est L, ici 3 mm environ.

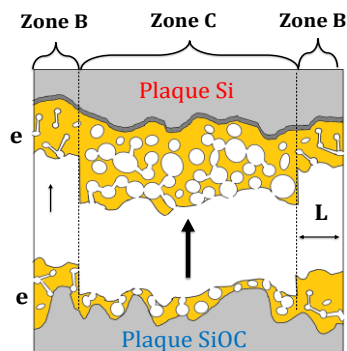


Figure 5-27. Représentation schématique de l'évolution bord/centre d'un échantillon de collage  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  recuit à  $900^\circ\text{C}$  d'après les analyses ellipsométriques.

Cependant pour plus de compréhension, des analyses complémentaires ont été réalisées sur les échantillons collés et recuits entre RT et  $1000^\circ\text{C}$ . En Figure 5-28 est présentée l'évolution de l'épaisseur mesurée au centre des échantillons décollés manuellement par l'insertion d'une lame après recuit pour les deux plaques constituant l'assemblage. Ces résultats montrent aussi une séparation brutale des échantillons collés dans le volume de l'oxyde et non à l'interface de collage confortant la plus forte tenue mécanique de l'interface de collage au détriment de celle du matériau et ceux dès  $400^\circ\text{C}$ , ce que nous avons indiqué sur la Figure 5-28.

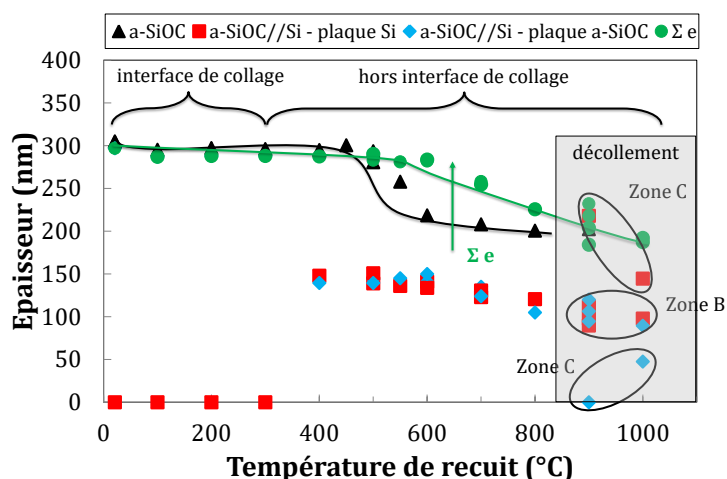


Figure 5-28. Evolution de l'épaisseur après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures à différentes températures pour une surface libre  $a\text{-SiOCH}_3$  ( $300\text{ nm}$  et  $k = 2,5$ ) et pour des échantillons décollés issus du collage  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  ( $300\text{ nm}$  et  $k = 2,5$ ). Délamination du collage à  $900^\circ\text{C}$  lors des recuits sous  $\text{N}_2+\text{O}_2$ . Mesures EP réalisées au centre des échantillons.

A l'interface de collage et au centre de l'échantillon de collage, le film ne subit pas de contraction brutale de son épaisseur entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ . Nous mesurons en effet à  $600^\circ\text{C}$  une épaisseur totale de  $287\text{ nm}$ , soit une diminution d'épaisseur de  $5\%$ , tandis que le film SiOC recuit en configuration de surface libre montre une contraction de l'ordre de  $30\%$ . Une plus forte diminution de l'épaisseur totale du film est cependant observable dès  $700^\circ\text{C}$ , de l'ordre de  $16\%$ . L'encapsulation du film à l'interface de collage semble atténuer et retarder les transformations du film suggérant sa protection vis-à-vis de l'atmosphère du recuit. Ce phénomène pouvant être aidé par la densification du film en bords de plaques (scellement des bords).

Nous proposons maintenant de nous focaliser sur l'évolution thermique de la tenue mécanique de ces interfaces de façon plus fine et plus approfondie.

### 5.2.3.2. Evolution thermique de la tenue mécanique de l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si

Nous nous intéressons dorénavant aux énergies de collage des structures asymétriques : les collages directs PECVD a-SiOCH<sub>3</sub>//Si. La Figure 5-29 présente l'évolution thermique de l'énergie de collage pour une épaisseur de film de SiOC déposée de 300 nm. Les mesures obtenues en atmosphère anhydre sont comparées aux collages standards Si//SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>.

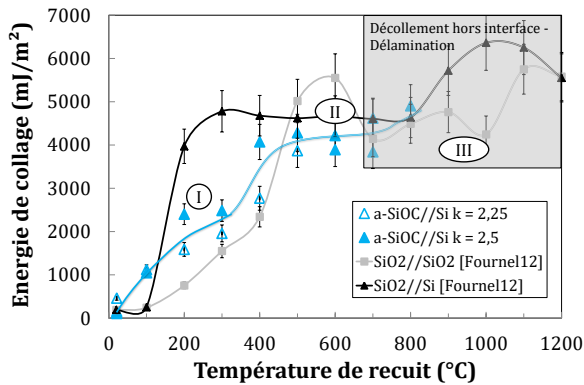


Figure 5-29. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures.

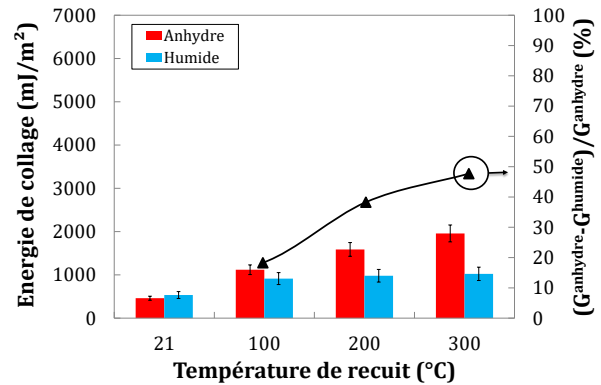


Figure 5-30. Comparaison des énergies de collage mesurées en atmosphère anhydre ou humide (45%RH), d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et k = 2,5) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA. Recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures

Juste après collage, on mesure une énergie de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si de l'ordre 154 mJ.m<sup>-2</sup>. Pour la gamme de température de 100 à 400°C, cette énergie augmente progressivement jusqu'à 4070 mJ.m<sup>-2</sup> (phase I). Nous pouvons remarquer que ce seuil d'énergie est plus élevé que celui obtenu pour les collages a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> (2,5 J.m<sup>-2</sup>) et ne mène pas au décollage des substrats dans la même gamme de température. Ce renforcement est notamment dû à la formation de liaisons covalentes inter plaques de type Si-O-Si que nous pouvons mettre en évidence, dans la Figure 5-30. Dès 200°C, la forte différence d'énergie en milieu anhydre et humide devient conséquente, montrant ainsi la sensibilité de l'interface de collage à la corrosion sous contrainte, et donc la présence fortement probable de liaisons covalentes Si-O-Si. Ces liaisons et cette « forte » énergie sont très certainement dus à la présence de la surface de silicium qui doit, par son oxydation, favoriser l'écrasement des aspérités. Cependant de façon surprenante l'évolution de l'énergie de collage (anhydre) est analogue aux collages SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> plutôt qu'au collage SiO<sub>2</sub>//Si. Il semblerait qu'une partie de l'eau responsable de l'évolution rapide des collages Si//SiO<sub>2</sub> ne soit pas disponible dans ce collage [Fournel et al. 2015]. Ceci est très certainement dû à la nature poreuse du film a-SiOCH<sub>3</sub>.

L'observation des interfaces de fractures après insertion de lame, et ouverture complète des barrettes, dévoile une ouverture dans le matériau SiOC dès 400°C et non à l'interface de collage, comme le valident les photographies de la Figure 5-31, confortant les précédentes observations.

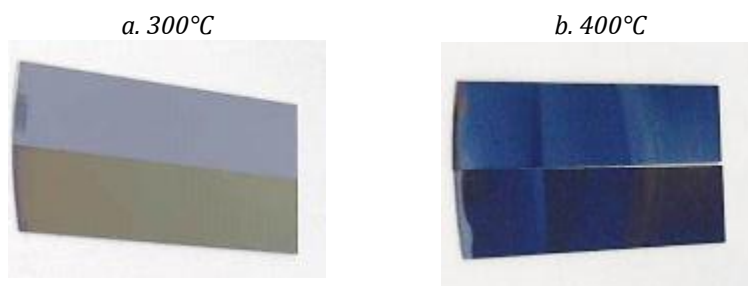


Figure 5-31. Photographie "après ouverture" des échantillons de mesure d'énergie pour le collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et  $k = 2,5$ ) après recuits à 300 et 400°C sous O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>.

Il semble donc que l'interface de collage soit supérieure énergétiquement parlant à l'énergie de cohésion d'un film SiOC poreux recuit. A plus haute température, on observe une faible augmentation de cette énergie entre 400 et 800°C (Phase II) suggérant un renforcement de la cohésion du film. Cette observation est cohérente avec les résultats de la première partie de ce chapitre, à savoir la densification de la couche SiOC dès 500°C, induisant fortement l'amélioration de ses propriétés mécaniques (cf. Figure 5-12). On a ici un bon exemple du lien entre l'étude en surface libre et au sein des collages. Après recuit à 900°C (phase III), le collage asymétrique a-SiOCH<sub>3</sub>//Si se sépare en transférant une partie du film sur le substrat récepteur de silicium comme vu en Figure 5-26.

*Les renforcements constants de l'énergie de collage et de l'énergie de cohésion du matériau SiOC ne permettent pas d'expliquer les phénomènes de délamination qui ont lieu à haute température. Nous proposons maintenant de nous focaliser sur l'évolution chimique du film à l'interface de collage.*

### 5.2.3.3. Etude physico-chimique de l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si

#### 5.2.3.3.1. Gestion de l'eau à l'interface de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si

Dans un premier temps afin de préciser les mécanismes de collage, nous nous intéressons à la gestion de l'eau emprisonnée à l'interface de collage. Une deuxième série d'analyses se concentrera sur l'évolution de ce dépôt SiOC encapsulé à l'interface de collage. Des analyses FTIR-MIR et FTIR-T<sub>B</sub> sont réalisées sur les collages asymétriques a-SiOCH<sub>3</sub>//Si. Les évolutions thermiques de la bande d'absorption O-H et C-H sont exposées en Figure 5-32 de RT à la température de délamination des échantillons de collage, soit juste après 800°C.

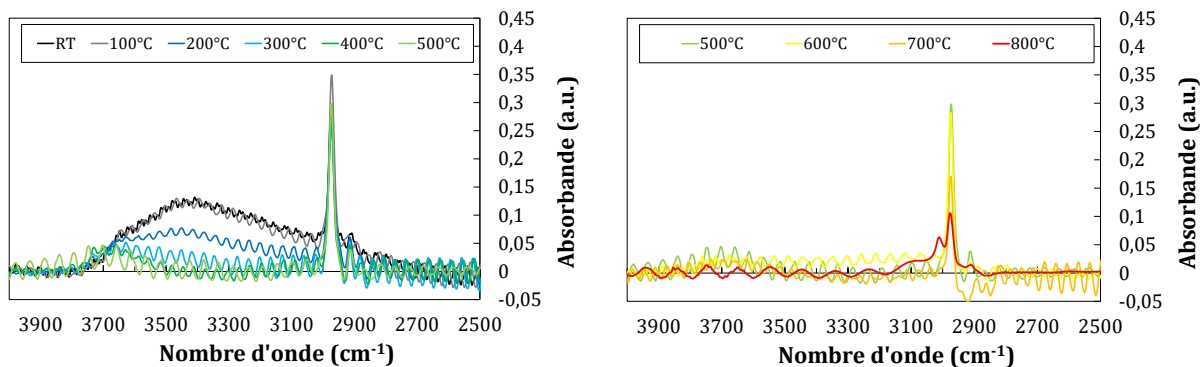


Figure 5-32. Evolution de la bande d'absorption O-H et C-H<sub>x</sub> après recuits comprenant un palier isotherme de 2 heures d'un collage  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>/Si (300 nm et  $k = 2,5$ ), obtenue à partir des analyses FTIR-MIR

Tout comme les collages symétriques, il y a consommation de l'eau piégée à l'interface de collage dès 200°C. Un épaulement à 3650 cm<sup>-1</sup> est alors également perceptible dès 300°C et disparaît complètement à 500°C. Il y a donc diffusion de l'eau hors de l'interface de collage jusqu'au substrat de silicium à travers l'oxyde natif de silicium, l'oxyde SiOC ou encore le long de l'interface de collage. Toutefois une production d'hydrogène devrait découler de cette consommation d'eau entre 200 et 500°C mais aucune défektivité n'a pu être caractérisée par microscopie acoustique (Figure 5-24). La porosité du matériau SiOCH<sub>3</sub> semble donc toujours susceptible de stocker le gaz produit dans cette gamme de température. Une seconde source d'hydrogène avait pu être identifiée dans le cas des collages symétriques à 400°C. En effet à cette température, nous avons pu montrer la dégradation totale des liaisons Si-H initialement présents après dépôt (cf. Figure 3-44). Néanmoins ici aucun spectre FTIR-MIR n'a pu être exploité à cause de la présence de trop fortes interférences au sein du signal. Toutefois sur la Figure 5-32, il est intéressant de noter qu'entre 600 et 700°C débute seulement la consommation progressive des groupes méthyles. L'encapsulation du film à l'interface de collage semble retarder leur disparition.

