

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire de Microélectronique de Puissance

THÈSE présentée par :

Damien VALENTE

soutenue le : 05 juillet 2011

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François - Rabelais**

Discipline/ Spécialité : Electronique

SOUDURE DIRECTE SILICIUM SUR SILICIUM : ETUDE DE PROCEDES DE PASSIVATION DE L'INTERFACE

THÈSE dirigée par :
VENTURA Laurent

Professeur, université François – Rabelais

RAPPORTEURS :
BREMONT Georges
MORANCHO Frédéric

Professeur, INSA de Lyon
Professeur, université Paul Sabatier (Toulouse 3)

JURY :

BATUT Nathalie
BREMONT Georges
MILLON Eric
MORANCHO Frédéric
POULIN-VITTRANT Guylaine
VENTURA Laurent
VERVISCH Wilfried

Maître de conférences, université François – Rabelais
Professeur, INSA de Lyon
Professeur, université d'Orléans
Professeur, université Paul Sabatier (Toulouse 3)
Chargé de recherche, LEMA CNRS (Tours)
Professeur, université François – Rabelais
Maître de conférences, université Paul Cézanne (Aix-Marseille 3)

Résumé

Ces travaux de thèse accompagnent le développement de nouvelles architectures d'interrupteurs monolithiques bidirectionnels en courant et en tension. Pour cela, l'une des voies technologiques proposées consiste à contrôler les propriétés électriques de l'interface de soudure directe silicium sur silicium, via l'application de traitements thermiques à basse température, postérieurement à l'étape de collage.

Ces travaux s'intéressent dans un premier temps à l'analyse électrique d'interfaces vierges obtenues après le collage de plaquettes à haute température. Nous avons mis en évidence la nature complexe de l'activité électrique de l'interface avec l'existence d'un continuum d'états d'énergie centrée au milieu de la bande interdite au caractère recombinant. L'intégration d'une telle brique technologique nécessite par conséquent la maîtrise de la passivation/décoration de l'interface de soudure par diffusion d'impuretés afin de contrôler, voire de neutraliser, son activité électrique.

Deux approches ont été évaluées. La première, sous l'angle de la passivation des états d'interfaces par hydrogénation a montré une amélioration des propriétés électriques globales de l'interface de soudure avec une réduction de la dispersion des paramètres électriques. La seconde approche, à travers une contamination contrôlée par diffusion de platine, nous a permis d'obtenir une désactivation, voire une compensation, du phosphore à l'interface, accompagnée d'une disparition des niveaux profonds.

Mots clés: Soudure directe silicium sur silicium, interface, centre de recombinaison, passivation, décoration, hydrogène, platine.

Abstract

Hydrophobic silicon direct wafer bonding is an interesting way to realize new devices, especially when it could substitute for double-side lithography during double-gate IGBT manufacturing or give access to buried layers during process. This study goes with the design of a monolithic switch bidirectional in current and voltage for household appliances. We investigate the electrical properties of hydrophobic silicon wafer bonded interface. Silicon direct wafer bonding introduces several electronic defects at the interface. These defects, due to lattice deformations and residual contaminations, generate deep levels with recombinant properties.

Finally, this study is focused on its electrical characterization and how to control or even neutralize its electrical activity. Passivating the bonded interface opens the way to integrate the wafer bonding technique in bidirectional switch manufacturing process without damaging devices characteristics. Hydrogenation and platinum diffusion are performed at low temperature to control its electrical properties. Further studies underline the possibility to restore the phosphorus bulk doping level. Therefore, an appropriate thermal treatment could be used to passivate a bonded interface without any bulk contamination.

Keywords: Direct wafer bonding, interface, recombination center, passivation, hydrogen, platinum.

Table des matières

Résumé	3
Abstract.....	4
Table des matières	5
Liste des tableaux	8
Liste des figures.....	9
Introduction générale.....	19

1. Soudure directe silicium sur silicium : Applications et principe de formation

1.1 Applications de la soudure directe.....	25
1.1.1 Principe de réalisation	25
1.1.2 Soudure directe Si-Si : composants électroniques	26
1.1.3 Conclusion.....	29
1.2 Interface Si-Si : formation et structure	30
1.2.1 Les forces attractives mises en jeu	30
1.2.2 Adhésion des surfaces à température ambiante.....	34
1.2.3 Soudure atomique : traitement thermique	46
1.2.4 Microstructure de l'interface	54
1.2.5 Conclusion.....	61
1.3 Activité électrique de l'interface de soudure	62
1.3.1 Etats Chargés à l'interface de soudure et potentiel associé.....	62
1.3.2 Activité de recombinaison de l'interface	70
1.3.3 Paramètres technologiques influents	71
1.3.4 Dopage des substrats	73
1.3.5 Traitement préalable des surfaces	75
1.3.6 Conclusion.....	76
1.4 Conclusion du chapitre 1	77

2. Caractérisation de l'interface de soudure vierge	
2.1 Introduction	81
2.1.1 Caractéristiques des plaquettes.....	82
2.2 Analyses optiques et sans contacts de l'interface	83
2.2.1 Mécanisme de recombinaison des porteurs libres	83
2.2.2 Microscopie électronique en transmission	93
2.2.3 Analyse par diffraction des Rayons X.....	96
2.3 Caractérisation électrique de l'interface.....	101
2.3.1 Généralités : centres électriquement actifs.....	101
2.3.2 Analyse des profils de dopage actif.....	114
2.3.3 Etude expérimentale DLTS	119
2.3.4 Résultats et discussion.....	123
2.4 Conclusion du chapitre 2	139
3. Passivation de l'interface de soudure	
3.1 Introduction	143
3.2 Etude de procédés de passivation hydrogène de l'interface de collage	143
3.2.1 Introduction	143
3.2.2 L'hydrogène dans le silicium	144
3.2.3 Recuits N ₂ -H ₂	150
3.2.4 Implantation d'hydrogène	155
3.2.5 Conclusion.....	160
3.3 Passivation par diffusion d'impuretés métalliques	161
3.3.1 Introduction	161
3.3.2 Classification des impuretés.....	161
3.3.3 Passivation en volume : Gettering.....	162
3.3.4 Impact d'une interface de collage dans la zone active d'un redresseur de puissance.....	177
3.3.5 Simulation des comportements transitoires d'une interface de soudure	189
3.4 Conclusion du chapitre 3	193

Conclusion générale	197
Bibliographie	203
Résumé	220
Abstract.....	220

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Caractère ionique et électronégativité des principaux éléments pouvant interagir à la surface du silicium [20].	32
Tableau 1-2 : Procédé de nettoyages courants réalisés avant adhésion de plaquettes pour surfaces hydrophiles et hydrophobes.	42
Tableau 1-3 : Densités de précipités selon le type de plaquettes [7].	60
Tableau 2-1 : Plaquettes utilisées pour le collage.	82
Tableau 2-2 : Procédé de nettoyage réalisé avant dépôt du métal.	122
Tableau 3-1 : Présentation des différentes températures de désorption de l'hydrogène ainsi que les liaisons chimiques correspondantes, obtenues dans du silicium monocristallin et polycristallin.	147
Tableau 3-2 : Mesures du Temps de Recouvrement Inverse T_{rr} après contamination platine à 500°C. Mesure effectuée à 20% de la valeur I_{rm} .	187
Tableau 3-3 : Mesures du Temps de Recouvrement Inverse T_{rr} après contamination platine à 600°C. Mesure effectuée à 20% de la valeur I_{rm} .	187

Liste des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique des principales étapes de réalisation de la soudure directe silicium sur silicium.	26
Figure 1-2 : Vue en coupe schématique de la structure IGBT 1800 V.	27
Figure 1-3 : Vue en coupe schématique de la structure bidirectionnelle D-IGBT.....	28
Figure 1-4 : Représentation schématique des trois principaux types d'interactions entre deux surfaces.....	30
Figure 1-5 : Exemple de pont entre deux atomes de silicium par l'intermédiaire de liaisons hydrogène via deux groupements hydroxyles et deux molécules H ₂ O [14].	32
Figure 1-6 : Initialisation et propagation de l'onde de soudure en fonction du temps par imagerie infrarouge [20].....	35
Figure 1-7 : représentation schématique d'une particule laissant une zone non soudée à l'interface.	35
Figure 1-8 : Représentation mécanique de l'interface.	37
Figure 1-9 : Modèle d'adhésion à température ambiante pour des surfaces traitées en milieu HF dilué, non rincées [20].	39
Figure 1-10 : Mouillage d'une surface : mesure de l'angle de contact.	41
Figure 1-11 : Séparation de plaquettes par insertion d'une lame pour la mesure de l'énergie d'adhésion [65].....	47
Figure 1-12 : Dépendance de l'énergie d'interface de surfaces hydrophobes en fonction du temps pour différentes températures [23].....	48
Figure 1-13 : Energie d'adhésion d'interface hydrophile et hydrophobe en fonction de la température de recuit [23].	49
Figure 1-14 : Evolution du spectre d'absorption par spectroscopie infrarouge de la soudure de surfaces hydrophobes en fonction de la température de recuit [28].....	50
Figure 1-15 : dépendance de l'énergie d'interface entre deux surfaces hydrophobes avec la température [20].	50
Figure 1-16 : Evolution schématique de la soudure de surfaces hydrophobes en fonction de la température de recuit.	52

Figure 1-17 : Image TEM en champ clair d'une interface (100)/(100) a) après recuit à 450°C, b) 1000°C et c) présence d'oxyde après un recuit à 1200°C [72].	53
Figure 1-18 : Représentation schématique d'une dislocation a) coin et b) vis.	55
Figure 1-19 : a) Schématisation d'une désorientation à l'assemblage et b) image de Moiré après réarrangement atomique faisant apparaître un réseau carré de dislocation vis.	56
Figure 1-20 : Schématisation de la vicinalité entre deux surfaces.	56
Figure 1-21 : Micrographies TEM en vue plane d'interfaces (001)/(001), a) montrant la présence d'un réseau carré de dislocations vis et d'un réseau unidimensionnel de dislocations mixtes 60° et b) d'un réseau de dislocations vis seul [76].	58
Figure 1-22 : Images TEM a) en coupe d'un précipité d'oxyde de silicium b) et en vue plane de précipités localisés au niveau des dislocations mixtes [76].	59
Figure 1-23 : Barrière de potentiel d'une interface N/N à l'équilibre thermodynamique. Avec ρ la charge d'espace, F_{el} le champ électrique et φ le potentiel électrique.	63
Figure 1-24 : Probabilité d'occupation des états d'interface [86].	66
Figure 1-25 : caractéristique J(V) dans le cas d'un courant de type unipolaire [86].	66
Figure 1-26 : Diagramme des bandes d'énergie pour une tension V appliquée.	67
Figure 1-27 : Diagramme en bande d'énergie pour une tension appliquée dans le cas d'une circulation de courant bipolaire [86].	69
Figure 1-28 : Probabilité d'occupation des états d'interface dans le cas d'une circulation de courant bipolaire [86].	70
Figure 1-29 : Mesure EBIC d'une interface de soudure [90].	71
Figure 1-30 : Conduction électronique d'une interface de soudure P/P, mesurée par EBIC. a) Vue schématique de l'échantillon. b) Image EBIC de l'interface en dehors du contact Schottky [90].	73
Figure 1-31 : Variation de résistance aux interfaces N/N en fonction du dopage N_D [7].	74
Figure 1-32 : Potentiel d'interface N/N en fonction du dopage pour des charges variables. a) Régime d'appauvrissement. b) Régime d'accumulation [14].	75
Figure 2-1 : Représentation schématique des mécanismes de recombinaison.	85
Figure 2-2 : Système de mesure de décroissance de photoconductivité. Longueur d'onde du laser : 900 nm.	87
Figure 2-3 : Cartographies de durées de vie μ -PCD, de plaquettes collées vierges, passivées dans une solution d'éthanol iodé. a) Interface à 13 μm et b) 55 μm .	89

Figure 2-4 : Histogrammes des valeurs de durées de vie effectives. a) Interface à 13 μm . b) Interface à 55 μm	90
Figure 2-5 : Exemple de transitoires normalisées par rapport au signal d'amplitude maximum, sur des plaquettes collées avec surfaces passivées.	91
Figure 2-6 : Représentation schématique d'une coupe FIB.	93
Figure 2-7 : Images MEB de coupes FIB d'une interface Si-Si à 13 μm après une attaque fluorée XeF_2 (parties droites) et repolissage (parties gauches).	94
Figure 2-8 : Images STEM d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm	95
Figure 2-9 : Images STEM d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm	95
Figure 2-10 : Représentation schématique des différents axes de diffraction de rayon X.	96
Figure 2-11 : Diagramme de diffraction en $\theta/2\theta$ d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.	98
Figure 2-12 : Balayage en ω d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.	98
Figure 2-13 : Balayage en ϕ sur le pic du silicium (400) d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.	99
Figure 2-14 : Défauts ponctuels élémentaires dans les semi-conducteurs du groupe IV. (A) lacune ; (B) auto-interstitiel ; (C) impureté interstitielle ; (D) bilacune ; (E) impureté en site substitutionnel ; (F) paire lacune-impureté en site substitutionnel.	102
Figure 2-15 : Schéma illustrant les transitions possibles entre un défaut introduisant un niveau énergétique E_T et les bandes permises.	105
Figure 2-16 : Illustration du cycle de polarisation appliqué à l'échantillon étudié et sous test.	108
Figure 2-17 : Diagrammes de bandes d'énergie et évolution de la ZCE de l'échantillon sous test présentant les 3 phases du cycle de polarisation.	109
Figure 2-18 : a) Capacité transitoire de retour à l'équilibre d'une diode polarisée en inverse. b) Variation capacitive (spectre DLTS) en fonction de la température.	112
Figure 2-19 : Schéma de principe d'une mesure de Spreading Resistance sur un biseau d'angle α	114
Figure 2-20 : Profils de dopage mesurés par SRP a) dans les zones de forte durée de vie effective et b) dans le reste de la plaquette.	116
Figure 2-21 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif mesurées par Spreading Resistance Profiling au niveau de l'interface Si-Si. (●)	

Concentration de porteurs à l'intérieur des taches circulaires de la cartographie μ PCD.	
(●) Concentrations à l'interface en dehors des taches. (●) Surdopage à l'interface.	118
Figure 2-22 : Banc de caractérisation DLTS : Bio-Rad DL8000.....	120
Figure 2-23 : Motifs des contacts Schottky réalisés pour les caractérisations DLTS.	123
Figure 2-24 : Caractéristiques I(V) en direct, obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 μ m de profondeur.	124
Figure 2-25 : Caractéristiques I(V) en inverse, obtenues sur des diodes Schottky dotées d'une interface à 13 μ m et 55 μ m de profondeur, à température ambiante.	125
Figure 2-26 : Caractéristiques I(V) en inverse, obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 μ m de profondeur.	126
Figure 2-27 : Evolution de la capacité de désertion en fonction de la tension d'un échantillon doté d'une interface à 13 μ m à température ambiante.	127
Figure 2-28 : Evolution de la capacité de désertion en fonction de la tension d'un échantillon doté d'une interface à 13 μ m, pour différentes températures.....	128
Figure 2-29 : Evolution de la capacité inverse en fonction de la température de mesure.....	128
Figure 2-30 : Spectres DLTS caractéristique de la présence de défauts d'interface de collage sur une plaquette collée. Profondeur de l'interface à 13 μ m. (♦) Pic positif par injection de porteurs majoritaires (excitation électrique). (●) Pic négatif par injection simultanée de porteurs minoritaires et majoritaires (excitation optique et électrique).....	132
Figure 2-31 : Evaluation quantitative de la forme exponentielle des signaux transitoires liés à l'activité électrique des défauts d'interface de collage.	133
Figure 2-32 : Couples Energie d'activation – Section efficace de capture de l'activité électrique des défauts d'interface de collage. (×) Valeurs mesurées dans les taches circulaires de plus fortes durées de vie. (●) Valeurs mesurées dans le reste de la plaquette. Interface Si-Si à 13 μ m.....	134
Figure 2-33 : Fréquences cumulées de distribution des énergies d'activation. (×) Mesures à l'intérieur des taches de fortes durées de vie. (●) Mesures en dehors des zones de plus fortes durées de vie. $E_a = 0,5 \pm 0,03$ eV. Interface Si-Si à 13 μ m.....	135
Figure 2-34 : Cycle de polarisation utilisée en DDLTS pour la détermination de la distribution spatiale d'un défaut.	136
Figure 2-35 : Diagramme des bandes après application des impulsions de remplissage.....	137
Figure 2-36 : Profil isotherme obtenu à une température de 220K.....	138

Figure 3-1 : a) Coefficient de diffusion et b) solubilité de l'hydrogène dans le silicium [160].	145
Figure 3-2 : Caractéristiques I(V) a) directes et b) inverses obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 μm de profondeur, après un recuit à basse température sous $\text{N}_2\text{-H}_2$	151
Figure 3-3 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si/Si mesurées par Spreading Resistance. (\times) Ensemble des valeurs relatives mesurées après un recuit sous $\text{N}_2\text{-H}_2$. (\bullet) Ensemble des valeurs avant recuit.	153
Figure 3-4 : Couples Energie d'activation – Section efficace de capture de l'activité électrique des défauts d'une interface de collage à 13 μm . (\bullet) Ensemble des valeurs mesurées par DLTS sur les plaquettes vierges. Dispersion des valeurs DLTS et MCTS après recuit $\text{N}_2\text{-H}_2$ à (\diamond) 350°C, (∇) 400°C, (\square) 500°C, (\times) 600°C.	154
Figure 3-5 : Profils typiques de dopage actif d'échantillons implantés hydrogène après un recuit de diffusion à la température de a) 350°C et b) 400°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.	157
Figure 3-6 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si implantés H^+ mesurées par Spreading Resistance, après recuit à (\bullet) 350°C et (\bullet) 400°C.	158
Figure 3-7 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si/Si implantés H^+ mesurées par Spreading Resistance, après recuit à (\square) 500°C, (+) 600°C, (\bullet) 700°C et (∇) 800°C.	159
Figure 3-8 : Profils de dopage actif à l'interface de soudure d'échantillons diffusés platine à partir d'un oxyde dopé platine, déposé par sol-gel en face avant, à la température de 700°C et 800°C pendant 2h et 4h.	164
Figure 3-9 : Profils de dopage actif à l'interface de soudure d'échantillons diffusés platine à partir d'un film de platine déposé par PVD en face arrière, à la température de 700°C et 800°C pendant 2h et 4h.	164
Figure 3-10 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si après diffusion platine à partir d'une source sol-gel à la température de (\circ) 400°C, (\square) 500°C, (+) 600°C, (\bullet) 700°C et (∇) 800°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.	166

Figure 3-11 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si après diffusion platine à partir d'un dépôt PVD à la température de (○) 400°C, (□) 500°C, (+) 600°C, (●) 700°C et (▽) 800°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.	166
Figure 3-12 : Profils de dopage actif d'échantillons après un recuit de diffusion platine, à partir d'un film sol-gel déposé en face avant, à la température de 600°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.	168
Figure 3-13 : Caractéristiques I(V) inverses mesurées sur des structures de tests Schottky avec une interface à 13 μm de profondeur, après une diffusion platine à partir d'un film sol-gel à la température de 600°C entre 1h et 4h.	169
Figure 3-14 : Caractéristiques I(V) inverses mesurées sur des structures de tests Schottky avec une interface à 13 μm de profondeur, après une diffusion platine à partir d'un film sol-gel entre 400°C et 800°C pendant 1 heure.	169
Figure 3-15 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel déposée par centrifugation en face avant. Interface à a) 13 μm et b) 55 μm.	171
Figure 3-16 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film déposé par pulvérisation cathodique en face arrière (PVD). Interface à a) 13 μm et b) 55 μm.	172
Figure 3-17 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel à la température de 500°C entre 1h et 4h. Interface à 13 μm.	173
Figure 3-18 : Spectres MCTS obtenus par injection simultanée de porteurs minoritaires et majoritaires, par illumination, après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel déposé sur la face avant. Interface à a) 13 μm et b) 55 μm.	174
Figure 3-19 : Spectres MCTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel déposé sur la face avant à la température de 600°C. Interface à 13 μm.	175
Figure 3-20 : Représentation schématique d'une diode de puissance sur substrat Si-Si en vue de dessus et en coupe.	178
Figure 3-21 : Procédés de réalisation d'une diode de puissance dopée platine sur substrat Si-Si.	178
Figure 3-22 : Caractéristiques I(V) typique de diodes bipolaires non contaminées, polarisées en inverse, avec ou sans interface de collage.	181
Figure 3-23 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires avec une interface à 13 μm avant recuit de diffusion platine.	182

Figure 3-24 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires avec une interface à 55 μm avant recuit de diffusion platine.	183
Figure 3-25 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires après recuit de diffusion platine à 500°C. a) Interface à 13 μm et b) interface à 55 μm	183
Figure 3-26 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires après recuit de diffusion platine à 600°C. a) Interface à 13 μm et b) interface à 55 μm	184
Figure 3-27 : Illustration du phénomène de recouvrement inverse.	185
Figure 3-28 : Schéma de la structure Schottky 2D intégrant une interface dotée du modèle SRH.	190
Figure 3-29 : Extraction du champ électrique suivant l'axe A-A' pour différents instants t durant la phase d'émission des centres.	191
Figure 3-30 : reconstitution des transitoires de capacité.	192
Figure 3-31 : Reconstitution d'un spectre DLTS à partir des transitoires capacitives.	193

Introduction générale

Dans un environnement fonctionnel et communicant en plein essor, de nouveaux actionneurs électroniques doivent voir le jour pour assurer la qualité de la conversion de l'énergie tout en favorisant l'émergence d'architectures électriques nomades, versatiles, et durables. Aujourd'hui, les technologies d'intégration permettent d'envisager la conception et la réalisation d'architectures semi-conductrices performantes et génériques. Les nouvelles techniques combinent des circuits logiques CMOS, des circuits bipolaires, et des composants de puissance. L'intégration sur une même puce de ces différentes fonctions a donné naissance à une nouvelle génération de circuits intégrés appelés : circuits Intégrés de Puissance Intelligente (Smart Power Circuits). Cette conception intégrée présente de nombreux avantages : une meilleure fiabilité grâce à la réduction du nombre de connections et de boîtiers, la réduction du poids et du volume, réduction du coût de fabrication inhérente à l'intégration. En outre, les technologies d'intégration ouvrent de nouvelles perspectives pour les composants de puissance avec de nouvelles fonctions de contrôle pour la détection de surcharges en courant ou en tension ainsi qu'en température, la protection intégrée contre ces anomalies de fonctionnement et la communication de l'état de fonctionnement du composant vers des organes d'affichage ou même de décision.

Ces circuits intégrés couvrent un domaine assez vaste, allant de la conversion d'énergie à l'électronique automobile en passant par les circuits de télécommunications, l'éclairage, le contrôle et la télévision haute définition. En raison du large domaine d'application, la gamme de courant et de tension de fonctionnement du composant de puissance est étendue. On devine par conséquent que devant une telle diversité, il ne peut exister de technologie « universelle » capable de couvrir les besoins de toutes ces applications dont les principales contraintes sont généralement le coût et le rendement.

Les transistors de puissance requièrent une couche de silicium peu dopé d'épaisseur allant jusqu'à plus de 100 μ m sur un substrat plus dopé. Ceci est faisable par une épitaxie épaisse et coûteuse. C'est ainsi qu'est apparu l'idée de remplacer l'étape d'épitaxie par la technique de soudure directe silicium sur silicium dans les laboratoires de Toshiba, en 1986. Alors que naissait en même temps la production de substrats SOI (Silicon On Insulator : silicium sur isolant) par la soudure directe de plaquettes de silicium oxydé dans les laboratoires d'IBM. Ces premières études ont initié un vaste travail de recherche à l'échelle internationale qui a suscité par la suite l'organisation de conférences spécifiques à la soudure directe, sous l'égide du « Electrochemical Society », tous les 2 ans depuis 1991.

La soudure directe consiste à assembler à température ambiante deux plaquettes, avec un degré de polissage de surface de qualité optique. La consolidation est achevée par un recuit en atmosphère contrôlée à haute température, sans utilisation de champ électrique ni de couche adhésive intermédiaire. Cette technique connaît un essor important dans le domaine industriel, porté par les applications couvrant tous les domaines de la micro-technologie à la microélectronique. En effet, la possibilité de souder des couches de silicium, avec des couches de silice ou de nitrure, alliée aux techniques de micro-usinage a ouvert de nombreuses voies dans la réalisation de micro-systèmes grâce à la facilité d'enterrer des cavités. Dans le domaine des composants MOS et plus particulièrement dans le domaine de la très haute intégration (VLSI, ULSI), les substrats SOI facilitent l'intégration monolithique des circuits de commande ou de protection, tout en garantissant une isolation électrique entre étages.

La soudure directe silicium sur silicium, dans le domaine de la puissance, n'a pas connu un essor aussi important que la technologie SOI, car outre le contrôle des propriétés mécaniques de l'interface, il est nécessaire d'en maîtriser les propriétés électriques. En effet cette dernière introduit des défauts cristallographiques localisés à l'interface de collage. Ces défauts, dus à des dislocations du réseau, des impuretés ségrégués ou bien à la présence de cavités, génèrent des niveaux profonds possédant des propriétés recombinantes. A travers le contrôle des propriétés électriques de l'interface, la soudure directe Si-Si peut se présenter comme une technique intéressante de réduction de la durée de commutation des dispositifs de puissance. Ainsi par exemple l'introduction d'une interface à l'extérieur de la zone active d'une diode de puissance, où règne un champ électrique, peut favoriser l'évacuation des porteurs en excès et donc accélérer la commutation du composant sans pour autant altérer ses performances. A l'inverse, la présence d'une interface de collage dans une zone active peut générer une augmentation du courant de fuite et fragiliser ainsi la tenue en tension du composant.

En neutralisant ce comportement rédhibitoire, cela rendrait possible l'introduction d'interfaces de collage dans les zones actives et nous permettrait alors de réaliser des structures symétriques et notamment des interrupteurs bidirectionnels en courant et en tension.

Les interrupteurs de puissance semi-conducteurs se distinguent par leurs modes de fonctionnement et leurs modes de conduction en courant. Aujourd'hui, la plupart de ces interrupteurs sont unidirectionnels en tension ou en courant. Leurs structures ne présentent

d'autre part aucune symétrie d'un point de vue géométrique. A l'inverse, les interrupteurs bidirectionnels en tension et en courant sont capables de fonctionner sur le réseau alternatif, typiquement le réseau électrique domestique.

D'un point de vue électrique, le développement d'un tel interrupteur présente de nombreux avantages aux yeux des concepteurs de systèmes de conversion de l'énergie électrique. En effet, cela se traduirait par :

- une plus grande facilité de commande et par conséquent par la réduction de la complexité du circuit de commande,
- une réduction du nombre de composants utilisés et par conséquent du prix des composants,
- une amélioration des performances à l'état passant et en commutation, permettant ainsi de minimiser les pertes et de réduire la taille des systèmes de refroidissement.

Du point de vue structurel, ces interrupteurs présentent généralement une structure symétrique, ce qui constitue un avantage en termes de fabrication par assemblage et collage de deux structures unidirectionnelles.

Ces travaux de thèse ont accompagné le développement du projet de recherche ANR-MOBIDIC (MOS Bidirectionnal Switch) qui s'insérait dans le cadre de la gestion et du conditionnement intelligent de l'énergie dans l'habitat pour les applications domotiques et grand public. Ce projet avait pour objectif de développer de nouvelles architectures d'interrupteurs monolithiques bidirectionnels en courant et en tension destinés à fonctionner sur le secteur 230 V et commandable en tension via une grille de commande MOS. Pour cela, l'une des voies technologiques proposées consistait à contrôler les propriétés électriques de l'interface de soudure directe silicium sur silicium, via l'application de traitements thermiques à basse température, postérieurement à l'étape de collage. La notion de traitement thermique à basse température est telle que leur utilisation ne doit pas entraîner de redistribution des dopants usuels dans les deux plaquettes assemblées.

Ce projet réunissait les laboratoires G2eLab de Grenoble, CNRS-LAAS de Toulouse, CIME-Nanotech de Grenoble et le Laboratoire de Microélectronique de Puissance (EA 3246) de l'université de Tours.

Le premier chapitre traite des propriétés électriques de l'interface de soudure directe silicium sur silicium et plus particulièrement de la caractérisation des centres électriquement actifs. Nous rappelons tout d'abord le principe du collage et insistons notamment sur la qualité des procédés de nettoyage avant adhésion et sur l'influence des contraintes à l'assemblage. L'interface de collage pouvant-être considérée comme un joint de grain idéal, nous avons élargi le champ de l'étude bibliographique à celui des joints de grains dans les matériaux multicristallins.

Le deuxième chapitre est consacré à l'analyse électrique d'interfaces vierges obtenues après le collage de plaquettes à haute température par la société TRACIT (filiale de SOITEC). Au travers de mesures DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) et de profils de dopage actif par SRP (Spreading Resistance Profiling), nous évaluons tout d'abord les niveaux de concentrations des porteurs au voisinage de l'interface. L'activité recombinante de l'interface est également analysée par la mesure de la décroissance de la photoconductivité par la technique μ -PCD.

Le troisième et dernier chapitre aborde des techniques de contrôle des propriétés de l'interface de collage par diffusion d'impuretés et décoration des défauts à l'interface. Deux approches sont considérées. La première sous l'angle de la passivation des états d'interfaces par hydrogénation et la seconde par piégeage localisé d'impuretés métalliques à faible dose. Deux techniques de passivation ont été évaluées, à savoir le recuit sous N_2-H_2 et l'implantation d'hydrogène suivit d'un recuit de diffusion à basse température. Pour la diffusion d'impuretés métalliques à faible dose, nous avons privilégié l'étude de l'influence d'une contamination contrôlée par diffusion de platine. En effet, cet élément est d'ores et déjà utilisé dans l'industrie de la microélectronique de puissance pour accélérer la vitesse de commutation de certaines diodes et il nous a donc semblé intéressant d'essayer d'élargir son champ d'application. Après analyse des propriétés électriques des interfaces par DLTS et SRP, des diodes bipolaires de puissances ont ensuite été réalisées sur des plaquettes collées pour contrôler l'influence de l'interface dans la zone active.

Enfin nous terminons ce chapitre par des simulations électriques destinées à démontrer la possibilité de valider et de calibrer l'utilisation du modèle de Shockley Read Hall (SRH) sous SENTAURUS, l'objectif étant de pouvoir intégrer la présence d'interfaces Si-Si dans les futures simulations de nouveaux interrupteurs.

Chapitre 1

Soudure directe silicium sur silicium :
Applications et principe de formation

1.1	Applications de la soudure directe	25
1.1.1	Principe de réalisation	25
1.1.2	Soudure directe Si-Si : composants électroniques	26
1.1.3	Conclusion.....	29
1.2	Interface Si-Si : formation et structure.....	30
1.2.1	Les forces attractives mises en jeu	30
1.2.2	Adhésion des surfaces à température ambiante.....	34
1.2.3	Soudure atomique : traitement thermique	46
1.2.4	Microstructure de l'interface	54
1.2.5	Conclusion.....	61
1.3	Activité électrique de l'interface de soudure	62
1.3.1	Etats Chargés à l'interface de soudure et potentiel associé.....	62
1.3.2	Activité de recombinaison de l'interface	70
1.3.3	Paramètres technologiques influents	71
1.3.4	Dopage des substrats	73
1.3.5	Traitement préalable des surfaces	75
1.3.6	Conclusion.....	76
1.4	Conclusion du chapitre 1	77

1.1 Applications de la soudure directe

La soudure directe silicium sur silicium désigne l'adhésion de deux plaquettes polies optiquement sans couche intermédiaire ou adhésif, ni force extérieure, par une simple activation de la surface des plaquettes. Les principaux domaines d'application de la soudure moléculaire vont de la fabrication de microsystèmes intégrés aux composants VLSI jusqu'à l'électronique de puissance et concernent essentiellement des matériaux semi-conducteurs tels que le silicium ou l'arséniure de gallium.

Nous verrons dans un premier temps comment la soudure directe s'intègre dans la réalisation de dispositifs. Nous aborderons ensuite le détail de la formation de l'interface de soudure, et notamment les mécanismes impliqués dans l'étape d'adhésion initiale jusqu'à la formation de la soudure proprement dite à l'échelle atomique. Dans une troisième partie nous verrons l'influence des nettoyages et la nécessité de rendre l'interface la plus transparente possible électriquement. Enfin nous insisterons sur les caractéristiques électriques de l'interface de soudure Si-Si. L'activité électrique inhérente au procédé de soudure soulignera l'influence des paramètres intrinsèques à la soudure, des caractéristiques du substrat et de la nature chimique des surfaces.

1.1.1 Principe de réalisation

Le phénomène d'adhésion de deux surfaces polies optiquement a été observé à la fin du 18^{ème} siècle grâce aux progrès de l'industrie optique. Les premières études et recherches publiées sur ce phénomène, désigné comme « contact optique », ont été menées par Lord Rayleigh en 1936 [1]. L'intérêt pour la soudure directe de plaquettes de silicium est apparu en 1985-1986 avec les premiers travaux effectués au sein des laboratoires de Toshiba et IBM [2] [3]. M. Shimbo et J.B. Lasky ont par ailleurs posé les bases de la technologie actuelle de la soudure directe en proposant une alternative à la croissance de fines couches épitaxiées de silicium monocristallin appliquées à la fabrication de composants de puissance.

La soudure directe consiste en l'assemblage à température ambiante de deux plaquettes de silicium par un contact à l'échelle atomique ($\approx 10 \text{ \AA}$) sans l'utilisation d'une couche interfaciale (polymère ou colle) ni l'aide d'un champ électrique (soudure anodique). La soudure est ensuite finalisée par un traitement thermique de consolidation. La figure suivante résume les principales étapes technologiques de la soudure directe.

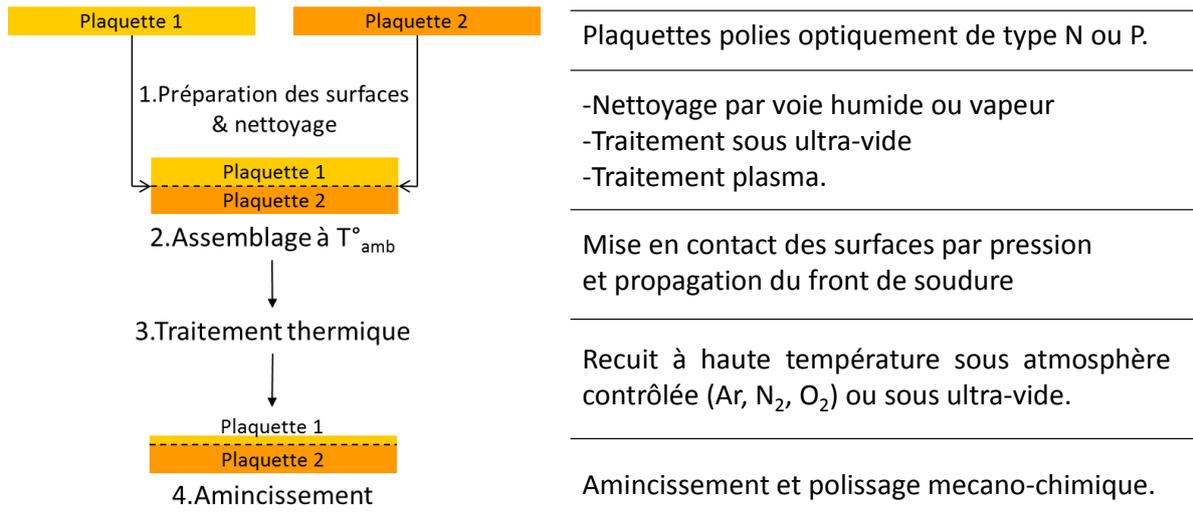


Figure 1-1 : Représentation schématique des principales étapes de réalisation de la soudure directe silicium sur silicium.

1.1.2 Soudure directe Si-Si : composants électroniques

Nous allons maintenant voir en quoi l'apport d'une interface Si-Si peut présenter un intérêt dans la réalisation de composants de puissance et comprendre son influence sur les performances des dispositifs.

1.1.2.1 Composants de puissance haute tension

Les transistors bipolaires de puissance nécessitent généralement la présence d'une couche semi-conductrice résistive ($100 \Omega \cdot \text{cm}$) épitaxiée sur une couche plus fortement dopée (N^-/N^+). L'épaisseur de la couche la plus résistive fixe la tension d'avalanche du transistor. La soudure directe d'une plaquette de forte résistivité sur un substrat fortement dopé est une alternative simple à l'épitaxie épaisse et coûteuse, évitant ainsi les problèmes d'inhomogénéité de dopage et d'épaisseur.

La structure IGBT est issue de l'association d'un transistor NMOS (respectivement PMOS) et d'un transistor bipolaire PNP (respectivement NPN). Il présente donc le double avantage d'une commande en tension et de conduire des densités de courant importantes. La Figure 1-2 présente un des premiers composants de puissance de type IGBT réalisé à l'aide d'une interface auto soudée [4]. La réalisation de cette structure repose sur une étape de soudure d'un substrat P^+ sur un substrat N^- surdopé N^+ en surface. Ce dispositif présente une tenue en tension d'environ 1500 V et un courant de coupure supérieur à 100 A, bien que la structure de départ ait été initialement étudiée pour tenir 1800 V. En effet, les auteurs ont

observé sur des images TEM (Transmission Electron Microscopy) une densité de défauts à l'interface sans pour autant la corrélérer à une barrière de potentiel. Des travaux analogues avec des couches N^- plus épaisses ($> 100 \mu\text{m}$) ont mis en évidence une dégradation notable de la tenue en tension (400 V pour 1575 V attendu) [5] [6]. Les profils de dopage mesurés par Spreading Resistance (SR) présentaient des variations de concentration anormales au niveau de l'interface, dont l'origine est restée inexplicée. Ces premières tentatives d'applications ont montré qualitativement l'importance des paramètres de soudure (nettoyage, atmosphère de recuit thermique, procédure de soudure...).

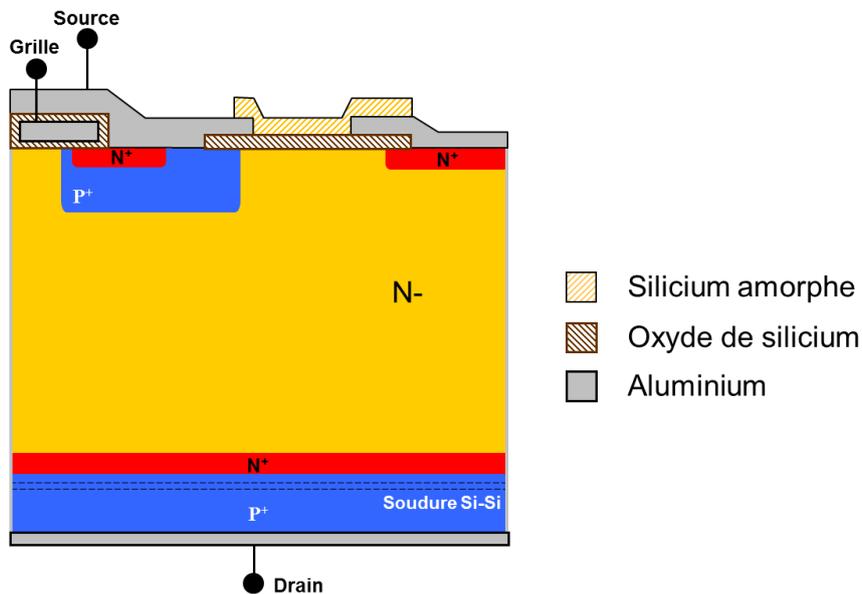


Figure 1-2 : Vue en coupe schématique de la structure IGBT 1800 V.

L'introduction d'une interface soudée dans une zone fortement dopée n'affecte généralement pas les caractéristiques électriques des dispositifs [7] [8]. La présence de l'interface dans une région P^+ permet même d'améliorer les performances dynamiques des dispositifs par le contrôle de la durée de vie des porteurs minoritaires et de remplacer ainsi des techniques plus coûteuses telles que la diffusion d'or ou l'implantation d'électrons [12] [13]. Nous verrons cependant que l'introduction d'une interface Si-Si dans une zone faiblement dopée peut entraîner une dégradation de la tenue en tension et une chute du gain en courant des dispositifs (cf. §1.3.4 de ce chapitre).

1.1.2.2 Composants de puissance monolithiques bidirectionnels

Il est possible de créer des structures bidirectionnelles en tension et en courant en symétrisant des composants unidirectionnels par rapport à leur axe horizontal (voir l'exemple de la figure 1-3). On obtient alors des composants dits « double-face », c'est-à-dire possédant au moins deux électrodes sur chaque face dont l'une généralement de type commande (Grille1, Grille2). Ce type de composant est intéressant d'un point de vue fonctionnel mais nécessitent des développements technologiques supplémentaires ou des boîtiers adaptés permettant d'amener sur la face arrière de la puce une connectique contactant au moins deux électrodes.

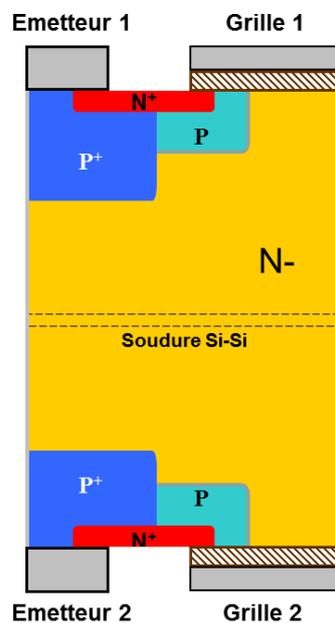


Figure 1-3 : Vue en coupe schématique de la structure bidirectionnelle D-IGBT.

Les travaux de A. Nakagawa, présentés précédemment, ont été repris par K.D. Hobart pour rendre le composant symétrique [11]. Le Double – Side IGBT (D-IGBT), illustré sur la figure 1-3, est un composant symétrique bidirectionnel en tension et en courant, issu de l'intégration fonctionnelle de deux IGBT placés en antiparallèle par soudure directe. Outre la bidirectionnalité, cette structure offre un bon compromis entre les pertes à la commutation et la chute de tension à l'état passant, grâce à l'efficacité d'évacuation des porteurs apportée par la présence de la grille de commande située en face arrière. En effet, bien que la présence de l'interface de collage dans une zone faiblement dopée entraîne une augmentation de la chute de tension à l'état passant, celle-ci est grandement minimisée par la présence de la grille de

commande sur les deux faces avec une chute de tension de 1,6 V contre 3,4 V lorsque l'une des grilles est désactivée [12].

Plusieurs travaux sur l'étude de l'influence de l'interface et de sa position sur les caractéristiques électriques de transistors bipolaires de puissance [9] [13] ont mis en évidence des dégradations de la tenue en tension et du gain en courant. Les auteurs de ces travaux ont corrélé ce comportement avec la dégradation de la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans le composant, du fait de la présence de défauts ou impuretés piégées au niveau de l'interface. Par la suite, les travaux de A. Laporte et P. Lecerf ont montré que la présence de l'interface dans une zone active (zone de charge d'espace) dégradait fortement les caractéristiques du composant avec une variation significative de la tension d'avalanche et du gain ainsi qu'un comportement anormal en fonction de la température [7] [14]. Des mesures de Spreading Resistance ont permis de mettre en évidence une accumulation d'électrons au niveau de l'interface, représentative de la présence d'une barrière de potentiel provoquée par des charges positives localisées.

1.1.3 Conclusion

La plupart des procédés technologiques requièrent des étapes d'implantation, de diffusion ou d'épitaxie. La soudure directe représente une alternative intéressante à l'implantation pour la création de jonctions PN abruptes, à l'épitaxie pour la réalisation de transistors bipolaires de puissance ou encore à la photolithographie double face pour la réalisation de structures bidirectionnelles.

La soudure directe présente des potentialités intéressantes en matière d'intégration fonctionnelle dans le domaine des microsystèmes, des composants VLSI et des nouveaux circuits intégrés de puissance bidirectionnels. Cependant, la présence d'une barrière de potentiel dans une zone active gêne l'étalement du champ électrique, diminuant ainsi la tenue en tension du composant. La présence de centres recombinants affecte d'autre part les gains en courant des transistors, du fait de la réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires. Ainsi, il est nécessaire de contrôler l'activité électrique de l'interface afin de la rendre transparente, si l'on veut par la suite que cette technologie soit viable dans ce domaine d'application.

1.2 Interface Si-Si : formation et structure

La première étape de la soudure directe silicium sur silicium est la mise en contact des plaquettes. L'adhésion est tout d'abord assurée par des forces de Van der Waals entre les surfaces des deux plaquettes, étant donné qu'aucune couche adhésive ou application de champ électrique externe n'est employée. Les applications présentées précédemment ont montré toute l'importance d'obtenir une interface de soudure de qualité, exempte de défauts, et dans le cas des composants de puissance, dotée de propriétés électriquement transparentes vis-à-vis du substrat. Pour se faire, la bonne connaissance des mécanismes physiques à l'origine de la formation de l'interface est tout d'abord nécessaire.

1.2.1 Les forces attractives mises en jeu

Il existe principalement trois types de forces susceptibles de faire interagir deux surfaces planes de silicium suffisamment proches (à l'échelle atomique) : les interactions de Van Der Waals via les forces de dispersion et les liaisons hydrogène, les forces électrostatiques et les forces de liaisons chimiques ou liaisons covalentes.

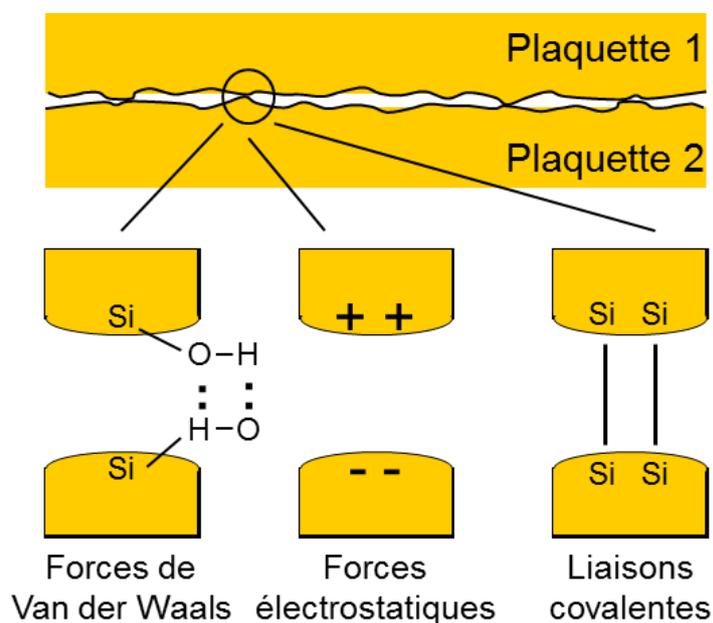


Figure 1-4 : Représentation schématique des trois principaux types d'interactions entre deux surfaces.

Nous nous limiterons ici à la description des interactions susceptibles de jouer un rôle dans la cohésion des plaquettes sèches de silicium sans présence d'eau sous forme liquide ni forces de capillarité, en atmosphère contrôlée de type salle blanche.

1.2.1.1 Interactions de Van der Waals

Les forces de dispersion de Van der Waals

Ce type de force peut agir lorsque deux surfaces parfaitement planes et chimiquement inertes (liaisons moléculaires non polaire) sont en contact. Elles sont la résultante d'interactions électriques de tous les dipôles induits entre les deux surfaces par les molécules et atomes mis en contact (fluctuations de moments dipolaires dont le carré de la valeur moyenne n'est pas nul) [15] [16]. Les forces de dispersion de Van der Waals augmentent rapidement lorsque la distance de séparation entre les deux surfaces diminue. Elles permettent, par des interactions à l'échelle microscopique (dipôles), la liaison globale de deux corps macroscopiques (les plaquettes).

Dans le cas de deux surfaces de qualité optique, les interactions à l'échelle atomique se manifestent par une force macroscopique dont l'amplitude par unité de surface vaut :

$$F_v = \frac{A}{6\pi d^3} \quad \text{Équation 1-1}$$

avec d la distance séparant les deux surfaces (≤ 20 nm), A la constante de Hamacker définie par la composition des surfaces et le milieu ambiant. En prenant une distance d'équilibre $d_e = 4 \text{ \AA}$ sur toute la surface, pour laquelle l'annulation de F_v par la répulsion due aux noyaux est établie [17], on obtient une estimation de l'énergie d'interaction correspondante par unité de surface :

$$W_v = \int_{d_e}^{\infty} \frac{A}{6\pi x^3} dx = \frac{A}{12\pi d_e^2} \quad \text{Équation 1-2}$$

avec $A = 25.10^{-20}$ J et $5,4.10^{-20}$ J pour les interfaces Si-Si et SiO₂-SiO₂, respectivement, dans l'air [18]. On peut estimer cette énergie à $W_{Si-Si} \approx 41$ mJ/m² et $W_{SiO_2-SiO_2} \approx 8$ mJ/m². En réalité, il faut cependant noter qu'il s'agit ici de valeurs surestimées, les surfaces n'étant pas atomiquement planes ni dépourvues d'impuretés adsorbées. La surface réellement en contact ne représente qu'une fraction de la surface totale, du fait de la rugosité des plaquettes mises en contact, variant autour de 5 \AA et pouvant être altérée par le nettoyage préalable avant l'assemblage. Ceci peut empêcher les forces de dispersion de Van Der Waals de s'étendre à toute l'interface, privilégiant alors des interactions moléculaires localisées sur des sites particuliers, telle que la liaison hydrogène [19].

La Liaison hydrogène

La liaison hydrogène met en jeu un radical $X^- - H^+$, ou X est un atome fortement électro-négatif et H^+ est la forme électrophile de l'atome d'hydrogène. Quelques valeurs du caractère ionique d'éléments susceptibles de se trouver à la surface des plaquettes sont données dans le tableau présenté ci-dessous.

Tableau 1-1 : Caractère ionique et électro-négativité des principaux éléments pouvant interagir à la surface du silicium [20].

Elément	Electro-négativité	Différence d'électro-négativité du groupement X-H	Caractère ionique du groupement X-H
F	4,0	1,9	45%
O	3,5	1,4	39%
C	2,5	0,4	Négligeable
H	2,1	0	/
Si	1,8	-0,3	< 10%

L'orbitale 1s de l'électron de l'atome d'hydrogène est excentrée vers X, donnant un caractère partiellement ionique à l'ensemble. Ainsi, l'atome H est en partie chargé positivement permettant une interaction de type dipôle-dipôle avec un atome d'une molécule polaire ou d'un anion à proximité.

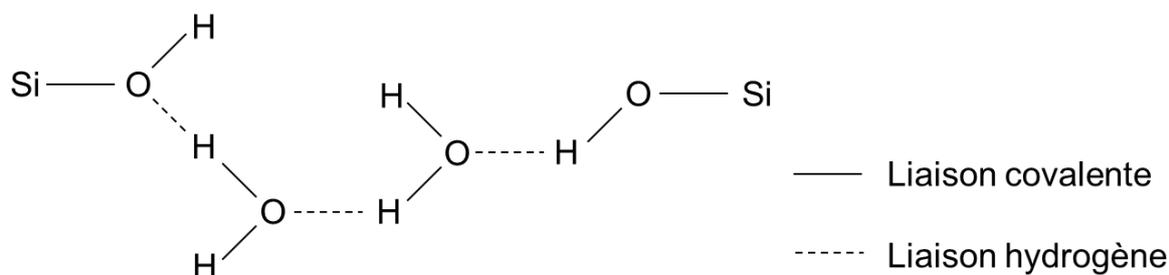


Figure 1-5 : Exemple de pont entre deux atomes de silicium par l'intermédiaire de liaisons hydrogène via deux groupements hydroxyles et deux molécules H_2O [14].

La liaison hydrogène, de par sa nature ionique, est plus forte que les forces de dispersion de Van der Waals et varie de 0,1 eV à 0,4 eV [20] [21]. L'énergie d'interaction correspondante pour des surfaces de terminaison O-H, est estimée entre 104 et 165 mJ/m² [20] [22]. On notera que les atomes de fluor et d'oxygène forment avec l'hydrogène une liaison partiellement polaire, alors que la liaison Si-H est quant à elle électriquement quasi neutre de par sa faible différence d'électronégativité entre Si et H. Les groupements OH, HF et H₂O ont une bonne aptitude à former mutuellement des liaisons hydrogène. Enfin, étant données leurs faibles valeurs d'énergie de liaison et d'activation, comparées aux énergies de liaisons covalentes (énergie d'adhésion de 1,9 eV pour Si-Si et 4,5 eV pour Si-O), celles-ci jouent un rôle très important à température ambiante avant la phase de recuit thermique.

1.2.1.2 Les interactions électrostatiques

Une autre forme d'interaction, de type électrostatique, peut être causée par un échange d'électrons et la formation d'une double couche électronique entre deux surfaces en contact (< 1 nm) [17]. Cela dit, la force attractive de ce type d'interaction reste négligeable devant celles de dispersion et de liaisons hydrogène, et ne joue par conséquent aucun rôle dominant dans l'adhésion des plaquettes hydrophobes (silicium). En revanche, dans le cas de surfaces électriquement chargées (surfaces oxydées par exemple), une attraction forte due aux forces de Coulomb peut se produire et dominer alors les forces d'interactions précédentes.

1.2.1.3 Les liaisons chimiques ou covalentes

Les deux interactions physiques précédentes, intervenant dans l'adhésion de plaquettes hydrophobes, peuvent être considérées comme ayant une portée supérieure à 5 Å. Dès que la distance d'interaction devient de l'ordre du paramètre cristallin (< 1-2 Å), les orbitales électroniques se recouvrent. Il en résulte la formation de liaisons covalentes constituant la cohésion de la matière. Ce type de liaison met en jeu des énergies de l'ordre de quelques eV : 1,9 eV pour Si-Si et 4,5 eV pour SiO₂ [20].

En résumé, l'assemblage de deux plaquettes de silicium de nature hydrophobe met en jeu les interactions suivantes :

- Les forces de dispersion de Van der Waals, qui existent entre tous types de surfaces à condition que celles-ci soient suffisamment planes au niveau atomique et propres.
- Les liaisons hydrogène, qui permettent à des surfaces hydrogénées électrophiles (du fait d'atomes d'hydrogène liés à un atome très électronégatif) d'interagir sur une distance de l'ordre de 5-15 Å.
- Les liaisons covalentes, représentant la plus forte interaction possible, mais nécessitant un contact à l'échelle atomique, correspondant à la distance interatomique de la matière (1-2 Å).

La cohésion des plaquettes est dépendante des interactions entre les molécules et atomes de la surface. Il apparaît donc que la chimie des surfaces est importante pour les phases d'initialisation et de propagation de la soudure à température ambiante. Cette condition est primordiale pour que le procédé de soudure, de l'initialisation à la formation des liaisons directes Si-Si à haute température, se déroule correctement.

1.2.2 Adhésion des surfaces à température ambiante

Les plaquettes sont approchées l'une de l'autre jusqu'à la mise en contact. L'étape d'adhésion est amorcée par l'application d'une pression en un point de la plaquette (centre ou bord). Cela provoque la propagation de l'onde de soudure, étendant les liaisons à toute l'interface en quelques secondes (cf. figure 1-6) moyennant une déformation élastique des deux plaquettes et l'expulsion de l'air présent entre ces dernières [23] [24]. A cette étape de la soudure les liaisons de type Van der Waals sont faibles et permettent la réversibilité de l'assemblage. La nature des liaisons, la vitesse de propagation et la force de liaison dépendent fortement de la nature chimique des surfaces et par conséquent du dernier nettoyage subi par les plaquettes.

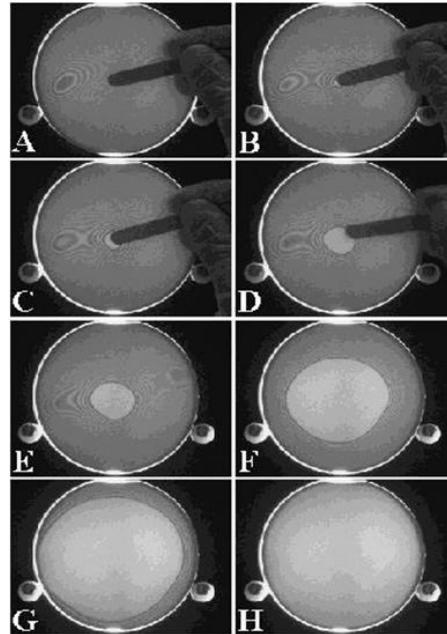


Figure 1-6 : Initialisation et propagation de l'onde de soudure en fonction du temps par imagerie infrarouge [20].

Plusieurs modèles de soudure ont été établis selon les espèces présentes sur les surfaces avant assemblage. Ces modèles s'appuient sur des mesures d'énergie d'interface, de forces de fracture, de vitesses d'onde de soudure ou encore de l'observation des vides, en fonction de la température et du temps de recuit [20] [25] [26] [27]. L'utilisation de la spectroscopie par infrarouge en transmission a permis notamment d'identifier les principales molécules et liaisons à l'interface et de déterminer leurs types d'interactions (liaisons hydrogène, forces de dispersion de Van der Waals...) [28] [29].

1.2.2.1 Initialisation de l'adhésion : présence de zones non soudées

Lors de la phase d'adhésion à température ambiante, trois origines, principalement de nature mécanique, sont responsables de la formation de vides :

Les particules piégées sur les surfaces

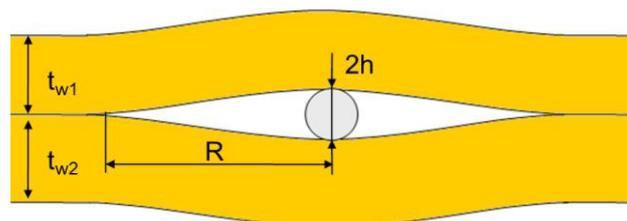


Figure 1-7 : représentation schématique d'une particule laissant une zone non soudée à l'interface.

Durant la phase d'adhésion à température ambiante, les plaquettes sont déformées autour des particules présentes à l'interface de soudure, laissant des zones non soudées de forme circulaire. Dans le cas de la figure 1-7, le diamètre de la particule ($2h$) est plus petit que l'épaisseur des plaquettes t_w (i.e., $h \ll t_w$) mais le rayon R de la zone circulaire non soudée est plus grand (i.e., $2t_w < R$). Si l'on considère que la particule est incompressible, nous pouvons établir l'expression du diamètre de la zone non soudée R en fonction de la taille de la particule h :

$$R = \left[0.73E \frac{t_w^3}{\gamma} \right]^{1/4} h^{1/2} \quad \text{Équation 1-3}$$

avec γ l'énergie de surface de chaque plaquette partiellement dessoudée et E le module d'Young. Une particule de l'ordre du micron peut générer un vide de plusieurs mm de diamètre, sur des plaquettes de 4'' ayant une épaisseur de 525 μm [20] [30]. On peut néanmoins pallier ce problème en se plaçant dans un environnement peu contaminé de type salle blanche et imposer un seuil de tolérance (typiquement inférieur à 0,2 μm) pour le diamètre des particules présentes après le nettoyage. De plus, la réduction de la taille des particules et de l'épaisseur des plaquettes conduit à une forte réduction des zones non soudées [20].

Les poches d'air emprisonnées lors de la phase de propagation du contact

Lors de la propagation de l'onde de soudure, des poches d'air peuvent rester emprisonnées. Pour s'affranchir de ce problème, l'application de la pression d'initialisation doit se faire en un point (centre ou bord) afin que le front de soudure chasse le gaz ambiant au fur et à mesure [31] [32]. La vitesse de l'onde de soudure est fonction de la nature chimique des surfaces et de la pression du gaz ambiant [20] [31]. Elle est d'autant plus grande que la pression est faible.

Les irrégularités de la surface

Les irrégularités de surface peuvent être classées selon deux catégories (cf. figure 1-8). La micro-rugosité (amplitude de l'ordre de l'angström, sur 10 à 1000 \AA de distance, correspondant à des fréquences spatiales élevées) et les ondulations (amplitude de l'ordre du micron, sur des distances de 100 μm à 1 mm, soit des fréquences spatiales plus faibles).

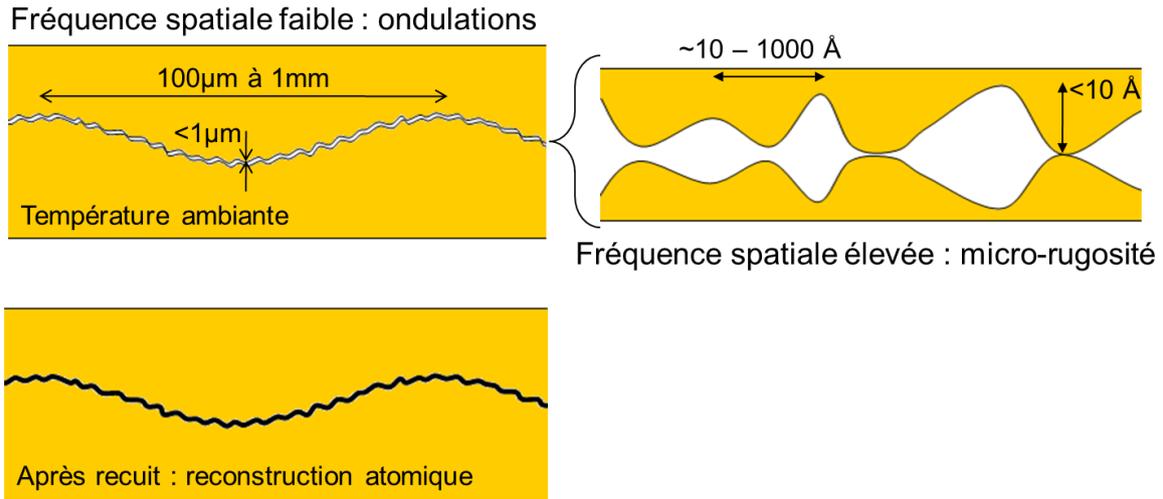


Figure 1-8 : Représentation mécanique de l'interface.

L'énergie élastique emmagasinée par les plaquettes, provenant de la déformation nécessaire à l'accommodation des surfaces, ne doit pas dépasser une valeur critique, au-delà de laquelle l'énergie d'interface ne suffit plus à maintenir la cohésion. Pour des plaquettes de diamètre $4''$, des ondulations de quelques microns à 1 mm de période avec une amplitude inférieure au micron empêchent la progression de la soudure [20] [27]. La rugosité à l'échelle atomique peut aussi empêcher l'adhésion des plaquettes à l'échelle macroscopique. Dans la littérature scientifique, on trouve des valeurs critiques de rugosité moyenne autour de 5 \AA [20] [28] [33]. Il faut également considérer la distribution spectrale des fréquences spatiales [34]. En effet, une rugosité moyenne de 2 \AA , avec par exemple une ondulation principale de période de 100 nm provoquera une mauvaise adhésion. En conséquence, la distribution spectrale doit être la plus homogène possible, sans composante dominante particulière, pour que l'adhésion de surface soit la plus efficace possible.

1.2.2.2 Surfaces hydrophobes

On distingue deux types de surfaces de silicium : hydrophiles et hydrophobes dépendant de la séquence de nettoyage utilisée lors de la terminaison des surfaces. Dès les années 80, de nombreux chercheurs [13] [23] [24] [35] préconisaient l'utilisation de surfaces hydrophiles pour la soudure directe afin de faciliter l'adhésion à température ambiante. Or ces dernières introduisent systématiquement une barrière de potentiel à l'interface. La présence d'une telle barrière n'est pas souhaitable en termes de réalisation de composants dont l'interface est située dans une zone active. Ainsi, la suite de notre discussion concernera uniquement le cas de la soudure de plaquettes hydrophobes, notamment au travers de l'activité des espèces

chimiques de surface et de l'impact de certains paramètres intrinsèques des plaquettes sur la phase initiale d'adhésion.

S. Bengtsson, T. Abe et Q.Y. Tong ont été les premiers à étudier les propriétés de la soudure de surfaces hydrophobes en 1989, sans néanmoins en expliquer les étapes [36] [37]. L'oxyde de surface est dissout par une solution à base d'acide fluorhydrique diluée (DHF), les liaisons pendantes du silicium sont alors passivées par des atomes d'hydrogène, présent principalement sous forme de di- et tri-hydrures (Si-H_2 et Si-H_3) [35] [38] [39], avec une contamination hydrocarbonée et quelques traces de fluor et d'oxygène [40] [41] [42] après rinçage et séchage. La quantité de molécules H_2O adsorbées devient alors très faible, voire non détectable, rendant ainsi possible des mécanismes d'adhésion différents de ceux impliqués dans l'adhésion de surfaces hydrophiles.

P. Lecerf a montré que les énergies d'adhésion de surfaces non rincées ou rincées, après un nettoyage dans du HF dilué, ne présentent pas de différence significative. En revanche, la concentration de HF et le rinçage final influent sur la vitesse de contact [43]. La vitesse d'adhésion est maximale pour un volume de HF de 10% sans rinçage, qui par ailleurs, inhibe le caractère spontané de l'adhésion (une pression doit être appliquée pour initialiser la soudure).

Ce n'est qu'en 1993 que Q.Y. Tong a suggéré un nouveau mécanisme de formation de la soudure de surfaces hydrophobes [20]. La micro-rugosité, la concentration des polymères $(\text{HF})_n$ adsorbés en concentration élevée et la modification des espèces après le rinçage changent le comportement dynamique. En se basant sur les mesures de la vitesse de contact et la chimie des surfaces, plusieurs auteurs ont attribué cette faible interaction aux forces de dispersion de Van der Waals entre les groupes Si-H des surfaces et autres composés hydrocarbonés [15] [43] [44] [45]. Cependant, il semblerait que certaines espèces minoritaires telles que F et OH et $(\text{HF})_n$ soient également impliquées dans l'adhésion par des liaisons hydrogène. Les forces de dispersions de Van der Waals, étendues sur toute la surface, participeraient alors peu ou pas entre des surfaces (100) rugueuses à l'échelle atomique [20] [29] [46]. Autrement dit, les forces de dispersion entre les surfaces terminées Si-H sont très sensibles à la topographie.

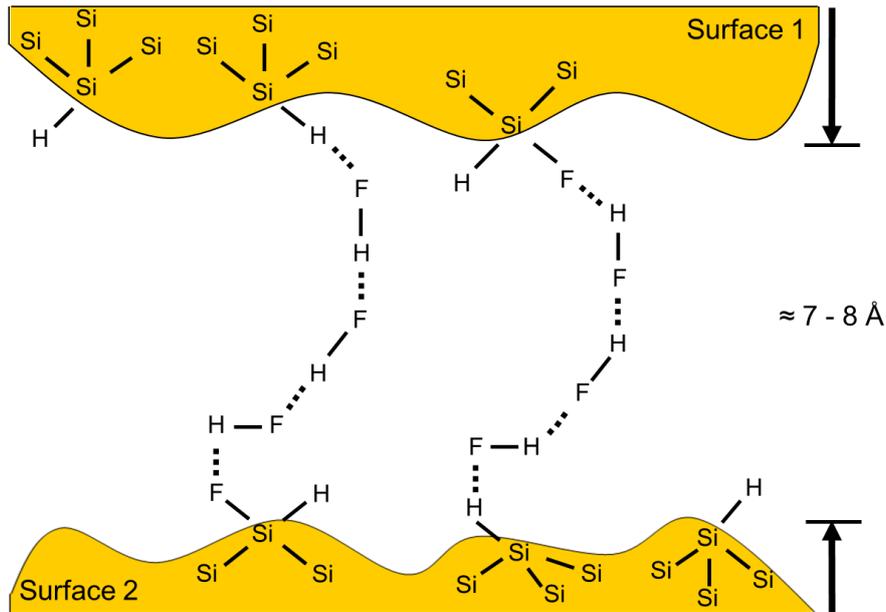


Figure 1-9 : Modèle d'adhésion à température ambiante pour des surfaces traitées en milieu HF dilué, non rincées [20].

Néanmoins, l'interaction entre de telles surfaces a été observée par spectroscopie infrarouge à haute résolution en énergie [29] [46]. Cela a permis de mettre en évidence l'existence de forces de dispersion de Van der Waals entre les hydrides Si-H de surfaces (111), pour une distance de séparation inférieure à 5 Å, sur ~80% de l'interface. Des caractérisations similaires ont également été effectuées sur des surfaces (100) traitées en milieu HF dilué puis rincées, plus rugueuses que les surfaces (111). L'analyse des spectres a montré que, sur la majorité de l'interface, les groupes Si-H n'interagissaient pas et qu'ils n'étaient donc pas responsables de l'adhésion des deux surfaces. L'adhésion des plaquettes à température ambiante est le résultat de liaisons hydrogène localisées, en densité suffisante pour permettre la tenue mécanique.

La figure 1-9 illustre le modèle proposé par Q.Y. Tong *et al.* [20] pour des surfaces traitées en milieu HF dilué. Il est fondé sur la présence d'atomes électronégatifs sur certains sites de la surface et l'adsorption de polymères $(HF)_n$ permettant ainsi de créer des ponts entre les surfaces par des liaisons hydrogène, y compris avec les groupes Si-H (bien que faiblement polarisés). Lorsque la surface est rincée à l'eau, les atomes de Fluor sont alors remplacés par des groupes OH. Ceux-ci peuvent jouer un rôle comparable aux atomes de Fluor, car très ressemblant d'un point de vue électronique, sans pour autant se lier aux groupements Si-H de la surface. Par ailleurs, une augmentation de 50% de l'énergie d'adhésion a été observée après rinçage, augmentation pouvant être interprétée comme le résultat d'une liaison hydrogène

OH---OH₂, plus forte que la liaison F---HF, avec une propagation du front de soudure spontanée.

En résumé, l'adhésion de surfaces hydrophobes à température ambiante est contrôlée par un ensemble de processus parmi lesquelles nous retiendrons les points suivants :

- Les forces de dispersion de Van der Waals ne participent pratiquement pas à la cohésion de surfaces hydrophobes (100), rugueuses à l'échelle atomique.
- Les espèces minoritaires, telles que F, OH, présentes sur des surfaces (100), peuvent créer des ponts par liaisons hydrogène à l'instar des liaisons entre deux surfaces hydrophiles, mais en densité moindre. Il en résulte une énergie d'adhésion bien inférieure.
- Dans le cas de surfaces (111) parfaitement passivées hydrogène, suffisamment plane à l'échelle atomique et avec peu d'espèces adsorbées, il peut y avoir une interaction par le biais des forces de dispersion de Van der Waals sur une grande partie de la surface.

La topographie de surface des plaquettes influence l'adhésion des plaquettes à température ambiante [34]. Si la surface est atomiquement plane, sans particule, la chimie joue alors un rôle prépondérant, puisque la distance de séparation entre les plaquettes est suffisamment petite pour permettre une action combinée des forces de dispersion et des liaisons hydrogène.

1.2.2.3 Préparation chimique de la surface par voie humide

Les caractéristiques des surfaces mises en contact conditionnent en grande partie la technique de soudure directe (propriétés mécaniques et électriques). Les paramètres importants sont la topographie de la surface (ondulation, variation de l'épaisseur, micro-rugosité), la présence d'un oxyde natif, les espèces chimiques adsorbées après le traitement et la présence de particules. Nous allons voir, dans cette partie, les principales techniques de traitement des surfaces de silicium issues de l'industrie du semi-conducteur, compatibles avec le collage de plaquettes hydrophobes.

Le principe de base des séquences de nettoyage employées pour le collage de plaquettes peut se résumer en deux étapes : faire croître un oxyde chimique, consommant ~0,5 à 1 nm de silicium, puis retrait de l'oxyde pour retirer ainsi les contaminants adsorbés, ou enterrés sous la surface, sans dégrader la rugosité de surface. Nous allons présenter les caractéristiques des

trois solutions de nettoyage les plus couramment utilisées avant soudure pour le piégeage des contaminants : SPM ou CARO (Sulfuric Peroxide Mixture : H_2SO_4/H_2O_2), APM ou RCA-1 (Ammonia Peroxide Mixture : $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$) et HPM ou RCA-2 (Hydrochloric Peroxide Mixture : $HCl/H_2O_2/H_2O$).

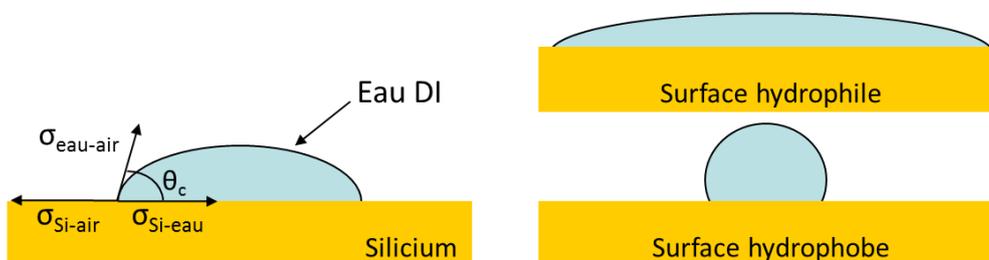


Figure 1-10 : Mouillage d'une surface : mesure de l'angle de contact.

SPM / RCA

Les oxydes produits par ces nettoyages sont contraints et de moins bonne qualité qu'un oxyde thermique (stœchiométrie altérée). Le caractère hydrophile provient des groupements OH fortement polarisés qui terminent la surface de l'oxyde, pouvant établir des ponts hydrogène avec l'eau de la solution [47]. La densité des groupes OH varie légèrement selon le nettoyage et peut se mesurer par l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée sur la surface (cf. figure 1-10). La mesure de l'angle de contact est une mesure macroscopique qui rend compte des phénomènes microscopiques (liaisons atomiques) et de la nature chimique d'une surface [48]. La forme de la goutte et la valeur de l'angle sont le résultat de l'équilibre des forces de tension superficielle, d'interface et d'énergie d'adhésion traduit par l'équation de Young :

$$\sigma_{Si-air} - \sigma_{Si-eau} - \sigma_{eau-air} \cdot \cos \theta_c = 0 \quad \text{Équation 1-4}$$

avec σ_{Si-air} , σ_{Si-eau} , $\sigma_{eau-air}$, respectivement les tensions d'interface silicium-gaz, silicium-liquide et liquide-gaz, en $N.m^{-1}$.

Plus l'angle de contact est élevé ($> 60^\circ$), plus forte est l'hydrophobicité. On peut noter qu'après un nettoyage RCA-1, la surface présente un angle de contact $\sim 5^\circ$ contre 8° pour un SPM, alors qu'un nettoyage complet RCA-1 et RCA-2 donne un angle $\sim 25^\circ$ [20]. Le tableau suivant résume les propriétés des principaux nettoyages (cf. tableau 1-2). On retiendra que le nettoyage SPM a pour but d'éliminer les composés organiques de la surface. Le RCA-1 et

RCA-2 sont utilisés dans cet ordre. Leurs actions sont complémentaires [49] et ont pour but d'éliminer respectivement les particules organiques et métalliques.

Tableau 1-2 : Procédé de nettoyages courants réalisés avant adhésion de plaquettes pour surfaces hydrophiles et hydrophobes.

Bain	Action	Produits et concentrations	Température et temps de bain
SPM	Retrait des organiques lourds et métalliques	H ₂ SO ₄ (96%) : H ₂ O ₂ 1 : 1 à 4 : 1	~ 120°C ~ 10 min
RCA-1	Retrait des organiques légers, particules, métaux par dissolution et attaque de la surface	NH ₄ OH (30%) : H ₂ O ₂ : H ₂ O 1 : 1 : 5 à 1 : 2 : 7	~ 70-85°C ~ 10-20 min
RCA-2	Retrait des métaux lourds et alcalins par dissolution	HCl (37%) : H ₂ O ₂ : H ₂ O 1 : 1 : 6 à 1 : 2 : 8	~ 70-85°C ~ 10-20 min
HF	Retrait de l'oxyde de silicium	HF (50%) : H ₂ O 1 : 5	20°C ~ qq sec-5 min

HF dilué H₂O

Le retrait des oxydes est réalisé avec des mélanges à base d'acide fluorhydrique dilué. Le choix de la solution pourra dépendre de l'orientation de la surface recherchée. L'hydrophobicité s'obtient grâce à la terminaison hydrogénée. Les liaisons Si-H_n sont faiblement polarisées et empêchent la physisorption de l'eau. La stabilité de ces liaisons permet de passiver la surface vis-à-vis de l'oxydation. Les bains utilisés sont dilués de 0,1 à 10%, pour des bains de 15 secondes à quelques minutes permettant d'atteindre des angles de contact proches de ~70° (surface fortement hydrophobe) [20]. L'espèce majoritaire présente sur les surfaces est l'hydrogène à ~90%, pour des solutions diluées. L'atome d'hydrogène se présente principalement sous la forme de groupements di-hydrures (Si-H₂) sur les surfaces (100) et mono-hydrures sur les surfaces (111) [38] [40] [50] [51]. La présence de groupements

di ou tri-hydrures est associée à la présence de marches ou de tout autre site réactif. Les surfaces sont rugueuses à l'échelle atomique, surtout (100) [52], avec une rugosité variant de 1,5 à 4 Å [50] [53]. Néanmoins même si la rugosité est influencée par le nettoyage et le pH (concentration de HF) de la solution d'attaque [54], celle-ci dépend avant tout de la qualité de polissage des plaquettes.