Nous proposons de compléter ces informations par un autre mode de spectroscopie infrarouge : le mode FTIR-T<sub>B</sub>. Comme détaillé en Chapitre 2, nous avons réalisé une étape de gravure HF des faces extérieures pour l'étude des bandes O-H, mais également dans un second temps une étape de traitement UV-O<sub>3</sub> pour l'étude des bandes Si-H. La Figure 5-33 présente l'évolution de spectres FTIR-T<sub>B</sub> obtenus au centre de l'échantillon de collage après recuit. Pour une meilleure lecture des graphes, les aires de certaines bandes d'absorption sont extraites après déconvolution des spectres à l'aide du logiciel FITYK et comparées à la Figure 5-14.

Sur la Figure 5-33 (a), on observe la même évolution de la bande O-H et C-H<sub>x</sub> que sur les spectres FTIR-MIR des collages identiques suggérant que ce mode de transmission est apte à suivre des liaisons chimiques en faibles quantités comme les liaisons Si-H. On observe notamment une disparition brutale à 500°C de la signature des bandes d'absorption CSi-H (2235 cm<sup>-1</sup>) et OSi-H (2185 et 890 cm<sup>-1</sup>) sur la Figure 5-33 (b) et (d) comme déjà observée pour les dépôts non encapsulés (cf. Figure 5-14). Comme la production d'hydrogène ne provoque pas de défektivité (Figure 5-24), elle semble donc être prise en charge par la porosité du matériau. Il est aussi intéressant de noter que dès 700°C, les bandes d'absorption Si-H réapparaissent à l'interface de collage à contrario des dépôts non encapsulés, cela pouvant résulter de la recombinaison des liaisons suite à la rupture des groupes méthyles. En effet en parallèle, les multiples bandes d'absorption Si-(CH<sub>x</sub>)<sub>x</sub> restent relativement stables jusqu'à 700°C inclus, puis leurs intensités diminuent drastiquement à 800°C. L'absence d'espèces oxydantes, surtout H<sub>2</sub>O.

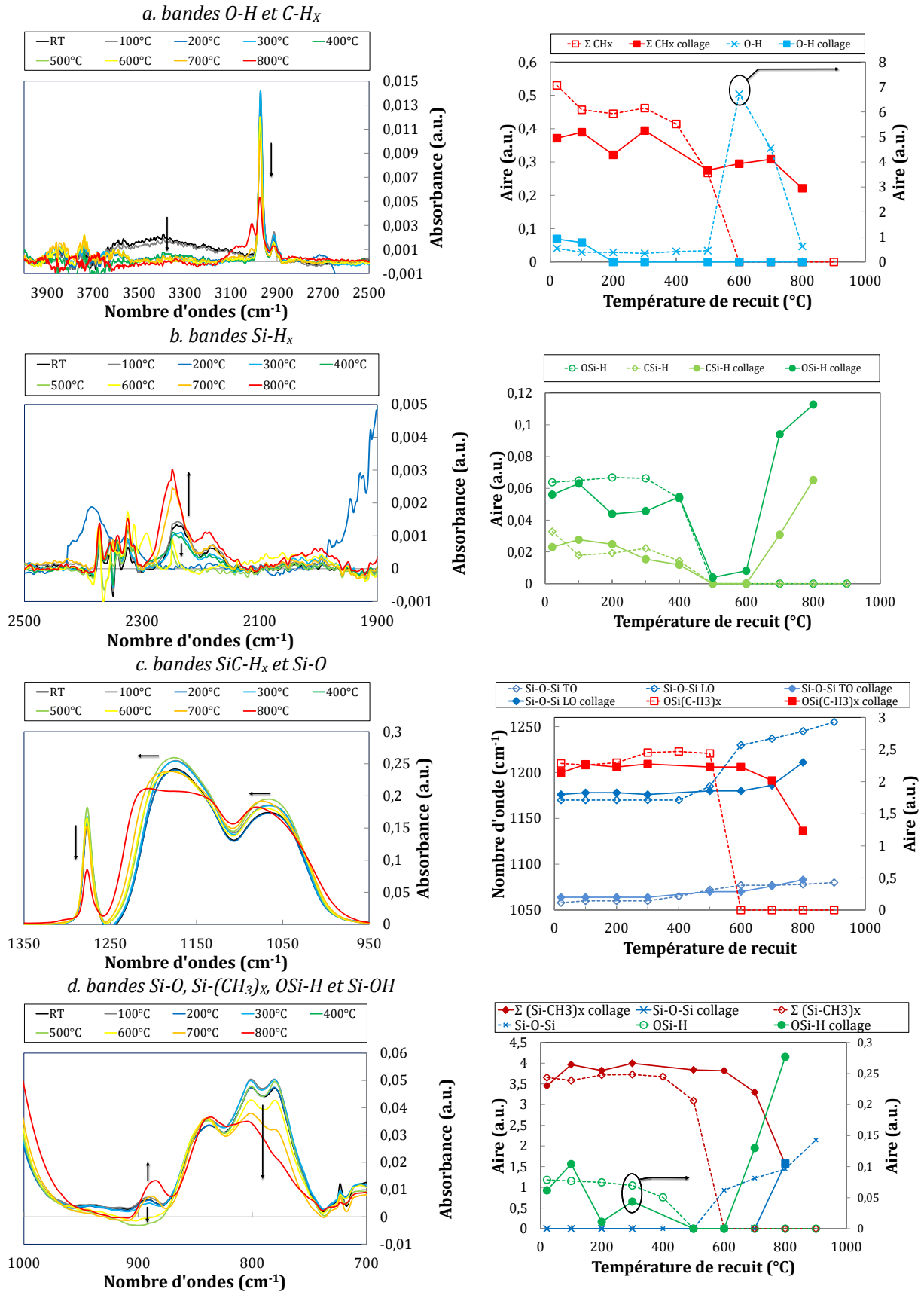


Figure 5-33. Evolution des bandes d'absorption (a) O-H, C-H<sub>x</sub>(b) (c) Si-CH<sub>x</sub>, Si-O (d) Si-H, Si-O, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> après différents traitements thermiques sous O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et k = 2,5), obtenues à partir d'analyse FTIR-T<sub>B</sub>.

consommée en amont dans le collage, vis-à-vis des dépôts non encapsulés recuits sous atmosphère oxydante permettrait d'expliquer cette rupture tardive. En conséquence la croissance de liaison Si-O sur la Figure 5-33 (d) mais aussi la restructuration de la matrice sur la Figure 5-33 (c) débutent uniquement à partir de 800°C. La perte des groupes organiques intervient juste avant 900°C et pourrait être à l'origine du détachement des assemblages. La porosité du matériau n'est alors plus en mesure de stocker l'ensemble des gaz produits

Nous proposons maintenant de nous intéresser à l'évolution de la porosité du film à l'interface de collage qui est directement reliée à l'évolution chimique du film comme la rupture des liaisons Si-H et Si-CH<sub>3</sub>. En Figure 5-34 sont présentés le taux de porosité et le rayon des pores mesurés au centre après séparation manuelle des collages de RT à 800°C à l'aide d'une lame. On rappelle également que de 400 à 800°C, l'ouverture manuelle des échantillons ne s'effectue pas le long de l'interface de collage mais dans le volume de l'oxyde (cf. Figure 5-31) et nous n'observons pas de zones bords/centre. Pour le recuit à 900°C, deux mesures sont reportées puisque les collages se délaminent laissant apparaître sur leurs faciès de rupture deux zones principales : centre (C) versus bords (B).

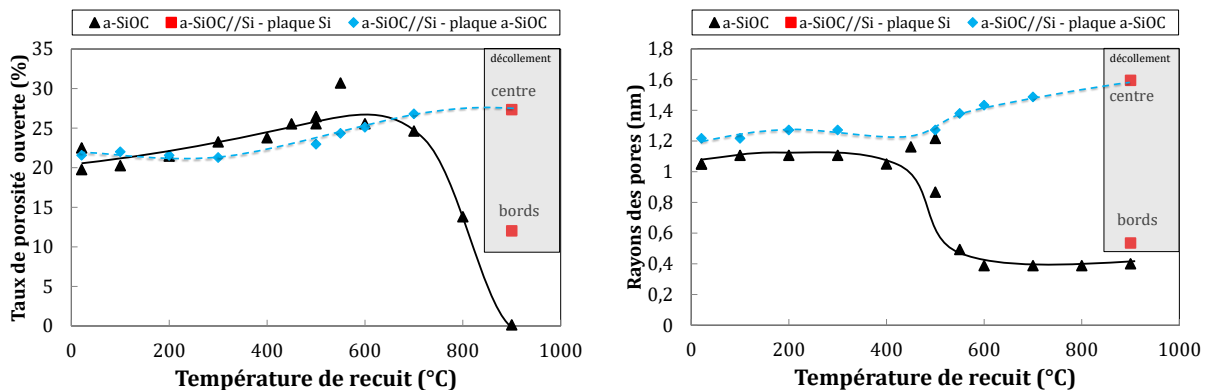


Figure 5-34. Evolution du taux de porosité et du rayon des pores après recuit comprenant un palier isotherme de 2 heures à différentes températures pour une surface libre  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub> (300 nm et  $k = 2,5$ ) et pour des échantillons décollés issus du collage  $\alpha$ -SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm et  $k = 2,5$ ). Décollage du collage à 900°C lors des recuits sous  $N_2+O_2$ . La mesure a été effectuée via l'absorption/désorption de Toluène

De RT à 700°C, le film SiOC à l'interface de collage ne montre pas d'évolution significative de son taux de porosité (21,5 %) tout comme le rayon des pores (1,2 nm) jusqu'à 500°C. Ensuite, contrairement à l'étude préliminaire en surface libre, le dépôt encapsulé présente un fort agrandissement de la dimension des pores en son centre. Les gaz produits, suite à la rupture des liaisons Si-H ( $400 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$ ) et Si-(CH<sub>x</sub>)<sub>x</sub> ( $T > 700^\circ\text{C}$ ), sont confinés à l'interface de collage sans possibilité de diffuser hors de l'assemblage à cause du scellement des bords (densification) dont nous avons précédemment fait l'hypothèse. Sous l'effet de cette mise en pression à l'intérieur des pores du film, l'assemblage se sépare à 900°C dans le volume de l'oxyde dont les propriétés mécaniques sont détériorées via l'augmentation du rayon des pores.

Ces résultats mettent en évidence un important retard de la transformation du film au centre de l'échantillon et à l'interface de collage, qui agit ici comme barrière de protection vis-à-vis de l'atmosphère du recuit et plus particulièrement des espèces oxydantes. Ces évolutions ne sont évidemment pas les mêmes pour le cas du film présent en bords comme le confirme la Figure 5-35

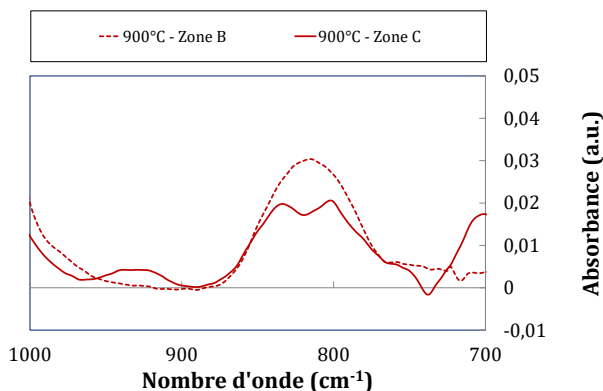


Figure 5-35. Bandes d'absorption Si-O ( $815\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-( $\text{CH}_3$ ) $_x$  ( $780, 800$  et  $830\text{ cm}^{-1}$ ) après recuit d'un collage  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$  ( $300\text{ nm}$  et  $k=2,5$ ) à  $900^\circ\text{C}$ . Les spectres FTIR- $T_B$  ont été réalisés pour les zones B et zones C après délamination.