Les autres espèces rencontrées, minoritaires celles-ci, sont le fluor, l'oxygène et les hydrocarbures CH_x . Le fluor est localisé sur des sites réactifs comme les défauts de surface et les marches atomiques aux limites des terrasses [55], avec une densité surfacique inférieure à 10^{14} at.cm⁻² [40]. La densité d'atomes d'oxygène est également inférieure à 10^{14} at.cm⁻² [56] [40], et sont localisés sous la première couche de surface [57]. Les hydrocarbures CH_x peuvent provenir du contact de l'air ou de matériels en téflon et s'avèrent être plus fortement liés sur les surfaces hydrophobes que les surfaces hydrophiles.

La phase de rinçage à l'eau dé-ionisée a pour effet de remplacer les groupes Si-F par des groupes Si-OH, au bout de deux minutes [40] [47] [56]. L'oxydation de la surface se poursuivra plus lentement après rinçage, avec moins de 3 Å après une heure d'exposition à l'air ambiant [58]. La cinétique de croissance de l'oxyde natif est différente dans l'eau, et dépend fortement du dopage. Les surfaces N^+ (10^{20} at.cm⁻³) saturent à 10 Å alors que pour des dopages moyens (10^{15} at.cm⁻³) l'épaisseur de l'oxyde natif n'est que de l'ordre de 2-3 Å, après un rinçage de 10 minutes [40] [59]. L'oxydation se produit par la cassure des liaisons Si-Si sous la surface [60]. L'oxyde natif ainsi formé est peu dense et se présente sous la forme d'agrégats SiO_x [57]. Le rinçage augmente légèrement la contamination hydrocarbonée mais seulement pour des temps supérieurs à la dizaine de minutes [61].

On considère qu'un nettoyage HF de 0,5 à 10% pendant 2 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée ultra pure de 5 à 10 minutes, d'une plaquette (100) faiblement dopée (10^{15} at.cm⁻³), laissera une couche d'oxyde natif peu dense d'épaisseur inférieure à 5 Å, avec une faible proportion de groupe OH (< 10%) et très peu de CH_x . La rugosité moyenne est de l'ordre de 2 Å [14].

Buffer HF et HF/éthanol

Le « buffer HF » est un mélange HF/ NH_4F / H_2O , augmentant le pH par rapport à une solution de HF diluée, ce qui permet de réduire considérablement les résidus d'oxygène et d'hydrocarbures [62]. Cependant, ce type de nettoyage augmente la rugosité des surfaces

(100) avec des facettes (111) [50]. La passivation de surface augmente du fait du nombre de terminaisons mono-hydrures accru. En revanche, la topographie de la surface inhibe la soudure [63]. En ce qui concerne les surfaces (111), celles-ci sont parfaitement terminées par des liaisons Si-H et atomiquement planes, cependant l'adhésion de ces surfaces reste non reproductible [14], probablement à cause du manque d'espèces chimiques formant des liaisons hydrogène [20].

Un autre moyen pour obtenir des surfaces fortement passivées est d'utiliser un bain HF dilué avec un solvant tel que l'éthanol, sans rinçage [55]. Il en résulte une contamination en carbone et en oxygène réduite, avec une micro-rugosité faible (0,5 Å RMS) et une passivation de surface vis-à-vis de l'oxydation à l'air ambiant plus efficace par rapport au bain aqueux de HF dilué [14].

1.2.2.4 Activation de la surface

Nous allons maintenant voir les principales techniques utilisées pour la préparation de surface des plaquettes de silicium nues, permettant une interaction par liaisons covalentes à température ambiante.

Ultra-vide (UHV : Ultra High Vacuum) et plasma

La présence de groupes OH et de molécules d'eau sur la surface du silicium intervient après un nettoyage SPM ou RCA, laissant ainsi un oxyde humide ou natif. Bien qu'une attaque HF permette d'éliminer l'oxyde, il subsiste encore des atomes de fluor ou d'hydrogène. Par ailleurs, l'oxyde natif ou le fluor tiennent jusqu'à des températures proches de 1100°C et sont susceptibles d'introduire des défauts électriquement actifs à l'interface. Bien que ces espèces contribuent à l'adhésion entre les deux surfaces et que leur présence est tolérée dans la plupart des applications, il se peut néanmoins qu'il faille s'en affranchir notamment en cas de présence de l'interface dans la zone active d'un composant requérant de fortes valeurs de durées de vie de porteurs minoritaires.

La technique de préparation de surface permet de désorber tout ou partie des espèces CH_x , O, H de la surface. Un plasma (O_2 , N_2 , H_2 , NH_3) est appliqué sur les plaquettes, capable de retirer l'oxyde natif ainsi que les espèces hydrocarbonées, moyennant une augmentation de la rugosité. Dans le cas d'un plasma H_2 , la surface des plaquettes est passivée hydrogène et donc fortement hydrophobe sans possibilité d'adhésion avec une autre surface. Un traitement thermique à ~800°C pendant 30 minutes sous ultra vide UHV ($\sim 10^{-9}$ Torr) est alors appliqué

sur les surfaces passivées, afin de désorber l'hydrogène. La surface, de nature hydrophile (angle de goutte $\sim 5^\circ$), correspond alors à une reconstruction des liaisons pendantes du silicium. La surface est très réactive (énergie de liaison $\geq 0,6 \text{ J/m}^2$) comparativement à celle obtenue après un nettoyage RCA à température ambiante [20]. U. Gösele *et al.* ont étudié la réalisation d'une soudure directe spontanée à température ambiante, sous UHV. En appliquant une pression en un point des plaquettes, la propagation du contact se produit à plus de 1 m/s. Les plaquettes assemblées ne peuvent plus être séparées. Les tests de traction montrent que de fortes liaisons covalentes se sont développées à l'interface à température ambiante pour une énergie d'adhésion au moins égale à 2 J/m^2 .

Traitement UV

Certaines applications peuvent nécessiter le développement d'une technique de nettoyage et d'activation de la surface ne demandant pas de températures de recuit élevées. L'exposition de plaquettes à des radiations UV (typiquement 185 nm ; 6,7 eV), combinée à un recuit d'environ 200°C sous atmosphère contrôlée (azote), permet d'altérer les terminaisons hydrogène présentes à la surface [20]. L'exposition aux UV permet d'obtenir des surfaces fortement réactives avec une forte énergie de liaison ($\sim 1,6 \text{ J/m}^2$) entraînant une réduction de la densité de vides thermique sans adsorption d'espèces contaminantes avant collage. Par ailleurs, le collage avec une exposition préalable d'UV sous atmosphère contrôlée est une alternative intéressante aux techniques de nettoyage humide et autorise le collage de substrat autre que le silicium [64].

En résumé, le bon déroulement de la phase d'initialisation doit suivre les règles suivantes :

- L'assemblage des plaquettes se fait à température ambiante, en atmosphère contrôlée afin d'éviter les dépôts de particules préjudiciable à la soudure.
- L'assemblage doit être réalisé le plus rapidement possible après la phase de nettoyage, pour éviter la contamination ambiante et préserver la passivation des surfaces hydrophobes.
- Contrôler l'alignement des méplats, afin de minimiser les défauts lors du traitement thermique.

- Appliquer la pression d'initialisation en un point de la plaquette (centre ou bord) pour permettre une expulsion de l'air ambiant par propagation du front de soudure.

1.2.3 Soudure atomique : traitement thermique

Après l'assemblage des plaquettes à température ambiante, il est nécessaire de consolider la liaison par un traitement thermique. En effet, avant la phase de recuit, les liaisons restent réversibles car impliquant des forces de faibles intensités. Les plaquettes ne peuvent donc pas subir d'étapes technologiques, telles que la découpe des puces à la scie diamantée, sous peine de se décoller.

Dans la suite de ce chapitre, nous expliciterons les principaux phénomènes physiques et chimiques responsables de l'augmentation de l'énergie avec la température pour des surfaces hydrophobes. Nous verrons que la soudure des plaquettes passe tout d'abord par la formation de zones dessoudées, dues à la désorption de molécules adsorbées à des niveaux de températures intermédiaires, puis disparaissent à plus forte température (au-delà de 1000°C). L'interface est alors formée de liaisons chimiques fortes irréversibles (liaisons covalentes), de telle sorte que la séparation des plaquettes provoquerait la fracture du matériau dans le volume ou à l'interface. Contrairement aux interfaces de nature hydrophiles, produisant une fine couche d'oxyde amorphe, les interfaces de nature hydrophobe sont reconstruites par le biais d'un réseau de dislocations relaxant la contrainte [7].

1.2.3.1 Energie d'adhésion

La compréhension des phénomènes régissant la soudure a été établie dans un premier temps grâce aux mesures de l'énergie d'adhésion et de propagation de l'onde de soudure. L'énergie d'interaction entre les surfaces est définie comme le travail nécessaire pour séparer les surfaces de leur distance d'équilibre d_0 jusqu'à l'infini :

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 = \int_{d_0}^{\infty} F(x). dx \text{ par unité de surface} \quad \text{Équation 1-5}$$

$F(x)$ représente la force d'attraction entre les surfaces, fonction de la distance et γ_1 et γ_2 sont les énergies de surfaces. La grandeur γ est utilisée pour caractériser l'adhésion des plaquettes assemblées. W.P. Maszara [23] a appliqué la théorie de la propagation de la fissure à la mesure de l'énergie d'adhésion. L'énergie peut être obtenue à partir de la longueur de la zone décollée L , causée par l'insertion d'une lame d'épaisseur $2e$:

$$\gamma = \frac{3E^3 e^2}{8L^4} \quad \text{Équation 1-6}$$

avec E , le module de Young (d'élasticité) égal à $1,66 \cdot 10^{11}$ Pa pour le silicium et t , l'épaisseur des plaquettes.

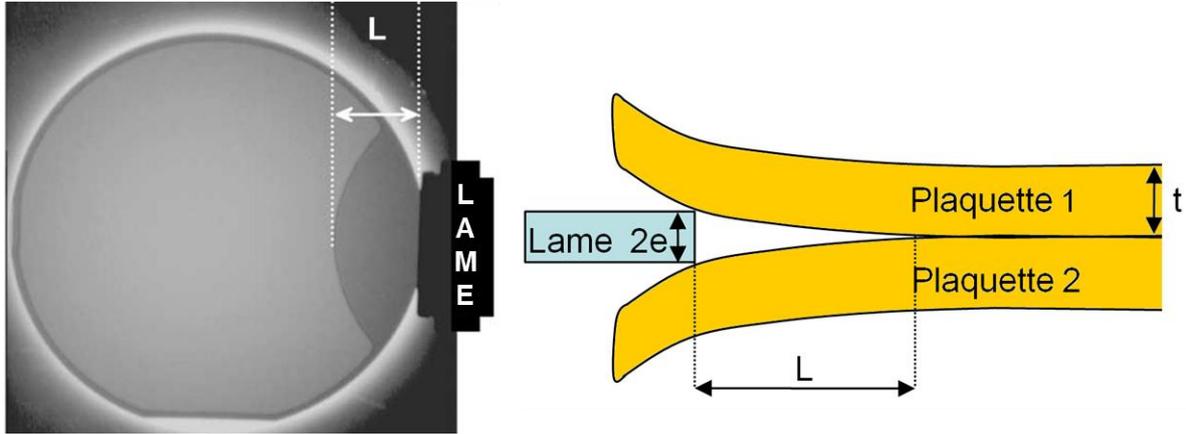


Figure 1-11 : Séparation de plaquettes par insertion d'une lame pour la mesure de l'énergie d'adhésion [65].

La mesure de l'énergie de collage en fonction du temps et de la température permet de caractériser les réactions se produisant à l'interface [20]. En effet, de nombreux travaux portant sur l'évolution de l'énergie en fonction du temps de recuit et de la nature des surfaces ont permis d'identifier des processus thermiquement activés et de diffusion. Cependant, la mesure reste indirecte et les valeurs d'énergie mesurées sont affectées d'erreurs inhérentes au protocole utilisé.

On trouve dans la littérature scientifique de nombreux résultats de mesures d'énergie d'interface en fonction du type de préparation de pré-assemblage et des conditions de recuits. Pour une température donnée, l'énergie croît en fonction du temps selon la nature de la surface étudiée [20] [23] [66], la pression du gaz ambiant d'assemblage et de recuit ou la pression appliquée à l'assemblage [67]. L'énergie varie en fonction du temps pour atteindre une valeur de saturation d'autant plus rapidement que la température est élevée (cf. figure 1-12). Contrairement aux interfaces hydrophiles pour lesquelles ce phénomène est observable dès la température ambiante, l'énergie de saturation des interfaces hydrophobes est atteinte pour une température minimale aux alentours de 150°C [20].

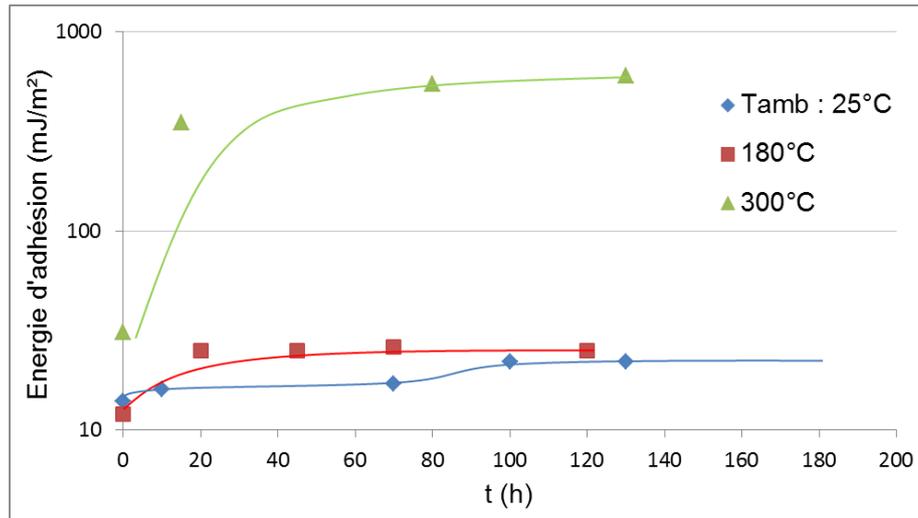


Figure 1-12 : Dépendance de l'énergie d'interface de surfaces hydrophobes en fonction du temps pour différentes températures [23].

Nous verrons dans les chapitres suivants que les processus engagés sont effectivement dépendants de la température et du temps, étant donné que la mobilité des réactions chimiques, la diffusion et l'activation thermique, sont mises en jeu. Les travaux de Q.Y. Tong *et al.* [20] constituent l'étude la plus détaillée sur le sujet. Leurs investigations ont d'ailleurs porté sur les deux types de surfaces hydrophiles et hydrophobes avec des mesures effectuées avec un pas en température suffisamment petit pour observer des variations significatives. La figure 1-13 présente les valeurs de saturation d'énergie stables. Les énergies mesurées n'excèdent pas les 2 à 3 J/m² qui est la valeur maximale mesurable. Au-delà de cette valeur, le décollement provoque la cassure de la plaquette.

On distingue trois régimes de variation principaux, aussi bien pour des interfaces hydrophiles qu'hydrophobes :

Interfaces hydrophiles :

- De 25 à 150°C : augmentation notable de l'énergie d'adhésion, création de bulles (ou vides),
- 150°C à 800°C : faibles variations,
- 800 à 900°C : augmentation brutale jusqu'à la valeur de fracture du silicium.

Interfaces hydrophobes :

- De 25 à 150°C : pas de variation notable de l'énergie d'adhésion, pas de génération de bulle,
- 150 à 300°C : augmentation de l'énergie d'adhésion sans création de bulle,
- 300°C à 700°C : augmentation jusqu'à la valeur de fracture avec apparition de bulles.

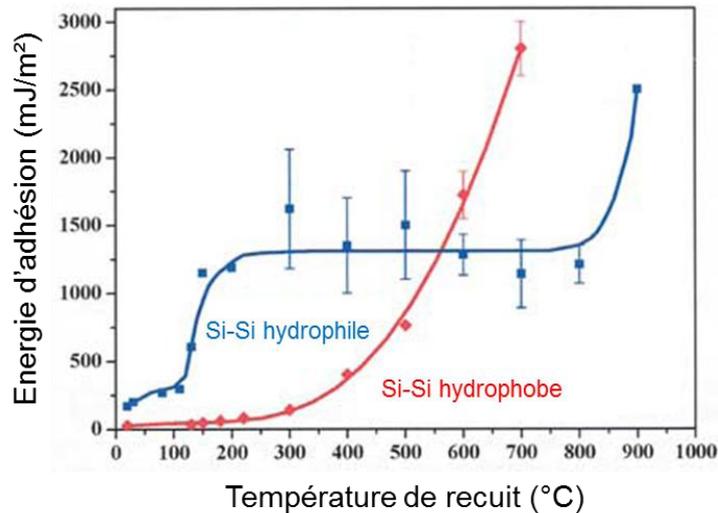


Figure 1-13 : Energie d'adhésion d'interface hydrophile et hydrophobe en fonction de la température de recuit [23].

Ces mesures d'énergie d'interface combinées à des observations supplémentaires (microscopie, détection de bulles...) ont constitué la base des discussions menant à la caractérisation de la soudure. Les mesures spectroscopiques par transmission infrarouge [46] [29] [28] ont permis l'observation directe des espèces $X-H_n$ et de distinguer leurs rôles respectifs à travers leurs états physiques. A partir de ces mesures, il est possible de déterminer les processus de liaison intervenant durant la phase de collage.

1.2.3.2 Evolution de l'interface de soudure avec la température de recuit

Les variations d'énergie d'interface de la figure 1-13 montrent que les réactions aux interfaces hydrophobes sont fondamentalement différentes des interfaces hydrophiles. Les mesures d'énergie ont été réalisées sur des surfaces non rincées, les espèces minoritaires sont donc principalement des atomes de fluor, et des groupes HF, alors que les spectres infrarouges sont obtenues avec des surfaces rincées [57], donc avec quelques groupes OH et atomes d'oxygène sous la surface [40]. Nous allons présenter les résultats significatifs de la

littérature, en distinguant quelques températures de transitions clés dans la formation de la soudure de surfaces hydrophobes.

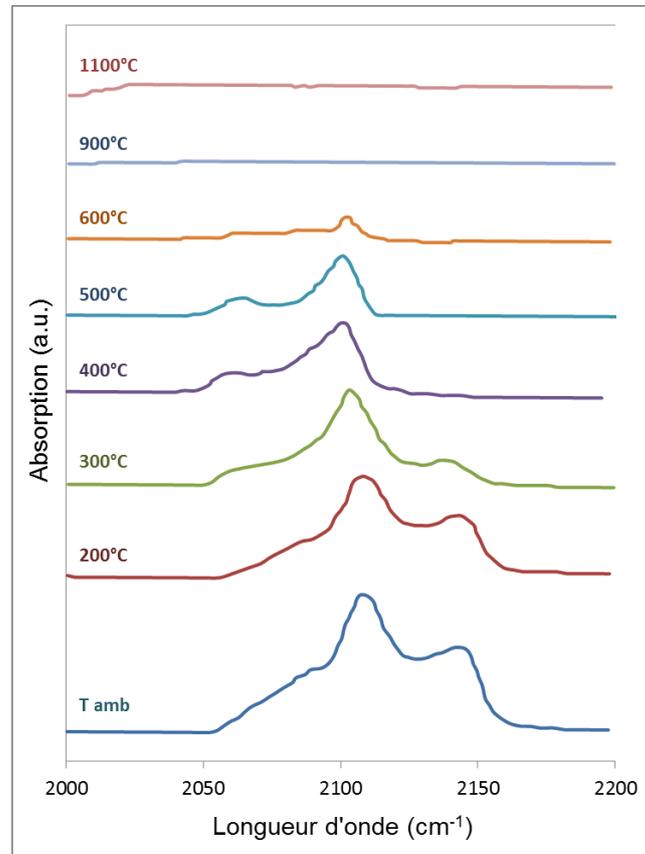


Figure 1-14 : Evolution du spectre d'absorption par spectroscopie infrarouge de la soudure de surfaces hydrophobes en fonction de la température de recuit [28].

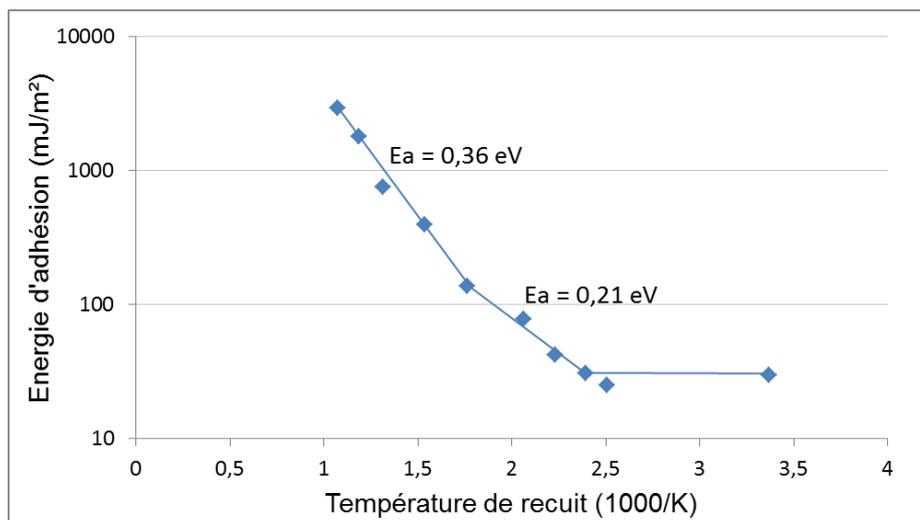
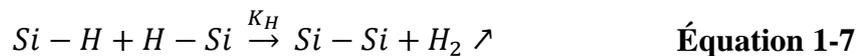


Figure 1-15 : dépendance de l'énergie d'interface entre deux surfaces hydrophobes avec la température [20].

- De 25 à 150°C : Il n'y a pas de réaction d'adhésion entre les surfaces, qui nécessitent un certain budget thermique comme l'indique le palier d'énergie (cf. figure 1-13). Le spectre infrarouge de l'interface à température ambiante (cf. figure 1-14) est en effet celui d'une interface passivée avec la présence de pics di-hydrures (Si-H₂) et tri-hydrures (Si-H₃), ainsi que la présence d'oxygène sous la surface, sous forme de liaisons Si-O provenant du dernier rinçage et de l'atmosphère.

- De 150 à 300°C : l'énergie d'interface croît de façon notable en fonction de la température avec une énergie d'activation d'environ 0,21 eV (cf. figure 1-15), sans observation de bulles par radiographie infrarouge [20]. Cela signifie que les réactions siégeant à l'interface ne génèrent pas d'espèces gazeuses ou en faible quantité. Selon Q.Y. Tong, un réarrangement éventuel des molécules responsables des liaisons hydrogène (HF ou OH), ainsi que le remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor ou de groupes OH, pourraient accroître le nombre de liaisons hydrogène [20].

- entre 300°C et 700°C : Au-delà de 300°C, l'énergie d'interface croît rapidement avec une énergie d'activation d'environ 0,36 eV (cf. figure 1-15) et l'apparition de bulles à l'interface. Celles-ci sont révélatrices de la formation d'espèces gazeuses issues de transformations chimiques à l'interface et plus particulièrement de la désorption de l'hydrogène gazeux H₂. Les bulles formées dans la gamme 300-400°C disparaissent en grande partie après 3 à 19 jours de stockage à l'air [20]. Il s'agit d'hydrogène, capable de diffuser très vite le long de l'interface à température ambiante [68]. Les quelques bulles persistantes sont attribuées à la présence de molécules HF ou CH_x. Localement, les surfaces sont suffisamment proches pour autoriser des interactions directes Si-Si selon la réaction :



En outre, les spectres infrarouges à 500°C (cf. figure 1-14) indiquent que les molécules di et tri-hydrures (Si-H₂ et Si-H₃) se cassent pour former des mono-hydrures (Si-H) arrangés en dimères (comportement typique d'une surface passivée recuite sous UHV) en libérant de l'hydrogène. Les surfaces sont alors plus planes au niveau atomique et n'interagissent que sur les zones où la distance de séparation est minimale. Quand la température augmente, le rapprochement des surfaces se poursuit, mais des terminaisons hydrogène persistent et quelques liaisons covalentes Si-Si apparaissent.

- Au-dessus de 700°C, le rapprochement des surfaces permet de reconstruire l'interface, avec une densité de liaisons covalentes Si-Si toujours plus importante. L'énergie d'adhésion atteint désormais la valeur des liaisons entre atomes dans le substrat de silicium (~1,9 eV). Les spectres d'absorption à 800°C indiquent encore la présence de liaisons Si-H et une interaction avec le fluor [69]. La disparition complète du signal associée à l'hydrogène est obtenue aux alentours de 900°C (cf. figure 1-14). A la température de 1000°C, la diffusion d'auto-interstitiels de silicium à l'interface doit permettre d'aboutir à une soudure atomique des plaquettes et de remplir les éventuels micro-vides présents [20]. L'interface est alors construite par des liaisons Si-Si et des ponts Si-O-Si localisés. Au-dessus de 1000°C, la structure est stabilisée et n'évolue plus.

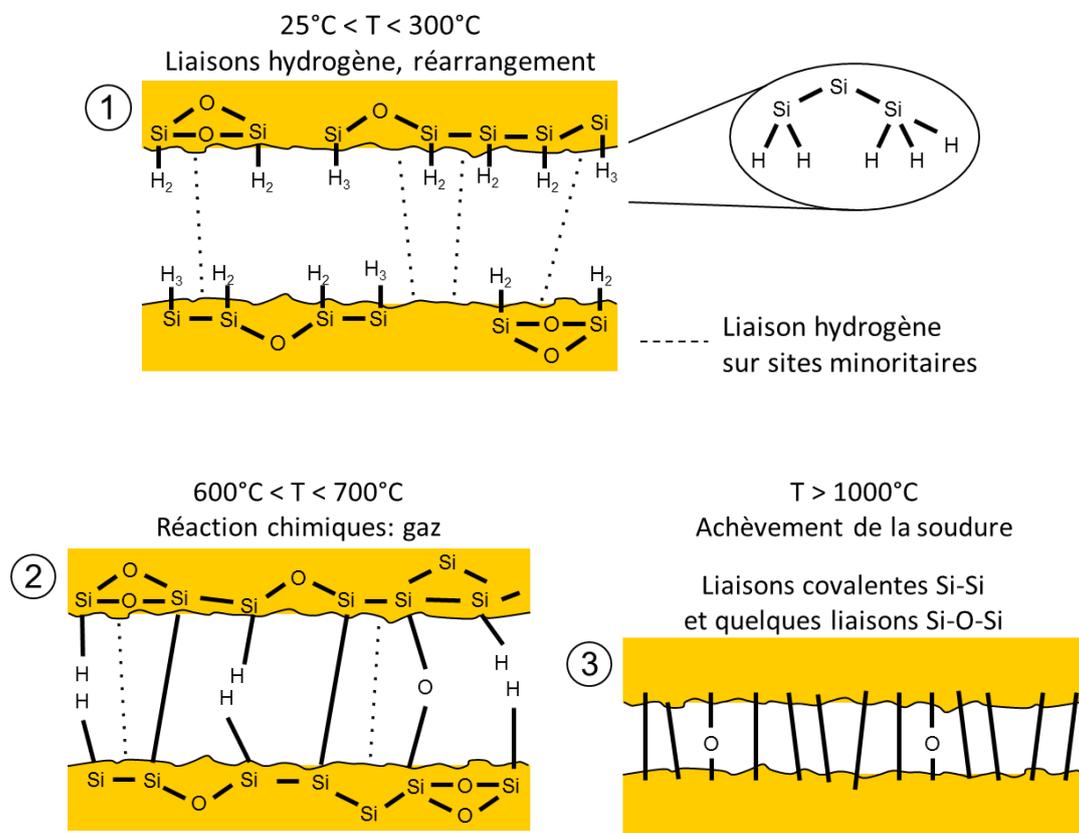


Figure 1-16 : Evolution schématique de la soudure de surfaces hydrophobes en fonction de la température de recuit.

En résumé, bien que la compréhension de certains mécanismes ne soit toujours pas clarifiée, notamment en ce qui concerne le rôle des différents éléments présents (F, C, O, N, etc...) pendant les étapes de soudure, le procédé de soudure de surfaces hydrophobes peut être résumé en trois étapes clés, présentées sur la figure 1-16 : à savoir la création de liaisons

hydrogène et le réarrangement des espèces liées, la désorption de l'hydrogène H_2 conduisant à l'apparition de bulles et enfin la construction de l'interface par des liaisons Si-Si.

1.2.3.3 Formation de zones non soudées, ou bulles : désorption des contaminants

Certaines espèces peuvent être responsables de la formation de poches gazeuses, selon la température de recuit et la nature chimique des surfaces. De nombreuses études ont montré que contrairement aux surfaces hydrophiles, la génération de bulles thermiques est moindre pour des surfaces hydrophobes [20] [70] [71]. La composition du gaz formant les bulles est essentiellement de l'hydrogène H_2 , et une petite quantité d'hydrocarbures CH_x [70].

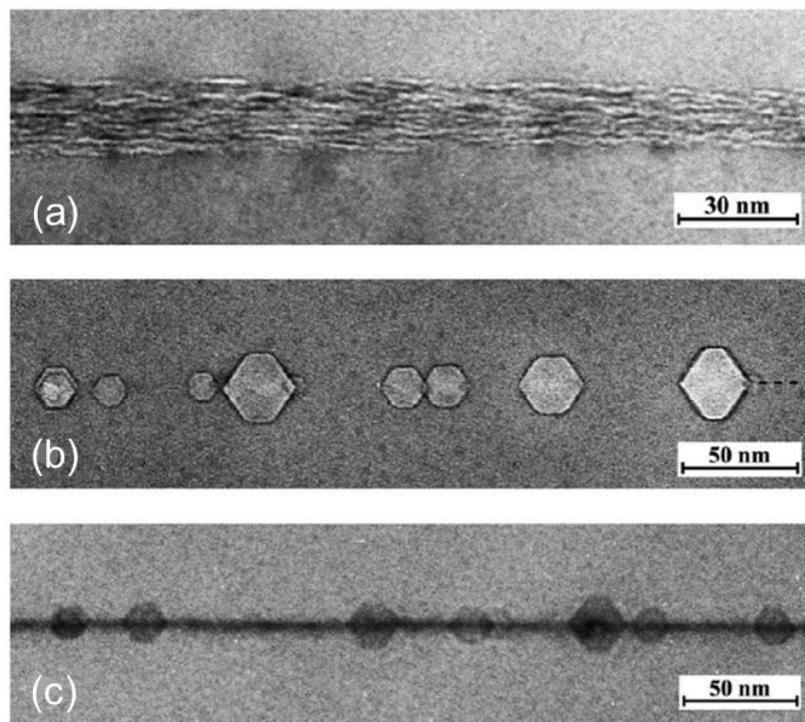


Figure 1-17 : Image TEM en champ clair d'une interface (100)/(100) a) après recuit à 450°C, b) 1000°C et c) présence d'oxyde après un recuit à 1200°C [72].

Un stockage de plusieurs jours à température ambiante fait disparaître une grande partie des bulles, grâce à la migration rapide de l'hydrogène le long de l'interface, mais une partie restante est probablement due aux molécules de CH_x moins mobiles. L'apparition de ces bulles et micro-vides débute aux alentours de 300°C, pour ensuite disparaître vers 900°C [73].

La figure 1-17a présente une image TEM en champ clair d'une interface de soudure hydrophobe (100)/(100) recuite à 450°C pendant 2 heures. On distingue la présence de vides de forme allongée, de l'ordre de 15 nm de long, pouvant couvrir jusqu'à 40% de la superficie

de l'interface. Un recuit de 2 heures à 650°C, entraîne une augmentation de l'épaisseur des vides thermiques et une diminution de leur largeur. Ceux-ci deviennent sphériques et ne couvrent plus que 25% de la superficie de l'interface. Un recuit entre 1000°C et 1200°C permet d'éliminer la majeure partie des vides thermiques présents et provoque également la formation d'un réseau de dislocations du fait de la faible désorientation à l'assemblage et de la vicinalité des surfaces (cf. §1.2.4). Après un recuit à 1000°C, les vides peuvent atteindre 30 nm et sont facettés suivant les plans (111) et (100) avec une densité de l'ordre de 10^{10} at.cm⁻² pouvant couvrir jusqu'à 5% de la superficie de l'interface. A une température de recuit de 1200°C, les contraintes d'interfaces peuvent également conduire à la formation de précipité d'oxygène sous la forme d'inclusions d'oxydes (cf. figure 1-17c) avec une densité équivalente à celle des vides [72].

1.2.4 Microstructure de l'interface

Une soudure atomique peut être obtenue à la suite d'un recuit de température supérieure à 1000°C. La structure et la composition de l'interface repose essentiellement sur la présence de liaisons covalentes et de quelques agrégats d'oxyde. La microscopie électronique en transmission en coupe ou en vue plane, constitue un outil puissant pour l'étude des interfaces au niveau atomique. Celle-ci peut être accompagnée de mesures complémentaires telles que la composition chimique par mesure SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), la radiographie ou encore la spectroscopie infrarouge, la microscopie acoustique, etc. On peut ainsi obtenir une image du plan de jonction et de son voisinage entre les deux plaquettes soudées.

M. Benamara a mis en évidence les bases de la caractérisation des interfaces de soudure silicium-silicium hydrophobe [74]. Nous allons maintenant nous intéresser à la microstructure de l'interface et ainsi définir les paramètres critiques de cette technologie.

1.2.4.1 Les dislocations vis, coins et mixtes

Les dislocations sont des défauts du réseau cristallin. Pour un réseau cubique, il existe deux types de dislocations facilement représentables : les dislocations coins et les dislocations vis (cf. figure 1-18). La dislocation coin est formée par l'insertion d'un demi-plan atomique, elle est matérialisée par la ligne AB sur la figure 1-18a. La dislocation vis est formée par le décalage d'une maille d'une partie du cristal (voir figure 1-18b). C'est un mouvement de cisaillement. Il existe aussi un autre type de dislocation, qui va nous intéresser par la suite mais qui n'a pas de représentation simple : il s'agit des dislocations mixtes à 60°, qui

possèdent des composantes coins et vis. Une dislocation est caractérisée par son vecteur de Burgers, qui est un vecteur du réseau cristallin.

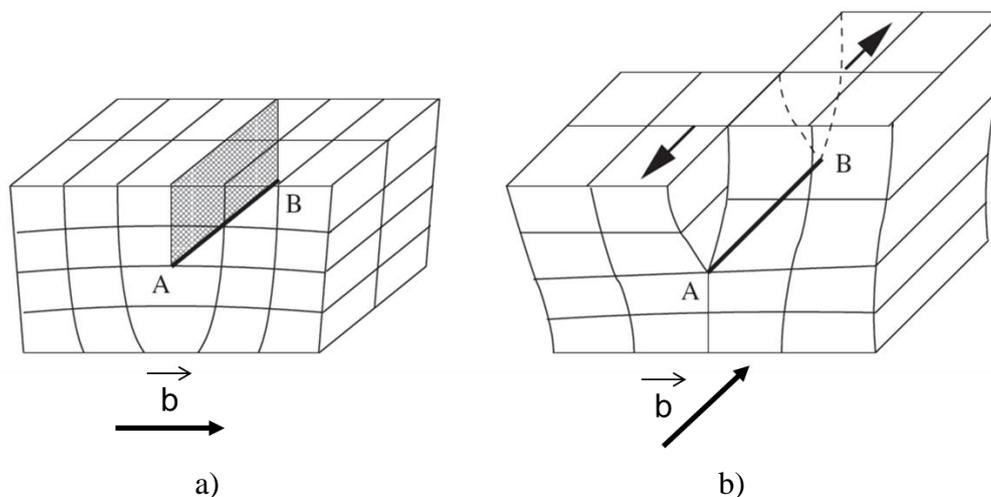


Figure 1-18 : Représentation schématique d'une dislocation a) coin et b) vis.

1.2.4.2 Désorientation angulaire : Dislocation vis

Le réseau de dislocations vis est directement lié à l'angle de désorientation des plaquettes lors de la phase d'assemblage (cf. figure 1-19) que l'on appelle également angle de torsion. Lorsque deux réseaux cristallins sont assemblés avec une forte désorientation, un réseau carré de dislocations vis est créé. Dans le cas d'une interface (001)/(001), la période du réseau de dislocations vis entre les deux monocristaux est dirigée selon les directions $\langle 110 \rangle$. Si l'on considère que le réseau est parfaitement relaxé, la relation liant la périodicité des dislocations vis P_{vis} à la désorientation angulaire θ est :

$$P_{vis} = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)} \quad \text{Équation 1-8}$$

avec b le vecteur de Burgers ($b = 3,83 \text{ \AA}$), selon la direction $\langle 220 \rangle$.

Bien que l'alignement des méplats serve à contrôler l'orientation cristalline des plaquettes, il subsistera toujours des erreurs liées à la manipulation et à la précision sur le méplat. Le contrôle visuel du positionnement des méplats pendant l'assemblage permet d'orienter les plaquettes à $\pm 1^\circ$, dans le meilleur des cas. L'augmentation de la précision de l'orientation à l'assemblage nécessite un contrôle du positionnement par diffraction des rayons X ou bien encore via la technique des franges de Moiré [75]. Des valeurs typiquement

inférieures à 1° sont généralement mesurées, à moins que la désorientation ne soit réalisée de manière intentionnelle [76].