En effet après recuit à  $900^\circ\text{C}$ , des mesures FTIR- $T_B$  ont pu être réalisées pour les deux zones et permettent d'identifier la présence de groupes méthyles dans le volume de l'oxyde dans la zone C à contrario de la zone B. Il est clairement évident qu'il existe une compétition entre diffusion des espèces oxydantes et la transformation d' $\alpha\text{-SiOC}$  poreux en  $\alpha\text{-SiO}_x$  dense que cela entraîne. Dans le cas particulier d'un recuit de 2 heures à  $900^\circ\text{C}$ , la longueur de diffusion maximale semble être d'ordre millimétrique (environ 3 mm) d'après l'ensemble des faciès de rupture obtenus.

Afin de conforter les hypothèses établies à partir des analyses FTIR et EP, notamment la dualité d'évolution entre le bord et le centre des collages (porosification ou densification) et les mécanismes de collage associés, il est indispensable de réaliser des analyses XRR afin de rendre compte de l'évolution de l'interface de collage mais également des films

#### 5.2.3.3.2. Evolution physique de l'interface de collage $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$

Plusieurs hypothèses ont pu être énoncées dans les paragraphes précédents concernant l'évolution thermique des collages  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$  après recuit. L'une d'elle évoque le contraste d'évolution du film enterré à l'interface de collage en bords et au centre de l'échantillon de collage. Nous avons donc caractérisé exclusivement par réflectivité des rayons X deux barrettes de 4mm prélevées dans ces deux zones particulières comme l'illustre la Figure 5-36 pour chaque température.

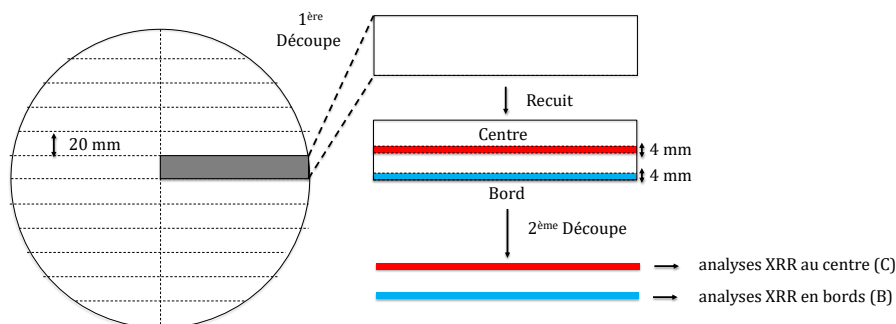


Figure 5-36. Schéma d'échantillonnage des analyses XRR « Bord » et « Centre » spécifiques aux collages  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$ .



Le collage pleine plaque initiale comporte ici à l'interface de collage un film mince de SiOC ( $k=2,5$ ) d'épaisseur visée 100 nm comme le confirme la mesure d'épaisseur à 100°C (cf. Figure 5-37(a)). Aucune mesure n'a pu être réalisée à RT à cause de la difficulté à obtenir des échantillons fiables lors des deux découpes. Pour des recuits compris entre 100°C et 600°C, la variation d'épaisseur sur cette gamme de température et entre les 2 séries d'échantillons (B) et (C) est non significative. A 700°C, il est mesuré une épaisseur de 91 nm et de 86 nm, soit une différence de 5 nm entre les deux zones de prélèvement. Cette dualité est également retranscrite lors du suivi de la densité électronique du film à l'interface de collage (cf. Figure 5-37(b)). En effet d'une part le film à l'interface de collage situé au centre ne montre aucune variation significative de sa densité électronique entre 100 et 800°C, confortant ainsi le maintien des propriétés poreuses du film malgré la rupture des liaisons hydrogénée dès 400°C au sein d'un collage (cf. Figure 5-33). Mais nous pouvons noter une légère augmentation de la densité entre 300 et 400°C pour les films situés en bords de collage. A cette température, la rupture des liaisons Si-H, causée par les espèces oxydantes extérieures au collage ( $O_2$  et  $H_2O$  contenues dans l'atmosphère de recuit), est notamment susceptible de densifier le film. Au final, le film  $a\text{-SiOCH}_3$  possède une densité deux fois plus importante en bord qu'au centre de l'échantillon recuit à 700°C après la 1<sup>ère</sup> découpe. Ce constat à 700°C pourrait suggérer les prémices des phénomènes observés après recuit à 900°C (cf. Figure 5-28 et Figure 5-34), et schématisés dans la Figure 5-27, menant au décollement spontané de la structure collée. Il était notamment question d'une densification du film en bords de collage après la rupture des liaisons hydrogènes en deux étapes et d'une porosification en son centre accompagné d'une contraction d'épaisseur légèrement plus importante en bords de collage.

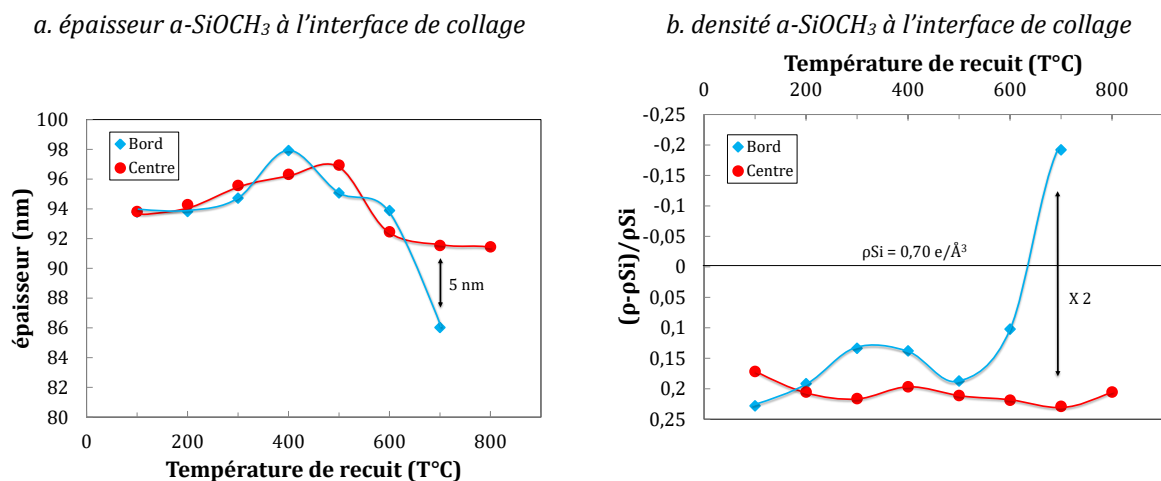


Figure 5-37. Evolution de (a) l'épaisseur et de (b) la densité électronique du film d' $a\text{-SiOCH}_3$  à l'interface de collage après recuits selon la zone B ou C, extrait des analyses XRR. Recuit comprenant un palier isotherme de deux heures.

Les profondeurs et largeurs de l'interface, extraites à partir de profils de densité électronique, sont représentées en Figure 5-38 et multipliées entre elles afin d'obtenir l'aire du trou d'interface ( $w\Delta\rho$ ) pour les deux séries d'échantillons.

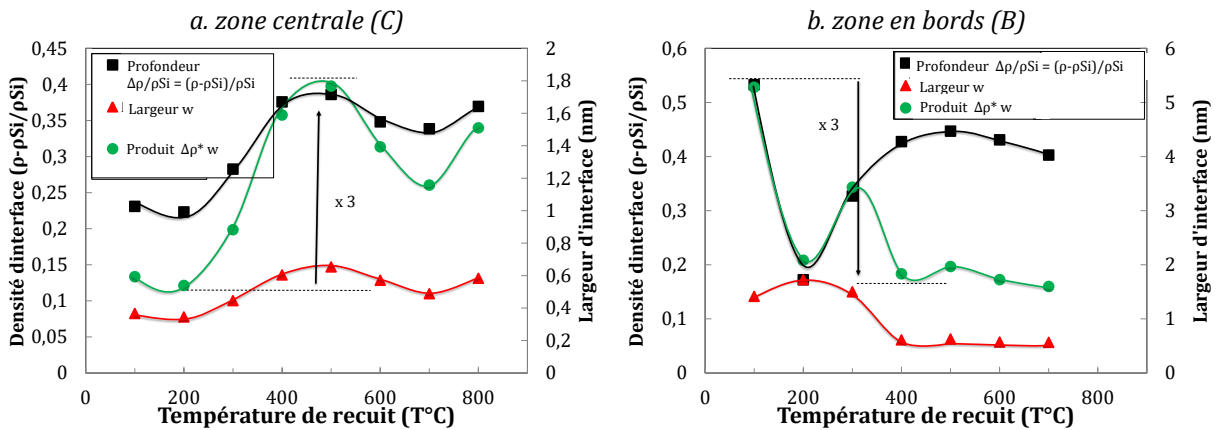


Figure 5-38. Produit de la largeur  $w$  et densité de l'interface de collage  $\Delta\rho$  obtenues à partir des mesures XRR selon (a) la zone central et (b) zone en bords. ( $\rho_{Si}=0,7 e/\text{\AA}^3$ ).

En tout premier lieu, il est important de constater que l'évolution des caractéristiques de l'interface de collage est foncièrement différente entre la série (B) et la série (C). Au centre du collage, on remarque que la largeur d'interface quasi stable, est de l'ordre 0,4 à 0,6 nm. La variation peut s'expliquer par l'exploitation difficile des spectres XRR. Nous remarquons que malgré l'augmentation constante de l'énergie de collage mesurée dans la Figure 5-29, il n'y a pas de diminution du trou d'interface par ajout de matière lors d'écrasement d'aspérités. Or un autre paramètre peut driver l'évolution : la gestion de l'eau à l'interface de collage. Les analyses FTIR-MIR confirme ce point : il y a diffusion/consommation de l'eau hors interface.

A contrario, la zone (B) montre une diminution de la largeur d'interface de collage d'environ 0,9 nm entre 300 et 400°C. Il est difficile d'exploiter les données de la densité du trou d'interface (écrasement des aspérités/diffusion  $H_2O$ ) et le produit dérivé étant donnée la promiscuité des bords lors du recuit pouvant fausser l'analyse par la pénétration de l'eau extérieure à l'interface de collage. Nous savons notamment que l'hydrophilie du matériau évolue en fonction de la température de recuit.