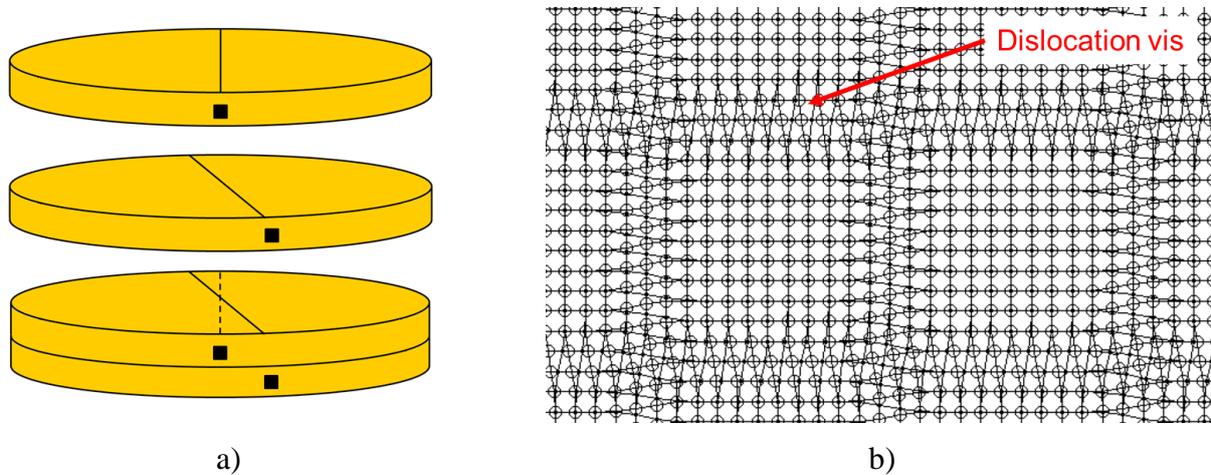


Figure 1-19 : a) Schématisation d'une désorientation à l'assemblage et b) image de Moiré après réarrangement atomique faisant apparaître un réseau carré de dislocation vis.

1.2.4.3 Vicinalité des surfaces : dislocations mixtes de type 60°

Les lignes de dislocations à 60° sont liées à la vicinalité des plaquettes (cf. figure 1-20). En effet, l'orientation des plaquettes utilisées n'est pas parfaite et la découpe du lingot induit également une erreur par rapport à la direction recherchée, dont l'amplitude peut atteindre un angle de vicinalité maximal de 2° . La surface des plaquettes est alors composée de terrasses (001) séparées par des marches atomiques. Les marches atomiques induisent, au cours du traitement thermique, une reconstruction de l'interface. L'angle de vicinalité final de l'interface dépend de la vicinalité initiale de chaque substrat. Il évolue de manière à minimiser l'énergie d'interface [77].

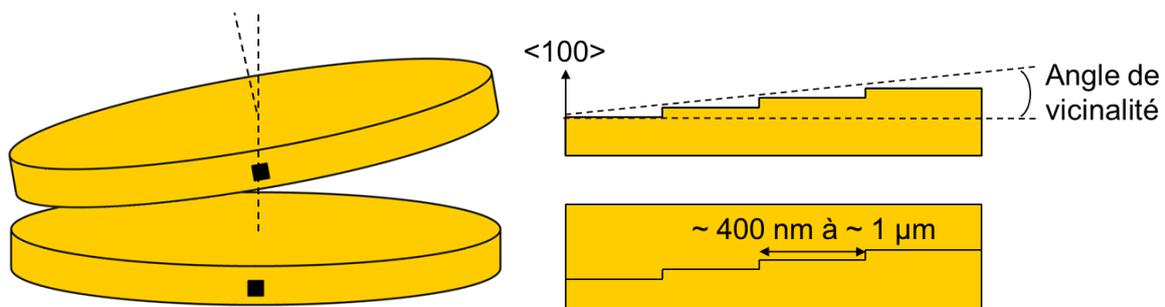


Figure 1-20 : Schématisation de la vicinalité entre deux surfaces.

La surface des plaquettes utilisées est généralement donnée par le fabricant, perpendiculaire à la direction $\langle 100 \rangle \pm 1^\circ$. Les mesures effectuées par A. Laporte [7] ont montré que la vicinalité était inférieure à $0,5^\circ$. Cette valeur, relativement faible, reste difficilement contrôlable et en partie dépendante de la désorientation à l'assemblage. Les contraintes de l'interface, liées à la désorientation des deux monocristaux, sont relaxées via un réseau de dislocations vis et de dislocations mixtes à 60° . Cette structure est similaire à celle observée au niveau des interfaces de soudure obtenues sous UHV.

L'observation d'interfaces (111)/(111) révèle des différences par rapport aux interfaces (001)/(001). En effet, la présence plus fréquente de précipités SiC a été observée [6] [76], vraisemblablement due à une pollution par des hydrocarbures juste avant la mise en contact. La relaxation de telles interfaces produit alors un réseau de dislocations vis hexagonal, non observé sur les soudures sous UHV [78].

1.2.4.4 Aspect général de l'interface

La figure 1-21a présente la micrographie TEM en vue plane d'une interface (001)/(001) présentant une désorientation à l'assemblage θ de $2,75^\circ$ et un angle de vicinalité entre les surfaces ψ de $0,34^\circ$. Nous pouvons observer la présence de domaines (terrasses), de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns de largeur, arrangés quasi périodiquement et délimités par des lignes de dislocations mixtes de type 60° . A l'intérieur des domaines se trouve un réseau carré à deux dimensions de dislocations vis perturbées par un réseau unidimensionnel de dislocations mixtes de type 60° [7] [77] [76]. La figure 1-21b présente une interface où seules les dislocations vis sont présentes et espacées de 50 nm pour un angle de désorientation θ de $0,44^\circ$. L'absence de dislocations mixtes indique que l'angle de vicinalité entre les deux plaquettes est inférieur à $0,01^\circ$.

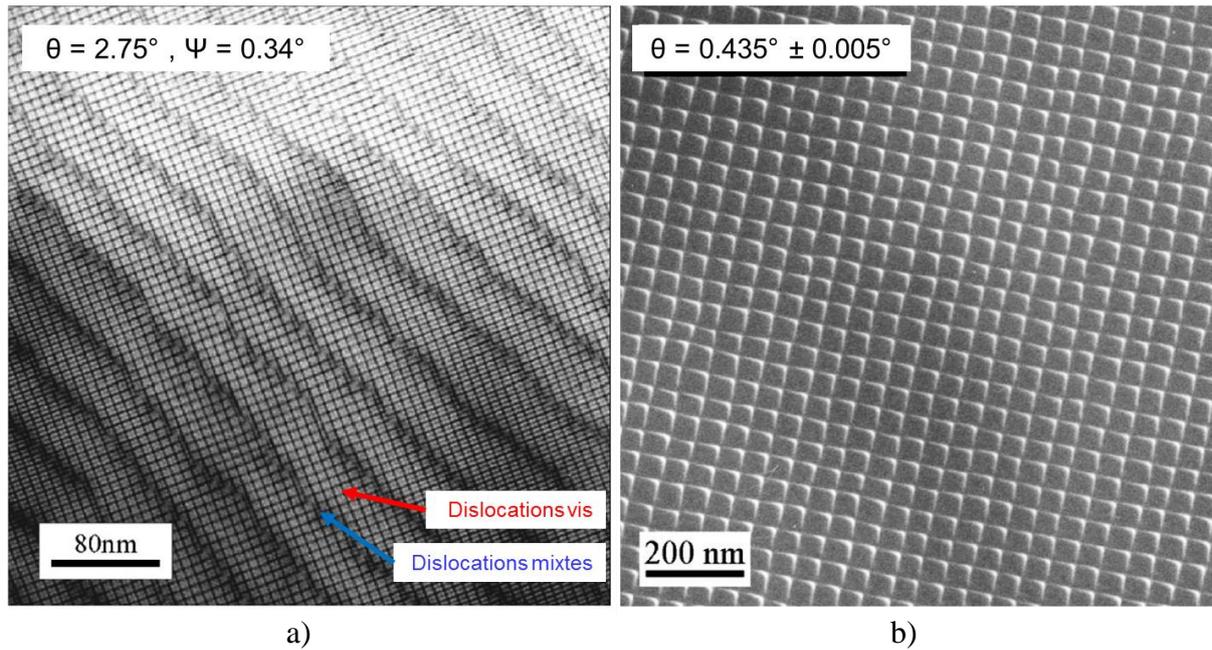


Figure 1-21 : Micrographies TEM en vue plane d’interfaces (001)/(001), a) montrant la présence d’un réseau carré de dislocations vis et d’un réseau unidimensionnel de dislocations mixtes 60° et b) d’un réseau de dislocations vis seul [76].

Notre étude concerne uniquement la soudure silicium-silicium, nous n’avons donc pas de désorientation cristalline due au désaccord des paramètres de maille. Ce phénomène de « lattice mismatch » est bien connu dans le domaine de l’hétéro-épitaxie. Lorsque les deux paramètres de mailles sont différents, un joint de grain composé d’un réseau bidimensionnel de dislocations coins va apparaître pour relaxer les contraintes de désaccord paramétriques. Dans notre cas, l’absence de désaccord de maille entre les deux matériaux soudés fait que nous pouvons nous limiter à l’étude des joints de grains de torsion et de flexion provenant respectivement de la désorientation angulaire entre les deux cristaux et de la vicinalité entre les deux surfaces collées.

1.2.4.5 Précipités d’oxyde de silicium

Les micrographies TEM en champ clair de la figure 1-22 montre la structure générale d’une interface (001)/(001). On retrouve la présence de terrasses délimitées par des lignes de dislocation mixtes le long desquelles nous distinguons la présence de précipités amorphes correspondant à des inclusions d’oxyde [74]. M. Benamara a montré que la forme polyédrique observée est très caractéristique de précipités d’oxyde. Par ailleurs, les observations sur la tranche montrent que ces précipités sont facettés $\{111\}$ et $\{100\}$ avec des tailles de l’ordre de

5 à 50 nm [7] [77] [76] [79]. Plusieurs travaux ont permis de quantifier la densité de ces précipités et de relever un certain nombre d'informations intéressantes.

Evolution de la densité de précipités d'oxyde en fonction de l'angle de vicinalité

Les plus gros précipités sont essentiellement attachés aux dislocations mixtes à 60°. Plus l'angle de vicinalité entre les surfaces est élevé, plus la densité de précipité est élevée. En outre, leur taille augmente avec la température et le temps de recuit [80]. Les dislocations se comportent comme des sites de nucléation préférentiels, énergétiquement favorables à la croissance des inclusions d'oxyde.

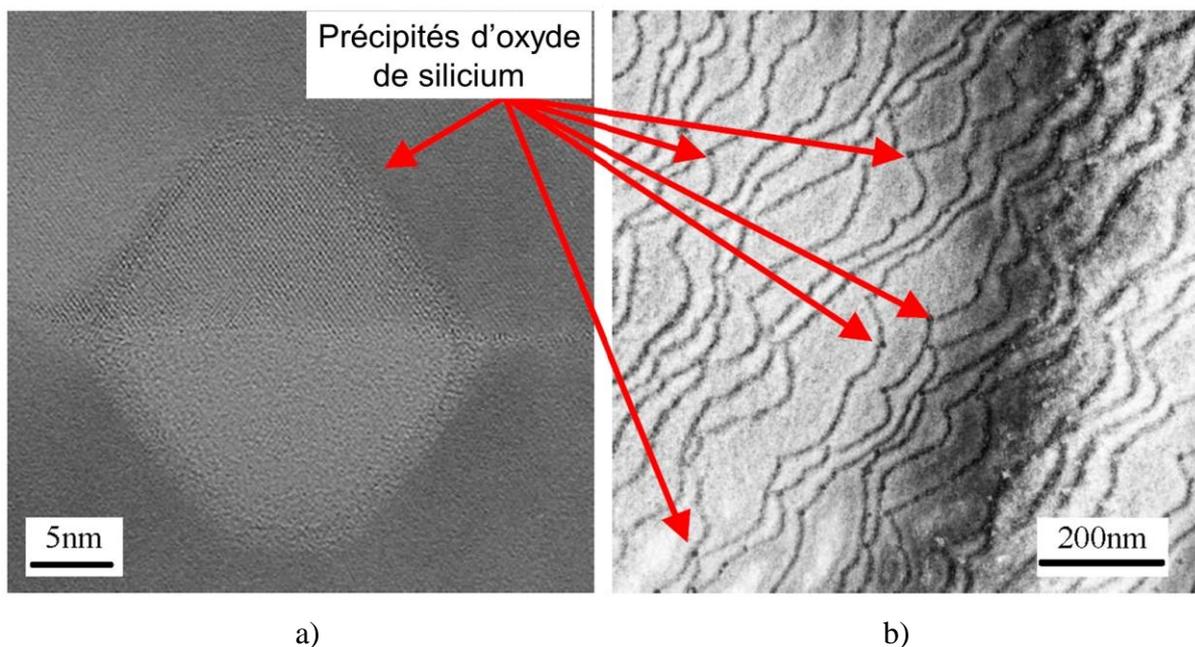


Figure 1-22 : Images TEM a) en coupe d'un précipité d'oxyde de silicium b) et en vue plane de précipités localisés au niveau des dislocations mixtes [76].

Evolution de la densité de précipités d'oxyde en fonction de l'angle de désorientation

La densité augmente avec le nombre d'intersections entre les dislocations vis et les dislocations mixtes. Cela implique que le nombre de précipités augmente avec l'augmentation de l'angle de désorientation [7] [81]. Bien qu'aucune variation significative n'ait été observée entre 3° et 11°, pour des plaquettes CZ avec un angle de désorientation $\theta < 1^\circ$, la densité de cluster est en deçà de 10^9 at.cm^{-2} .

Q.Y. Tong et U. Gösele ont tenté de modéliser l'évolution de la densité de clusters d'oxyde à l'interface de collage en fonction de l'angle de torsion [20]. Selon eux, il serait

énergétiquement plus favorable en termes de minimisation d'énergie d'interface d'avoir une couche mince d'oxyde entre les deux plaquettes lorsque le taux de dislocations est important. En revanche, si ce taux diminue, ce qui est le cas pour des angles de torsion faibles, le coût énergétique de minimisation de l'énergie d'interface, par la seule présence de dislocations, est alors inférieur à celui impliquant la formation de cluster. Ceci peut expliquer qu'en dessous d'un angle critique, estimé entre 1° et 5°, aucune formation de clusters par précipitation d'oxygène ne soit observée et qu'au-dessus de cet angle, leurs densités augmentent de 5.10^8 à 5.10^{10} at.cm^{-2} avec un angle de torsion compris entre 6° et 11°. Cette évolution a par la suite été mise en évidence par des mesures de réflectivité par rayons X [76]. Notons également que dans les mêmes conditions de collage, la densité décroît quasiment d'un facteur 100 dans le cas de soudures de plaquettes FZ, devenant ainsi quasi indétectable [7] [80].

Evolution de la densité de précipités d'oxyde avec la teneur en oxygène

D'après F. Fournel [76], l'origine de ces inclusions proviendrait en partie de l'oxygène issue de la matrice de silicium. Si l'angle de torsion est au-dessus de l'angle critique, les défauts structuraux potentiellement actifs électriquement (car des liaisons pendantes subsistent) présents à l'interface, deviendraient favorables à la précipitation de l'oxygène interstitiel libéré par la matrice. Des précipités pourraient alors se former jusqu'à l'équilibre énergétique. Comme le souligne le tableau présenté ci-dessous, la concentration d'oxygène en volume agit directement sur la densité de clusters d'oxyde à l'interface. Ces résultats, en accord avec ceux de M. Benamara [77], mettent en évidence une plus faible densité de clusters pour des plaquettes de silicium FZ. L'oxygène précipitant à l'interface provient donc des substrats de silicium et non pas des surfaces rapportées formant l'interface de collage.

Tableau 1-3 : Densités de précipités selon le type de plaquettes [7].

Type de croissance des substrats	CZ	FZ
Concentration en oxygène du volume [Oi] (at.cm^{-3})	1.10^{18} à 5.10^{18}	$< 10^{17}$
Densités de précipités (at.cm^{-2})	10^9 à 5.10^{11}	10^7 à 10^9

L'influence des clusters d'oxydes complique la maîtrise des propriétés des interfaces hydrophobes surtout pour de forts angles de désorientation ($> 5^\circ$). En effet, ces inclusions sont

des défauts supplémentaires qui peuvent à la fois introduire des centres électriquement actifs et d'autre part servir de centres de piégeage d'impuretés (gettering). Pour une faible désorientation ($\leq 1^\circ$), la densité de précipités reste en revanche inférieure à 10^9 at.cm^{-2} , quel que soit le type de plaquettes initiales CZ ou FZ. Récemment, F. Fournel a développé une technique qui permet d'atteindre une précision sur l'angle de désorientation d'environ $5/100^\circ$ [76]. Ainsi, il est maintenant possible d'assurer un niveau de désorientation minimal et donc de s'affranchir de l'influence des clusters d'oxyde.

1.2.4.6 Contamination résiduelle

L'interface et son voisinage représentent des lieux privilégiés pour le piégeage ou l'agrégation d'impuretés provenant des surfaces avant assemblage ou directement des substrats. La technique d'analyse SIMS est une technique efficace pour quantifier la contamination présente à l'interface. Nous présentons ici les éléments les plus fréquemment rencontrés aux interfaces soudées après un nettoyage final dans une solution d'acide fluorhydrique.

La quantité de fluor piégée sur une interface hydrophobe est généralement plus de 10 fois supérieure à celle d'une interface hydrophile, avec un niveau de concentration pouvant atteindre 100 fois celui du volume, du fait du nettoyage HF final [26] [69] [20]. Le carbone est également présent, quel que soit le type d'interface, en quantité 10 à 100 fois supérieure à sa concentration dans le substrat, selon la température de recuit de collage utilisée et le type de nettoyage [37] [82]. L'oxygène est présent avec un rapport inférieur à 100 par rapport à sa concentration volumique [26] [82]. L'hydrogène est encore présent à 800°C mais n'est plus observable par analyse SIMS à partir de 1100°C [37] [69] [82]. On note également la présence d'impuretés alcalines et ioniques [82].

La contamination à l'interface est tributaire du nettoyage final et du recuit de soudure. Une température de recuit de $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ permet de s'affranchir de l'hydrogène et de redistribuer le carbone dans le volume.

1.2.5 Conclusion

L'assemblage de deux plaquettes de silicium, à température ambiante et sous atmosphère contrôlée, est possible dans la mesure où la rugosité à l'échelle atomique est uniforme et inférieure à une certaine valeur critique ($\sim 5 \text{ \AA}$). L'étape de recuit à plus de 1000°C permet d'éviter la présence de vides thermiques à l'interface et d'obtenir une

cohésion comparable à celle du substrat pour des temps très courts (~1 heure). Le plan de soudure est alors formé d'un réseau de dislocations relaxant les contraintes, et d'agrégats d'oxyde dont la densité dépend du niveau de désorientation des deux plaquettes assemblées. Après nettoyage, l'oxygène et le fluor résiduels en surface participent utilement à l'étape d'adhésion des plaquettes à température ambiante, contaminant inévitablement par la suite l'interface, à l'issue du recuit de soudure à haute température.

1.3 Activité électrique de l'interface de soudure

Une interface de soudure peut être considérée comme un joint de grain et peut donc être modélisée par un plan de défauts. L'activité électrique des joints de grains constitués de réseaux de dislocations est souvent due aux liaisons pendantes créant des états de type donneur ou accepteur dans le silicium [83]. Lorsqu'un réseau de dislocation vis est seul, il n'entraîne en général pas de liaisons pendantes. Par contre, lorsque ce réseau interagit avec des dislocations à 60° , les dislocations vis peuvent être électriquement actives. Cela vient de la création d'un composant coin dû à l'interaction entre les dislocations vis et les dislocations à 60° [83]. Ces dernières peuvent se reconstruire pour diminuer le nombre de liaisons pendantes, modifier leur direction et diminuer l'énergie du système [84]. L'oxygène interstitiel peut également modifier l'activité électrique des dislocations. Les liaisons pendantes étant des sites de piégeage, elles sont susceptibles d'être décorées par des impuretés ou de l'oxygène et former ainsi des complexes électriquement actifs [85].

Nous allons voir, comment l'étude des caractéristiques de l'interface de soudure Si-Si a permis une meilleure compréhension de ses propriétés électriques. Nous présenterons également un modèle basé sur celui d'un joint de grain de type polysilicium et enfin l'impact de paramètres sur l'activité électrique, tels que le dopage des substrats et le traitement préalable des surfaces.

1.3.1 Etats Chargés à l'interface de soudure et potentiel associé

Les états d'interface dans la bande interdite ont été mis en évidence par des mesures de courant en fonction de la tension $I(V)$ sur des homojonctions N/N formées par soudure atomique [44]. Les interfaces hydrophobes montrent un comportement ohmique, indiquant que l'influence des défauts d'interface est négligeable sur la conductivité en régime statique.

Ces résultats ont d'ailleurs constitué la première évidence de l'influence de la préparation des surfaces sur les propriétés électriques de la soudure, que nous allons développer.

La conception et la simulation de structures de puissance reposant sur la soudure directe silicium sur silicium nécessite la compréhension de l'influence de l'interface de soudure sur les propriétés électroniques du composant. D. Detjen a travaillé sur un modèle physique de joint de grain fondé sur les mécanismes de conduction décrivant les caractéristiques électriques d'une interface de soudure [86]. Les déformations du réseau cristallin ainsi que les contaminants résiduels présents à l'interface de collage participent à la création de niveaux d'énergie profonds localisés à l'interface [7].

La figure ci-dessous schématise le diagramme de bande d'énergie à l'interface, utilisé pour modéliser les joints de grain dans le polysilicium [87]. Ce modèle repose sur un modèle à double barrière Schottky [88], adapté pour étudier les propriétés des interfaces auto-soudées [44] dans le cas d'un substrat de type N.

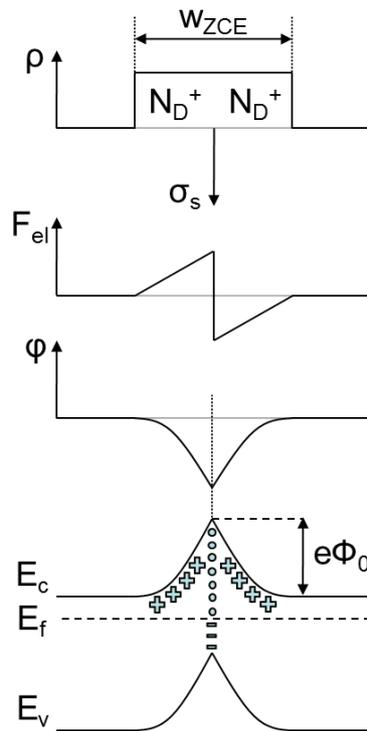


Figure 1-23 : Barrière de potentiel d'une interface N/N à l'équilibre thermodynamique.

Avec ρ la charge d'espace, F_{el} le champ électrique et ϕ le potentiel électrique.

La rupture de périodicité du réseau à la surface d'une plaquette de silicium diminue localement le niveau de Fermi dont l'alignement à l'équilibre provoque la courbure des

bandes d'énergie de conduction et de valence. Une zone de charge d'espace s'étend alors dans le silicium. La neutralité électrique est assurée par l'égalité entre la quantité de charges fixes et la charge d'interface. Le même phénomène se produit à l'interface de soudure silicium-silicium. Dans l'exemple de la figure 1-23, l'interface de soudure entre deux matériaux de type N capture des porteurs majoritaires (électrons), chargeant négativement les états d'interface et créant une zone de charges d'espace positives de part et d'autre de l'interface (périphéries intérieures des grains). La neutralité électrique du joint de grain est assurée par l'égalité entre les charges négatives à l'interface et les charges fixes positives dans les deux zones de charges d'espace. La charge nette Q_{SS} à l'interface correspond à l'intégrale de la distribution d'états de charges dans la bande interdite à l'interface [44] [89]. Elle s'écrit en fonction de $N_{s,acc}(E)$, $N_{s,donn}(E)$, respectivement les densités d'états accepteurs et donneurs et de $f(E, E_F)$, la fonction de Fermi-Dirac :

$$Q_{SS} = e \int_{E_v}^{E_c} [(1 - f(E, E_F))N_{s,donn} - f(E, E_F)N_{s,acc}(E)]dE \quad \text{Équation 1-9}$$

Bien qu'il faille normalement considérer l'ensemble des charges supplémentaires présentes à l'interface, notamment dans les couches d'oxyde éventuelles, l'équation 1-9 suffit néanmoins à expliquer certaines caractéristiques des homojonctions silicium-silicium. On peut distinguer notamment trois régimes principaux :

- L'accumulation : ce régime est caractérisé par une augmentation du nombre de porteurs majoritaires à l'interface et dans son voisinage le plus proche. Il n'y a pas de zone de charges d'espace de part et d'autre de l'interface. Ce régime existe pour une charge positive ($\Phi_0 > 0$) et négative ($\Phi_0 < 0$) respectivement aux interfaces N/N et P/P.
- L'appauvrissement : ce régime est caractérisé par la diminution du nombre de porteurs majoritaires à l'interface. La charge d'espace est constituée des atomes ionisés qui s'opposent à une charge négative ($\Phi_0 < 0$) et positive ($\Phi_0 > 0$) respectivement aux interfaces N/N et P/P.
- Le régime d'inversion : la courbure des bandes est telle que le niveau de Fermi n'est plus situé dans la même demi-bande interdite que celle du volume. La densité de dopants ionisés ne suffit plus à contrebalancer la charge d'interface. Il en découle une

inversion du type de porteurs majoritaires. La désertion des zones de charges d'espace de part et d'autre de l'interface est maximale.

L'incidence de la charge Q_{SS} sur l'amplitude de la barrière de potentiel ne sera pas la même si l'interface est en accumulation ou en régime d'inversion. Les perturbations électriques mesurées seront moindres pour les interfaces en régime d'accumulation de porteurs.

Après double intégration de l'équation de poisson nous pouvons également établir l'expression de la barrière de potentiel Φ_0 en fonction de la concentration N_D de donneurs dans le substrat et de la densité d'états d'interface chargés négativement N_{SS}^- [14].

$$\Phi_0 = \frac{1}{8} \frac{e (N_{SS}^-)^2}{\varepsilon N_D} \quad \text{Équation 1-10}$$

Des mesures EBIC et GB-EBIC (Grain Boundary - Electron Beam Induced Current) ont permis de confirmer la présence d'une barrière de potentiel Φ_0 pour des interfaces P/P et N/N dopées à 10^{14} at.cm⁻³ d'environ 60 meV [90]. A l'équilibre thermodynamique, l'équation 1-10 indique que la barrière de potentiel croît avec la diminution du dopage dans le substrat (grain). La probabilité d'occupation des centres dans la bande interdite est définie par la fonction de Fermi $f(E, E_F)$.

La figure 1-24 présente une distribution constante de centres accepteurs et donneurs dans la bande interdite et la fonction de Fermi associée. Tous les états d'interface situés en dessous du niveau de Fermi E_F peuvent être considérés comme des centres occupés par des électrons. En conséquence, les centres de plus hautes énergies peuvent être considérés comme vides de porteurs. Ainsi, les centres accepteurs seront ionisés pour $E < E_F$ et neutres pour $E > E_F$ alors que des centres donneurs seront neutres pour $E < E_F$ et ionisés pour $E > E_F$.

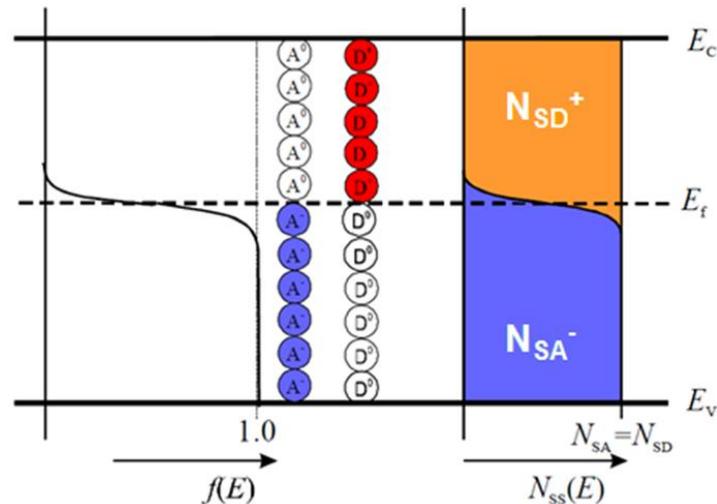


Figure 1-24 : Probabilité d'occupation des états d'interface [86].

1.3.1.1 Transport de charges unipolaires

Le mécanisme de conduction prédominant à travers la barrière de potentiel est de type thermoïonique [91]. A l'équilibre thermodynamique, la densité d'électrons possédant une énergie suffisante pour traverser la barrière de potentiel est d'un point de vue statistique égale de part et d'autre de l'interface, ne créant ainsi aucune circulation de courant.

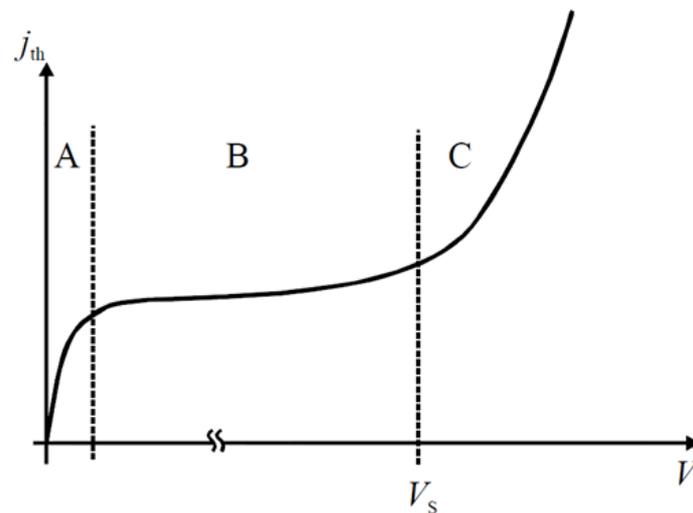


Figure 1-25 : caractéristique $J(V)$ dans le cas d'un courant de type unipolaire [86].

La figure 1-25 présente de manière qualitative la caractéristique densité de courant-tension $J(V)$ d'un joint de grain dans le cas d'un transport de charge unipolaire. La contribution thermoïonique du courant émis dans un joint de grain est donnée par :

$$J_{th} = A_n^* T^2 e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}} e^{-\frac{e\Phi}{kT}} (1 - e^{-\frac{eV}{kT}}) \quad \text{Équation 1-11}$$

La caractéristique $J(V)$ peut être séparée en trois sections. La section A de la figure 1-25 correspond à un régime ohmique. Le courant croît proportionnellement avec la tension $eV < kT$ appliquée, du fait du comportement linéaire du terme $(1 - e^{-\frac{eV}{kT}})$ aux faibles niveaux de tension.

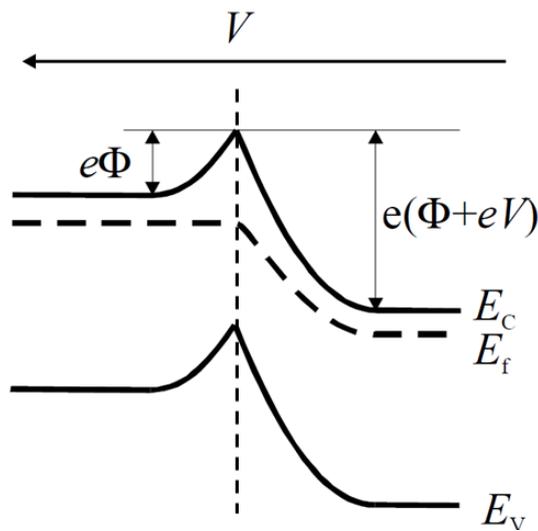


Figure 1-26 : Diagramme des bandes d'énergie pour une tension V appliquée.

Physiquement, l'augmentation de la hauteur de barrière du côté droit de l'interface (figure 1-26) entraîne une diminution de la densité de flux d'électrons transmise de la droite vers la gauche. La hauteur de barrière côté gauche restant constante, l'équilibre des densités de flux d'électrons franchissant l'interface est rompu, d'où la circulation d'un courant de conduction.

Pour $eV > kT$, ce mécanisme devient négligeable et la caractéristique $J(V)$ présente alors une zone dite de saturation (section B de la figure 1-25) avec tout d'abord une barrière de potentiel Φ_0 pratiquement constante en fonction de V . A tension V plus élevée, l'augmentation du courant s'explique par la diminution progressive de la hauteur de barrière de potentiel, du côté gauche de l'interface. Cette diminution implique que le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction à l'interface, conduisant ainsi à une probabilité d'occupation des centres plus importante et par conséquent vers une augmentation de la quantité d'états d'interface chargés. Si l'on suppose une distribution uniforme des états d'interface dans la

bande interdite du matériau, l'augmentation de la charge d'interface ΔQ_{SS} s'exprime alors simplement en fonction de la variation de la hauteur de barrière de potentiel, par la relation :

$$\Delta Q_{SS} = eN_{SS} \cdot \Delta\Phi \quad \text{Équation 1-12}$$

Cette quantité de charges supplémentaires, ΔQ_{SS} , accentue la désertion de la zone de charge d'espace de part et d'autre de l'interface. La conséquence est une augmentation significative de la différence de potentiel à l'interface. Cet effet est encore plus marqué lorsque le dopage du substrat est faible, accentuant ainsi le phénomène de saturation. À l'inverse, le régime de saturation disparaît avec l'augmentation du dopage dans les grains et la diminution de la densité d'états d'interface [91].

Lorsque que $V > V_s$, le courant se met alors à croître fortement (section C, figure 1-25). Cette augmentation est due à l'écroulement de la barrière de potentiel. Les états d'interface sont tous remplis et n'évoluent plus de sorte que le courant est alors principalement limité par la résistivité du substrat [92].

1.3.1.2 Transport de charges bipolaires

Cette partie traite de l'impact de l'interface de soudure dans un composant bipolaire. La figure 1-27 présente le diagramme des bandes d'énergie d'un joint de grain dans le cas de la circulation d'un courant bipolaire. On considère une injection d'électrons (trous) provenant du côté gauche (droit) de l'interface. L'augmentation de la concentration de porteurs par injection entraîne le rapprochement des deux quasi niveaux de fermi E_{fn} et E_{fp} respectivement vers les bandes de conduction et de valence et par conséquent une diminution des hauteurs de barrière effectives des électrons $\Phi_{n,eff}$ et des trous $\Phi_{p,eff}$.

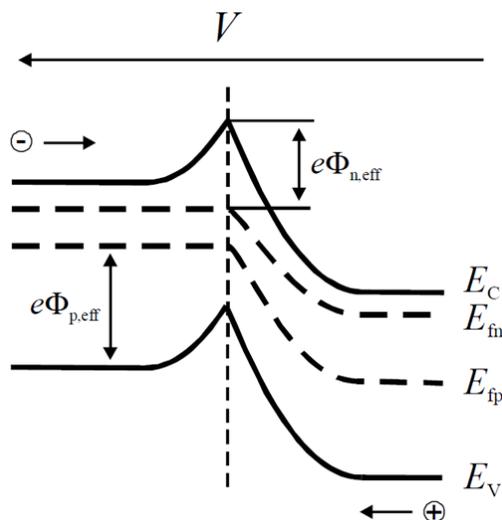


Figure 1-27 : Diagramme en bande d'énergie pour une tension appliquée dans le cas d'une circulation de courant bipolaire [86].

De plus, comme nous pouvons le voir sur la figure 1-28, le taux d'occupation des centres localisés à l'interface varie en fonction de la position des quasi niveaux [93]. En considérant le cas d'un régime de faible injection dans un joint de grain d'un matériau de type N, la concentration de porteurs minoritaires (trous) augmentera de manière significative par rapport à sa valeur à l'équilibre, entraînant un rapprochement du quasi niveau E_{fp} vers la bande de valence, alors que la concentration d'électrons majoritaires restera quant-à-elle quasiment inchangée. En conséquence, la variation de la quantité de charges ionisées à l'interface, exprimée par :

$$\Delta Q_{ss} = eN_{ss}(1 - f_T)(E_{fns} - E_{fps}) + eN_{ss} \cdot \Delta\Phi \quad \text{Équation 1-13}$$

sera plus faible que dans le cas d'une conduction de courant unipolaire.

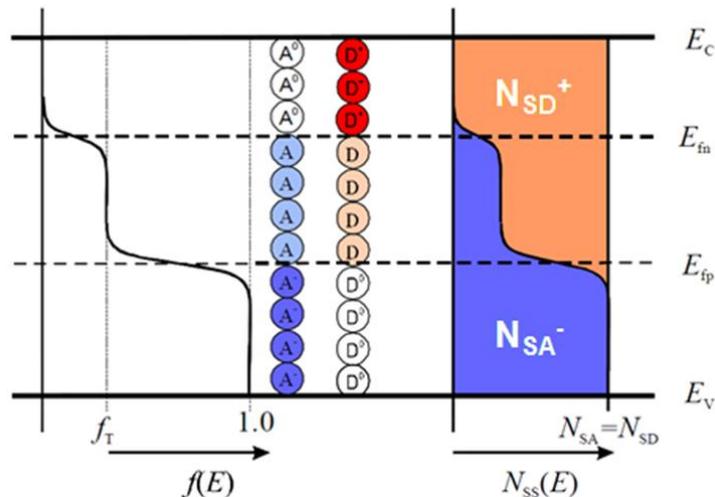


Figure 1-28 : Probabilité d'occupation des états d'interface dans le cas d'une circulation de courant bipolaire [86].

Ainsi, contrairement au cas unipolaire, la dégradation de la barrière de potentiel ne s'accompagne pas d'une occupation totale des centres présents à l'interface. Par conséquent, la circulation d'un courant bipolaire n'entraîne donc pas d'augmentation supplémentaire du potentiel à l'interface.

1.3.2 Activité de recombinaison de l'interface

La mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires, injectés par excitation locale, permet de caractériser l'activité de recombinaison liée à la présence de niveaux profonds dans la bande interdite [87]. Les travaux sur les joints de grains du polysilicium ont mis en évidence une activité de recombinaison [19] [94]. Des mesures EBIC sur des interfaces auto-soudées ont révélé un contraste sombre à l'interface (cf. figure 1-29), représentatif d'une recombinaison accrue dans cette zone [74] [90].

Nous avons vu que si l'interface de soudure est incorporée dans la zone active d'un composant bipolaire, par exemple un transistor à jonction bipolaire, celle-ci affecte ces caractéristiques (cf. §1.3.1.2). En effet, l'interface peut entraîner une diminution du gain en courant due à la présence de centres de recombinaison [7]. Des mesures de durées de vie des porteurs minoritaires sur des plaquettes soudées hydrophobes et non passivées (hydrophiles) indiquent des taux de recombinaison [14]. Cette activité peut également varier localement d'un point à un autre de la surface d'une même plaquette soudée. De très faibles valeurs de durées de vie effectives ont en effet été mesurées, au niveau de zones non soudées visibles en

infrarouge et de micro-vides, qui s'avèrent donc être des zones de forte recombinaison des porteurs [95].

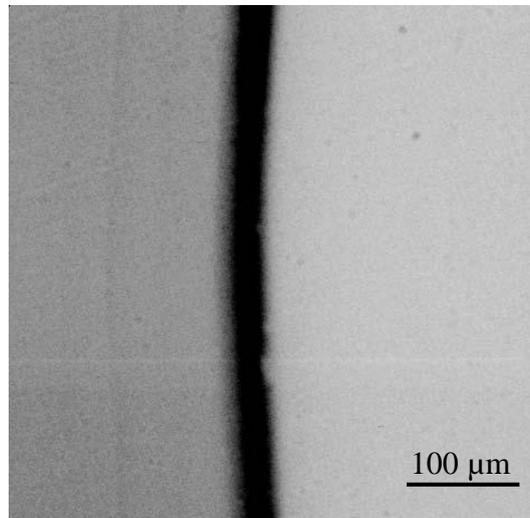


Figure 1-29 : Mesure EBIC d'une interface de soudure [90].

La présence de niveaux d'énergie à l'interface de soudure confère des propriétés recombinantes aux joints de grains. Par conséquent, il convient a priori de placer l'interface de soudure hors de la zone active des composants. Cependant, dans certaines structures, l'interface peut malgré tout se trouver dans une zone où les porteurs minoritaires jouent un rôle important dans le fonctionnement du composant. Nous verrons dans le cadre du 3^{ème} chapitre, que si nous voulons obtenir à la fois une interface stable mécaniquement et électriquement, il peut être nécessaire de minimiser la recombinaison à l'interface. La présence de centres recombinants s'avère jouer un rôle critique dans la réduction de la durée de vie des porteurs minoritaires. Néanmoins, nous verrons que bien que la première qualité attendue d'une interface obtenue par soudure directe soit son absence de défauts, il se pourra également que leur présence puisse être un atout pour contrôler les durées de commutation des composants de puissance.

1.3.3 Paramètres technologiques influents

L'interface de soudure altère les propriétés électriques de l'assemblage Si-Si. La présence d'une barrière de potentiel pour les porteurs majoritaires, associée à un état de charge dans le plan de soudure et à des niveaux énergétiques profonds dans la bande interdite, se comportant comme des centres de recombinaisons des porteurs minoritaires, sont les principales raisons de l'activité électrique de l'interface [14]. Nous allons maintenant voir

quels sont les paramètres technologiques susceptibles d'influer sur les caractéristiques électriques de l'interface Si-Si.

1.3.3.1 Joints de grains et impuretés

Nous avons vu que la densité de dislocations vis augmente avec l'angle de désorientation des méplats (cf. §1.2.4). Il est donc possible de faire varier ce paramètre en contrôlant l'alignement des méplats lors de l'assemblage. Des études traitant de l'influence directe de ce paramètre sur l'activité électrique [76], au travers de mesures EBIC et XRD, ont révélé que l'activité de recombinaison augmente avec la désorientation angulaire. Des mesures de Spreading Resistance, associées à des observations TEM, ont permis de relier la variation du potentiel d'interface à la quantité de dislocations dans le plan de soudure [7] [14]. La présence de dislocations et de défauts extrinsèques couplée à la précipitation d'impuretés, semblent être la principale causes des états électroniques observés à l'interface Si-Si.

La pureté du cristal utilisé est également de première importance en termes de densité de dislocations, puisque ces dernières peuvent perturber la relaxation de la contrainte dans le plan de soudure. Les variations de SR mesurées aux interfaces de soudures hydrophobes de plaquettes CZ et FZ ne montrent pas de différences significatives, malgré une densité d'agrégats d'oxyde 100 fois supérieure dans le cas du matériau CZ [7]. Bien que la présence de précipités d'oxyde ne soit pas directement responsable de la barrière de potentiel mesurée, le contraste EBIC d'interface CZ est plus fort que pour les plaquettes FZ [74], de sorte que la recombinaison des porteurs pourrait également être affectée par la densité des précipités (cf. §1.2.4.5).

La vicinalité des plaquettes introduit des marches à la surface. Bien que l'interface de soudure se reconstruise sur les terrasses délimitées par les défauts structuraux (marches et dislocations 60° , cf. figure 1-21a), ceux-ci sont potentiellement actifs électriquement, car des liaisons pendantes subsistent, favorables à la précipitation d'oxygène (cf. §1.2.4.3).

L'orientation cristalline des surfaces reste un paramètre peu étudié en termes de comportement électrique. La structure de l'interface dépend de l'orientation du plan de soudure, de ce fait les propriétés électriques sont susceptibles de varier. Des observations TEM sur des interfaces (111)/(111) ont révélé une précipitation accrue de SiC et une absence de reconstruction en réseau hexagonal de dislocations vis [6]. Cette interface doit donc se comporter différemment des interfaces (100)/(100), en cohérence avec les observations de

J.L. Maurice sur la variation de l'activité des joints de grains dans le polysilicium en fonction de leurs différentes orientations [87].

X. Yu [90], a récemment montré que le réseau de dislocations présent à l'interface agissait comme un canal de conduction pour les porteurs de charges (cf. figure 1-30). En effet, les porteurs en excès générés par le faisceau d'électrons, lors d'une mesure EBIC, sont confinés dans le joint de grain sous l'influence des champs électriques présent de part et d'autre de l'interface (voir l'allure du champ électrique de la figure 1-23). Cette propriété est actuellement à l'étude pour la fabrication de nano-composants en tant que zone électriquement conductrice enterrés dans le substrat de silicium [96].

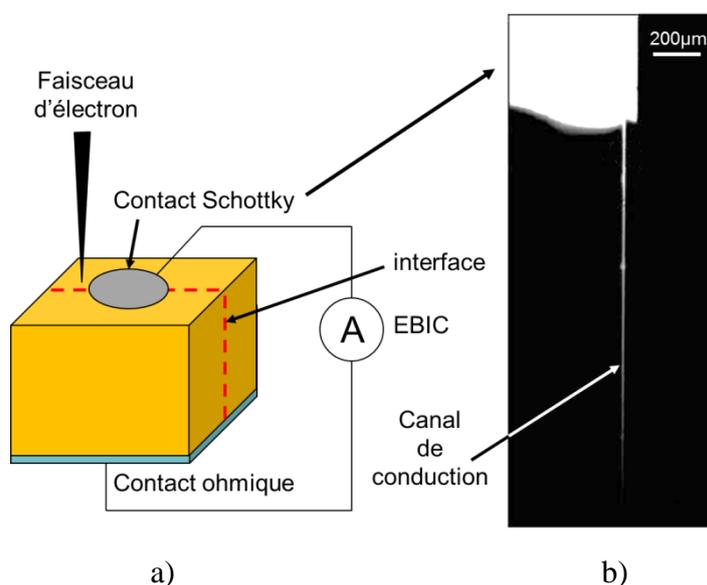


Figure 1-30 : Conduction électronique d'une interface de soudure P/P, mesurée par EBIC. a) Vue schématique de l'échantillon. b) Image EBIC de l'interface en dehors du contact Schottky [90].

1.3.4 Dopage des substrats

L'influence de la densité d'états chargés dans la bande interdite diminue avec l'augmentation du dopage pour être finalement neutralisée à fort dopage. En effet, la concentration de porteurs majoritaires devient alors suffisante rendant ainsi négligeable le phénomène d'extension de la charge d'espace. Cette dépendance dépend du régime de variation des porteurs à l'interface qui peut être un appauvrissement en porteurs majoritaires, une inversion du type de porteurs ou une accumulation [7]. Comme le souligne la figure 1-31, la variation de la résistance sur des interfaces N/N diminuent avec l'augmentation du niveau

de dopage des plaquettes, pour un protocole de collage donné. Les faibles variations de la résistance pour des dopages supérieures à 5.10^{17} at.cm⁻³ leur a permis d'estimer la densité nette de charges positives Q_{SS} à environ 10^{11} at.cm⁻².

Pour une densité Q_{SS} donnée, une implantation réalisée sur les surfaces avant collage avec une dose adéquate de bore aux interfaces P/P permettrait de compenser cette charge en introduisant des charges négatives et de faire disparaître ainsi la barrière présente à l'interface. A noter que cela n'est pas envisageable pour les interfaces N/N, puisque cela génère la formation d'une double jonction NPN ou une compensation insuffisante à plus faible dose [7]. Par ailleurs, les interfaces N/N sont associées à une zone d'accumulation des porteurs dont il n'est pas possible de s'affranchir.

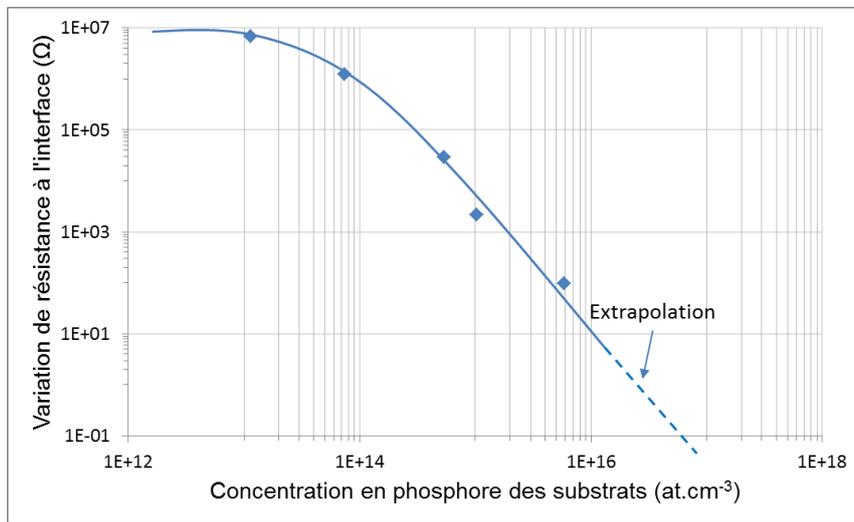


Figure 1-31 : Variation de résistance aux interfaces N/N en fonction du dopage N_D [7].

Les analyses effectuées par P. Lecerf reposant sur des mesures de Spreading Resistance, lui ont permis de tracer, à l'aide de l'équation 1-9, les courbes de variation du potentiel à l'interface de collage d'un assemblage N/N en fonction du dopage et de la charge Q_{SS} .

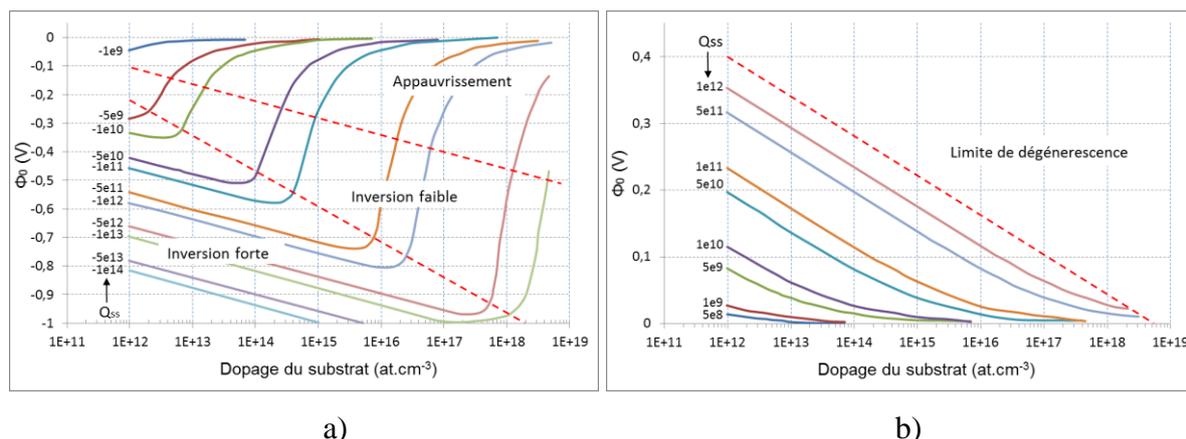


Figure 1-32 : Potentiel d'interface N/N en fonction du dopage pour des charges variables. a) Régime d'appauvrissement. b) Régime d'accumulation [14].

Ces courbes permettent de déterminer la concentration de dopage minimale au-dessus de laquelle la barrière de potentiel à l'interface devient négligeable ($\Phi_0 \rightarrow 0$), pour une densité d'états Q_{SS} donnée. On constate, pour les régimes d'accumulation, d'appauvrissement et de faible inversion, que pour une charge donnée la valeur absolue du potentiel d'interface $|\Phi_0|$ décroît avec l'augmentation du dopage. En effet, les variations locales de densités de porteurs nécessaires pour contrebalancer la charge Q_{SS} sont d'autant plus négligeables que la concentration du substrat est grande. Dans le cas de l'inversion forte, ce sont les porteurs minoritaires (devenu majoritaires à l'interface) qui contrôlent la charge d'espace. Ils sont d'autant plus nombreux que le dopage est faible pour une charge Q_{SS} donnée, et le potentiel est alors mieux contrôlé.

1.3.5 Traitement préalable des surfaces

Des recherches menées afin de détecter l'activité électrique aux interfaces hydrophobes, par des mesures C(V), I(V) en température et SR ont permis de conclure en la présence d'une charge nette positive pour les deux types de dopants [7] [74] [80] [95]. L'activité électrique des interfaces N/N hydrophobes de dopage moyen est cependant difficilement détectable avec des mesures I(V) [43] [44] contrairement aux interfaces P/P dont la barrière de potentiel est détectable par des mesures I(V) en température [97]. Autrement dit, un appauvrissement de trous et une accumulation d'électrons se produiront respectivement aux interfaces P/P et N/N. Ces résultats ont par la suite été confirmés au travers de travaux impliquant plusieurs nettoyages différents destinés à minimiser la contamination résiduelle et à préserver les qualités topographiques des surfaces avant adhésion, dans le but d'obtenir une barrière négligeable pour la conduction électrique [14].

L'hypothèse de charges fixes positives dues à la présence d'oxyde ne peut pas non plus être écartée. S. Bengtsson pense en effet que l'oxyde présent à l'interface introduit une distribution d'états dans la bande interdite, tout en n'excluant pas non plus l'action éventuelle de pièges proche du plan de soudure (défauts étendus, agrégats de métaux, clusters d'oxyde...). Ceci expliquerait la réduction significative des hauteurs de barrière mesurées par SR aux interfaces hydrophobes N/N, obtenues par collage de plaquettes désoxydées (HF) [44].

1.3.6 Conclusion

Un plan de soudure se caractérise par la présence d'une distribution d'états chargés positivement à l'interface et dans son voisinage le plus proche. Cette perturbation est liée à la structure et à la contamination de l'interface. La barrière de potentiel correspondante contrôle les variations locales de résistivité mesurées par Spreading Resistance. Cette charge d'interface permet d'induire trois régimes possibles. Le régime d'accumulation provoque une augmentation de la concentration de porteurs majoritaires à l'interface. Le régime d'appauvrissement se traduit par une diminution de la concentration des majoritaires et enfin le régime d'inversion de type de porteurs. L'obtention d'une barrière de potentiel négligeable pour la conductivité électrique nécessite l'utilisation d'interfaces en régime d'accumulation de porteurs. En effet, si l'on souhaite utiliser une interface de collage de type hydrophobe dans une zone faiblement dopée du composant, il conviendra d'avoir une barrière de potentiel la plus faible possible nous plaçant dans un régime entre accumulation et appauvrissement.

1.4 Conclusion du chapitre 1

La soudure directe présente des potentialités intéressantes en matière d'intégration fonctionnelle dans le domaine des microsystèmes, des composants VLSI et des nouveaux circuits intégrés de puissance bidirectionnels. Cependant la présence de l'interface dans la zone peu dopée du composant dégrade la tenue en tension du dispositif, ainsi que le gain en courant. Ces dégradations proviennent essentiellement de l'action combinée :

- d'une distribution d'états chargés dans la bande interdite du silicium, induisant des variations de la densité de porteurs majoritaires et modifiant la conductivité locale et l'extension de la charge d'espace.
- Des niveaux d'énergie profonds, agissant comme centre de recombinaison des porteurs minoritaires à l'interface.

L'identification des centres électriquement actifs présents à l'interface est longtemps restée en suspens et fera l'objet du chapitre suivant. Cependant les principaux paramètres influents sont :

- Les caractéristiques intrinsèques des plaquettes, telles que la vicinalité des surfaces et la concentration en impuretés.
- La structure de l'interface composée d'un réseau de dislocation vis et 60° relaxant les contraintes ainsi que la présence de précipités d'oxyde dont la densité dépend du niveau de désorientation des deux plaquettes assemblées.

Chapitre 2

Caractérisation de l'interface de soudure vierge

2.1	Introduction	81
2.1.1	Caractéristiques des plaquettes.....	82
2.2	Analyses optiques et sans contacts de l'interface	83
2.2.1	Mécanisme de recombinaison des porteurs libres.....	83
2.2.2	Microscopie électronique en transmission	93
2.2.3	Analyse par diffraction des Rayons X.....	96
2.3	Caractérisation électrique de l'interface	101
2.3.1	Généralités : centres électriquement actifs.....	101
2.3.2	Analyse des profils de dopage actif.....	114
2.3.3	Etude expérimentale DLTS	119
2.3.4	Résultats et discussion.....	123
2.4	Conclusion du chapitre 2.....	139

2.1 Introduction

La réalisation d'un composant performant nécessite un matériau semi-conducteur de bonne qualité. La présence d'une interface de soudure dans la zone active d'un composant peut dégrader ses caractéristiques statiques en termes de tenue en tension mais peut à l'inverse améliorer ses caractéristiques dynamiques telles que la vitesse de commutation. La réalisation de dispositifs intégrant l'étape de soudure directe nécessite avant toute idée d'utilisation, une caractérisation de l'interface. Dans ce chapitre, nous exposons les différentes techniques d'analyse utilisées pour étudier les propriétés physiques et électriques de l'interface de collage.

Nous présenterons dans un premier temps les mesures de durée de vie représentatives d'une activité de recombinaison localisée à l'interface. Par la suite, nous mettrons en évidence au travers de mesures par diffraction des rayons X, la qualité cristalline de l'interface. Des observations faites par microscopie électronique en transmission seront également présentées. Ces observations nous permettront d'apprécier la qualité structurale et l'influence des défauts associés à l'interface.

Pour finir, nous approfondirons les propriétés fondamentales des centres profonds menant à l'identification des défauts électriquement actifs localisés à l'interface de collage. Pour cela nous présenterons les résultats des études effectuées à partir de techniques d'analyses tels que la Spreading Resistance, des mesures $I(V)$, $C(V)$ et la spectroscopie capacitive des niveaux profonds (DLTS).

2.1.1 Caractéristiques des plaquettes

Les principales caractéristiques des plaquettes de silicium collées utilisées dans le cadre de cette étude sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2-1 : Plaquettes utilisées pour le collage.

Diamètre des plaquettes : 150 mm	
Couche de Silicium superficielle	
Dopage : N (Ph) Nature : Si FZ Orientation : 100 Rugosité de la surface : $\leq 3 \text{ \AA RMS}$ Résistivité : 37-46 $\Omega \cdot \text{cm}$	
<u>Variante 1</u> Quantité : 6 Epaisseur : $13 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$	<u>Variante 2</u> Quantité : 6 Epaisseur : $55 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$
Base	
Dopage : N (Ph) Nature : Si FZ Orientation : 100 Résistivité : 37-46 $\Omega \cdot \text{cm}$ Epaisseur : 508 μm	

Interface de collage à 13 μm ou 55 μm de la surface

Le choix du matériau s'est porté sur du silicium FZ de type N dopé phosphore, de résistivité 37-46 $\Omega \cdot \text{cm}$ et d'orientation $\langle 100 \rangle$. Ces résistivités devaient nous permettre de pouvoir localiser l'interface de collage suffisamment loin de toute Zone de Charges d'Espace (ZCE), en l'absence de polarisation des structures de tests, lors de mesures DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy). Pour évaluer l'impact du positionnement de l'interface sur les performances électriques, nous avons fait réaliser un amincissement de la face avant des plaquettes, l'objectif étant d'obtenir des plaquettes avec deux profondeurs d'interface différentes, un premier lot aux alentours d'une quinzaine de microns ($13 \pm 3 \mu\text{m}$) et un second lot aux alentours d'une cinquantaine de micromètres de profondeur ($55 \pm 3 \mu\text{m}$). En réalisant deux amincissements différents, nous pourrions distinguer plus facilement l'activité des défauts présents à l'interface, de ceux distribués uniformément et/ou issus d'éventuelles contaminations métalliques résiduelles. L'ensemble de l'étude effectuée par le LMP a été réalisée sur des plaquettes collées par l'entreprise TRACIT, juste avant son acquisition par la compagnie SOITEC. Le collage des plaquettes a été effectué à la température de 1100°C pendant 1h sous gaz neutre. Les conditions de polissage, de nettoyage et d'adhésion des plaquettes ne nous ont en revanche pas été communiquées. Il s'agissait de plaquettes collées dans les meilleures conditions industrielles de l'époque (2006), de sorte qu'elles ont constitué pour nous notre référence tout au long de ce projet.

2.2 Analyses optiques et sans contacts de l'interface

La première caractérisation non destructive de la soudure est la détection des vides. Les manques d'adhésion locaux, appelés vides ou bulles sont le premier critère de qualité du procédé de soudure directe. La radiographie infrarouge est un procédé d'analyse de la qualité de l'interface de collage non destructif et rapide. Elle a d'ailleurs permis de grandes avancées dans la compréhension des phénomènes physiques à l'interface. Elle permet la caractérisation des vides [2] [98] [20] [32] ainsi que l'observation de la propagation du front de soudure en temps réel [18] [82]. Nous avons testé la qualité de l'uniformité des interfaces de collage des plaquettes vierges en procédant à une série d'analyses infrarouges sans contact. Nous avons constaté l'absence de contraste dans les images obtenues par caméra infrarouge, signe, a priori, de l'absence de vides caractéristiques d'un défaut de collage propices à une activité de recombinaison. Cependant, la principale restriction de cette technique est sa faible résolution latérale et verticale qui ne nous permet pas de détecter des vides de diamètres inférieurs à 250 μm .

L'identification des défauts de soudure nécessite de pouvoir inspecter l'interface. Nous présentons, dans cette partie des techniques d'analyses non destructives et optiques. Des mesures de durée de vie des porteurs libres ont été réalisées par décroissance de photoconductivité afin de qualifier la nature recombinante de la soudure. Par la suite, des mesures de diffractométrie des rayons X ont été entreprises pour examiner la qualité cristalline de l'interface, ainsi que des observations faites par microscopie électronique.

2.2.1 Mécanisme de recombinaison des porteurs libres

La présence d'un défaut ponctuel dans un semi-conducteur perturbe localement le réseau cristallographique, provoquant ainsi l'apparition d'un ou plusieurs niveaux énergétiques dans la bande interdite. Ces défauts, encore appelés « centres », présentent des états de charge capables d'influencer localement la courbure des bandes de conduction et de valence du matériau, en cas de densité importante. Ces courbures de bandes se traduisent par l'apparition de barrières de potentiel. Les états de charges sont surfaciques (états d'interface) ou volumiques (charges d'espace), et sont systématiquement associés à la présence de ces barrières de potentiel. Ainsi, à des défauts, ou centres, correspondent des états de charges et des niveaux énergétiques. Lorsque ces niveaux sont situés loin des bandes de conduction et de valence, dans la bande interdite du semi-conducteur, on parle alors de niveaux énergétiques

profonds. Ce sont ces niveaux profonds, présents dans la bande interdite du semi-conducteur, qui participent au mécanisme de recombinaison des porteurs libres minoritaires.

La durée de vie des porteurs minoritaires d'une plaquette collée peut être affectée par l'activité recombinante d'une interface enterrée. On parle alors de durée de vie effective. Si d'autre part l'interface se retrouve noyée dans un champ électrique, les porteurs générés par l'interface contribueront alors à la circulation d'un courant de fuite.

2.2.1.1 Principe de la mesure μ -PCD

Un moyen de rendre compte de l'activité de recombinaison est de mesurer la durée de vie effective des porteurs minoritaires dans le matériau, par la mesure de la décroissance de la photoconductivité détectée par réflexion micro-onde (μ -PCD). Le principe consiste à éclairer un échantillon à l'aide d'une source laser pulsée, créant ainsi des porteurs par photogénération. Le retour à l'équilibre du système s'effectue par recombinaison des porteurs minoritaires en excès selon divers mécanismes (recombinaison radiatives, Auger, via des centres profonds (modèle SRH) et des états de surface). L'analyse est basée sur l'étude de la variation de la conductivité. Celle-ci reflète l'évolution de la concentration des porteurs minoritaires en excès injectés jusqu'à son retour à l'équilibre.

La durée de vie effective

On peut définir deux types de durée de vie : la durée de vie de recombinaison τ_R et la durée de vie de génération τ_G , mesurées en secondes. Nous nous intéresserons au processus de recombinaison dû à la décroissance de la concentration des porteurs en excès. La durée de vie correspond au temps moyen d'existence d'une paire électron-trou. La recombinaison dans le volume est caractérisée par le taux R (durée de vie associée τ_R) mais peut aussi être affectée par la vitesse de recombinaison de surface S_R . Nous allons rappeler ici les trois principaux mécanismes de recombinaison des porteurs agissant directement sur le taux de recombinaison R [99] (cf. figure 2-1).

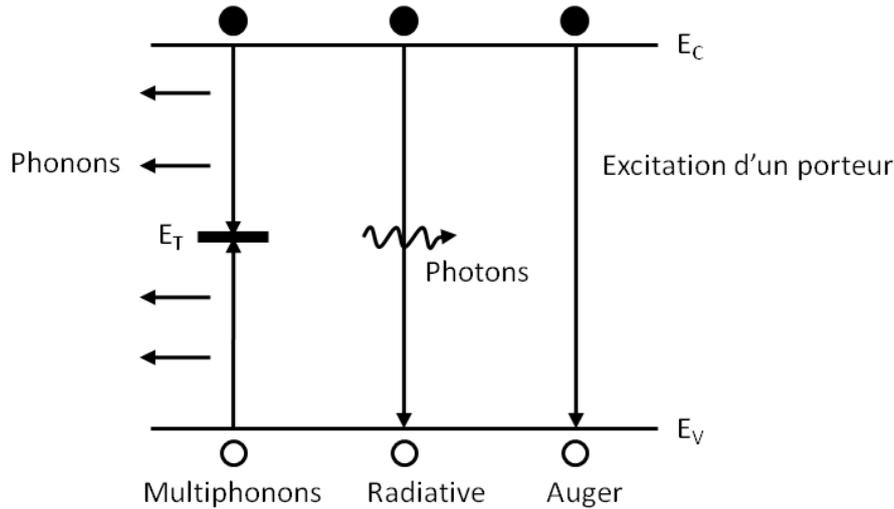


Figure 2-1 : Représentation schématique des mécanismes de recombinaison.

- Recombinaison par multiphonons, ou Shockley-Read-Hall : la paire électron-trou se recombine via un niveau profond, caractérisé par sa concentration N_T , son niveau d'énergie E_T et les sections efficaces σ_n et σ_p , respectivement pour les électrons et les trous. Cette désexcitation fournit de l'énergie au réseau cristallin (création de phonons). On peut associer à ce processus, une durée de vie τ_{SRH} et un taux R_{SRH} qui seront fortement dépendants de la pureté du matériau, et donc de la concentration de centres profonds impliqués.

- Recombinaison radiative : la paire électron-trou se désexcite par une transition directe de bande à bande, donnant naissance à un photon d'énergie $E_c - E_v$. On associe τ_{rad} et R_{rad} qui sont négligeables dans le silicium en raison de sa bande interdite indirecte.

- Recombinaison Auger : La recombinaison de la paire électron-trou est réalisée par transmission de son énergie à un troisième porteur. On associe τ_{Auger} et R_{Auger} à ce mécanisme. Ce dernier prend une valeur significative si la concentration de porteurs est élevée, soit parce que le semi-conducteur est très dopé, soit en cas de fort niveau d'injection ($\Delta p \gg n_0$).

La recombinaison dans le matériau représente l'action combinée de tous ces processus. Le taux de recombinaison R est la somme des taux associés à chaque phénomène :

$$R = R_{SRH} + R_{rad} + R_{Auger} \quad \text{Équation 2-1}$$

Dans ce cas la durée de vie des porteurs en excès s'écrit :

$$\tau_R = \frac{\Delta p}{R} = \frac{1}{\tau_{SRH}^{-1} + \tau_{rad}^{-1} + \tau_{Auger}^{-1}} \quad \text{Équation 2-2}$$

Enfin, comme un échantillon ne peut pas s'affranchir de la présence de surfaces, voire d'interfaces comme dans le cas de cette étude, il convient également de définir des quantités surfaciques, représentatives de la recombinaison de surface (ou d'interface) : R_S (taux de recombinaison de surface) liée à S_R (vitesse de recombinaison de surface) par la relation :

$$S_R = \frac{R_S}{\Delta p_S} \quad \text{Équation 2-3}$$

Aux concentrations de niveaux profonds correspond alors une distribution d'états d'interface D_{INT} .

Principe de la technique de mesure de durée de vie effective

Comme nous l'avons déjà évoqué, la technique consiste à mesurer la variation de conductivité $\Delta\sigma$ dans un échantillon induite par la génération de porteurs en excès à la suite d'une excitation lumineuse. La mesure de durée de vie consiste à suivre le retour à l'équilibre du semi-conducteur par recombinaison des porteurs en excès. Pour cela nous mesurons les variations transitoires d'un signal réfléchi radiofréquence (RF) en tant qu'image de la variation de concentration des porteurs en excès. Le signal réfléchi est proportionnel à la conductivité du matériau. Pour cela, nous avons utilisé un appareil WT85 Lifetime Scanner de chez Semilab. La source d'excitation lumineuse est un laser, délivrant un créneau de 200 ns avec un front descendant de 20 ns. Le signal est échantillonné toutes les 50 ns, ce qui permet d'analyser les transitoires sur de très petites fenêtres temporelles comprises entre 1 à 100 μ s. La variation de puissance du signal réfléchi par rapport au signal RF incident est proportionnelle à la variation de conductivité $\Delta P \propto \Delta\sigma$ [100]. La résolution spatiale est de 1 mm². La figure suivante présente le schéma de principe du système.

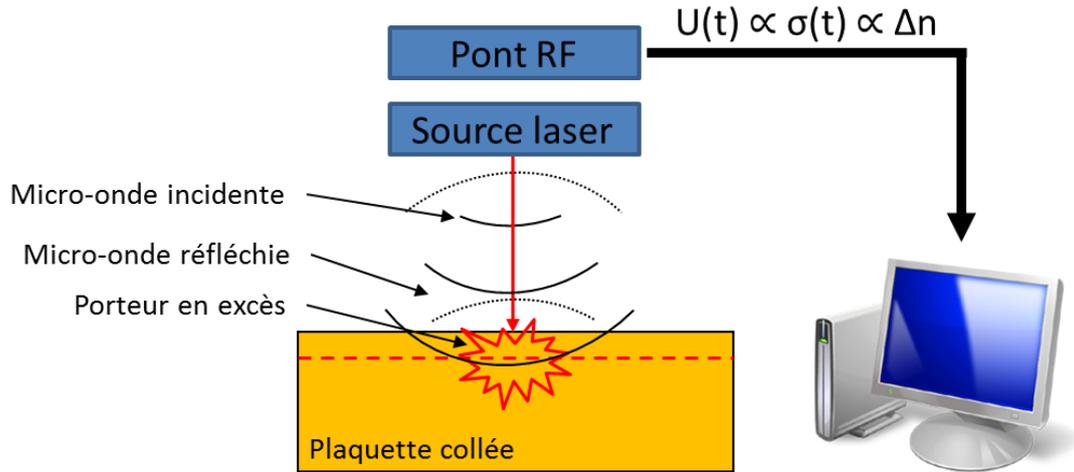


Figure 2-2 : Système de mesure de décroissance de photoconductivité.

Longueur d'onde du laser : 900 nm.

L'impulsion lumineuse du laser génère des porteurs en excès, au voisinage de la surface, avec un rendement proche de 1 (une paire électron-trou par photon). Après extinction de la source lumineuse, la décroissance de conductivité est immédiatement enregistrée. Pour des mesures effectuées aux fréquences micro-ondes (≈ 10 GHz) sur des plaquettes de résistivité de l'ordre de 30-40 Ω .cm, la pénétration de l'onde est bien supérieure à l'épaisseur du substrat. Le signal réfléchi est donc caractéristique de la densité de porteurs dans tout le volume sondé.

Si la concentration en excès reste faible devant celle des porteurs majoritaires, la variation de conductivité représente à un facteur près la variation de la concentration des porteurs :

$$\Delta p = \Delta n = \frac{\Delta \sigma}{e(\mu_n + \mu_p)} \propto \Delta p \quad \text{Équation 2-4}$$

Le signal redressé en sortie de pont (cf. figure 2-2), de l'ordre du mV, suit la variation transitoire de concentration de porteurs en excès, à un facteur de proportionnalité près. L'analyse expérimentale se fait à partir du tracé semi-logarithmique du signal en fonction du temps. Lorsque la recombinaison n'est pas principalement contrôlée par la vitesse de recombinaison de surface, du fait d'un état de surface dégradé et non passivé, le signal transitoire présente une allure exponentielle :

$$\Delta p(t) = \Delta p(0) \cdot \exp(-t/\tau_{eff}) \quad \text{Équation 2-5}$$

La pente du tracé semi-logarithmique fournit la valeur de durée de vie effective. Cette durée de vie effective intègre les effets de recombinaison de surface, et de volume. En pratique, il est difficile d'extraire une valeur de durée de vie du volume et de surface puisque τ_{eff} comprend les deux effets simultanément :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \frac{1}{\tau_S} \quad \text{Équation 2-6}$$

La vitesse de recombinaison de surface peut varier de 10 cm/s et moins, pour une surface bien passivée, à 10^7 cm/s pour des surfaces dégradées. En règle générale, il est préférable d'extraire τ_{eff} dans la seconde et dernière partie de la décroissance de la courbe exponentielle, afin de s'affranchir du début de la transitoire, qui peut être affectée par les mécanismes de génération/recombinaison de surface, ainsi que par un début de fortes injections, mais aussi, subir l'influence d'une limitation de la bande passante du système en termes de temps de réponse [99].

2.2.1.2 Cartographie de durée de vie effective

L'appareil de mesure WT85 permet d'obtenir une cartographie en valeurs de durées de vie effective sur toute la plaquette, avec une résolution de 0,5 mm² au mieux. La mesure de τ_{eff} est automatisée et est effectuée sur la partie basse des transitoires, nous assurant ainsi de travailler dans une région exponentielle exempt de toute limitation électronique ou de tout autre mécanisme de recombinaison que celui impliquant des niveaux profonds. En balayant toute la surface d'une plaquette de silicium ou d'un échantillon, cette technique constitue également un excellent outil d'analyse de dispersion des propriétés.

Afin de s'affranchir de l'influence des surfaces vis-à-vis du volume et de l'interface des plaquettes soudées, nous avons passivé la surface des plaquettes en les immergeant dans une solution d'Iode/Ethanol. Ce procédé permet d'abaisser les vitesses de recombinaison en dessous de 10 cm/s [101], rendant la décroissance de la photoconductivité représentative du mécanisme de recombinaison volumique des porteurs libres ainsi que de l'activité recombinante de l'interface enterrée. Une bonne passivation de surface permet d'obtenir des transitoires linéaires, en représentation semi-logarithmique (cf. figure 2-5), très rapidement après l'extinction de la source lumineuse, et cela sur plusieurs centaines de microsecondes

dans le cas d'une analyse de plaquettes de grande durée de vie volumique, confirmant ainsi le caractère exponentiel de la décroissance. L'inverse de la pente fournit la valeur de τ_{eff} .

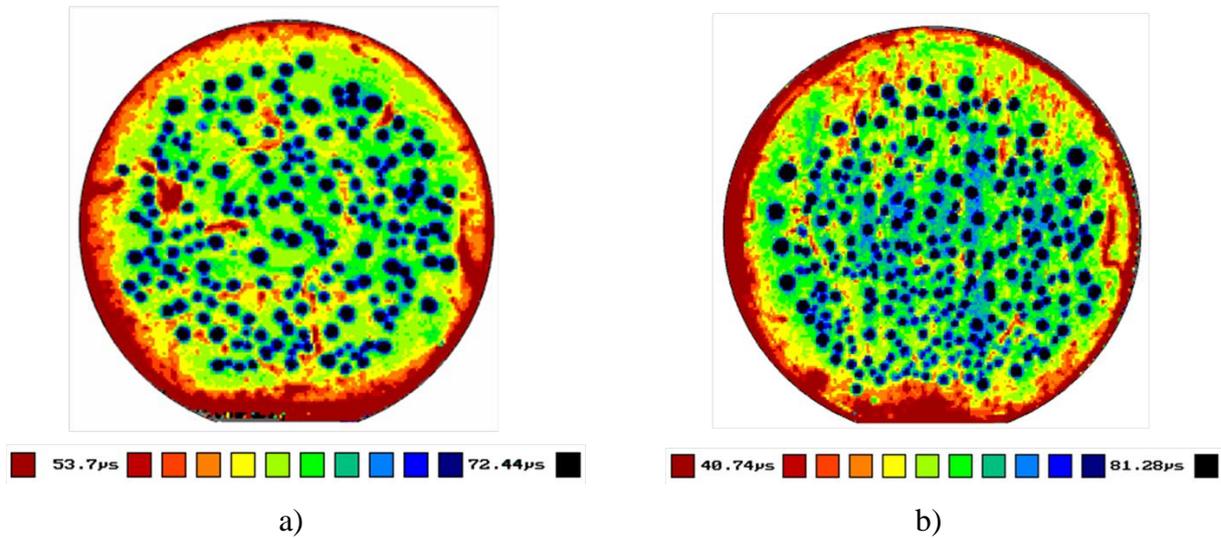


Figure 2-3 : Cartographies de durées de vie μ -PCD, de plaquettes collées vierges, passivées dans une solution d'éthanol iodé. a) Interface à 13 μm et b) 55 μm .

Afin d'isoler les influences respectives des surfaces et du volume, nous avons effectué des mesures de photoconductivité de plaquettes de silicium vierges passivées, avec des caractéristiques similaires aux plaquettes collées (Si FZ type N 37-46 $\Omega\cdot\text{cm}$) et d'épaisseur 508 μm . Les transitoires obtenues étaient parfaitement exponentielles, dès la fin de l'impulsion laser, et sur plusieurs dizaines de microsecondes, indiquant ainsi une passivation de surface satisfaisante.