*Au cours de cette partie nous avons pu établir un mécanisme de collage pour les structures a-SiOCH<sub>3</sub>//Si reposant majoritairement sur la gestion de l'eau à l'interface de collage mais également sur l'évolution du film poreux à l'interface de collage selon sa localisation au sein du collage. La Figure 5-39 résume ces mécanismes.*

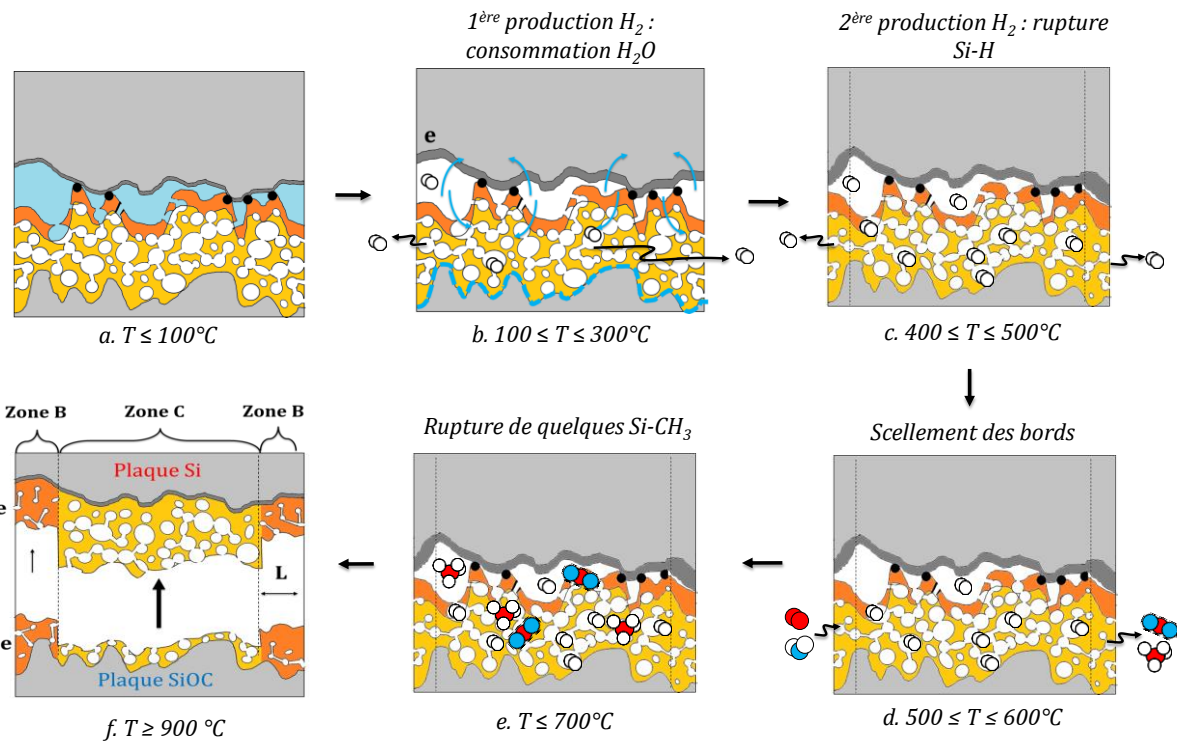


Figure 5-39. Représentation schématique de l'évolution du film SiOC à l'interface de collage menant à la délamination des collages a-SiOCH<sub>3</sub>//Si à 900°C résultant de l'accumulation de gaz produits et de leur confinement au centre de l'échantillon en raison du scellement des bords.

La consommation de l'eau à l'interface de collage, par le film SiOC ou par le substrat de silicium, mène à une 1<sup>ère</sup> production d'hydrogène pouvant diffuser hors interface de collage soit vers l'extérieur soit à l'intérieur des pores (étape b). Ensuite intervient entre 400 et 500°C, la 2<sup>ème</sup> production d'hydrogène due à la rupture des liaisons silanes contenues initialement dans le dépôt (étape c). Le taux de porosité du film SiOC devient alors un facteur clé dans le stockage de l'hydrogène. En parallèle, la diffusion des espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère de recuit engendre la transformation prématurée d'un certain volume d'oxyde a-SiOC poreux, localisé en bords de plaque, en a-SiO<sub>x</sub> dense empêchant l'évacuation des gaz (étape d). Protégé par ce scellement, le film conserve ses propriétés poreuses et ses groupes méthyles à plus haute température qu'un film recuit non encapsulé. En effet il faut attendre 700°C, pour débiter la dégradation thermique des liaisons Si-CH<sub>3</sub> : étape (e). Le confinement des gaz produits à l'interface de collage induit l'agrandissement des pores, et donc la fragilisation du film dans le volume de l'oxyde qui au final engendre l'arrachement de celui-ci et donc la séparation de l'échantillon collé pour T ≥ 900°C. Cette étape (f) a la particularité de transférer une partie du film sur le deuxième substrat de silicium.

#### 5.2.3.4. Extension du modèle au recuit inerte

Cette partie se concentrera sur l'extension des mécanismes de collage direct hydrophile de l'empilement a-SiOCH<sub>3</sub>//Si de référence. En effet il a été abordé précédemment une des possibles explications au phénomène de décollement à 900°C des structures collées : la combinaison d'un scellement en bords de plaque ainsi qu'une production excessive de gaz induisant la fragilisation du dépôt au centre de son volume dont la cohésion céderait à plus haute température. Ce phénomène provient de la compétition entre d'une part, la diffusion des espèces oxydantes contenues dans l'atmosphère du recuit engendrant la transformation d'a-

SiOC poreux en  $a\text{-SiO}_x$  dense en bords et, d'autre part, la montée en pression due à la production de gaz au centre. Il est donc intéressant de se focaliser dans un premier temps sur l'impact de la longueur de diffusion de ces espèces oxydantes sur la tenue mécanique du collage mais aussi sur la réactivité du scellement en bords de plaque.

#### 5.2.3.4.1. Longueur de diffusion

Nous proposons d'étudier l'impact de la diffusion des espèces oxydantes du recuit sous atmosphère  $\text{N}_2+\text{O}_2$  sur la tenue mécanique du collage  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  après recuit. Basée sur l'observation des faciès de rupture après un recuit de 2 heures à  $900^\circ\text{C}$  (Figure 5-26), nous rappelons qu'une longueur de diffusion maximale  $L$  de 3 mm a pu être estimée sur tous les bords de la barrette. De ce constat nous pourrions supposer que la totalité des gaz produits serait à même de diffuser hors du collage avant le scellement des bords de l'échantillon, exempt alors de délamination, si la largeur de la barrette est inférieure à 2 fois la longueur de diffusion. La tenue mécanique après recuit est analysée en atmosphère anhydre pour cinq largeurs de barrette différentes : 3, 5, 10, 20 et 40 mm. La découpe des échantillons de faible largeur, 3 et 5 mm, a induit une forte défektivité et n'a pas permis la mesure de leur énergie de collage.

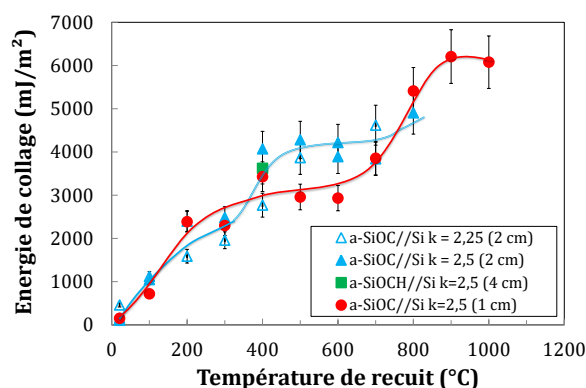


Figure 5-40. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  (300 nm) après nettoyage  $\text{O}_3\text{-RCA}$ , selon différentes largeurs de barrettes : 10, 20 et 40 mm.

La Figure 5-40 montre une évolution identique de l'énergie de collage quelle que soit la largeur de la barrette. En revanche les phénomènes de délamination sont différents. En effet pour de barrettes de largeur 4 cm, on observe ce phénomène dès  $600^\circ\text{C}$ , or il faut attendre  $900^\circ\text{C}$  pour les barrettes usuelles de 2 cm. Celles de largeur 10 mm et inférieures ne présentent quant à elles pas de phénomène de délamination ou du moins jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . Les analyses acoustiques après recuit à  $900^\circ\text{C}$  de la Figure 5-41 montrent en outre que le film enterré à l'interface de collage n'est plus poreux. Il est clairement évident que les gaz produits à l'interface ont pu diffuser hors de l'échantillon avant le collapse généralisé des pores et le scellement des bords. Ces gaz sont peut-être aussi produits prématurément avec l'apport d'oxygène de l'atmosphère de recuit. Des résultats identiques sont observés pour les barrettes de largeur 3 et 5 mm. De façon anecdotique on observe également des défauts liés à la découpe de l'échantillon.

a. Barrettes 3, 5 et 10 mm



b. Barrettes 3, 5 et 10 mm



c. Barrettes 40 mm



d. Pleine plaques 200 mm

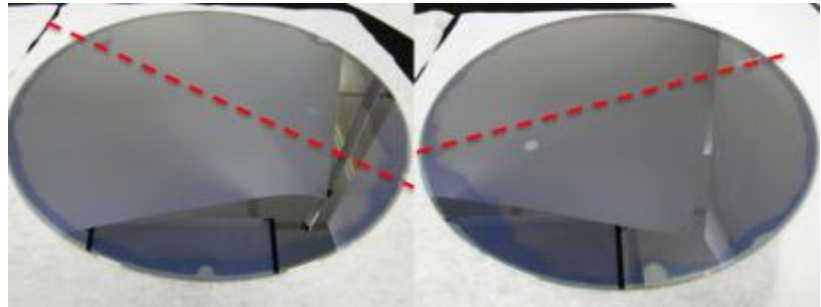


Figure 5-41. (a)(c)(d) Photographies et (b) images SAM des échantillons de mesure d'énergie pour le collage  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$  (300 nm et  $k = 2,5$ ) recuit à  $900^\circ\text{C}$  selon le largueur de la barrette (a)(b) 3, 5 et 10 mm (c) 40 mm ; et (d) d'un collage  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$  (300 nm et  $k = 2,25$ ) pleine plaque de diamètre 200 mm.

Pour des largeurs de barrettes supérieures à 10 mm, dont un exemple de photographie est présent en Figure 5-41(c), les faciès de rupture sont identiques à la Figure 5-26(a) confirmant les mécanismes énoncés dans le cas des collages  $\alpha\text{-SiOCH}_3/\text{Si}$ .

Pour une géométrie circulaire, les collages non découpés de diamètre 200 mm présentent eux aussi un faciès de rupture identique à  $900^\circ\text{C}$  avec une zone centrale (C) et une zone en bords (B) de largeur de l'ordre de 3-5 mm. De plus, nous observons aussi un transfert du film de la moitié de son épaisseur après recuit soit de l'ordre de 100 nm. Il est aussi intéressant de noter que l'arrachement effectué au sein du volume de l'oxyde n'engendre pas une très forte rugosification des deux surfaces obtenues. En effet on mesure notamment des rugosités a posteriori de la séparation spontanée de l'ordre de 1,5 nm RMS et 120 nm PV. Sur la Figure 5-41(d) des zones circulaires non transférées (ZNT) sont également visibles et sont induites par l'existence d'un ou plusieurs défauts de collage comme pour le cas de l'étape de fracture des SOI dans la technologie Smart Cut™.

Grâce à cette étude nous avons pu établir une corrélation entre longueur de diffusion, géométrie des échantillons de collage, et tenue mécanique de l'assemblage. En effet pour une dimension caractéristique, les gaz produits sont aptes à diffuser hors des échantillons avant le scellement des bords et ainsi il n'y a plus de confinement à l'interface de collage. Dans le cas particulier des recuits sous atmosphère oxydante  $\text{O}_2+\text{N}_2$ , nous avons estimé une distance seuil de 3-5 mm. Nous proposons maintenant de nous focaliser sur le deuxième phénomène en compétition : la réactivité du film en bords de plaque vis-à-vis de l'atmosphère de recuit qui induit un scellement prématuré des échantillons.

#### 5.2.3.4.2. Réactivité du scellement

Précédemment il a été abordé dans l'étude préliminaire (cf.5.1.3), l'activation chimique de la transformation du film  $\alpha\text{-SiOC}$  poreux en  $\alpha\text{-SiO}_x$  dense par la présence d'espèces oxydantes. Sous

atmosphère inerte nous avons pu démontrer que l'évolution du film s'effectue à légèrement plus haute température et de façon plus progressive. Basé sur ces résultats, nous supposons que le scellement en bords des échantillons de collages et donc la tenue mécanique de l'assemblage peut être modulée par l'atmosphère du recuit. En FIGURE 5-42 est présenté le comportement thermique de l'énergie de collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si, pour une largeur de barrette de 20 mm et un recuit sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>). Pour comparaison les mesures d'énergie de la Figure 5-40 sont répertoriées.

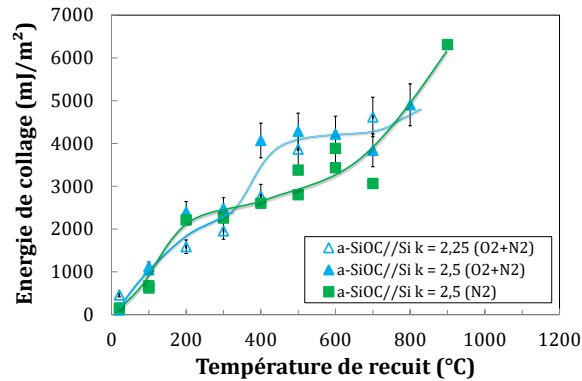


FIGURE 5-42. Evolution thermique de l'énergie de collage, mesurée en atmosphère anhydre, d'un collage a-SiOCH<sub>3</sub>//Si (300 nm) après nettoyage O<sub>3</sub>-RCA, selon différentes atmosphères de recuit : O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

Sous N<sub>2</sub>, et de RT à 300°C, on mesure des énergies de collage comparables à un recuit sous atmosphère oxydante. Ensuite les deux courbes diffèrent légèrement mais on sait, d'après l'observation des interfaces après ouverture manuelle, que la mesure a lieu dans le volume de l'oxyde et non à l'interface de collage. Néanmoins, à 900°C, tandis que le recuit sous O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> induit la délamination de l'assemblage, le collage reste intègre sous atmosphère N<sub>2</sub>. Le phénomène de délamination n'intervient qu'à partir de 1000°C dans ce cas précis.