La figure 2-3 montre deux cartographies de valeurs de durées de vie effectives de plaquettes collées pour deux profondeurs d'interface différentes (13 et 55 μm) fixées par amincissement après le recuit de collage. On remarque tout d'abord la présence de taches circulaires, de diamètres inférieurs au demi-centimètre. Ces taches sombres correspondent aux valeurs de durées de vie effectives les plus élevées et sont réparties uniformément sur toute la surface des plaquettes, à l'exception d'un anneau d'environ 2 cm de large, caractérisé par de plus faibles durées de vie sur tout le pourtour de chacune des plaquettes. La plaquette la moins amincie (interface aux alentours de 55 μm de profondeur) présente un nombre de taches plus important et de plus faibles diamètres. La distribution uniforme des taches de fortes durées de vie reflète une activité recombinante vraisemblablement liée à l'ensemble du plan de soudure, en tant que zone de recombinaison privilégiée des porteurs. Cette hypothèse est confortée par

la tendance légèrement concentrique de répartition des taches. Ceci pourrait être lié à la propagation du front de soudure, du centre vers la périphérie, lors de l'application de la pression mécanique initiale de mise en contact des plaquettes. Ces observations montrent à l'évidence des points de corrélation entre la méthode d'assemblage et la cartographie des valeurs de durées de vie que l'on peut donc associer aux propriétés électriques finales de la soudure.

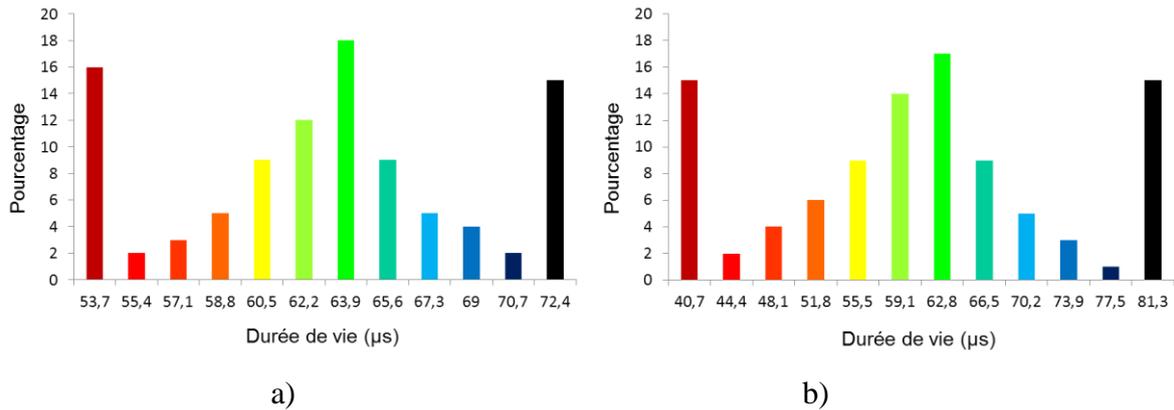


Figure 2-4 : Histogrammes des valeurs de durées de vie effectives.

a) Interface à 13 µm. b) Interface à 55 µm.

Les histogrammes de la figure 2-4 montrent, pour chaque interface à 13 µm et 55 µm de profondeur, des distributions de valeurs de durées de vie effectives quasi identiques, aux alentours de 63 µs variant respectivement entre 12 µs et 450 µs et entre 14 µs et 560 µs (L'échelle en couleur de la figure ne montre pas toutes les valeurs prises). Ces comportements et valeurs ont été confirmés par des caractérisations analogues faites au LAAS/CNRS, effectuées sur le même lot de plaquettes collées dans des conditions de passivation analogues.

2.2.1.3 Transitoires de photoconductance

Afin d'apprécier et de tenter de différencier les influences respectives du volume et de l'interface, des mesures de décroissances ont été effectuées plus finement en différentes régions des plaquettes collées, puis reportées sur la figure 2-5 suivante.

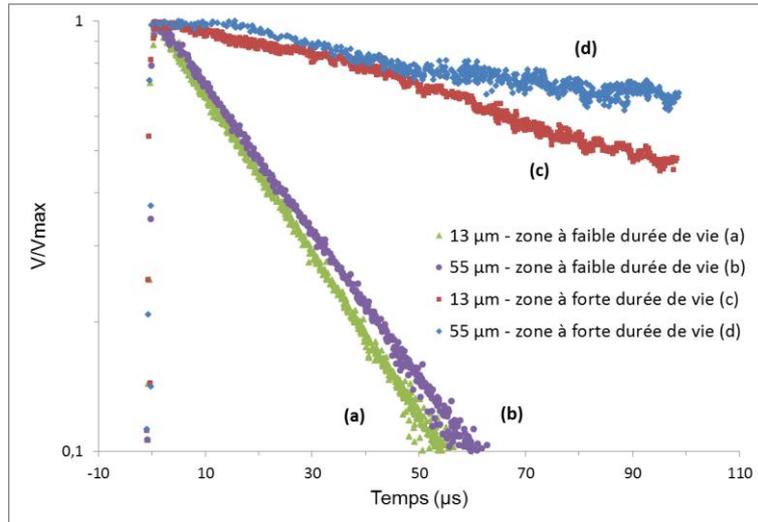


Figure 2-5 : Exemple de transitoires normalisées par rapport au signal d'amplitude maximum, sur des plaquettes collées avec surfaces passivées.

On constate que toutes les caractéristiques de la figure 2-5 présentent une région linéaire en échelle logarithmique dès les premiers instants d'extinction du laser. En considérant un éclairage par la face avant, on peut considérer que le temps t_d nécessaire à la migration des porteurs photo-générés, avant que l'interface ou la face arrière ne perturbent leur recombinaison, peut s'exprimer par :

$$t_d = (W - 1/\alpha)^2 / 9D \quad \text{Équation 2-7}$$

avec D est le coefficient de diffusion des porteurs minoritaires, α le coefficient d'absorption du rayonnement (à la longueur d'onde du laser) et W l'épaisseur de la plaquette ou la profondeur de l'interface. Dans ce modèle, t_d représente la durée pour qu'une quantité significative de porteurs en excès atteigne la zone recombinante (interface ou face arrière). En prenant pour valeur $D = 15 \text{ cm}^2/\text{s}$, on obtient une durée $t_d = 22 \text{ ns}$ pour une interface à $13 \text{ }\mu\text{m}$ et 56 ns pour l'interface à $55 \text{ }\mu\text{m}$, contre $21 \text{ }\mu\text{s}$ pour la face arrière. Les transitoires semblent donc être principalement contrôlée par la vitesse de recombinaison de l'interface et du volume et non des surfaces.

Les transitoires a et b de la figure 2-5 sont obtenues systématiquement dans les régions de plus faibles durées de vie effectives (zone de couleur rouge sur les cartographies). L'allure des transitoires indiquent que la dégradation de la durée de vie est le résultat de l'action combinée du volume et de l'interface. Ces résultats sont en accord avec ceux de P. Lecerf qui, à partir de micrographies SEM de zones fortement dégradées en valeurs de durées de vie, a

mis en évidence la présence de micro-vides non détectables par imagerie infrarouge et de défauts étendus dans le volume associés ou non à des micro-vides [14].

En dehors des régions fortement dégradées, la durée de vie effective moyenne pour les interfaces à 13 μm et 55 μm , calculées en intégrant la surface totale des plaquettes, est respectivement de 58 μs et 62 μs . La majorité des taches présentent quant à elles des valeurs de durée de vie comprises entre 70 μs et 80 μs . On retrouve cependant dans quelques taches des durées de vie pouvant atteindre la centaine de microsecondes, comme le soulignent les courbes c et d dont les valeurs de τ_{eff} sont de 405 μs et 430 μs . Ces valeurs plus élevées traduisent une concentration de défauts (cavités, dislocations, ...) en quantité moindre à l'emplacement des taches. Des observations STEM des régions correspondantes n'ont d'ailleurs pas révélé de défauts ni de micro-vides avoisinant le plan de soudure (cf. §2.2.2.1).

2.2.1.4 Origine de l'activité de recombinaison

Nous avons vu dans le 1^{er} chapitre que l'interface de type hydrophobe est comparable d'un point de vue structural, à un joint de grain, où la contrainte de désorientation est relaxée par la création d'un réseau de dislocations et de précipités d'oxyde attachés préférentiellement aux dislocations [102] [103] [104]. L'activité de recombinaison est liée à la présence de dislocations. Par ailleurs, plusieurs études attribuent également cette activité à une interaction des défauts cristallographiques avec le carbone, et/ou l'oxygène [105] [106] ainsi qu'à la décoration par des impuretés métalliques telle que le cuivre qui précipite préférentiellement sur ce type de défaut [107].

Dans les zones peu dégradées, correspondant à l'intérieur des taches, l'interface est moins recombinante. Cette variation peut provenir de contaminations résiduelles (organiques, particules sub-microniques...) de surface avant la phase d'assemblage, ou bien provenir d'une non uniformité de la surface des plaquettes, modifiant localement la structure de l'interface, tout en restant invisible en radiographie infrarouge [14]. Par ailleurs, la présence de cavités thermiques causée par la désorption maximale des espèces gazeuses à 600°C d'une région plus contaminée peut engendrer des défauts structuraux [108]. Après désorption, le gaz peut se redistribuer au-delà de 1100°C, mais une zone perturbée peut persister [109]. Une étude plus approfondie, basée sur des mesures de déphasage des micro-ondes ($\mu\text{W-PS}$) [110] combinée à des mesures EBIC permettrait de caractériser plus finement l'activité des défauts d'interface, pour à terme homogénéiser les propriétés de l'interface.

2.2.2 Microscopie électronique en transmission

2.2.2.1 Préparation des échantillons au FIB

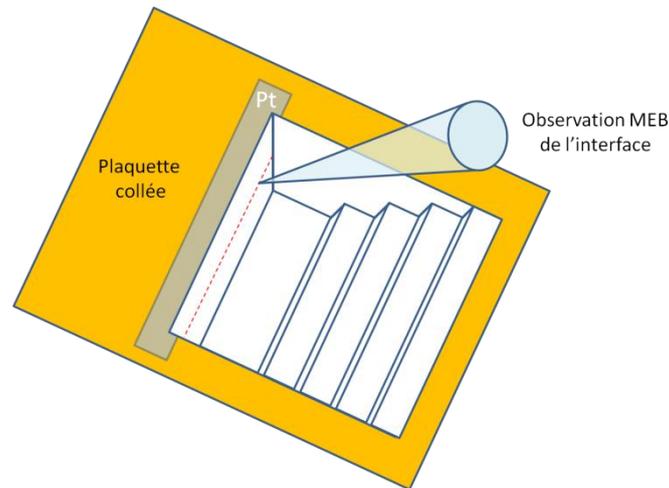


Figure 2-6 : Représentation schématique d'une coupe FIB.

L'équipement utilisé pour la préparation des lames est un FIB FEI Strata 400 du CERTeM (Centre d'Etude et de Recherche Technologiques en Microélectronique) produisant un faisceau d'ions gallium localisé (Focused Ion Beam). Le schéma de figure 2-6 présente le principe de la coupe FIB réalisée. Une couche de platine est d'abord déposée de façon localisée afin de protéger la surface de l'échantillon. Après avoir creusé suffisamment profondément, à l'aide d'un faisceau de gallium, pour observer l'interface située à 13 μm de profondeur nous observons ensuite la coupe FIB réalisée au microscope électronique à balayage de manière in-situ. La figure 2-7 présente des images MEB de coupes FIB d'un échantillon doté d'une interface à 13 μm de profondeur. Cet échantillon a subi une attaque fluorée XeF_2 puis un polissage sur sa moitié gauche.

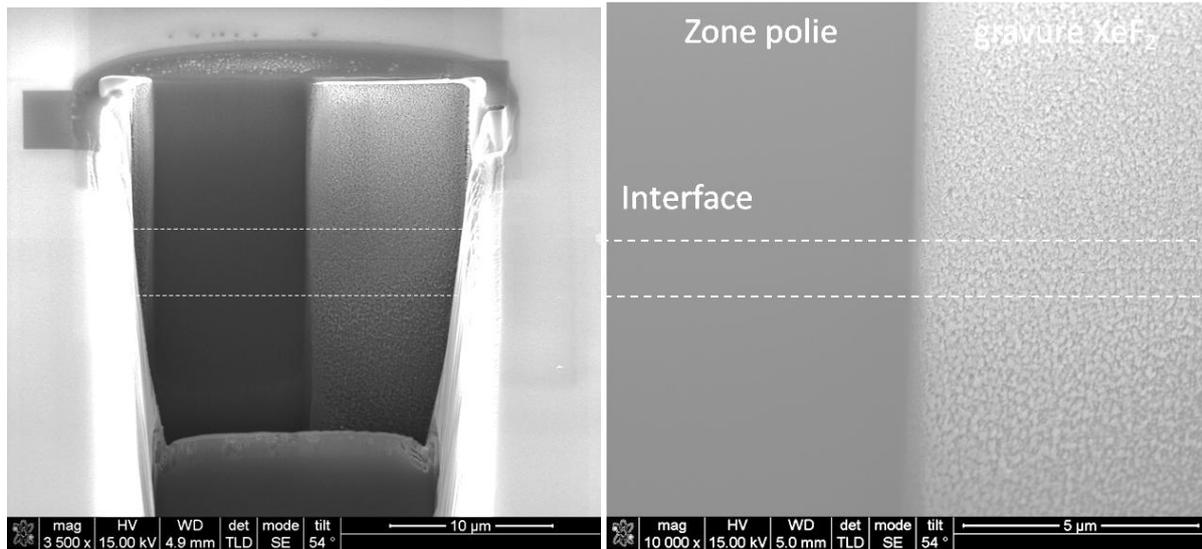


Figure 2-7 : Images MEB de coupes FIB d’une interface Si-Si à 13 µm après une attaque fluorée XeF₂ (parties droites) et repolissage (parties gauches).

Le FIB dispose également d’un micromanipulateur Omniprobe 200 permettant de souder la lame au bout d’une pointe avec du platine, afin de maintenir cette dernière avant d’être séparée du substrat. La lame est alors déplacée et soudée sur une grille en cuivre servant de support d’observations TEM (Transmission Electron Microscope). L’amincissement de la lame à une épaisseur inférieure à 50 nm peut également être réalisé à l’intérieur du Strata 400 et permettre ensuite l’obtention in-situ de clichés STEM (Scanning Transmission Electron Microscope). Ce mode permet de réaliser des images au travers de la lame en balayant le faisceau d’électrons sur une surface donnée.

Nous avons tout d’abord procédé à l’analyse STEM en champ clair de l’échantillon, obtenue uniquement à partir du faisceau transmis, prélevés dans une zone de faible durée de vie effective. Les images STEM de la figure 2-8 laissent apparaître une interface de collage sous forme d’une ligne régulière jalonnée de défauts s’apparentant à des nano-cavités. Le diamètre moyen de ces cavités est estimé à 20 nm. La qualité topographique de l’interface est ici dégradée et perturbe la reconstruction du réseau cristallin, générant des contraintes supplémentaires à température ambiante, relaxées en grande partie pendant le recuit [27].

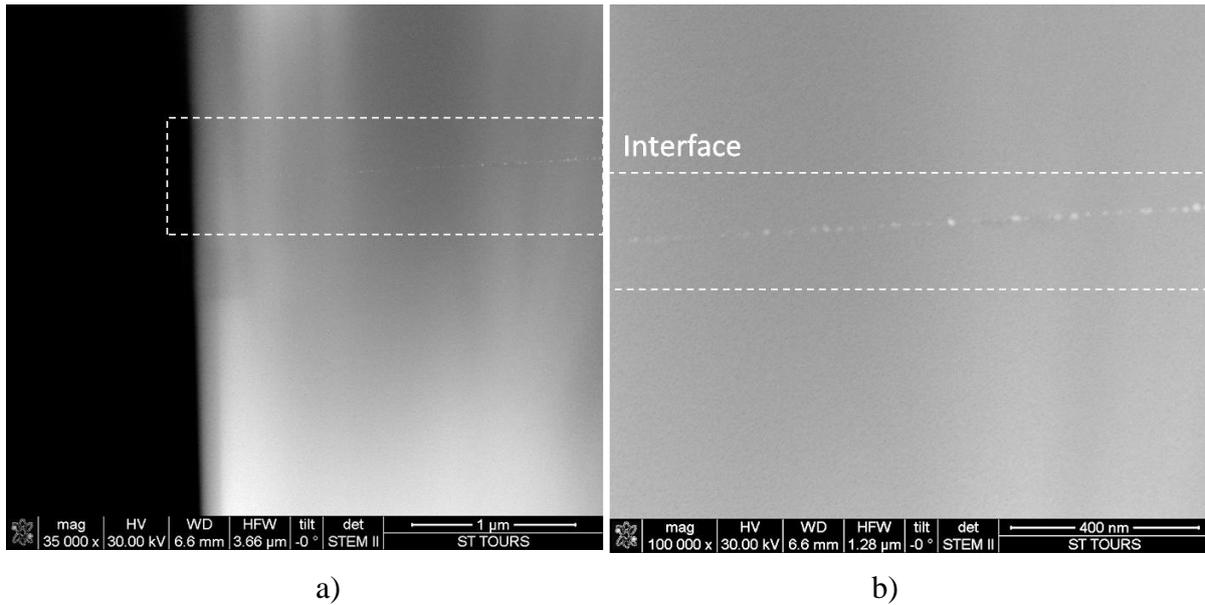


Figure 2-8 : Images STEM d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 µm.

La figure 2-9 présente une image STEM prélevés dans une zone à forte durée de vie. L'image révèle un très léger contraste pouvant être attribué à la présence de l'interface de collage. Aucune micro-cavité ou défaut étendu dans le volume au voisinage de l'interface, n'a pu être mis en évidence à travers ces observations STEM. L'interface apparaît ici bien définie et homogène dans le plan de jonction, indiquant que l'accommodation des surfaces est bonne et que le semi-conducteur est bien reconstruit autour de l'interface relaxée.

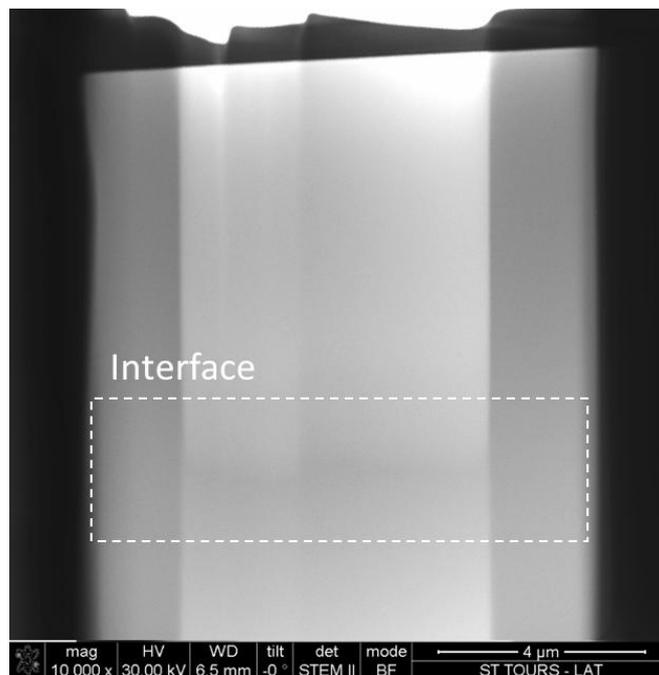


Figure 2-9 : Image STEM d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 µm.

2.2.3 Analyse par diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée pour caractériser la structure cristalline des monocristaux et des films minces. Cette technique non destructive présente l'avantage d'être sensible à des variations structurales de couches d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il est possible de déterminer l'orientation cristalline ou encore le désaccord de maille d'une couche sur son substrat, mais aussi de retirer des informations sur les contraintes entre deux couches. C'est d'ailleurs une méthode extrêmement précise pour mesurer les périodicités et les orientations des réseaux de dislocation. Les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre Brücker D8 Discover MR à haute résolution quatre cercles.

2.2.3.1 Principe de la mesure DRX

Le faisceau de rayon X est un faisceau parallèle monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (généralement la raie $K\alpha$ du cuivre) dirigé sur l'échantillon à analyser avec un angle d'incidence θ . Un détecteur reçoit les rayons diffractés en effectuant une rotation de 2θ . Trois types de mesures peuvent être réalisés avec ce type d'appareil :

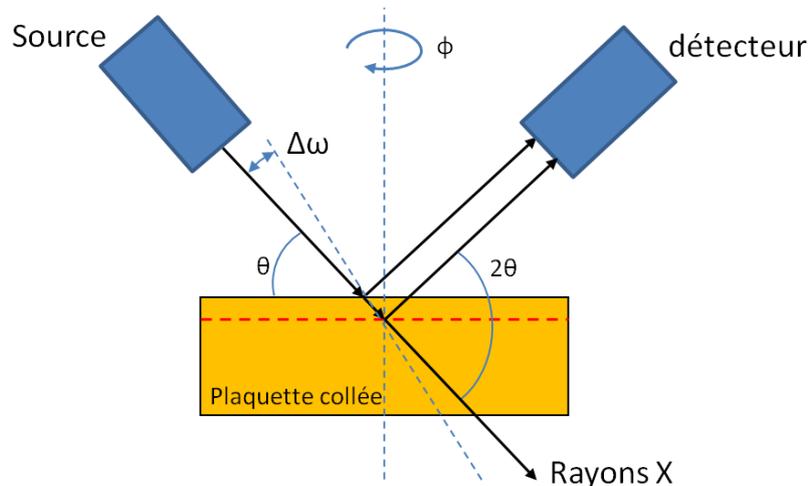


Figure 2-10 : Représentation schématique des différents axes de diffraction de rayon X.

- La géométrie $\theta/2\theta$ avec un faisceau parallèle est généralement utilisée pour l'analyse de phase et de l'orientation cristalline d'un matériau. Elle consiste à amener chaque orientation cristalline en condition de diffraction en effectuant une rotation du détecteur d'un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon (cf. figure 2-10). Elle est basée sur la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{Équation 2-8}$$

où d est la distance entre les plans cristallins, dite distance inter-réticulaire, et n l'ordre de la diffraction. Le spectre de diffraction est alors obtenu en mesurant l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . Si le matériau est monocristallin, un seul pic de diffraction est identifié.

- Le balayage en ω , aussi appelé « rocking-curve », consiste à placer l'échantillon et le détecteur en condition de diffraction. L'échantillon effectue alors une rotation entre les angles $\theta-\Delta\omega$ et $\theta+\Delta\omega$ autour de l'axe ω . La largeur à mi-hauteur renseigne alors, en première approximation, sur la désorientation de l'axe de croissance (mosaïcité).

- Le balayage en ϕ est utilisé pour déterminer les relations d'épitaxie. Le détecteur et l'échantillon sont positionnés à l'angle θ correspondant à une raie asymétrique des différentes couches. Les conditions de diffraction seront satisfaites en effectuant une rotation autour de l'axe ϕ . Dans le cas d'une épitaxie cube sur cube, les conditions de diffraction du film et du substrat coïncident à un angle ϕ donné.

2.2.3.2 Etude de l'orientation cristalline des plaquettes collées

Le spectre $\theta/2\theta$ d'une plaquette Si-Si dont l'interface est située à 13 μm de profondeur est représenté sur la figure 2-11. Un seul pic est présent, situé à 69° , et correspond à la diffraction des plans (400) du silicium représentatif de l'orientation $\langle 100 \rangle$ du substrat.

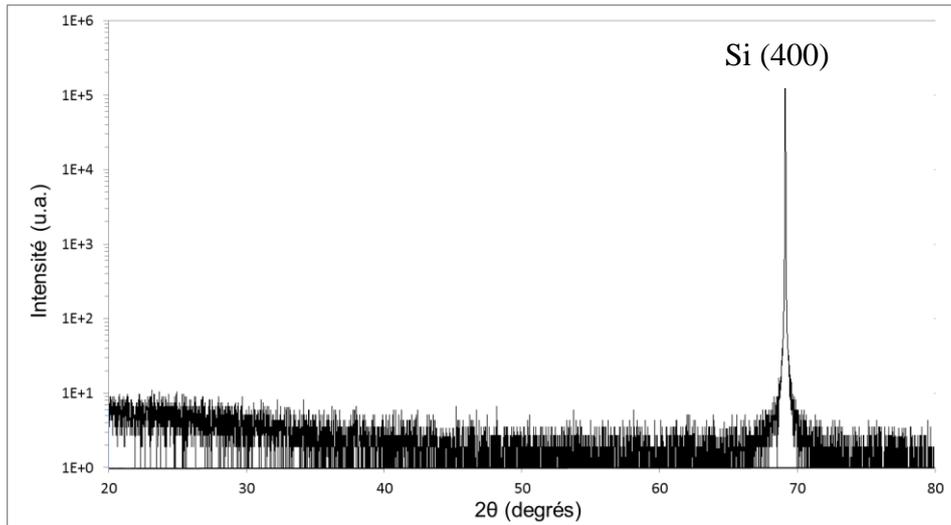


Figure 2-11 : Diagramme de diffraction en $\theta/2\theta$ d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.

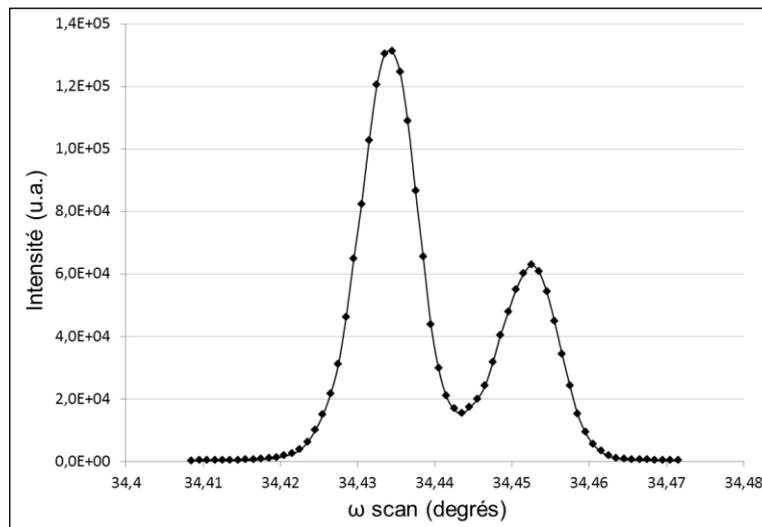


Figure 2-12 : Balayage en ω d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.

Les analyses par diffraction X n'ont pas révélé de différences de caractérisation entre les zones de durées de vie effectives élevées (taches sombres) et les zones de plus faibles durées de vie. La présence d'un seul pic de diffraction présenté sur la figure 2-11 confirme le caractère monocristallin de l'assemblage Si-Si. Cependant, des rocking-curves (figure 2-12) effectuées autour du pic à 69° représentatif de la diffraction des rayons X sur le plan (400), ont révélé la présence d'un second pic de plus faible intensité. Le nombre de pics de Bragg détecté dans ce mode de mesure est lié au nombre de couches désorientées, en l'occurrence ici la couche superficielle collée et son substrat (base). L'amplitude du pic renseigne sur la nature

de la couche ou du substrat associé [111]. Plus cette dernière est élevée et plus l'épaisseur du matériau sondée est importante. Ainsi, la présence de ce deuxième pic est vraisemblablement attribuée à une légère désorientation entre les deux plaquettes de part et d'autre de l'interface de collage.

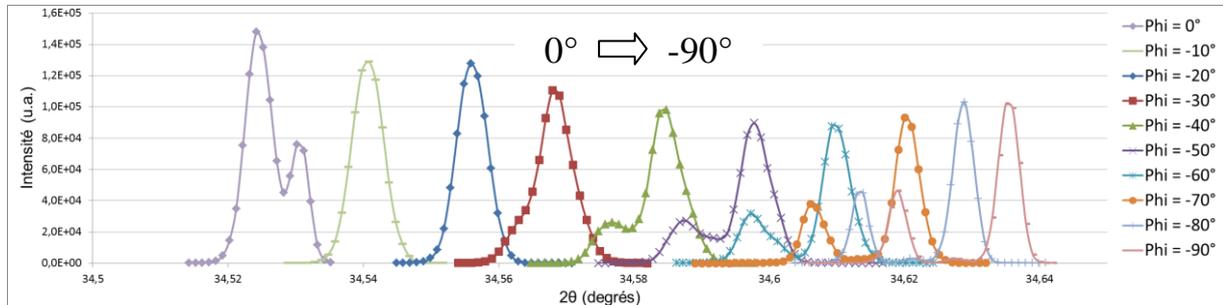


Figure 2-13 : Balayage en ϕ sur le pic du silicium (400) d'un échantillon Si-Si avec une interface à 13 μm de profondeur.

Les balayages en ϕ de la figure 2-13 ont été réalisés suivant l'orientation (400) du pic du silicium. Ils mettent en évidence l'apparition d'un deuxième pic ou épaulement dont la largeur à mi-hauteur et la position par rapport au premier pic varient avec l'angle de rotation ϕ . Ces observations révèlent un angle maximal de séparation Δ_q entre les deux pics de $0,02^\circ$ pouvant correspondre à la désorientation entre les deux plaquettes. La valeur de l'angle de désorientation θ de l'assemblage est lié à Δ_q par les relations [112]:

$$\Delta_q = \frac{2\pi}{P_{vis}} \quad \text{Équation 2-9}$$

$$P_{vis} = \frac{b_{vis}}{2 \sin(\theta/2)} \quad \text{Équation 2-10}$$

avec P_{vis} , la période de dislocation et b_{vis} le module du vecteur de Burgers associé aux dislocations vis. Dans le cas d'une surface de silicium {001}, le vecteur de Burgers des dislocations vis vaut $a/\sqrt{2}$ le long des directions $\langle 110 \rangle$ avec a le paramètre de maille du silicium ($5,43 \text{ \AA}$). Nous obtenons ainsi une valeur de l'angle de désorientation θ d'environ $0,7^\circ$. A noter qu'il s'agit d'une valeur nettement inférieure aux désorientations angulaires habituellement associées aux techniques de soudure conventionnelles [14] [76] [85] [113]. Le procédé de fabrication utilisé par TRACIT pour la réalisation de substrats collés semble donc produire des interfaces de bonne qualité avec un contrôle précis des angles de collage.

Comme nous l'avons souligné dans le 1^{er} chapitre (cf. §1.3.3), la vicinalité des plaquettes et la désorientation angulaire sont des paramètres influents sur les propriétés électriques des interfaces hydrophobes [113]. On peut quantifier l'effet des incertitudes associées à ces paramètres. Les périodes respectives P_{vis} et P_{60° , des dislocations vis et 60° , sont liées à leurs densités d_{vis} et d_{60° :

$$d_{vis} = 2 \cdot 10^3 / P_{vis} = 4 \cdot 10^3 \sin(\theta/2) / b_{vis} \quad \text{et} \quad d_{60^\circ} = 10^3 / P_{60^\circ} \quad \text{Équation 2-11}$$

$$P_{60^\circ} = b_{60^\circ} / \tan(\psi) \quad \text{Équation 2-12}$$

avec $b_{vis}=3,83 \text{ \AA}$ et $b_{60^\circ}=2,7 \text{ \AA}$, respectivement les vecteurs de Burgers associés aux dislocations vis et 60° .

La densité d'intersections entre les dislocations des deux familles, représentative de la densité de sites réactifs, ainsi que des densités des dislocations elles-mêmes, se calcule comme suit [14] :

$$d_{vis} \cdot d_{60^\circ} = \frac{4 \cdot 10^{16} \sin(\theta/2) \tan(\psi)}{b_{vis} \cdot b_{60^\circ}} \quad \text{Équation 2-13}$$

D'après les valeurs rapportées dans la littérature scientifique, l'angle de vicinalité, pour des nettoyages hydrophobes, semble se situer entre $0,01^\circ$ et $0,5^\circ$ [14]. Il est raisonnable de considérer les valeurs $\theta = 0,7^\circ$ et $\psi = 0,1^\circ$ respectivement pour les angles de désorientation angulaire et de vicinalité. Ceci fournit une plage typique de densité de défauts (nœuds de dislocations) autour de $4,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, valeur en accord avec la littérature scientifique [14] [85]. Une étude approfondie basée sur des mesures de réflectivité spéculaire de rayons X utilisant des faisceaux à hautes énergies permettrait d'obtenir plus d'informations sur les phénomènes de relaxation à l'interface [114].

2.3 Caractérisation électrique de l'interface

2.3.1 Généralités : centres électriquement actifs

Toute perturbation du réseau cristallin dans un semi-conducteur se manifeste par la présence d'états dont les niveaux d'énergies associés sont localisés dans la bande interdite. Quand ces niveaux sont très proches de la bande de conduction ou de la bande de valence, leur éloignement du niveau de Fermi rendent leur utilisation intéressante en tant qu'éléments dopants de type N ou de type P, leur taux d'ionisation étant insensible sur toute la plage de variation de la température d'applications habituelle.

Les défauts ne peuvent pas, pour la plupart, être observés par microscopie électronique même à très haute résolution. En revanche, quand ils sont proches du centre de la bande interdite, ces niveaux profonds perturbent fortement les propriétés électriques du semi-conducteur et des dispositifs associés, du fait de la forte sensibilité de leur état de charge vis-à-vis de la température, même à température ambiante. Leur capacité à émettre ou à capturer les porteurs libres leur permet de compenser facilement les niveaux donneurs ou accepteurs introduit intentionnellement, modifiant ainsi les profils de dopage phosphore ou bore.

Nous allons exposer dans un premier temps la terminologie associée aux défauts, pour ensuite rappeler les expressions fondamentales régissant les cinétiques d'échanges de porteurs entre défauts et bandes permises. Nous présenterons ensuite le principe des techniques capacitives, à la base de l'observation des défauts. Enfin, la technique de spectroscopie des niveaux profonds DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) sera exposée. Cette technique a permis un développement important de l'étude des défauts dans les semi-conducteurs.

2.3.1.1 Terminologie

Approche structurale

Le terme défaut désigne toute rupture de la périodicité du réseau ou de la structure. Lorsque la rupture de la périodicité du réseau, induite par un défaut, à un caractère restreint à une dimension on parle alors de défaut ponctuel. Les défauts ponctuels usuels correspondent aux cas suivants [115] :

- Un atome quitte une position du réseau laissant un site vacant, la lacune,

- Un atome est placé en dehors des positions normales du réseau : on parle d'interstitiel. Si cet atome est un atome du réseau, on parlera d'auto-interstitiel et d'impureté interstitielle dans le cas contraire,
- Une impureté occupe un site substitutionnel. Cela peut-être classiquement le cas d'une impureté dopante (bore ou phosphore) ou contaminante (Au, Pt, etc...).

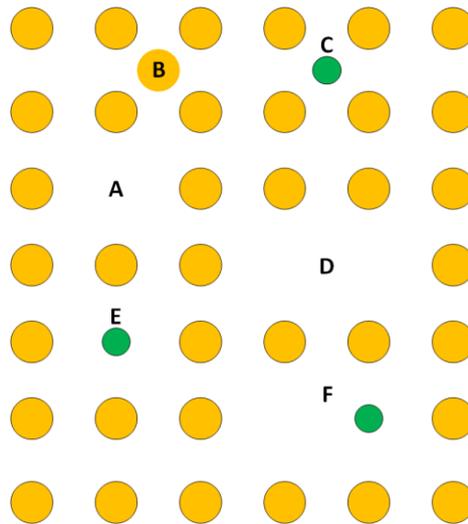


Figure 2-14 : Défauts ponctuels élémentaires dans les semi-conducteurs du groupe IV.
(A) lacune ; (B) auto-interstitiel ; (C) impureté interstitielle ; (D) bilacune ; (E) impureté en site substitutionnel ; (F) paire lacune-impureté en site substitutionnel.

Les défauts sont dit intrinsèques s'ils ne mettent pas en jeu d'atomes étrangers au réseau, sans quoi on parle de défauts extrinsèques. On désigne également par défauts ponctuels natifs la lacune et l'auto-interstitiel. Les défauts du réseau et les impuretés peuvent s'associer pour former des complexes. Les complexes les plus simple étant des paires : association de deux lacunes pour former une bilacune ; association d'une lacune et d'une impureté en proches voisins (paire de Frenkel) ; association de deux impuretés voisines.

L'existence de défauts peut entraîner un réarrangement local plus ou moins important des liaisons. La formation d'une lacune nécessite qu'un atome quitte sa position normale laissant derrière lui quatre liaisons pendantes susceptibles de former de nouvelles liaisons (dans le cas d'un réseau cubique diamant). Ces liaisons peuvent préserver (relaxation) ou altérer (distorsion) la symétrie locale du réseau. La réorganisation des configurations atomiques au voisinage de la lacune dépendra de sa charge par conséquent du nombre d'électrons des liaisons pendantes.

Approche énergétique

Les défauts cristallographiques ou impuretés, introduits dans un cristal, perturbent le réseau cristallin. Ces défauts peuvent être ponctuels (lacunes, atomes interstitiels,...), des impuretés en sites substitutionnel ou interstitiel (métaux de transition,...), des complexes impuretés-défauts de réseau ou des défauts étendus (dislocations, fautes d'empilement,...). Ces défauts peuvent apparaître dans la structure lors de la croissance du matériau, pendant les processus de réalisation du composant ou même au cours du fonctionnement du composant.

L'existence de ces imperfections locales du réseau cristallin fait apparaître des niveaux d'énergies supplémentaires localisés dans la bande interdite du semi-conducteur. Rappelons que la position d'un niveau d'énergie dans la bande interdite fixe l'énergie nécessaire pour émettre un électron (ou un trou) lié au défaut vers l'une des deux bandes permises (bande de conduction ou de valence). On classe généralement les niveaux d'énergie selon deux catégories, suivant leurs positions énergétiques vis-à-vis des bandes de conduction et de valence.

Les niveaux énergétiques peu profonds sont situés au voisinage immédiat des bandes permises ($E_T - E_V$ ou $E_C - E_T < 0,1$ eV). Ces niveaux sont généralement introduits intentionnellement par diffusion d'impuretés destinées au dopage électrique (phosphore, bore, arsenic,...). Ces impuretés génèrent peu de perturbations dans le réseau cristallographique du silicium lorsqu'elles sont en position substitutionnelle, d'où l'introduction de niveaux énergétiques à proximité de la bande de conduction et de valence.

On parlera de niveaux profonds pour des niveaux énergétiques voisins du milieu de la bande interdite. Ils peuvent être liés à l'introduction d'impuretés métalliques (métaux dits de transition) telles que l'or, le platine ou le fer, ou à la présence de défauts cristallographiques (dislocations, joints de grains, lacunes...). A l'inverse des niveaux peu profonds, les niveaux profonds agissent non seulement sur les propriétés électriques du matériau semi-conducteur, en modifiant la conductivité électrique du cristal, mais impactent également la durée de vie des porteurs minoritaires en excès.

Quelle que soit la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite, ceux-ci possèdent différents états de charge dépendant de leur position dans la bande interdite par rapport au niveau de Fermi et de leur caractère donneur ou accepteur d'électrons. L'état d'ionisation du niveau dépend de son occupation ou non par un électron.

Ainsi, un niveau :

- donneur, pourra être neutre ou chargé positivement : (0 / +)
- accepteur, pourra être neutre ou chargé négativement : (0 / -)

Bien que ces deux définitions reposent sur la notion d'échange d'un électron, nous verrons qu'il est également parfois utile de raisonner en termes d'échanges de trous, la capture d'un trou revenant à émettre un électron.

Outre l'existence d'un état de charge, un centre sera qualifié d'électriquement actif s'il peut stocker ou émettre sa charge au cours du temps. Cette charge stockée peut d'autre part évoluer sous l'action du champ électrique ou de la température. C'est pour cela que les niveaux profonds ne sont pas souhaités dans les zones actives des composants où peut régner un champ électrique important.

Si un défaut capture un porteur et le réémet après un certain laps de temps vers la bande d'origine, le défaut est alors considéré comme un piège, ou centre de capture. Les niveaux profonds interagissent préférentiellement avec la bande la plus proche. Dans ce cas, ces centres de piégeage influencent peu la durée de vie des porteurs minoritaires, mais peuvent en revanche modifier la concentration des porteurs libres.

Si le niveau profond capture également une charge de signe contraire, en provenance de la bande opposée, avant que le premier porteur piégé ne soit réémis, le défaut agit alors comme un centre de recombinaison (cf. figure 2-1). Les centres recombinants sont situés très près du milieu de la bande interdite, de sorte qu'ils possèdent la même probabilité d'interagir avec les deux bandes permises et par conséquent les deux types de porteurs (électrons et trous). Le phénomène de recombinaison de porteurs en excès correspond d'un point de vue physique à l'annihilation deux à deux d'un électron et d'un trou via un centre de niveau énergétique profond. Ces centres conditionnent la durée de vie des porteurs minoritaires et sont de ce fait des centres de recombinaison.

2.3.1.2 Emission et capture de porteurs par un défaut

A l'équilibre thermodynamique, les concentrations d'électrons et de trous d'un semi-conducteur sont clairement définies. Lorsque ce matériau est dans une situation hors équilibre (excitation optique, électrique...) pendant une durée limitée, il apparaît un excès de porteurs

libres dans les bandes permises par rapport aux concentrations à l'équilibre thermique. La fin de l'excitation est suivie de différents processus de recombinaison afin de ramener le système à son état d'équilibre. Ce processus de recombinaison peut se produire soit de manière directe par la rencontre d'un trou et d'un électron, soit par l'intermédiaire d'un niveau présent dans la bande interdite.

Taux d'émission et de capture

W. Shockley, W.T. Read et R.N. Hall [116] furent les premiers à décrire les échanges de porteurs entre un niveau piège unique dans la bande interdite avec les bandes de conduction et de valence. La figure 2-15 illustre les interactions possibles d'un niveau piège avec les porteurs libres. Quatre types de transitions sont possibles, caractérisées par quatre coefficients associés soit au transfert d'un électron (e_n , c_n) soit au transfert d'un trou (e_p , c_p) :

- e_n (e_p) est la probabilité ou taux d'émission d'un électron (trou) par un niveau piège E_T vers la bande de conduction (valence), en s^{-1} ,
- c_n (c_p) est le coefficient de capture d'un électron (trou) de la bande de conduction (valence) par un niveau piège E_T , en $cm^{-3}.s^{-1}$.

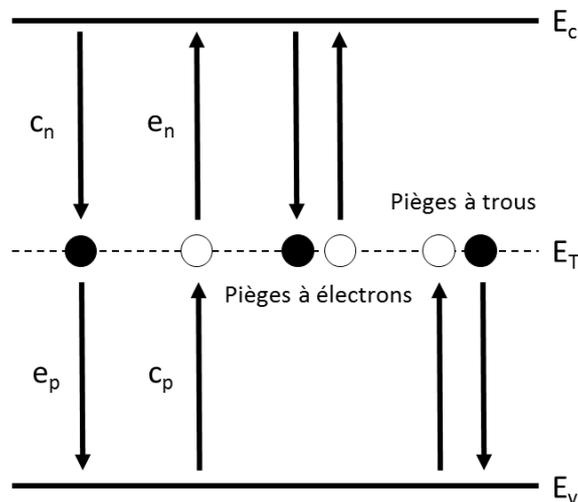


Figure 2-15 : Schéma illustrant les transitions possibles entre un défaut introduisant un niveau énergétique E_T et les bandes permises.

On notera qu'à l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'occupation du niveau d'énergie E_T par un électron dépend de la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E_T, E_F) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} e^{\frac{E_T - E_F}{kT}}} = \frac{n_T}{N_T} \quad \text{Équation 2-14}$$

avec k la constante de Boltzmann, E_F le niveau de Fermi, T la température, N_T la concentration totale du piège et n_T la concentration de pièges occupés par un électron. Le facteur g est le degré de dégénérescence de l'état d'énergie E_T traduisant la capacité d'un centre à piéger plusieurs porteurs.

Expression des taux de capture nc_n et pc_p

Les processus de capture de porteurs sont définis par les relations suivantes :

$$c_n = \sigma_n \cdot v_{thn} \quad c_p = \sigma_p \cdot v_{thp} \quad \text{Équation 2-15}$$

où v_{thn} et v_{thp} désignent respectivement les vitesses thermiques des électrons et des trous. σ_n et σ_p sont respectivement les sections efficaces de capture des électrons et des trous. Nous verrons par la suite que ces sections constituent une grandeur importante de la signature d'un niveau piège. En effet, la capture d'un électron (trou) requiert la proximité « géographique » de l'électron (trou) et du piège. La vitesse v_{thn} (v_{thp}) traduit la fréquence de passage d'un électron (trou) à proximité des pièges et σ_n (σ_p) mesure la capacité du piège à capter un porteur libre. Plus cette grandeur est élevée plus le piège intervient facilement dans le processus de génération-recombinaison.

Expression des taux de capture e_n et e_p

A l'équilibre thermodynamique, les processus de capture et d'émission doivent satisfaire le principe de la conservation de la charge. Ce principe définit que la capture et l'émission des électrons et des trous via les équations de réaction se produisent à la même vitesse, de telle sorte que les taux de recombinaisons nets soient toujours égaux à 0. Cette condition s'exprime par les égalités suivantes :

$$\begin{cases} fN_T e_n = (1 - f)N_T n c_n \\ (1 - f)N_T e_p = fN_T p c_p \end{cases} \quad \text{Équation 2-16}$$

avec n et p les concentrations d'électrons et de trous dans le matériau.

Les expressions des taux d'émissions e_n et e_p s'obtiennent en reportant dans les équations 2-16, les expressions des équations 2-14 et 2-15 ainsi que les densités d'électrons et de trous :

$$e_n = \sigma_n v_{thn} g_n N_C e^{-\left(\frac{E_C - E_T}{kT}\right)} \quad \text{Équation 2-17}$$

$$e_p = \sigma_p v_{thp} (g_p)^{-1} N_V e^{-\left(\frac{E_T - E_V}{kT}\right)}$$

avec N_C et N_V les densités effectives d'état dans la bande de conduction et de valence.

L'interaction d'un centre avec la bande de conduction ou de valence dépend de la valeur des sections efficaces σ_n et σ_p . Un échange privilégié avec la bande de conduction sera telle que $e_n > e_p$. Cette condition est généralement vérifiée lorsque $(E_C - E_T) < (E_T - E_V)$ (niveaux dans la demi-bande interdite supérieure). Inversement, l'interaction privilégiée d'un trou avec la bande de valence sera telle que $e_p > e_n$ pour des niveaux localisés dans la partie inférieure de la bande interdite.

2.3.1.3 Détermination du taux d'émission d'un centre : Analyse DLTS

La présence de défauts peut influencer le comportement électrique des dispositifs. Les techniques de mesure de la charge d'espace exploitent cette propriété, les défauts étant susceptibles de modifier la concentration de charges fixes dans la zone de charge d'espace (ZCE) de la structure analysée. Les méthodes de spectroscopie capacitive de niveaux profonds (Deep Level Transient Spectroscopy : DLTS) reposent sur la mesure de la variation du taux d'occupation des défauts présents dans une zone de charge d'espace. Un signal d'excitation modifie tout d'abord l'état de charge des défauts. Une fois le signal d'excitation retiré, le retour à l'équilibre s'accompagne d'une variation de la ZCE et donc de la capacité de désertion associée, traduisant ainsi la présence de niveaux profonds dans la zone de charge d'espace de la structure étudiée. Cette dernière peut être une jonction PN, une structure Schottky ou une structure Métal – Isolant - Semi-conducteur. La capacité de désertion C_T mesurée dans le cas d'une diode polarisée en inverse, est donnée par :

$$C_T = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{W} = S \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \rho}{2(V_D - V_r)} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 2-18}$$

avec S la surface de la jonction, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la constante diélectrique relative du matériau semi-conducteur, ρ la densité de charge volumique dans la ZCE, V_D le potentiel de diffusion et V_r la valeur algébrique de la tension de polarisation inverse appliquée.

Dans la pratique, la valeur de la capacité est mesurée en haute fréquence (1 MHz) en superposant sur la tension de polarisation continue un signal sinusoïdal de faible amplitude (typiquement 100 mV). La fréquence de la tension sinusoïdale doit être choisie suffisamment grande devant la constante de temps τ de retour à l'équilibre des défauts présents dans la ZCE.

2.3.1.4 Transitoires capacitatives

La capture ou l'émission de porteurs par des pièges modifie la densité de charges fixes dans la zone de désertion de la structure considérée. Il en résulte des variations de la capacité de transition pendant le vidage des pièges. Prenons le cas d'une jonction P⁺N, doté d'un substrat de type N de dopage N_D présentant des pièges à électrons en concentration N_T et introduisant un niveau d'énergie E_T dans la bande interdite. On admettra que ce piège à électrons soit neutre après la capture d'un électron et soit chargé positivement dans le cas contraire (centre donneur). La figure 2-16 suivante illustre le cycle de polarisation appliqué à la jonction, permettant de remplir les défauts d'électrons, puis de suivre le vidage des pièges à électrons présents dans la ZCE.

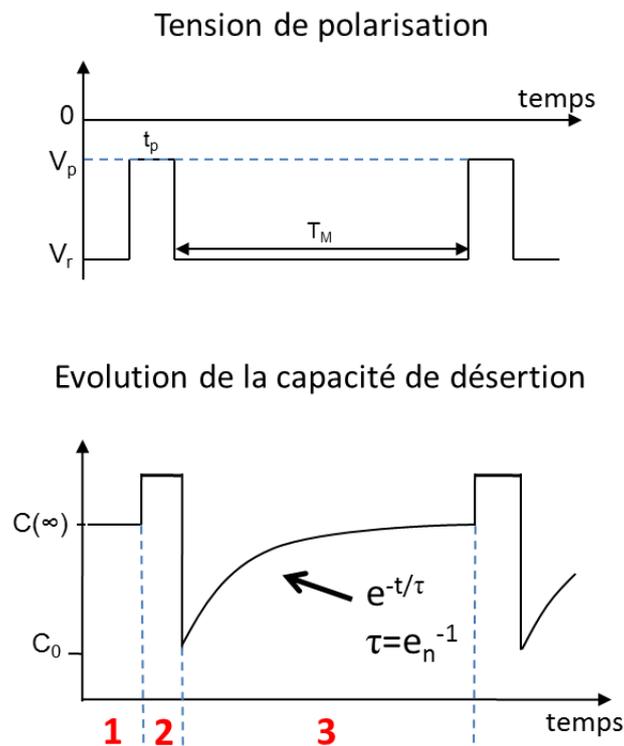


Figure 2-16 : Illustration du cycle de polarisation appliqué à l'échantillon étudié et sous test.

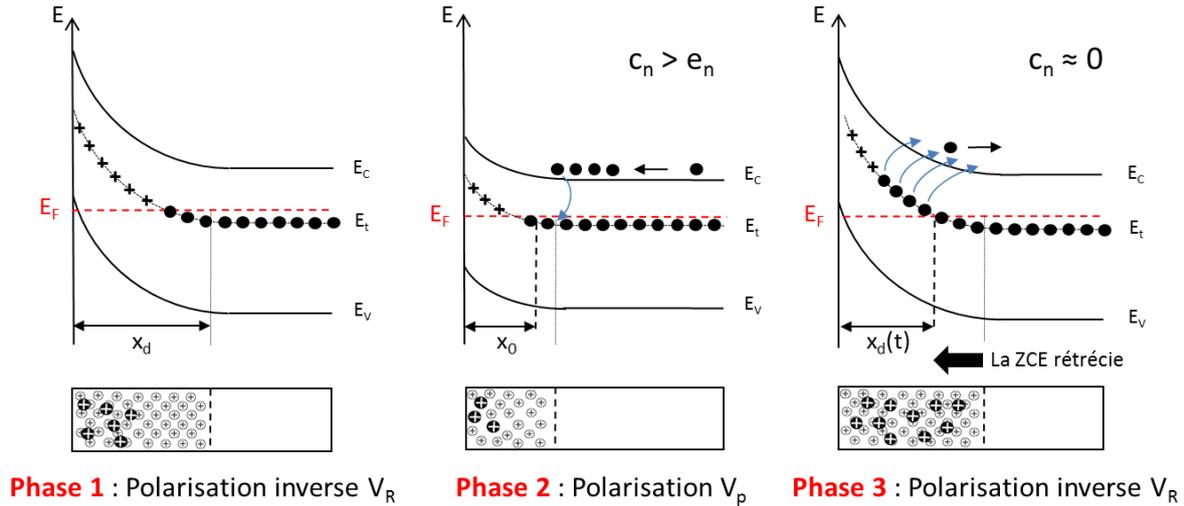


Figure 2-17 : Diagrammes de bandes d'énergie et évolution de la ZCE de l'échantillon sous test présentant les 3 phases du cycle de polarisation.

Phase 1 : Sous polarisation inverse V_r , la concentration en porteurs libres est très faible dans la zone de charge d'espace. Les pièges à électrons, présents dans cette zone sont vides. L'extension de la ZCE est notée x_d et la valeur de la capacité de transition est notée $C(\infty)$.

Phase 2 : La polarisation V_p de la diode permet le remplissage des pièges. La largeur de la ZCE est telle que $x_0 < x_d$. Les pièges présents en dessous du niveau de Fermi dans l'intervalle $[x_0 ; x_d]$ se remplissent d'électrons, pour peu que la polarisation V_p soit maintenue suffisamment longtemps.

Phase 3 : En revenant en polarisation inverse V_R , les pièges réémettent les électrons capturés avec une constante de temps τ dépendant de la température, d'où la variation transitoire de la capacité de désertion de la valeur C_o à la valeur $C(\infty)$. L'expression de la capacité transitoire, pendant tout le processus d'émission des électrons par les pièges peut s'exprimer de la forme suivante :

$$\Delta C(t) = -C_T(\infty) \frac{N_T}{2N_D} e^{-e_n t} \quad \text{Équation 2-19}$$

La mesure de la capacité transitoire permet d'extraire les paramètres caractéristiques du piège (σ_a , E_a , N_T). En effet, nous voyons que l'amplitude du signal est proportionnelle à la concentration de défauts N_T et que sa constante de temps τ est égale à l'inverse du taux d'émission e_n . Cette mesure doit être réalisée à différentes températures pour pouvoir remonter graphiquement à la section efficace de capture et à la position du niveau dans la

bande interdite. Connaissant le type de dopage, N ou P, du matériau et le sens de variation de la transitoire capacitive, nous sommes en mesure de déterminer la nature du piège, à savoir si celui-ci est un piège à porteurs majoritaires ou un piège à porteurs minoritaires. Cette information est nécessaire pour localiser totalement le niveau énergétique du centre dans la bande interdite, et notamment savoir si l'énergie d'activation mesurée E_a est référencée par rapport à la bande de conduction (piège à électrons) ou par rapport à la bande de valence (piège à trous). Toutes ces informations sont accessibles via la technique de spectroscopie des niveaux profonds DLTS.

2.3.1.5 Extraction des paramètres physiques caractéristiques d'un défaut

Paramètres physiques caractéristiques, signature d'un défaut

Différentes méthodes permettent de traiter les transitoires capacitives et d'extraire la concentration et le taux d'émission d'un centre. Nous présenterons uniquement la méthode de D.V. Lang [117] à l'origine de toutes les autres méthodes de traitement en DLTS.

La caractérisation d'un défaut repose sur la détermination des propriétés et paramètres suivants :

- La nature du défaut, à savoir sa qualité de piège à porteurs majoritaires ou minoritaires (selon le type de dopage du matériau) ou bien encore de centre de recombinaison,
- La position du niveau énergétique par rapport à l'une des bandes permises, généralement la plus proche du niveau : $E_C - E_T$ ou $E_T - E_V$,
- La section efficace de capture σ_n ou σ_p du défaut, selon qu'il s'agisse d'un piège à électron ou d'un piège à trous.
- La concentration N_T du piège et éventuellement sa distribution spatiale.

Un défaut peut être identifié en traçant la grandeur $\ln(e_n/T^2)$ en fonction de T^{-1} . Les points doivent s'inscrire sur une droite d'Arrhénius dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de remonter à la signature du défaut :

$$\ln\left(\frac{e_n}{T^2}\right) = \sigma_{an} - \frac{E_{an}}{kT} \quad \text{Équation 2-20}$$

D'un point de vue quantitatif, une signature est un couple (E_{an}, σ_{an}) dont E_{an} est l'énergie d'activation apparente et σ_{an} la section efficace de capture apparente. Cette signature ne donne cependant ni la position effective du niveau piège $E_a=(E_C-E_T)$ ou (E_T-E_V) ni la section efficace de capture σ_n , du fait des variations d'enthalpie et d'entropie au cours de l'ionisation du piège [99] [118] [119] [120]. En règle générale, l'identification se fait simplement en comparant les paramètres physiques apparents à savoir les signatures (E_{an}, σ_{an}) . A noter que la détermination de l'énergie d'activation suppose par ailleurs, l'absence de mécanisme d'émission assistée par champ électrique. En pratique, les tensions appliquées sur les structures de tests peuvent perturber les émissions thermiques. Cet effet, connu sous le nom de "effet Poole Frenkel" diminue artificiellement l'énergie d'activation E_a et augmente les vitesses d'émission e_n .

Principe de la technique introduite par D.V. Lang

Les techniques de spectroscopie transitoire des niveaux profonds ont constitué un pas décisif dans l'étude des défauts dans les semi-conducteurs. Un classement des défauts électriquement actifs a ainsi pu être établi.

La construction d'un signal DLTS repose sur l'exploitation de la variation de la capacité de désertion d'une diode polarisée en inverse. Il s'agit, pour différentes températures, de mesurer les constantes de temps d'émission d'un seul et même centre. C'est D. V. Lang [117], qui le premier, a eu l'idée de remonter à la valeur de cette constante de temps en exploitant les valeurs d'une capacité transitoire évoluant dans une fenêtre temporelle $[t_1, t_2]$, en fonction de la température. Les instants t_1 et t_2 sont des paramètres et la température T constitue la variable. La nature spectroscopique de la méthode repose sur le fait que le signal S_{DLTS} varie avec la température, permettant ainsi de remonter à la dépendance du taux d'émission e_n avec la température.

D'un point de vue pratique, la capacité transitoire est analysée par un double échantillonneur bloqueur, d'où le nom de cette méthode : double boxcar. L'appareil est constitué de deux portes d'échantillonnage de largeur Δt , avec des positions t_1 et t_2 ajustables. Le principe de la mesure consiste à enregistrer l'évolution de la variation capacitive de retour à l'équilibre d'une jonction polarisée en inverse, dans une fenêtre d'observation $[t_1, t_2]$, à différentes températures (cf. figure 2-18a).

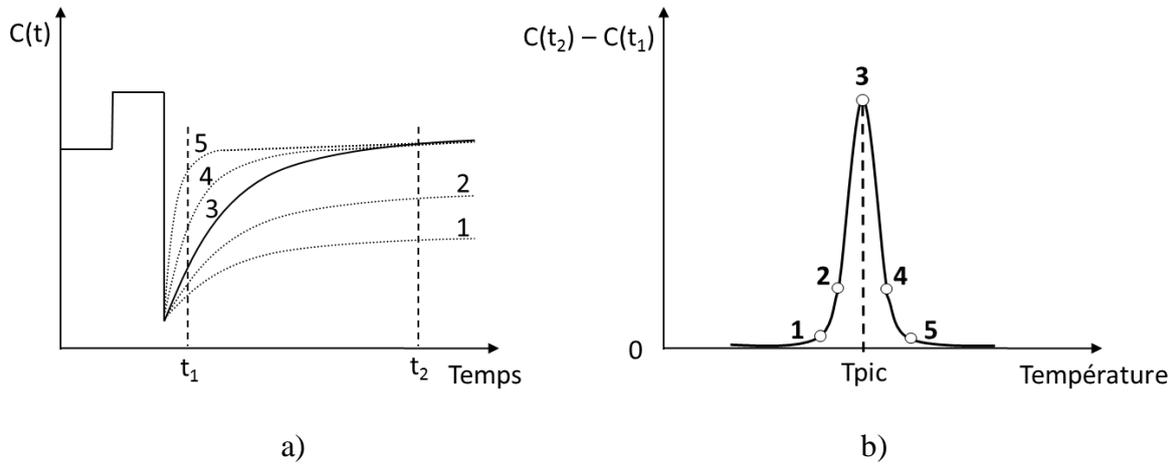


Figure 2-18 : a) Capacité transitoire de retour à l'équilibre d'une diode polarisée en inverse. b) Variation capacitive (spectre DLTS) en fonction de la température.

La figure 2-18b ci-dessus présente un exemple de spectre DLTS correspondant à l'évolution de la variation capacitive $C(t_2)-C(t_1)$ sur une large plage de température (typiquement entre 80K et 350K). A très basses températures, la cinétique d'émission des porteurs par les centres présents est lente. Il n'y a aucune variation notable de la capacité, si bien que $C(t_2)-C(t_1)=0$. On dit alors des centres, qu'ils sont gelés. A l'inverse, à très hautes températures l'activation thermique du centre est très rapide, de sorte que la plupart des porteurs piégés sont d'ores et déjà tous libérés avant l'instant t_1 . On retrouve alors la condition $C(t_2)-C(t_1)=0$. Entre ces deux comportements extrêmes, il existe une plage de température dans laquelle la variation de la capacité transitoire passe par un maximum pour une fenêtre d'observation $[t_1, t_2]$ donnée.

La présence d'un pic DLTS témoigne de la présence d'un piège. Dans le cas particulier d'un échantillonnage « double boxcar », on déterminera précisément l'émissivité e_n du centre à la température T_{pic} du pic DLTS de la figure 2-18b, par l'expression :

$$e_n(T_{pic}) = \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation 2-21}$$

Cette expression suppose que les transitoires capacitatives ne soient constituées que d'une seule exponentielle. Ceci ne sera effectivement le cas que si les différents niveaux profonds présents dans la bande interdite possèdent chacun des signatures suffisamment éloignées pour n'être actifs que sur des plages de températures bien disjointes.

Par la suite, il suffit de relever la position du pic pour différents couples (t_1, t_2) . On dispose alors d'autant de couples $(e_n(T_{pic}), T_{pic})$ que de couples (t_1, t_2) . Le tracé d'Arrhenius $\ln(T_{pic}^2/e_n(T_{pic}))$ en fonction de $1/T_{pic}$ est une droite dont la pente nous permet de déduire l'énergie d'activation E_{an} du piège et l'ordonnée à l'origine sa section efficace de capture σ_{an} . La méthode permet également d'estimer la concentration moyenne N_T des défauts balayée par la zone désertée pendant la phase de retour à l'équilibre des centres.

Evolution de la technique : DLTFs

La méthode introduite par D.V. Lang, bien que simple à mettre en œuvre, présentait quelques inconvénients découlant directement du fait que seulement deux valeurs de $C(t)$ n'étaient prélevés par transitoire. Le rapport signal sur bruit est faible et il n'est pas possible d'apprécier l'allure exponentielle du signal transitoire et notamment de savoir si l'on est en présence d'un niveau d'énergie discret ou d'un continuum de niveaux d'énergie (cas des états d'interface par exemple).

La méthode de traitement des transitoires capacitives utilisée par notre banc de mesure est celle introduite par S. Weiss [121], connue sous le nom de DLTFs (Deep Level Transient Fourier Spectroscopy). Celle-ci repose sur le calcul des coefficients a_n et b_n de la décomposition en série de Fourier des transitoires, coefficients à partir desquels nous sommes capables d'exprimer l'émissivité e_n d'autant de manières différentes qu'il y a de couples (a_n, a_m) , (b_n, b_m) et (a_n, b_n) possibles. Ce type de traitement permet d'autre part d'apprécier la qualité de l'allure exponentielle des signaux avec la notion de classe entre 0 et 60 et ainsi de ne conserver que les émissivités n'impliquant qu'une seule constante de temps, généralement pour des transitoires de classes supérieures à 40. Ainsi, cette méthode ne permet pas de traiter des transitoires multi-exponentielles résultant de la superposition de la réponse de plusieurs défauts sur une même plage de température.

2.3.2 Analyse des profils de dopage actif

La "Spreading Resistance Profiling" (SRP) est une technique de mesure de résistance d'étalement entre deux pointes permettant de remonter aux profils de concentrations de porteurs libres (dopage actif), dans les semi-conducteurs. Elle offre une forte résolution (en nm) géométrique en profondeur et permet également de balayer une large gamme de concentrations de porteurs libres (10^{12} - 10^{21} at.cm⁻³). Le profil de résistivité dans la direction perpendiculaire à l'interface peut fournir une image intéressante de la perturbation électrique comme cela a d'ores et déjà été démontré par ailleurs, dans de nombreuses études d'interface de soudure [98] [14] [7].

2.3.2.1 Principe de la Spreading Resistance

La technique de Spreading Resistance consiste à appliquer une différence de potentiel de l'ordre de quelques millivolts entre deux pointes posées sur un échantillon. La mesure du courant qui circule entre les deux pointes permet alors de déterminer la résistance locale du matériau. Les pointes utilisées présentent généralement un rayon de contact de 2,5 μm et l'écartement des pointes peut aller de 50 à 100 μm . Les lignes de champ électrique, et donc de courant, s'établissent entre les pointes. La résistance que l'on mesure, est celle du matériau entre les deux pointes.

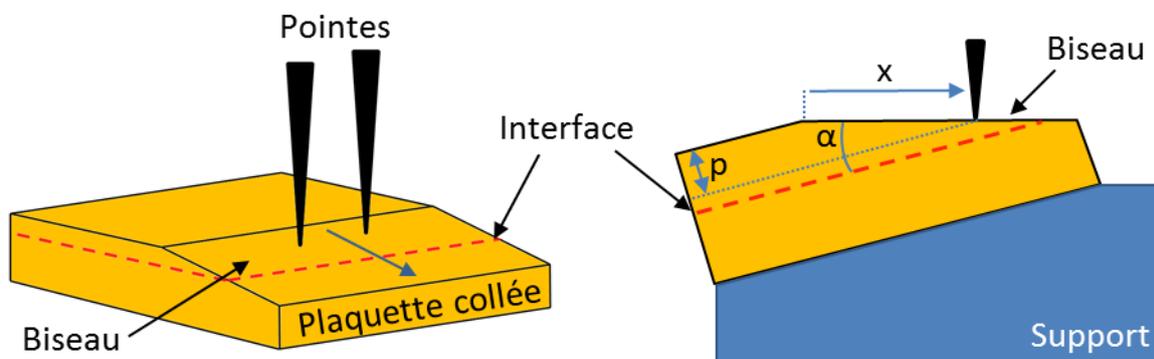


Figure 2-19 : Schéma de principe d'une mesure de Spreading Resistance sur un biseau d'angle α .

La résistance réellement mesurée dépend du matériau et de la résistance de contact via la relation $R_{SR} = R_m + R_c$ où R_m est la résistance du matériau et R_c la résistance de contact. Il est donc très important d'avoir une résistance de contact aussi constante que possible. Pour cela il faut tenir compte de plusieurs éléments : l'état de surface de l'échantillon, l'état des pointes, le niveau de dopage ou encore l'orientation cristalline de l'échantillon. Afin d'assurer une bonne

reproductibilité des mesures, une grande attention est portée à l'étalonnage de l'appareil en fonction du niveau de dopage et de l'orientation cristalline, à la propreté des échantillons ou au conditionnement des pointes. D'autre part, le système de mesure utilisé est équipé d'un mécanisme pneumatique de descente des pointes permettant de diminuer leur vitesse d'approche et d'assurer une pression de contact ne dépassant pas leur propre poids.

A partir d'un biseau de faible inclinaison (17° à 5°), en déplaçant les pointes le long du biseau, on peut alors obtenir un profil de résistance en profondeur de l'échantillon étudié (cf. figure 2-19). Le déplacement des pointes s'effectue généralement avec un pas pouvant aller de $0,25 \mu\text{m}$ à $250 \mu\text{m}$. Le choix de l'angle du biseau et du pas de déplacement, selon les profondeurs étudiées, sont autant de paramètres qui doivent être considérés afin d'améliorer la qualité de la mesure.

La mesure de la résistance R_{SR} (Spreading Resistance) fournit directement un profil qu'il est ensuite nécessaire de convertir pour obtenir le profil en résistivité ou en concentration de porteurs libres. Cette étape de calcul fait appel à différents modèles de conversions. Selon la nature du matériau: type p, type n, jonction p/n, oxyde... la combinaison de plusieurs algorithmes de calcul est recommandée.

2.3.2.2 Méthode d'estimation de la valeur de la charge à l'interface Q_{SS}

A partir des profils de porteurs libres obtenus, une recherche d'extremum est effectuée à l'interface. En cas d'accumulation de porteurs à l'interface, on relève le maximum de concentration. En cas d'appauvrissement, on relève le minimum de concentration. A partir de ces valeurs et du dopage du substrat, on calcule le potentiel à l'interface $e\Phi_0$ donné par :

$$e\Phi_0 = kT \cdot \ln\left(\frac{N_{int}}{N_D}\right) \quad \text{Équation 2-22}$$

avec N_{int} et N_D les concentrations de porteurs libres respectivement à l'interface et dans le volume, dans le cas d'un substrat de type N.

Enfin, la charge Q_{SS} à l'interface peut être estimée à partir du réseau de courbes de la figure 1-32 présenté dans le chapitre I section §1.3.4, établi par P. Lecerf [14], présentant l'évolution du potentiel d'interface en fonction du niveau de dopage du substrat, pour différentes densités de charges Q_{SS} . Cette procédure permet de déterminer la valeur du potentiel à $0,5 \text{ mV}$ près, et le niveau de dopage de l'interface entre 5 et 50% près. La mesure

d'un plus grand nombre d'échantillons permet de réduire cette marge d'erreur et de déterminer plus précisément Q_{SS} .

2.3.2.3 Caractérisation des interfaces par Spreading Resistance

Des mesures de profils de dopage ont été réalisées en différents endroits d'une plaquette collée (interface à 13 μm de la surface), selon la position des différentes régions recombinantes cartographiées par PCD. Nous avons constaté une corrélation entre l'allure des profils de dopage et la distribution des valeurs de durées de vie effectives. Ainsi, les profils relevés dans l'ensemble des régions de plus fortes durées de vie effectives (taches circulaires, cf. figure 2-3) présentent systématiquement un appauvrissement du dopage actif à l'interface de près d'une décade (cf. figure 2-20a). A cette diminution du dopage actif correspond la présence d'une barrière de potentiel pour les majoritaires, que l'on peut elle-même associer à la présence d'une charge nette négative située à l'interface. Nous avons estimé les valeurs des charges et potentiels associés en utilisant la méthode de calcul décrite précédemment (§2.3.2.2). La densité de charge Q_{SS} varie entre $3,5 \cdot 10^9$ et $2 \cdot 10^{10}$ e/cm², pour des hauteurs de barrière de potentiel $e\Phi_0$ comprises entre 0,009 et 0,06 eV. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées dans la littérature scientifique [14] [85].

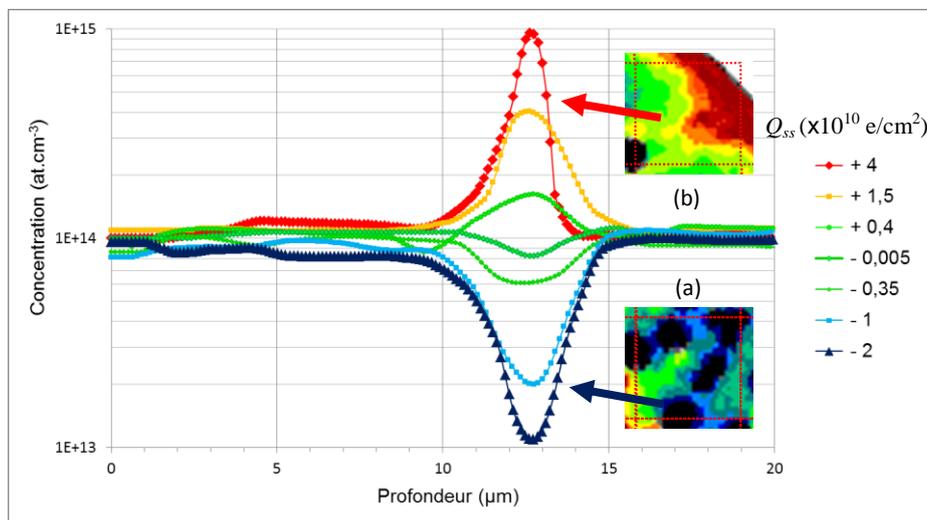


Figure 2-20 : Profils de dopage mesurés par SRP a) dans les zones de forte durée de vie effective et b) dans le reste de la plaquette.

En dehors des taches, le dopage actif à l'interface est nettement plus dispersé avec une compensation du dopage phosphore moins importante et par endroits, des zones surdopées avec des pics de concentrations allant jusqu'à 10^{15} at.cm⁻³. Ces surdopages sont uniquement localisés en périphérie. Dans ces zones, le nombre de charges libres augmente,

vraisemblablement due à une ségrégation possible du dopant, un phénomène déjà rencontrés dans les joints de grains [122] (cf. figure 2-20b). Ces profils de dopage traduisent la présence d'une densité de charges positives [14]. Les densités de charges évoluent entre 4.10^9 et 4.10^{10} e/cm², pour des barrières de potentiel variant entre 0,01 et 0,06 eV. Certaines régions présentent quant-à-elles de très faibles barrières de potentiel aux alentours de -0,005 eV (courbes vertes), valeur très inférieures à l'énergie d'agitation thermique ($e\Phi_0 \sim 0,5.kT$) et donc négligeables pour la conduction électrique.

Nous avons également effectué des mesures analogues sur les interfaces enterrées à 55 μm , avec des résultats et comportements identiques.

Représentation gaussio-arithmétique de Henry des concentrations à l'interface

La représentation gaussio-arithmétique de Henry est une méthode graphique de visualisation de résultats de mesures, utilisée pour apprécier la qualité gaussienne d'une distribution statistique. Si l'ensemble des grandeurs mesurées s'inscrit sur une droite, dite « droite de Henry », cela garantit la nature gaussienne de la distribution et nous permet de lire rapidement sa valeur moyenne et son écart type. La valeur moyenne correspond alors à l'abscisse m du point sur la droite d'ordonnée 50%. En ce qui concerne la valeur de l'écart-type σ , celle-ci est telle que l'intervalle $[m - \sigma ; m + \sigma]$ regroupe 68% de la population des valeurs mesurées. Ainsi, aux ordonnées 16% et 84% correspondent respectivement les abscisses $(m - \sigma)$ et $(m + \sigma)$. La différence entre ces deux abscisses permet de déterminer la valeur 2σ .

L'analyse statistique de l'ensemble des concentrations de porteurs libres à l'interface révèle trois populations différentes. Celles-ci sont représentées de trois couleurs différentes sur la figure 2-21. Malgré un léger chevauchement des populations, il apparaît clairement une tendance avec un alignement des points formant plusieurs droites de Henry caractéristiques de distributions gaussiennes. Des pentes différentes peuvent signifier la présence de dopants de différentes natures et donc des signatures de distributions statistiques différentes.

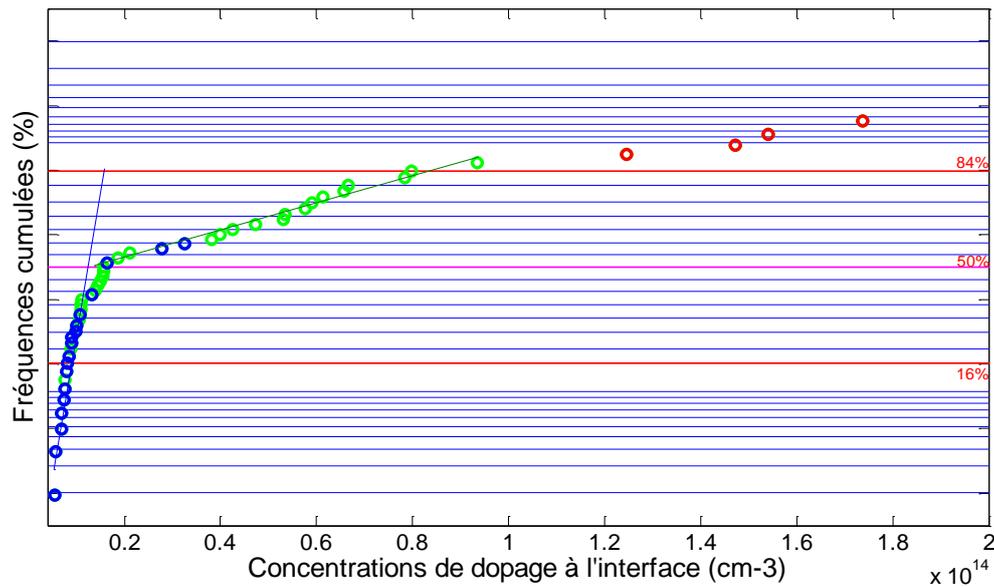


Figure 2-21 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif mesurées par Spreading Resistance Profiling au niveau de l'interface Si-Si.

(●) Concentrations de porteurs à l'intérieur des taches circulaires de la cartographie

μPCD. (●) Concentrations à l'interface en dehors des taches.

(●) Surdopage à l'interface.