Ces résultats mettent en évidence la possibilité de réguler la température de scellement des bords par l'atmosphère de recuit. Il est donc possible de moduler l'un des paramètres en compétition dans la tenue mécanique de l'assemblage.

---

### 5.3. RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce chapitre nous avons établi les mécanismes de collage pour des collages directs hydrophiles avec à l'interface une ou plusieurs couches d'oxyde de silicium poreux dopé au carbone. Pour cela une étude préliminaire sur le dépôt avant collage a été nécessaire. En effet ce matériau ultra-low k est composé d'une matrice poreuse constituée de liaisons siloxane Si-O-Si où certains atomes de silicium sont reliés à un ou plusieurs groupes méthyles (-CH<sub>3</sub>) ou à des atomes d'hydrogène. Une porosité est alors autogénérée par l'incorporation de ces groupes organiques due à leur encombrement stérique mais également par le retrait des porogènes instables thermiquement sous traitement UV à 400°C, créant ainsi artificiellement un réseau interconnecté de pores plus important. Concernant les critères de collabilité après dépôt, la très faible dimension nanométrique des pores générés n'entraîne pas de dégradation de la microrugosité de surface qui reste compatible avec les collages directs hydrophiles pour des épaisseurs de film jusqu'à 600 nm. Cependant la forte hydrophobicité de la surface et à l'intérieur des pores constitue un élément bloquant à l'intégration d'un tel matériau à l'interface de collage. Le film étant instable thermiquement et hydrophobe, l'étude préliminaire au collage des dépôts a-SiOCH<sub>3</sub> poreux s'est donc focalisée sur la recherche d'un procédé de collage adapté au collage direct hydrophile mais aussi à l'évolution thermique du film à très haute température.

Ainsi l'un des premiers objectifs de cette étude préliminaire avant collage a été de déterminer un traitement de surface rendant la surface hydrophile sans dégradation de la rugosité de surface mais aussi des caractéristiques de cet ultra-low k, c'est-à-dire la conservation des groupes méthyles incorporés et de sa porosité. Un nettoyage chimique de type O<sub>3</sub>-RCA, usuellement employé pour les protocoles de collage de surfaces Si, et SiO<sub>2</sub> a montré des résultats intéressants au vu de ces problématiques d'intégration. Le film SiOC après O<sub>3</sub>-RCA, devenu partiellement hydrophile, est apte à capturer une ou plusieurs monocouches d'eau en surface par la perte de quelques liaisons silanes. En s'inspirant de la littérature, et notamment des nombreux articles décrivant les plasmas, ou CMP, nous estimons qu'une couche en subsurface est ainsi modifiée sans endommager le cœur de la couche ; elle est représentée sur la Figure 5-43(a). La porosité et la présence des groupes méthyles ne sont en effet pas affectées de façon significative par ce nettoyage. La microrugosité de surface est également conservée rendant compatible la surface SiOC après O<sub>3</sub>-RCA au collage direct hydrophile.

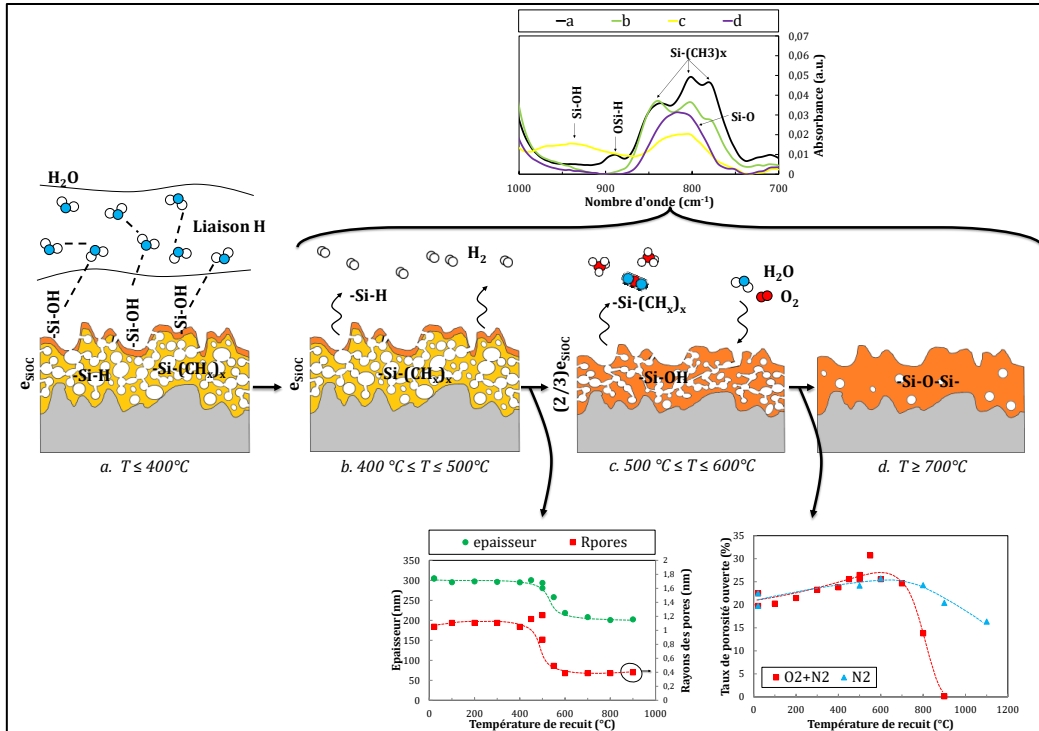


Figure 5-43. Résumé de la transformation du film  $a\text{-SiOCH}_3$  poreux en  $\text{SiO}_x$  dense. Les trois phases (b, c, d) d'évolution suivant les températures de recuit sont mises en évidence à travers l'étude EP et FTIR- $T_B$ .

Le second objectif de l'étude préliminaire avant collage est de déterminer la stabilité thermique du dépôt hybride  $a\text{-SiOCH}_3$  en vue de son intégration à l'interface de collage. Une large gamme de température de recuit est alors étudiée après la préparation de la surface. L'alliance de caractérisation en ellipsométrie-porosimétrie et en spectroscopie infrarouge a permis de démontrer la transformation du film  $a\text{-SiOCH}_3$  poreux en  $\text{SiO}_x$  dense selon les étapes de la Figure 5-43. Dans une première phase les liaisons silanes se rompent entre 400 et 500°C et induisent une première production de gaz  $\text{H}_2$ . Ensuite, les groupes méthyles rattachés à un atome de silicium se détériorent également mais à 600°C et sont remplacés via des réactions d'oxydo-réduction par des liaisons silanol. La perte totale de ces groupes alkyles provoque une forte diminution de la taille des pores d'où découle une forte contraction d'épaisseur. Néanmoins la désorption des méthyles ou d'hydrogène induit la connexion de plusieurs pores initialement isolés au réseau interconnecté de pores, maintenant un taux de porosité du matériau stable jusqu'à 700°C. De plus elle semble activée chimiquement par la présence d'espèce oxydante dans l'atmosphère du recuit. Ensuite la condensation des liaisons silanol densifie le dépôt par le collapse des pores à 900°C (étape d).

A partir de ces résultats, nous avons établi dans une seconde partie les mécanismes de collage de deux différentes structures  $a\text{-SiOCH}_3//a\text{-SiOCH}_3$  et  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  avec à l'interface une ou deux couches de  $\text{SiOC}$  ( $k=2,5$ ) d'épaisseur 300 nm. Ils peuvent être séparés en plusieurs phases illustrées dans la Figure 5-44 pour le collage  $a\text{-SiOCH}_3//a\text{-SiOCH}_3$ .



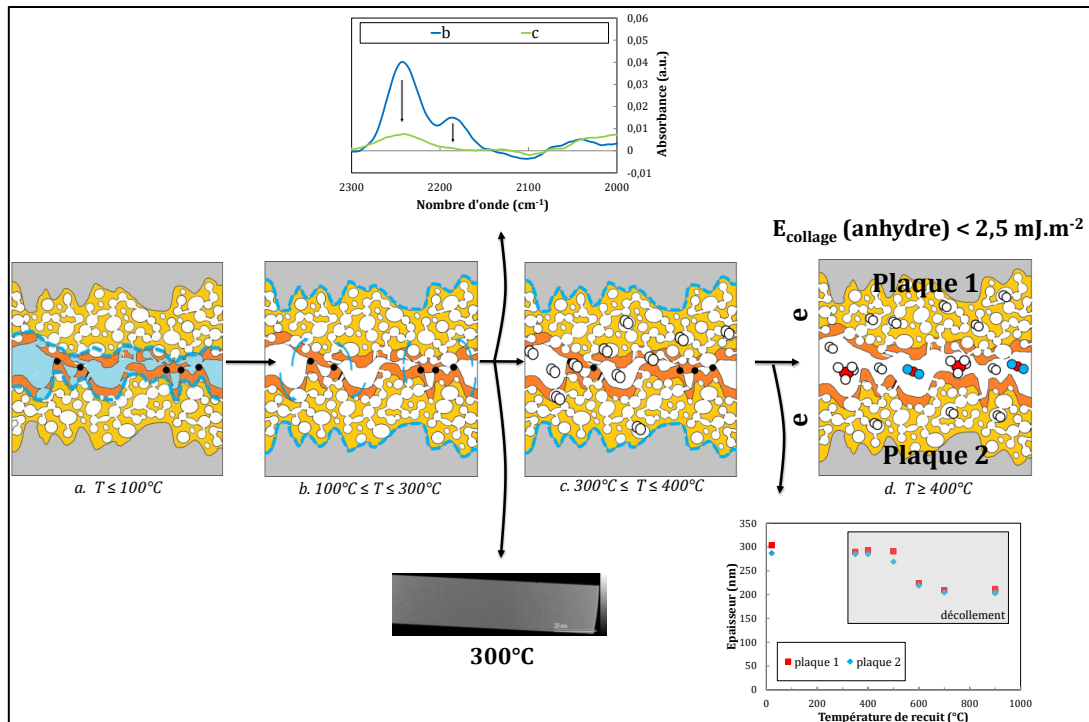


Figure 5-44. Résumé des mécanismes de collage dans la structure  $a\text{-SiOCH}_3//a\text{-SiOCH}_3$  d'un point de vue de l'évolution structurale de l'interface de collage d'une part, et des espèces piégées d'autre part. Les trois principales phases (b, c, d) de l'évolution suivant les températures de recuits sont mises en évidence jusqu'à la température de décollement.

Dans une première phase, étape b, l'eau emprisonnée à l'interface de collage lors du collage à température ambiante et pression atmosphérique, parvient à diffuser hors de l'interface de collage dès  $100^\circ\text{C}$ . La forte présence initiale de liaisons silanes en environnement carboné mais aussi oxygéné ne permet pas d'observer la signature de l'oxydation du substrat de silicium et ce point reste en suspens sans caractérisation XRR. Néanmoins le comportement du collage direct pour les étapes c et d, en termes de défektivité ou de tenue mécanique est entièrement régi par l'évolution thermique du dépôt SiOC à l'interface de collage. En effet seule la présence d'une porosité dans le matériau explique l'absence de défektivité lors de la rupture des liaisons silanes dès  $300^\circ\text{C}$  (étape c). L'hydrogène ainsi produit, dont la quantité pourra être complétée lors de l'oxydation humide du silicium, est apte à être stockée dans le réseau interconnecté de pores. Cependant la faible énergie de l'interface de collage ne permettra pas de supporter une deuxième production de gaz, provenant de la dégradation des méthyles au-delà de  $400^\circ\text{C}$  (étape d), et l'assemblage se décolle spontanément lors des recuits.

Ensuite nous nous sommes intéressés aux collages  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  dont les mécanismes de collage sont illustrés dans la Figure 5-45.

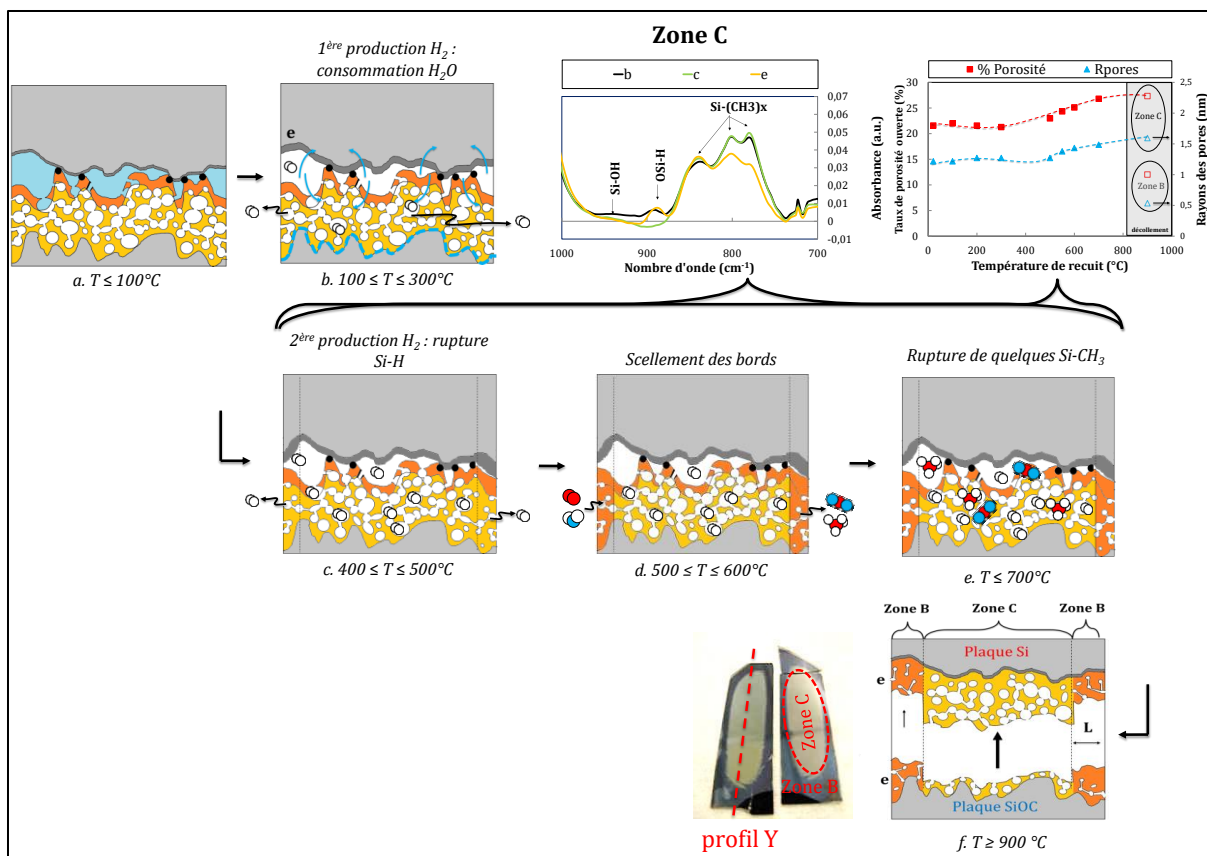


Figure 5-45. Résumé des mécanismes de collage dans la structure  $a\text{-SiOCH}_3//\text{Si}$  d'un point de vue de l'évolution structurale de l'interface d'une part, et des espèces piégées d'autre part. Les principales phases (b, c, d, e) de l'évolution suivant les températures de recuit sont mises en évidence jusqu'à la température de délamination.

Dans un premier temps, l'eau emprisonnée à l'interface de collage parvient à diffuser hors de l'interface de collage. Une production d'hydrogène est alors possible lors de l'oxydation du silicium (étape b), qui peut alors se stocker dans le réseau de pores sans provoquer de défektivité à l'interface de collage. Cette oxydation permet également l'obtention d'une énergie de collage suffisamment forte pour éviter un décollement à plus haute température. Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'écrasement d'aspérité par XRR au vu de la promiscuité des bords lors des recuits et/ou la gestion de l'eau emprisonnée en grande quantité à l'interface de collage. Cependant, la nature connue de surface de silicium ou oxyde  $\text{SiO}_x$  dopé C qui peuvent être soumise à de la corrosion sous contrainte, et la caractérisation d'un renforcement mécanique de l'interface tend en ce sens. Ensuite, selon la localisation dans l'échantillon de collage (zone centrale (C) et zone de bord (B) de largeur allant jusqu'à 5 mm), les mécanismes de collage diffèrent. En effet dès  $400^\circ\text{C}$ , la production d'hydrogène induite par la rupture des liaisons silanes se stocke dans la porosité du matériau (zone C) ou diffuse hors de l'interface de collage (zone B). Par la suite, réagissant avec les espèces chimiques contenues dans l'atmosphère de recuit, le matériau SiOC localisé dans la zone B se dégrade. La désorption des groupes méthyles provoque le collapse et le scellement des pores en bords de plaques protégeant le cœur de l'échantillon (étape d) mais aussi empêchant toute diffusion de gaz hors de l'interface de collage. Puis dès  $700^\circ\text{C}$ , des sous-produits sont accumulés via la dégradation des groupes méthyles en zone C et induisent l'agrandissement de la dimension des pores. Les propriétés mécaniques du film sont alors dégradées et le film se fissure en son sein sous la pression exercée par les gaz. L'équilibre rompu lors de l'augmentation de température de recuit (étape f) provoque la

---

délamination du collage en transférant une couche SiOC recuite sur le substrat receveur. Basées sur l'étude préliminaire nous avons pu extraire deux conditions expérimentales pour gérer cette séparation : la géométrie de l'échantillon et l'atmosphère de recuit. Ainsi respectivement, si la largeur de la zone B recouvre la totalité de l'échantillon de collage ou si le scellement des pores est plus progressif, l'accumulation de gaz n'est plus problématique ou quasi-inexistante. Cette séparation à haute température pourrait être très intéressante pour certaines applications nécessitant un collage temporaire mais devant résister à un fort budget thermique. Les techniques de collage temporaire sont en général basées sur des couches de polymères qui ne supportent pas des températures supérieures à 400°C.

## 5.4. BIBLIOGRAPHIE

- BAKLANOV, M.R. 2012. Nanoporous Dielectric Materials for Advanced Micro- and Nanoelectronics. In: Y.N. Shunin and A.E. Kiv, eds., *Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security*. Springer Netherlands, 3–18.
- BAKLANOV, M.R. AND MAEX, K. 2006. Porous low dielectric constant materials for microelectronics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 364, 1838, 201–215.
- BAO, J., SHI, H., LIU, J., ET AL. 2008. Mechanistic study of plasma damage of low k dielectric surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26, 1, 219.
- BRAGINSKY, O.V., KOVALEV, A.S., LOPAEV, D.V., ET AL. 2010. The mechanism of low-k SiOCH film modification by oxygen atoms. *Journal of Applied Physics* 108, 7, 073303.
- BRUSA, R.S., SPAGOLLA, M., KARWASZ, G.P., ZECCA, A., AND OTTAVIANI, G. 2004. Porosity in low dielectric constant SiOCH films depth profiled by positron annihilation spectroscopy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 95, 5, 2348.
- BURKEY, D.D. AND GLEASON, K.K. 2004. Organosilicon Thin Films Deposited from Cyclic and Acyclic Precursors Using Water as an Oxidant. *Journal of The Electrochemical Society* 151, 5, F105–F112.
- CHAPELON, L.L., ARNAL, V., BROEKAART, M., GOSSET, L.G., VITIELLO, J., AND TORRES, J. 2004. Characterization and Integration of a CVD Porous SiOCH (K<2.5) with Enhanced Mechanical Properties for 65 Nm CMOS Interconnects and Below. *Microelectron. Eng.* 76, 1-4, 1–7.
- CHAPELON, L.L., CHAABOUNI, H., IMBERT, G., ET AL. 2008. Dense SiOC cap for damage-less ultra low k integration with direct CMP in C45 architecture and beyond. *Microelectronic Engineering* 85, 10, 2098–2101.
- CHAPELON, L.L., VITIELLO, J., NEIRA, D., ET AL. 2006. Measuring the Young's modulus of ultralow-k materials with the non destructive picosecond ultrasonic method. *Microelectronic Engineering* 83, 11-12, 2346–2350.
- DAS, G., MARIOTTO, G., AND QUARANTA, A. 2004. Vibrational spectroscopy characterization of low-dielectric constant SiOC:H films prepared by PECVD technique. *Materials Science in Semiconductor Processing* 7, 295–300.
- DAS, G., MARIOTTO, G., AND QUARANTA, A. 2006. Microstructural Evolution of Thermally Treated Low-Dielectric Constant SiOC:H Films Prepared by PECVD. *Journal of The Electrochemical Society* 153, 3, F46–F51.
- FOURNEL, F., MARTIN-COCHER, C., RADISSON, D., ET AL. 2015. Water Stress Corrosion in Bonded Structures. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, 5, P124–P130.
- FURUSAWA, T., RYUZAKI, D., YONEYAMA, R., HOMMA, Y., AND HINODE, K. 2001. Oxygen Plasma Resistance of Low-k Organosilica Glass Films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 3, G31.
- GOURHANT, O., GERBAUD, G., ZENASNI, A., FAVENNEC, L., GONON, P., AND JOUSSEAUME, V. 2010. Crosslinking of porous SiOCH films involving Si–O–C bonds: Impact of deposition and curing. *Journal of Applied Physics* 108, 12, 124105.
- GRILL, A. 2007. Low and Ultralow Dielectric Constant Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition. In: M.R. Baklanov, M.L. Green and K. Maex, eds., *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. John Wiley & Sons, Ltd, 1–32.
- GUPTA, P., COLVIN, V.L., AND GEORGE, S.M. 1988. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces. *Physical Review B* 37, 14, 8234.
- HAYASHI, Y., ITOH, F., HARADA, Y., ET AL. 2004. Novel molecular-structure design for PECVD porous SiOCH films toward 45nm node, ASICs with k=2.3. *Interconnect Technology Conference, 2004. Proceedings of the IEEE 2004 International*, 225–227.
- HEO, J. AND KIM, H.J. 2007. Effects of Annealing Condition on Low-k a-SiOC:H Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 10, 4, G11.

- 
- HUANG, J.-F., BO, T.-C., CHANG, W.-Y., CHANG, Y.-M., AND LEU, J.J. 2014. Effect of NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> ratio in plasma treatment on porous low dielectric constant SiCOH materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32, 3, 031505.
- JAN, C.-H., BIELEFELD, J., BUEHLER, M., ET AL. 2003. 90 nm generation, 300 mm wafer low k ILD/Cu interconnect technology. *IEEE*, 15–17.
- JOUSSEAUME, V., GOURHANT, O., GONON, P., ZENASNI, A., AND FAVENNEC, L. 2012. Dielectric Constant of Porous Ultra Low- $\kappa$  Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society* 159, 5, G49–G55.
- JOUSSEAUME, V., ZENASNI, A., FAVENNEC, L., ET AL. 2007. Comparison Between E-beam and Ultraviolet Curing to Perform Porous a-SiOC : H. *Journal of The Electrochemical Society* 154, 5, G103–G109.
- JUN, X., YUANG, C.S., JANG, H.R., AND CHOI, C.K. 2003. Chemical Structure Evolution of SiOCH Films with Low Dielectric Constant during PECVD and Postannealing. *Journal of The Electrochemical Society* 150, 12, F206–F210.
- KAO, K.-C., CHANG, W.-Y., CHANG, Y.-M., LEU, J., AND CHENG, Y.-L. 2014. Effect of UV curing time on physical and electrical properties and reliability of low dielectric constant materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32, 6, 061514.
- KERN, W. AND PUOTINEN, D.A. 1970. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in semiconductor technology. *RCA Review* 31, 207.
- KIM, Y.-H., KIM, H.J., AND LEE, Y. 2002. Passivation Effect on Low-k SiOC Dielectrics by H<sub>2</sub> plasma treatments. *Journal of the Korean Physical Society* 40, 1, 94–98.
- KIM, Y.-H., LEE, S.-K., AND KIM, H.J. 2000. Low-k Si–O–C–H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18, 4, 1216–1219.
- KISSINGER, G. AND KISSINGER, W. 1991. Hydrophilicity of Silicon Wafers for Direct Bonding. *physica status solidi (a)* 123, 1, 185–192.
- KONDO, S., FUKAYA, K., YAMADA, K., ET AL. 2007. Damageless Cu chemical mechanical polishing for porous SiOC/Cu interconnects. *Microelectronic Engineering* 84, 11, 2615–2619.
- LEE, S., JUNG, D., YANG, J., ET AL. 2008. Characterization of oxygen and nitrogen rapid thermal annealing processes for ultra-low- k SiCOH films. *Journal of Materials Research* 23, 03, 856–861.
- LIU, H.-C. AND PRETZER, J. 1998. Effect of curing temperature on the mechanical properties of hydrogen silsesquioxane thin films. *Thin Solid Films* 335, 186–191.
- LUCOVSKY, G. 1979. Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids. *Solid State Communications* 29, 8, 571–576.
- MACCHI, C., MARIOTTO, G., KARWASZ, G.P., ZECCA, A., BETTONTE, M., AND BRUSA, R.S. 2004. Depth profiled porosity and microstructure evolution studied by positron annihilation and Raman spectroscopy in SiOCH low-k films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 7, 289–294.
- MAEX, K., BAKLANOV, M.R., SHAMIRYAN, D., LACOPI, F., BRONGERSMA, S.H., AND YANOVITSKAYA, Z.S. 2003. Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics* 93, 11, 8793.
- MARSIK, P., VERDONCK, P., DE ROEST, D., AND BAKLANOV, M.R. 2010. Porogen residues detection in optical properties of low-k dielectrics cured by ultraviolet radiation. *Thin Solid Films* 518, 15, 4266–4272.
- MORICEAU, H. 2012. Low temperature direct bonding : An attractive techniques for heterostructures build-up. *Microelectronics Reliability, Volume 52*, 331–341.
- NAVAMATHAVAN, R., KIM, S.H., JANG, Y.J., JUNG, A.S., AND CHOI, C.K. 2007. Influence of thermal treatment of low dielectric constant SiOC(H) films using MTES/O<sub>2</sub> deposited by PECVD. *Applied Surface Science* 253, 21, 8788–8793.
- OHWAKI, T., TAKEDA, M., AND TAKAI, Y. 1997. Characterization of Silicon Native Oxide Formed in SC-1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Wet Ozone Processes. *Japanese Journal of Applied Physics* 36, Part 1, No. 9A, 5507–5513.
- OSEI-YIADOM, E. 2010. *Effects of Plasma, Temperature and Chemical Reactions on Porous Low Dielectric Films for Semiconductor Devices.* .

- PARK, S.H., KIM, H.J., CHO, M.-., ET AL. 2010. The Effects of Postannealing Treatment in Forming Gas on Low-k SiOC(H) Film. *Journal of The Electrochemical Society* 157, 8, G183–G186.
- PRAGER, L., MARSIK, P., WENNRICH, L., ET AL. 2008. Effect of pressure on efficiency of UV curing of CVD-derived low-k material at different wavelengths. *Microelectronic Engineering* 85, 10, 2094–2097.
- RAUER, C. 2014. *Collage de silicium et d'oxyde de silicium : mécanismes mis en jeu.* .
- SHAMIRYAN, D., BAKLANOV, M.R., VANHAELEMEERSCH, S., AND MAEX, K. 2002. Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 20, 5, 1923.
- SHAMIRYAN, D.G., BAKLANOV, M.R., VANHAELEMEERSCH, S., AND MAEX, K. 2001. Controllable Change of Porosity of 3-Methylsilane Low-k Dielectric Film. *Electrochemical and Solid-State Letters* 4, 1, F3–F5.
- TADA, M., YAMAMOTO, H., ITO, F., TAKEUCHI, T., FURUTAKE, N., AND HAYASHI, Y. 2007. Chemical Structure Effects of Ring-Type Siloxane Precursors on Properties of Plasma-Polymerized Porous SiOCH Films. *Journal of The Electrochemical Society* 154, 7, D354–D361.
- TAN, C.S. AND CHONG, G.Y. 2011. Low temperature wafer bonding of low- carbon doped oxide (CDO) for high performance 3D IC application. *Journal of the Electrochemical Society* 158, 11, H1107–H1112.
- TOAN LE, Q., BAKLANOV, M.R., KESTERS, E., ET AL. 2005. Removal of Plasma-Modified Low-k Layer Using Dilute HF: Influence of Concentration. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, 7, F21–F24.
- TOLSTOY, V., CHERNYSHOVA, I., AND SKRYSHEVSKY, V. 2003. *Chapter 5. Infrared Spectroscopy of Thin Layers in Silicon Microelectronics. Dans: Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films.* John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- VENTOSA, C. 2009. *Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier: spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie.*
- VOLKSEN, W., MILLER, R.D., AND DUBOIS, G. 2010. Low dielectric constant materials. *Chemical Reviews* 110, 1, 56–110.
- WHELAN, C., LE, Q.T., CECCHET, F., SATTI, A., PIRREAUX, J.-J., AND RUDOLF, P. 2004. Sealing of Porous Low-k Dielectrics Ellipsometric Porosimetry Study of UV-O<sub>3</sub> Oxidized SiO<sub>x</sub>Cy Films. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, F8–F10.
- WU, Q. AND GLEASON, K.K. 2003. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of low-k dielectric films using methylsilane, dimethylsilane, and trimethylsilane precursors. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 21, 2, 388–393.
- ZENASNI, A., JOUSSEAUME, V., HOLLIGER, P., ET AL. 2007. The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal. *Journal of Applied Physics* 102, 9, 094107.



## CONCLUSION

Cette thèse avait pour objectif d'étudier et de comprendre les mécanismes mis en jeu à l'interface de collage de divers collages directs dit hydrophiles, de films diélectriques autres que l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) thermique. Nous avons notamment étudiés trois matériaux : l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et l'oxyde de silicium carboné et poreux ( $\text{SiOCH}_3$ ). Ils sont couramment utilisés pour la réalisation de substrats avancés de type SOI (Silicium sur Isolant), la réalisation d'hétérostructures, de réseaux d'interconnexion et/ou de micro-technologies ; afin de répondre aux performances et pluridisciplinarités des systèmes électroniques de demain.

Cette étude s'appuyait sur deux motivations principales qui étaient : la transposition des mécanismes de collage tels que la fermeture de l'interface par écrasement des points de contact (modèle de Rieutord) et/ou la gestion des espèces chimiques (majoritairement  $\text{H}_2\text{O}$ ) présentes à l'interface de collage (modèle de Ventosa), mais aussi l'influence des évolutions thermiques des propriétés physico-chimiques des films (oxydation, cristallisation, phénomène de bullage, porosité, matériau hybride) sur l'interface de collage. Avant collage, il a donc été nécessaire de réaliser des études préliminaires sur ces trois films diélectriques. Nous avons notamment vérifié les critères favorables au collage direct hydrophile, c'est-à-dire microrugosité et caractère hydrophile de la surface, pour l'ensemble des traitements thermiques et/ou chimiques réalisés au cours de ces travaux de thèse

Pour l'ensemble des chapitres de résultats, nous nous sommes appuyés sur plusieurs séries d'analyse comme la réflectivité des rayons X et la mesure d'énergie de collage pour la physique et la structure de l'interface, la spectroscopie infrarouge, et la microscopie acoustique pour la chimie d'interface de collage. Grace aux spécificités de chaque couche, nous avons pu mettre en place des protocoles intéressants afin de suivre une cristallisation à l'interface de collage par ATR et/ou FTIR- $T_B$ , c'est notamment le cas des couches d'a- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; ainsi que l'évolution de la porosité des films  $\text{SiOCH}_3$  par EP par exemple.

La première étude de ce manuscrit s'est focalisée sur les mécanismes de collage direct à base d'une ou de plusieurs couches d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) déposées amorphe par voie chimique et plus particulièrement par ALD. Cette méthode de dépôt et la fenêtre d'épaisseur déposées, ici entre 5 et 20 nm, permet d'obtenir des films minces d'excellente qualité et de rugosité bien inférieure à 0,3 nm, et donc largement favorable à un collage direct dit hydrophile. La très forte réactivité chimique de cette couche, en revanche, rend difficile la préparation de surface avant collage, si ce n'est l'utilisation de megasons et d'eau déionisée ne générant pas un caractère hydrophile très marqué. La transition cristalline entre 700 et 800°C dans une phase cubique, potentiellement  $\gamma$ , se relève être une bonne option au regard de l'inertie chimique obtenue et la possibilité d'obtenir une excellent hydrophilie après nettoyage chimique. En revanche, les conditions de recuit comme l'atmosphère de recuit sont des paramètres clés à prendre en compte puisque la rugosification du dépôt et l'apparition de cloques ne transparaisent que sous recuit oxydant dès 600°C. Un mécanisme de bullage a alors été mis en place reposant sur : l'association d'une contrainte mécanique in-situ (ou phénomène de flambage) et de la dégradation locale de l'adhérence du dépôt lors de l'oxydation sèche de l'interface Si-a- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , plutôt que l'accumulation locale de gaz provenant du dépôt lui-même.



---

L'insertion d'un film de  $\text{SiO}_2$  à l'interface de dépôt ou encore la cristallisation préalable du dépôt, alors noté  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ , nous a permis d'enrayer ce phénomène soit par l'oxydation d'une autre interface ( $\text{Si-SiO}_2$ ), soit par la diffusion limitée de l'oxygène dans le film cristallisé. Avant collage, les films amorphes ou cristallins (recuit alors réalisé sous atmosphère inerte), sont nettoyés simplement par des mégasons et de l'eau déionisée.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réalisation de collages directs  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AA) puis asymétriques  $a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (A) afin d'en étudier les comportements thermiques. Concernant les collages AA, nous avons pu mettre en évidence, à  $200^\circ\text{C}$  la formation de nanobulles d'eau à l'interface de collage résultant de l'incompressibilité du liquide et son inaptitude à diffusion dans l'alumine amorphe en parallèle d'une fermeture partielle de l'interface par grossissement des points de contact (formation de ponts intra plaque et corrosion sous contrainte interne). Ensuite entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$ , l'eau parvient à diffuser à travers l'alumine sans toutefois atteindre le silicium. A  $500^\circ\text{C}$ , l'un des grands constats de ces collages AA est l'apparition d'une très forte densité de défaut ( $25\text{-}30\%$  de l'aire de la surface de collage) de taille oscillant entre  $15$  et  $147\ \mu\text{m}$ , et donc non visibles par imagerie infrarouge. Nous avons pu montrer que cette défektivité résulte de la dégradation mécanique de l'interface de dépôt, lors de son oxydation humide après diffusion de l'eau jusqu'au silicium entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , et de l'accumulation de l'hydrogène produit dans ses sites de nucléations aux défauts. Cet équilibre ne perdure pas et la structure AA se décolle dès  $600^\circ\text{C}$  provoquant son abandon pour des visées industrielles. Nous avons pu cependant implémenter les solutions précédentes aux collages directs, et sans soucis les collages  $\text{SiO}_2\text{-}a\text{-Al}_2\text{O}_3//a\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (OAAO) et  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//c\text{-Al}_2\text{O}_3$  (CC) sont exemptes de cette défektivité spécifiques aux collages d'alumine amorphe. L'évolution d'une défektivité usuelle aux collages de Ventosa transparait alors dès  $500^\circ\text{C}$  pour les collages cristallisés (CC) montrant ainsi l'effet barrière de l'alumine amorphe comme cristallisée jusqu'à cette température. L'insertion d'un film thermique de  $\text{SiO}_2$  retarde encore la diffusion de l'eau, de l'interface jusqu'au silicium, et donc l'apparition de la défektivité comme l'ont démontré les collages  $\text{SiO}_2//\text{SiO}_2$  et nos collages OAAO à  $600^\circ\text{C}$ . La combinaison de ces deux solutions par la réalisation d'un collage non défectueux OAC est possible mais reste à investiguer tout comme la détermination précise des épaisseurs seuil à déposées.

Concernant les mécanismes de collage des collages directs asymétriques (A), l'eau piégée à l'interface de collage est managée préférentiellement côté substrat de silicium dès  $200^\circ\text{C}$  comme pour les structures  $\text{Si//SiO}_2$ . L'hydrogène ainsi produit est stocké dans le film d'alumine amorphe jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . L'oxyde  $\text{SiO}_2$  ainsi généré participe conjointement avec le film d'alumine à l'élargissement des points de contact traduit par un renforcement brutale de l'énergie de collage. Sous l'effet des recuits a lieu la dégradation des interfaces  $\text{Si-}a\text{-Al}_2\text{O}_3$  (de collage comme de dépôt, visible en microscopie électronique) qui combinée à une pression interne croissante d'hydrogène provoque l'apparition d'une défektivité importante. L'hydrogène préférant se stocker dans ses nouveaux sites de nucléations aux défauts. Nos collages ont cependant montré une bonne tenue mécanique de la structure. Il faut attendre  $900^\circ\text{C}$  pour parvenir à une meilleure qualité de l'interface de collage grâce à la diffusion de  $\text{H}_2$  dans le substrat de silicium et à la cristallisation de l'alumine. Nous avons également pu réléver la difficulté de la cristallisation dans un milieu confiné comme l'est l'interface de collage. Comme précédemment, la précristallisation sous  $\text{N}_2$  avant collage, a su redémontrer son intérêt pour des visées industrielles pour les collages  $c\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{Si}$  (C), tout comme l'insertion de films de  $\text{SiO}_2$  aux deux interfaces dégradables  $\text{Si-}a\text{-Al}_2\text{O}_3$  dans les collages  $\text{SiO}_2\text{-}a\text{-Al}_2\text{O}_3//\text{SiO}_2$  (OAO). L'association des

deux, dans un collage asymétriques c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>//SiO<sub>2</sub> a su montré également de résultats intéressants. Lors des recuits, les collages C et OAO montrent respectivement une défektivité usuelle aux collages Si//SiO<sub>2</sub> à 200°C et SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub> à 600°C pouvant être monitorée par l'épaisseur totale d'oxyde. Enfin un dernier constat porte sur la solubilité de l'hydrogène dans de l'alumine cristallisée qui reste nettement inférieure à celle de l'alumine amorphe. Les capacités de l'équipement de dépôt ALD ne nous permettant pas des dépôts épais, nous n'avons pas déterminé l'épaisseur seuil de stockage de l'alumine cristallisé tout comme nous n'avons pas précisé celle du dépôt amorphe par manque d'échantillon.

Notre second axe d'étude porte sur le collage direct de surfaces hydrophiles de nitrure de silicium déposé selon trois méthodes chimiques de dépôt en phase vapeur (ALD, PECVD et LPCVD). Les films de nitrure présentent en surface, l'apparition d'un oxyde natif de type Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub> abrégée « SiON » résultant de leur exposition à l'atmosphère de la salle blanche juste après dépôt. Lors de traitements thermiques oxydants, il est possible de convertir progressivement le dépôt de nitrure en oxyde de silicium de type SiO<sub>x</sub> à partir de 600°C. Une expansion de volume est alors observée. L'autre intérêt des recuits thermiques est la déshydrogénation des films avant collage limitant ainsi le dégazage supplémentaire d'hydrogène, pouvant fausser l'évolution de la défektivité lié à la gestion de l'eau interfaciale. Dans des études complémentaires, nous avons pu montrer la nécessité d'un recuit de dégazage, ici à 950°C sous N<sub>2</sub>, pour les films de nitrure PECVD, contrairement aux films ALD et LPCVD déposés à plus haute température.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'étude des mécanismes physico-chimiques dans un collage symétrique LPCVD SiN//SiN puis asymétrique LPCVD SiN//Si. Concernant les collages SiN//SiN, il a été mis en évidence le rôle de la présence de l'oxyde natif de nitrure SiON lors de l'écrasement prématuré des aspérités et donc le renforcement mécanique de l'interface (dès 100°C) : formation de liaisons covalentes de type Si-N<sub>2</sub>-Si, Si-NH<sub>x</sub>-Si et/ou Si-ON-Si, puis siloxane (Si-O-Si). L'eau reste ensuite confinée à l'interface de collage sans possibilité de diffusion hors interface de collage jusqu'à 600°C, s'accompagnant d'une hausse de l'énergie de collage. Il y a alors formation de poches d'eau, de l'ordre nanométrique, à l'interface de collage que nous avons pu observer par microscopie électronique. A 600°C, l'eau est partiellement consommée lors de la conversion progressive du film natif du nitrure SiON en SiO<sub>x</sub>. L'expansion de volume engendrée provoque l'augmentation de la surface de contact des aspérités traduit par une forte augmentation de la tenue mécanique du collage à partir de 600°C et plus. L'hydrogène produit et les autres sous-produits diffusent alors spontanément dans le silicium à ces températures. Aucune défektivité n'est alors observée pour ces collages symétriques sur la gamme de température RT-1200°C. Tous comme les collages ALD et PECVD prérecuits. Ce dernier type dépôt présente l'avantage d'une tenue mécanique plus intéressante malgré la nécessité de déshydrogéner thermiquement le film avant collage.

Concernant les mécanismes de collage direct LPCVD SiN//Si, le rôle des deux oxydes natifs : SiON pour le nitrure et SiO<sub>2</sub> pour le silicium bulk, est également prépondérant sur l'écrasement des aspérités jusqu'à 200°C. Cependant, ici l'eau est consommée dès 200°C via l'oxydation humide du silicium, traduit par l'apparition d'une défektivité. Nous avons pu mettre en évidence une mauvaise solubilité de l'hydrogène et/ou autre sous-produits puisque 80 nm d'épaisseur ne suffisent pas à annuler la défektivité, comme c'est le cas pour les collages de référence de Ventosa. A 600°C, débute la conversion du film natif SiON en SiO<sub>2</sub>, il y a alors une seconde vague de défektivité retranscrite par l'augmentation de la taille des défauts préexistants. Dans cette configuration asymétrique, il est possible d'obtenir un collage sans

---

défauts de RT à 1200°C en déshydrogénant le dépôt, notamment le PECVD qui semble posséder un réservoir important de stockage, avant collage.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes consacrés à un troisième axe : l'étude des mécanismes de collage direct via une ou deux couches de SiOC poreux, nommés ULK (« Ultra Low-k »). Ces films sont obtenus par co-dépôt PECVD de la matrice SiOC (SiO-CH<sub>3</sub>) et de molécules porogènes (m-DEOS) retirées pour porosifier le film lors d'un traitement thermique sous UV à 400°C, adapté à l'épaisseur et la constante diélectrique ciblées, ici 100-600 nm et 2,25-2,5. L'hydrophobicité du dépôt, induite majoritaire par l'incorporation des groupes de méthyle, mais aussi par des liaisons Si-H, constitue un premier challenge au collage direct hydrophile de ce type de surface, à l'inverse de la porosification du dépôt qui reste dans la fenêtre de notre procédé. L'utilisation d'une préparation de surface O<sub>3</sub>-RCA a pu être démontrée son efficacité en termes d'hydrophilie tout en conservant les propriétés poreuses du film et une grande majorité des groupes méthyles au cœur de la couche, au contraire des liaisons silanes. L'épaisseur de la couche impactée en sub-surface n'est pas déterminée et pourrait constituer un bon axe d'étude pour de futurs travaux. La stabilité thermique des dépôts est également un challenge important lors de son encapsulation à l'interface de collage. En effet nous avons pu mettre en lumière la transformation du film a-SiOCH<sub>3</sub> poreux en un film SiO<sub>x</sub> dense pour des températures en plusieurs étapes : deux phases successives de déshydrogénation du dépôt se produisent entre 400-500°C (Si-H) et 500-600°C (Si-CH<sub>3</sub>), cette dernière engendrant la réduction de la taille des pores mais à taux de porosité égal. Il est admis que lors de la déshydrogénation, les pores non interconnectés le deviennent, stabilisant ainsi le taux de porosité. A plus haute température, la condensation des silanols formés dès 600°C via les réactions d'oxydo-réduction induit l'évolution de la structure de la matrice vers une silice thermique à 900°C, ainsi que le collapse des pores. Cette évolution impacte favorablement le caractère hydrophobe du film pour notre application mais la topographie de surface est fortement dégradée à l'échelle micrométrique à contrario de l'échelle nanométrique. Aucun recuit n'a donc été inséré entre la préparation de surface O<sub>3</sub>-RCA et le collage lors de cette étude.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réalisation de collages directs a-SiOCH<sub>3</sub>//a-SiOCH<sub>3</sub> puis asymétriques a-SiOCH<sub>3</sub>//Si afin d'en étudier les comportements thermiques. Concernant les collages symétriques, dès RT, nous avons pu mettre en évidence l'emprisonnement à l'interface de quelques monocouches d'eau. Des études plus approfondies pourraient être menées afin de quantifier cette quantité d'eau piégée à l'interface au vu de la surface spécifique plus importante grâce à l'existence de pores. Entre 100 et 300°C, l'eau parvient à diffuser hors de l'interface de collage. Pourtant nous ne pouvons affirmer sa diffusion jusqu'au silicium et oxydation, la spectroscopie infrarouge étant limitée par la forte proximité des bandes Si-H en environnement oxygéné et carboné. A 400°C, intervient la rupture de ces liaisons silanes. L'hydrogène produit, dont la quantité pourra être complétée lors de l'oxydation humide du silicium et/ou rupture des liaisons Si-CH<sub>3</sub>, est apte à se stocker dans la porosité du matériau, et aucune défektivité n'est visible par microscopie acoustique. Dès cette température, la combinaison de la déshydrogénation du dépôt, et la faible tenue mécanique de l'interface de collage induit le décollement spontané de la structure lors des recuits, coupant court aux investigations. Afin d'optimiser l'énergie de collage, des préparations de surface type plasma pour améliorer le caractère hydrophile, ou CMP pour améliorer la microrugosité pourraient être étudiées afin d'améliorer la rugosité de surface et/ou l'activer la surface.

---

Concernant les mécanismes de collages directs asymétriques, l'eau piégée à l'interface de collage dès RT, est managée préférentiellement côté substrat de silicium dès 100°C comme pour les structures Si//SiO<sub>2</sub>. L'hydrogène ainsi produit peut se stocker dans la porosité du matériau SiOCH<sub>3</sub> sans provoquer l'apparition d'une défektivité. Cette oxydation permet également l'obtention d'une énergie de collage suffisamment forte pour éviter le décollement des collages symétriques (400-600°C). Ensuite les mécanismes de collage diffèrent selon leur localisation dans l'échantillon de collage. En effet nous avons pu mettre en avant des effets bord (B) de largeur maximale 5 mm et des effets centre (C). Une première déshydrogénation du dépôt prend place dès 400°C avec la rupture des liaisons silanes, or sur les bords, l'hydrogène est apte à diffuser vers l'extérieur. A l'inverse les espèces oxydantes de l'atmosphère du recuit diffusent vers l'intérieur du collage et dégradent le film SiOCH<sub>3</sub>. La désorption des groupes méthyles après réaction provoque le collapse et le scellement des pores en bords de plaques protégeant le cœur de l'échantillon mais aussi empêchant toute diffusion de gaz hors de l'interface de collage. A 700°C, on assiste à l'élargissement de la dimension des pores par accumulation de gaz formé après dégradation supplémentaire de groupes méthyles. Le film avec la détérioration de ces propriétés mécaniques se fissure sous la pression interne exercée. Il en a résulté une délamination intéressante du collage à haute température, avec transfert d'une couche SiOC recuite sur le substrat receveur. Par des études complémentaires nous avons pu monitorer ce phénomène selon deux paramètres : géométrie de l'échantillon et atmosphère de recuit, ce qui peut présager une possibilité pour adaptation industrielle du process.

Ces travaux ont pu démontrer les caractéristiques de chaque mécanisme de collage qui sont reliés à la spécificité de chaque diélectrique utilisé, bien qu'ils oscillent autour des collages SiO<sub>2</sub> de Ventosa. Nous avons notamment pu mettre en évidence l'intérêt de se renseigner en amont sur les évolutions structurales, chimiques des dépôts. Ce schéma pourra être repris pour de nouveaux collages à base d'AlN, C-diamant, d'HfO<sub>2</sub>, etc repondants à de nouvelles stratégies, applications.