La population de concentrations mesurées dans les taches circulaires de fortes durées de vie, présente une valeur moyenne de porteurs égale à $8,4 \pm 1,6 \cdot 10^{12} \text{ at.cm}^{-3}$ (données en bleu). La seconde population de concentrations à l'interface correspond aux régions de plus faibles compensations, avec une concentration moyenne de porteurs égale à $5,4 \pm 1,7 \cdot 10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$ (données en vert). Les données en rouge correspondent aux zones d'accumulation mesurées à l'interface Si-Si. L'ensemble des points en rouge n'apparaît pas sur la figure pour des questions d'échelle. Néanmoins tracés seuls, ces valeurs ne semblent pas suivre une distribution gaussienne et s'échelonnent entre 10^{14} et $10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$. Ces différentes activités dopantes à l'interface Si-Si, confirment la présence d'états d'interface de différentes natures, en cohérence avec l'observation de pentes de distribution statistiques différentes.

Il apparaît que la nature électrique de l'interface est peu contrôlable, avec essentiellement l'apparition de barrières de diffusion d'électrons. De tels comportements sont également observés sur des assemblages Si-Si dont les surfaces ont été rendues hydrophiles après un nettoyage RCA [14] [123] [44]. La dispersion des concentrations à l'interface entre 10^{13} et $10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$, pourrait être liée à l'existence de zones d'interface de faible énergie de

liaisons, ou bien encore à la présence de nano-vides, entraînant ainsi une diminution de la surface conductrice et donc une augmentation de la résistance à l'interface [124]. On ne peut pas écarter également l'hypothèse d'une contamination par des impuretés qui diffuseraient et se piégeraient à l'interface, engendrant ainsi une augmentation de la résistivité par compensation des états donneurs N_D par des états accepteurs N_A , voire une inversion si $N_A > N_D$ au niveau de l'interface. Bien qu'une telle modulation de l'activité dopante à l'interface par des impuretés soit tout-à-fait envisageable, un tel scénario n'exclue pas la participation conjointe de défauts structuraux sans lesquels il ne serait pas possible d'expliquer la présence localisée des taches de la figure 2-3.

2.3.3 Etude expérimentale DLTS

2.3.3.1 Description du banc expérimental de caractérisation DLTS

Les mesures DLTS ont été effectuées sur un banc de mesure commercial Bio-Rad DL8000. L'échantillon analysé (jonction P^+N , N^+P , Schottky ou structure MIS) est placé dans un cryostat à circulation continue d'azote liquide. Dans l'enceinte, la plage utile de températures se situe entre 90 K et 550 K. La régulation en température est commandée à partir d'un ordinateur, via un contrôleur de température dont les principales caractéristiques sont :

- Une température fixée avec une précision de $\pm 0,5$ K
- Une rampe de température variable de 0,01-0,75 K/s

Le pas en température est choisi en fonction de la qualité et donc de la classe du signal transitoire échantillonné. Une classe supérieure à 40 témoigne de l'allure d'un signal exponentiel. Dans ce cas le pas en température est réduit pour enregistrer un maximum de transitoires sur la plage de températures dans laquelle l'activité du centre est visible, de par l'existence même d'une variation de capacité transitoire. Ce procédé conduit à une meilleure estimation de la signature des défauts. Elle permet également, outre le gain de temps, d'éviter de sauvegarder des transitoires inutiles car inexploitable. L'échantillon est connecté, à l'entrée du capacimètre. L'échantillon peut-être polarisé au travers du capacimètre par un générateur interne ou bien polarisé via un générateur externe. Dans les deux cas, le capacimètre est shunté par l'intermédiaire d'un interrupteur électronique, pendant l'application de l'impulsion de remplissage (cf. figure 2-16), évitant ainsi la saturation du capacimètre pendant cette phase.

1. Un ordinateur muni d'une carte d'acquisition et du logiciel de pilotage
2. Un capacimètre Boonton
 - Sensibilité du capacimètre de 0,01 pF
3. Un cryostat
 - Température fixée avec une précision de $\pm 0,5K$
 - Rampe de température variable de 0,01 – 0,75 K/s
4. Un générateur d'impulsions
5. Un module d'excitation optique
6. Une pompe à vide
7. Une bonbonne d'azote liquide

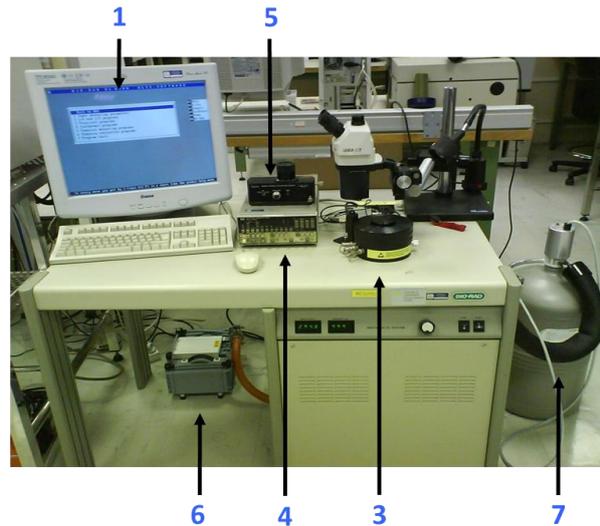


Figure 2-22 : Banc de caractérisation DLTS : Bio-Rad DL8000.

La source de tension programmable (de -20 V à 20 V avec un pas minimum de 1 mV) polarise l'échantillon en inverse avec une tension V_R au travers du capacimètre. La durée t_p de l'impulsion de remplissage d'amplitude V_p est comprise entre 500 ns et 1000 s (figure 2-16). Le niveau bas de l'impulsion de remplissage correspond à la tension de polarisation inverse V_R de la diode. Le début de l'échantillonnage des transitoires capacitives, traduisant l'émission des porteurs piégés par les défauts, commence dès la fin de l'impulsion de tension V_p .

Le capacimètre Boonton 72B fonctionne avec un signal alternatif d'amplitude 100 mV, à la fréquence de 1 MHz. La plage de variation de la capacité pouvant être très inférieure à la valeur de la capacité de désertion, l'appareil est doté d'un système de compensation automatique. La sensibilité du capacimètre est au mieux de 0,01 pF. Le capacimètre délivre un signal analogique qui est ensuite échantillonné par un voltmètre numérique. Le début de l'échantillonnage est synchronisé sur le front descendant de l'impulsion de tension de remplissage des défauts (fin de l'excitation). Les résultats des mesures sont ensuite traités par un programme qui permet de déterminer, entre autres, la signature des défauts. La méthode de traitement utilisée est la méthode DLTFs de S. Weiss [121].

2.3.3.2 Réalisation de structures de tests pour l'analyse DLTS

L'analyse DLTS repose sur la mesure de la variation capacitive accompagnant la variation de la quantité de charges fixes dans une zone de charge d'espace. Dans notre cas, deux types de structures sont adaptés à l'analyse DLTS : la jonction Schottky et la jonction

dissymétrique P⁺N. L'utilisation de diodes Schottky ne permet d'injecter électriquement que des porteurs majoritaires, à moins d'accompagner l'impulsion de remplissage d'une impulsion lumineuse pour la création de paires électron-trou (Technique MCTS - Minority Carrier Transient Spectroscopy) [99] [125] [126] [127]. L'utilisation de jonctions bipolaires permet quant à elle d'injecter électriquement des porteurs minoritaires et majoritaires sans artifice optique.

Toute étude DLTS nécessite la réalisation des structures à même de permettre la mesure de la variation de la capacité de désertion et donc la détection et la caractérisation des défauts présents dans le matériau à analyser. Nous présenterons ici très succinctement les différents procédés technologiques utilisés en vue de l'obtention de structures de tests pour la DLTS. Bien que structurellement simple, leur réalisation a nécessité un important travail de mise en œuvre, avec la mise au point de procédés technologiques reproductibles et adaptés aux équipements disponibles au LMP et sur la plate-forme du CERTeM. La définition des procédés technologiques destinés à la réalisation de structures de tests pour la DLTS doit satisfaire les conditions suivantes :

- Faire intervenir un minimum d'étapes technologiques. En effet, chaque étape technologique est susceptible d'introduire de nouveaux défauts. Il devient alors difficile d'associer les défauts détectés aux seules étapes technologiques de collage des plaquettes et de traitement de l'interface.
- Le bilan thermique doit être aussi faible que possible, au plus 400°C, température à laquelle on peut raisonnablement estimer qu'il n'y a pas de modification de la distribution des défauts. Nous étudions les propriétés électriques des défauts présents à l'interface de soudure après recuit, soit après un bilan thermique donné. Les étapes nécessaires à la réalisation du composant de test ne doivent donc pas modifier ce bilan thermique.
- Aucune contamination ne devra être introduite par les étapes technologiques de fabrication des diodes de tests. Il est donc recommandé d'éviter l'usage d'un masque dur (shadow-masking) pour le dépôt de contacts métal/semi-conducteur. Aucuns défauts, autres que ceux issus d'une décoration intentionnelle de l'interface de collage par des métaux nobles (cf. §3.3), ne devraient être détectés sur les échantillons témoins après une analyse DLTS.

- Le courant en polarisation inverse de la structure de test devra être aussi faible que possible. Ceci afin d'éviter que le mécanisme de génération/recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace analysée ne vienne perturber le processus de réémission des porteurs à l'origine de la capacité transitoire mesurée. En effet, l'analyse DLTS néglige l'influence du taux de capture c_n des électrons devant le taux d'émission des électrons e_n par les centres présents dans la ZCE, telle que $e_n \ll n_{inv} \cdot c_n$ avec n_{inv} la densité de porteurs libres dans la zone de charges d'espace en polarisation inverse. Nous avons considéré comme acceptable, des structures de tests présentant des densités de courant de fuite maximales inférieures à $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une polarisation inverse de -5 V .

2.3.3.3 Réalisation des jonctions métal semi-conducteur

Nettoyage des échantillons

La réalisation de jonctions Schottky nous permet d'analyser les défauts présents à l'interface de soudure. Avant la phase de dépôt du métal, nécessaire à la réalisation du contact redresseur, les échantillons sont nettoyés avec les procédés chimiques suivants :

Tableau 2-2 : Procédé de nettoyage réalisé avant dépôt du métal.

Etape	Fonction	Produits chimique et concentrations	Temps du bain et température
CARO Rinçage	Retrait des composés organiques et métalliques	H_2SO_4 (96%) + H_2O_2 (1 : 1) Eau désionisée	10min – 120°C
HF Rinçage	Retrait de l'oxyde créé lors du CARO	HF (50%) : H_2O (1 : 1) Eau désionisée	1min – 20°C

Le nettoyage CARO est utilisé pour éliminer les composés organiques de la surface avant désoxydation dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) dilué. Après ce nettoyage, la métallisation peut être déposée sur la surface des échantillons.

Dépôt des contacts en face avant et en face arrière

Le contact redresseur a été effectué par pulvérisation cathodique de nickel (1000 \AA), dans un bâti disponible dans la salle blanche du CERTeM. Ce bâti de pulvérisation permet de déposer divers métaux à partir d'un plasma d'argon. La pression dans la chambre lors des dépôts était fixée à 5 mTorr et la puissance du générateur était fixée à 500 W , en régime continu, offrant ainsi une vitesse de dépôt de $1,3 \text{ nm/s}$. Ce type de dépôt devait nous permettre d'obtenir une hauteur de barrière Nickel/Silicium non passivé entre $0,4$ et $0,7 \text{ eV}$ [128]. Un

dépôt d'aluminium a ensuite été réalisé sur la face arrière des échantillons pour assurer un contact ohmique.

Gravure des contacts

Après le dépôt de la métallisation, les contacts sont réalisés par photolithographie puis gravure chimique afin de définir les motifs présents sur le masque représenté figure 2-23. Nous avons travaillé avec une résine positive d'épaisseur 1,3 μm . Après les étapes de séchage, d'insolation et de développement de la résine, celle-ci a ensuite été durcie à la température de 110°C pendant 2 minutes avant de procéder à la gravure humide du nickel dans une solution d'eau régale (HCl 37% : HNO_3 69,5% : H_2O [1 : 2 : 2]).

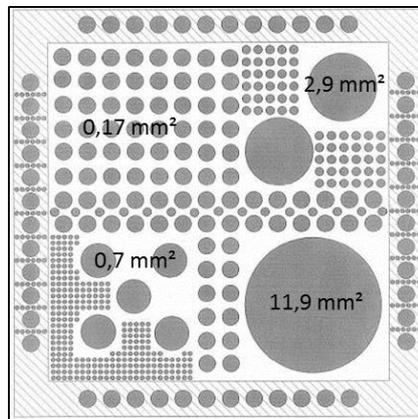


Figure 2-23 : Motifs des contacts Schottky réalisés pour les caractérisations DLTS.

Le masque de la figure 2-23 contient plusieurs tailles de motifs dont une matrice de 64 plots équidistants avec une surface de 0,17 mm^2 (diamètre 250 μm). Les mesures DLTS ont été effectuées essentiellement sur les plots de 11,9 mm^2 (diamètre 2 mm). Parce que la polarisation électrique des structures Schottky ne nous permet pas d'injecter de porteurs minoritaires, nous avons également effectué des mesures MCTS au centre de la matrice de diodes. Les diodes n'étant pas semi-transparentes, l'excitation lumineuse ne concerne que la périphérie des diodes, d'où la nécessité de travailler avec des diodes plus petites, afin de minimiser l'impact de l'injection de porteurs majoritaires au centre des diodes.

2.3.4 Résultats et discussion

En parallèle de l'utilisation de la technique d'analyse DLTS, les campagnes de mesures $I(V)$ et $C(V)$ réalisées sur les structures de tests nous apportent des informations qualitatives. La multitude de diodes disponibles par plaquette, nous a permis d'effectuer un grand nombre

de caractérisations de diodes. Les diodes adjacentes sont supposées identiques, du fait de conditions expérimentales identiques.

Les caractérisations courant-tension I(V) des dispositifs redresseurs (diodes Schottky et bipolaires) permettent de remonter à un certain nombre de paramètres physiques et technologiques parmi lesquels on peut citer la hauteur de barrière Φ_B et le facteur d'idéalité η . Ces paramètres dépendent de la qualité du matériau et notamment des taux de contamination en impuretés recombinautes et peuvent être déterminés par différentes méthodes tels que la mesure du courant en fonction de la température, par la mesure du courant en fonction de la tension ou par la mesure de la capacité en fonction de la tension.

2.3.4.1 Exploitation des caractéristiques électriques I(V)

Les caractéristiques présentées sur la figure 2-24 sont représentatives des mesures effectuées aussi bien dans des zones de faibles durées de vie que de fortes durées de vie, pour des températures allant de 300K à 100K. Les courbes I(V) sont représentées en échelle semi-logarithmique. Le facteur d'idéalité η peut être déduit de la partie linéaire du tracé semi-logarithmique ($> 3kT/q$) de la caractéristique en direct I(V). L'estimation du facteur d'idéalité η donne des valeurs proches de $1,2 \pm 0,15$ pour chaque température. Ceci indique que le mode de conduction prioritaire est bien de type thermoïonique [129] [130].

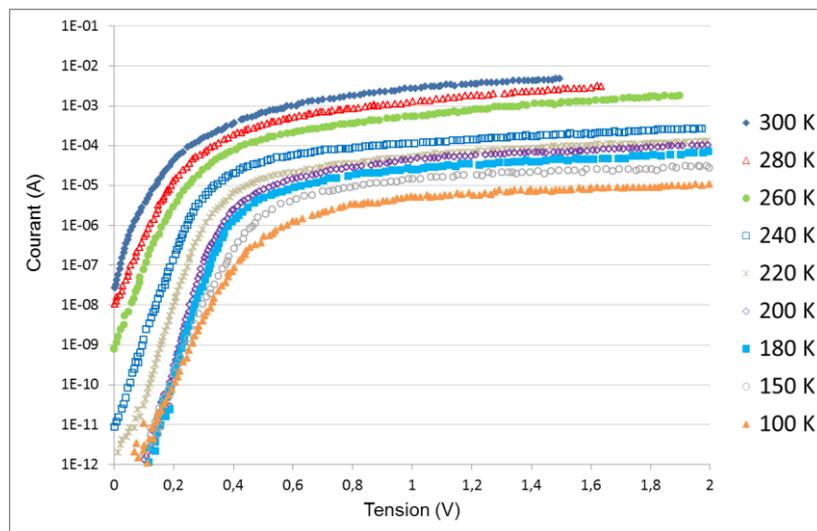


Figure 2-24 : Caractéristiques I(V) en direct, obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 µm de profondeur.

La tension de seuil oscille autour de 0,3 V à 300K puis augmente avec la diminution de la température pour atteindre pratiquement 0,5 V à 100K. Cette augmentation traduit un fort

décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction du fait du faible dopage du substrat. L'allure des courbes indique la contribution d'une seule barrière Φ_B d'environ 0,7 eV, cohérente avec l'utilisation d'une jonction Nickel/Silicium [131] [132] [128]. En effet, comme souligné dans la section §2.3.2.3, les valeurs des barrières de potentiel associées aux états d'interface ne semblent pas suffisamment élevées pour jouer un rôle significatif sur la conduction des diodes. Dans les matériaux à forte résistivité (à partir de 30 Ω .cm), le courant direct s'écarte très rapidement du régime théorique purement exponentiel au profit d'un régime ohmique limité par la résistance série. Bien que la variation de la résistance série R_s , en fonction de la température, semble évoluer en accord avec le modèle thermoïonique [130] [133], nous pouvons constater une variation prononcée à partir de 240K (cf. figure 2-24).

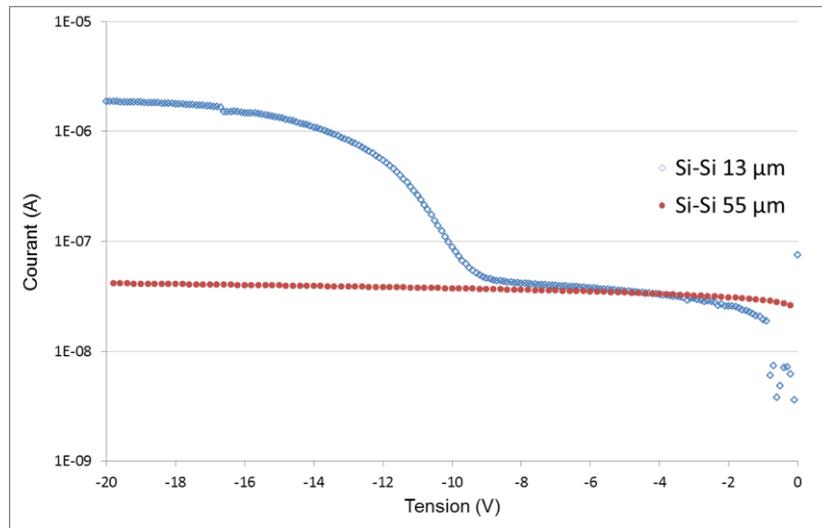


Figure 2-25 : Caractéristiques I(V) en inverse, obtenues sur des diodes Schottky dotées d'une interface à 13 μ m et 55 μ m de profondeur, à température ambiante.

Cette variation pourrait être attribuée à une modulation de la concentration de porteurs libres majoritaires en accord avec les observations de L. Dosza [134]. En effet, dans cette gamme de température et pour ce faible niveau de dopage phosphore des plaquettes, le balayage du niveau de Fermi avec la température est tel qu'il peut croiser des niveaux d'énergie profonds et notamment ceux liés à la présence d'états d'interface. Or, l'évolution du niveau de Fermi autour d'un niveau profond entraînera forcément une modification du taux d'occupation des centres, soit une hausse de la concentration de porteurs libres avec l'augmentation de la température, et par conséquent une diminution de la résistance série.

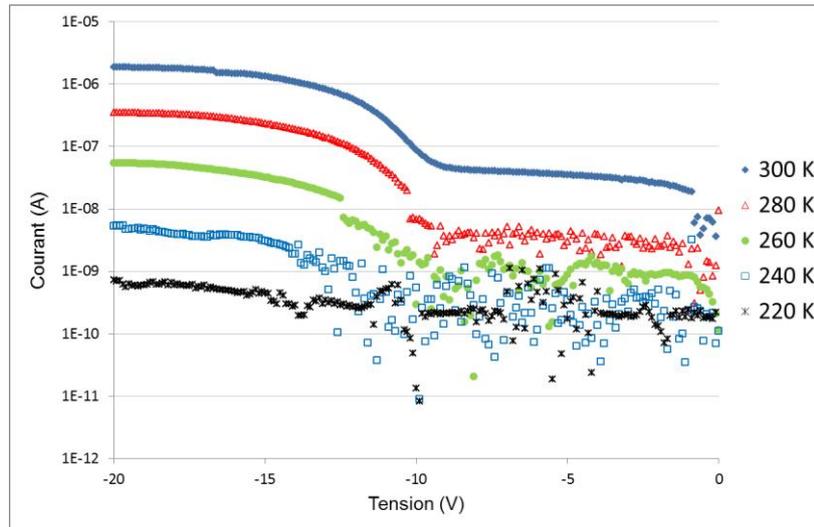


Figure 2-26 : Caractéristiques I(V) en inverse, obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 µm de profondeur.

En polarisation inverse, les échantillons dotés d'une interface à 55 µm (cf. figure 2-25) ne présentent aucune hausse significative du courant de fuite conformément au modèle thermoïonique. En effet pour ce niveau de dopage, il faudrait une tension inverse de -200 V pour que la zone de charge d'espace déserte sur 55 µm de profondeur. Les diodes Schottky dotées d'une interface à 13 µm de profondeur (figure 2-25 et figure 2-26) présentent une augmentation significative du courant de fuite de près d'une décade autour des -10 V, valeur pour laquelle la zone de charge d'espace atteint l'interface de soudure compte tenu du niveau de dopage utilisé. En principe, le courant de fuite est généralement limité par la hauteur de barrière. Cependant, si celle-ci est suffisamment élevée, on peut également ressentir l'influence de la génération de porteurs dans la zone de charge d'espace. Le courant est alors la somme de deux termes, l'un dû au franchissement de la hauteur de barrière par les porteurs minoritaires et l'autre dû à la génération de porteurs par les centres présents dans la zone de charge d'espace, (génération thermique). Cette élévation du courant de fuite sous champ électrique est l'une des conséquences du caractère recombinant de l'interface de collage.

2.3.4.2 Exploitation des caractéristiques électriques C(V)

Les variations des caractéristiques $1/C^2(V)$ de la figure 2-27 permettent d'évaluer le dopage du substrat lorsque la courbe est linéaire jusqu'aux faibles polarisations à $10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$.

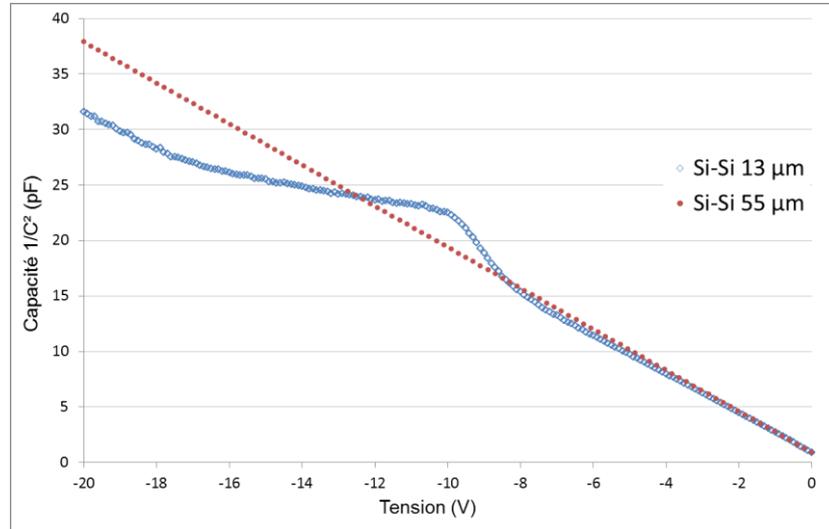


Figure 2-27 : Evolution de la capacité de désertion en fonction de la tension d'un échantillon doté d'une interface à 13 µm à température ambiante.

La figure 2-28 présente des caractéristiques $1/C^2(V)$ représentatives des mesures effectuées dans des zones de fortes durées de vie pour des températures comprises entre 100K et 300K. Nous pouvons constater, pour une tension de -10 V, une hausse de la valeur de la capacité de désertion, quelle que soit la température. Cette hausse de la capacité de désertion, traduit la présence de charges négatives (concentration de centres globalement accepteurs) à l'interface de soudure. Ces charges participent à la capture des porteurs libres entraînant ainsi une variation locale de la zone de charge d'espace et par conséquent de la capacité de désertion. En revanche, les mesures $1/C^2(V)$ effectuées sur des zones de plus faibles durée de vie, présentant une accumulation localisée de porteurs libres (cf. figure 2-20 du §2.3.2.3), ne s'accompagnent pas d'une diminution de la capacité de désertion. La variation de la densité de charges fixes en fonction de la tension ne peut être due qu'aux défauts présents à l'interface.

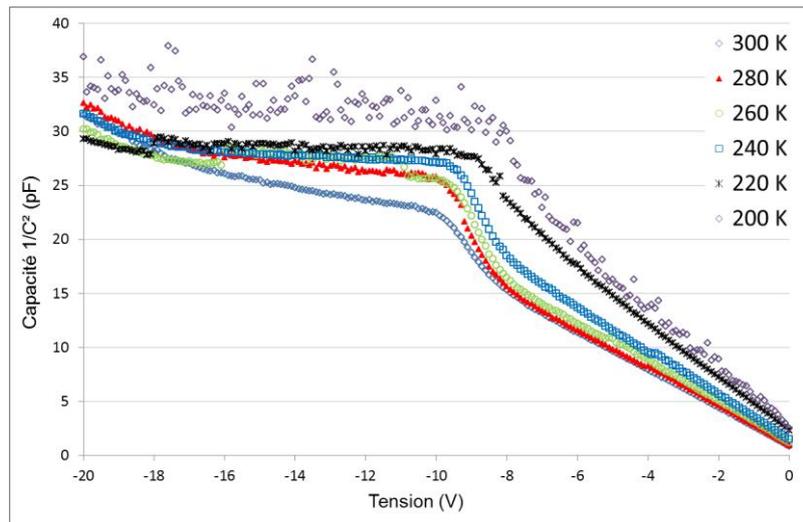


Figure 2-28 : Evolution de la capacité de désertion en fonction de la tension d'un échantillon doté d'une interface à 13 µm, pour différentes températures.

La présence de niveaux profonds dans la bande interdite du silicium influence fortement l'évolution de la capacité inverse entre 100K et 350K comme le montre l'évolution des caractéristiques de la figure 2-29. L'allure des caractéristiques capacité-tension, en fonction de la température et de la tension de polarisation inverse, témoigne de l'influence de la variation de la concentration de charges fixes ionisées au niveau de l'interface de collage, et donc de la présence de centres électriquement actifs. Cette technique connue sous l'appellation TSCAP (Thermally Stimulated Capacitance) permet de relier une différence d'amplitude ΔC à une concentration de centres. Cette variation de capacité s'effectue à tension de polarisation inverse constante fixée à -20 V.

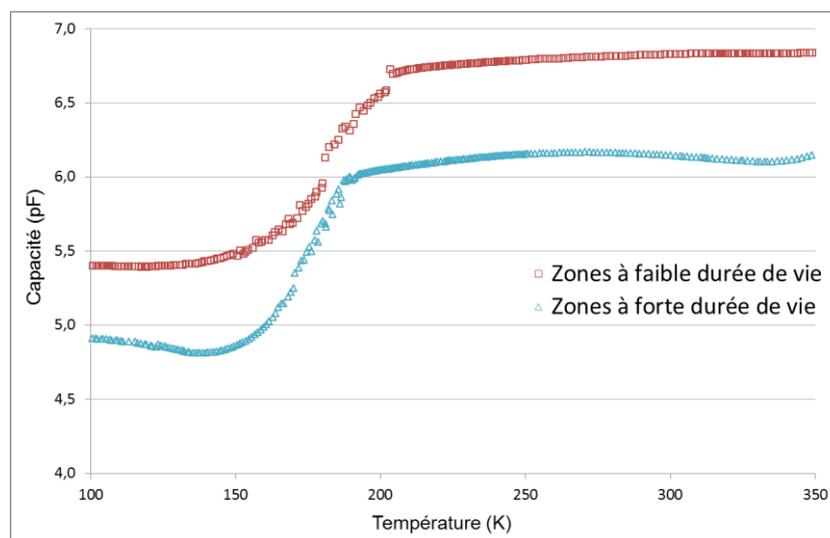


Figure 2-29 : Evolution de la capacité inverse en fonction de la température de mesure.

Les défauts associés à l'interface étant situés à environ 13 μm de profondeur, la variation de la capacité inverse correspond à un balayage de la zone de charges d'espace dans le substrat dopé phosphore, vraisemblablement au-delà de la zone de défauts. La mesure de la variation de la capacité nous permet de remonter à une dose de charges fixes ionisées, qui une fois ramenée dans une bande de 1 μm de large autour des 13 μm de profondeur, nous permet d'estimer la concentration de centres électriquement actifs dans la couche de défauts. C'est ainsi que nous avons estimé des concentrations de centres de l'ordre de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ces centres sont d'autre part globalement accepteurs, notamment dans les zones de fortes valeurs de durées de vie. Les mesures DLTS, que nous allons maintenant présenter, vont nous permettre d'approfondir les propriétés de ces défauts, notamment par la détermination des paramètres physiques caractéristiques définissant leurs signatures.

2.3.4.3 Spectres DLTS

Nous avons vu dans la section §2.2.1, que l'interface introduit des défauts cristallographiques dotés de propriétés recombinantes. Nous allons maintenant décrire les principaux niveaux et types de centres publiés dans la littérature scientifique, lié aux joints de grain dans le silicium et aux interfaces de soudure de type hydrophobe.

Recensement des centres associés

Les travaux de C.H. Seager sur la modélisation des joints de grains colonnaires de matériaux multicristallins par une double région de charges d'espace, ont permis de définir la répartition énergétique des états d'interface aux joints de grains, à partir de caractéristiques courant-tension [135] [136]. Il a démontré l'existence d'un continuum de niveaux d'énergie entre les bandes de conduction et de valence, avec une densité d'états d'interface maximale au milieu de la bande interdite. Par la suite, l'étude DLTS menée par A. Broniatowski a fait apparaître des bandes assez larges de niveaux localisés dans la bande interdite. Ces résultats sont en accord avec ceux de M. Pasquinelli, qui a identifié une distribution gaussienne des états d'interface aux joints de grains [122]. Par la suite les travaux de K. Schmalz ont montré l'existence dans du silicium riche en oxygène d'un continuum de niveaux proche du milieu de la bande interdite, après un recuit thermique entre 600°C et 900°C [137]. Des études conjointes en DLTS et en microscopie TEM, effectuées dans du silicium CZ dopé Bore, ont permis d'attribuer ces niveaux à la formation de complexes silicium interstitiel – oxygène [138].

Les travaux de M. Pasquinelli sur du silicium multicristallin de type SILSO et POLYX ($N_A = 2.10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$) lui ont permis d'étudier par DLTS la distribution des centres recombinants au niveau des joints de grains à l'état brut, ainsi que la modification de l'activité des joints par recuit thermique. Il en est ressorti la présence d'une bande de niveaux d'énergie centrée à 0,52 eV de la bande de valence avec une concentration importante de pièges $N_T = 1,6.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, conférant aux joints de grains une forte activité recombinante. Les traitements thermiques à températures élevées ($> 650^\circ\text{C}$) accroissent l'activité recombinante des joints de grains en modifiant la distribution énergétique des niveaux localisés et l'augmentation de la densité de centres pièges présents aux joint de grains [139]. Cette augmentation a principalement été attribuée au piégeage d'oxygène et de carbone sur les joints de grains.

Les premiers travaux sur les interfaces de collage étaient essentiellement destinés à analyser leur structure, essentiellement par microscopie électronique en transmission ou encore en imagerie par rayon X [2] [140] [141]. La caractérisation électrique de l'interface de collage et plus particulièrement l'identification des centres électriquement actifs présents à l'interface est longtemps restée en suspens. Les principales campagnes de caractérisation électriques furent menées par S. Bengtsson et O. Engström au travers de mesures I(V), SR ou C(V) [44] [123]. Les premières études traitant de l'activité électrique de l'interface au moyen de la DLTS ont été effectués par A. Usami [142] sur des plaquettes 4" plan 100, dopées Phosphore ($45 \Omega.\text{cm}$) et consolidées par un recuit de 2h à 1100°C avec une interface à $23 \mu\text{m}$ de profondeur. Il est apparu deux niveaux d'énergie à 0,16 et 0,24 eV de la bande de conduction associé à la présence de centres sur toute l'épaisseur de la zone analysée et non pas à l'interface. En effet, malgré le faible niveau de dopage, l'interface était beaucoup trop profonde pour pouvoir être atteinte par la zone de charge d'espace, compte tenu des niveaux de tension de désertion utilisés pendant l'analyse DLTS. Les deux niveaux d'énergies distribuées de manière uniforme ont été attribués à la diffusion d'impuretés provenant de l'interface ou à l'apparition de zone sous contrainte suite à la procédure de soudure.

L. Dozsa a réalisé des jonctions PN par collage de plaquettes hydrophobes (plaquettes FZ de type N à $2536 \Omega.\text{cm}$ sur plaquettes FZ de type P à $37 \Omega.\text{cm}$) à 700°C sous $\text{N}_2\text{-H}_2$ et 1050°C sous N_2 et O_2 . Le dopage apparent calculé à partir de mesures C(V) lui a permis d'estimer la concentration de défauts à environ $8.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, soit bien au-delà du niveau de dopage de la zone N. L. Dozsa a localisé la présence de complexes phosphore-lacune [143] et

de bilacunes [144] dans le substrat de type N et identifié le complexe lacune-oxygène [143] comme un défaut d'interface. Ainsi, selon L. Dozsa, le recuit de collage de plaquettes de haute pureté génère des défauts essentiellement de type ponctuel, du fait de l'interaction des lacunes avec les dopants et les contaminants résiduels présents à la surface avant adhésion et dans le matériau.

Il est d'autre part ressorti de cette étude, un constat de domination de la présence de complexes phosphore-lacune, après un traitement à 1050°C. Ce défaut neutralise l'activité dopante du phosphore. L. Dozsa a d'ailleurs pu observer cet appauvrissement en porteurs majoritaires sur des mesures $I(V)$ en température avec l'apparition d'un point d'inflexion supplémentaire. Autre point intéressant, constaté par L. Dozsa, les pics DLTS sont plus larges sur les échantillons recuits à 1050°C, comportement caractéristique de transitoires multi-exponentielles pouvant être attribué à la présence de défauts étendus.

Analyse DLTS de nos interfaces de collage

Nous avons effectué des analyses DLTS des niveaux énergétiques profonds localisés à l'interface. Les diodes Schottky, servant de structures de tests, ont été repérées par rapport à la cartographie de durées de vie des plaquettes, ce qui nous a permis d'analyser avec précision la signature des centres profonds localisés à l'intérieur ainsi qu'à l'extérieur des taches circulaires. Ces diodes ont été réalisées sur des plaquettes avec des interfaces à 13 μm et à 55 μm de profondeur. Les mesures DLTS ont été effectuées dans une gamme de températures allant de 100K à 300K. Les transitoires capacitives ont été échantillonnées sur 512 points et sur plusieurs périodes d'échantillonnage T_M comprises entre 20 et 200 ms. La largeur de l'impulsion de remplissage, choisie pour remplir complètement tous les pièges, était de 10 ms. La tension de polarisation inverse a été fixée à -20 V de sorte que la zone de charge d'espace s'étende au-delà de l'interface. Tous les spectres DLTS présentés ici correspondent à la variation du coefficient b_I de la décomposition en série de Fourier de chaque transitoire capacitive mesurée à chaque pas de température [121].

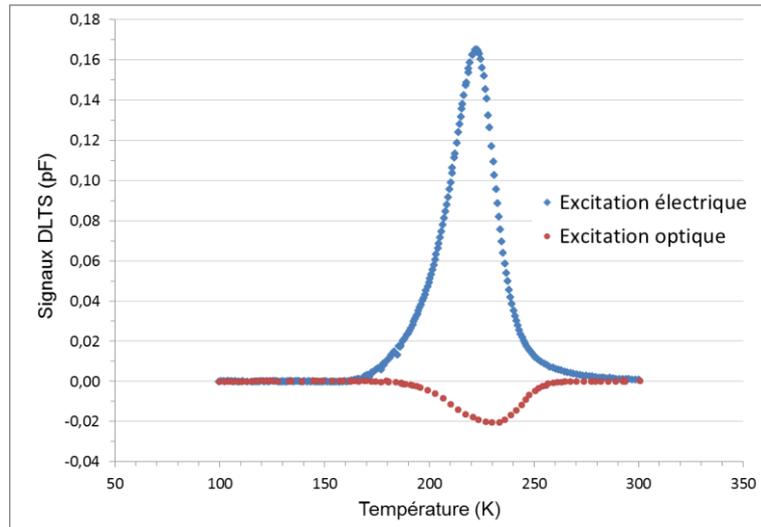


Figure 2-30 : Spectres DLTS caractéristique de la présence de défauts d'interface de collage sur une plaquette collée. Profondeur de l'interface à 13 μm . (◆) Pic positif par injection de porteurs majoritaires (excitation électrique). (●) Pic négatif par injection simultanée de porteurs minoritaires et majoritaires (excitation optique et électrique).

Conformément à ce qui était attendu, aucun signal n'a été détecté sur les plaquettes avec une interface à 55 μm de profondeur, confirmant ainsi l'absence de contaminations volumiques consécutive aux étapes de nettoyage et de collage thermique. En revanche, l'analyse des plaquettes avec une interface à 13 μm de profondeur révèle systématiquement la présence d'un pic DLTS positif, en condition d'injection d'électrons majoritaires par excitation électrique. La présence d'un pic positif est caractéristique d'un mécanisme d'émission de porteurs majoritaires (électrons) piégés au niveau de l'interface de collage (courbe ◆ de la figure 2-30). On peut également noter que le décalage en température des caractéristiques $C(T)$ de la figure 2-29, accompagne celui des pics DLTS principaux reportés sur la figure 2-30. Ainsi, ce pic positif de forte amplitude serait vraisemblablement lié à la présence de centres accepteurs, compensant ainsi le dopage phosphore du substrat, mesuré par Spreading Resistance sur ces mêmes échantillons (cf. figure 2-20).

Bien que ce pic soit parfaitement résolu, celui-ci n'est pas parfaitement symétrique, ce qui signifie que les transitoires capacitives, représentatives d'un mécanisme de relaxation des pièges dans cette plage de température, ne sont pas purement exponentielles. Par ailleurs, la présence de défauts étendus est généralement à l'origine de spectres étalés. En effet, on peut citer le cas des dislocations qui présentent dans le silicium des pics très étalés [145] [146] ou bien encore des boucles de dislocation [147]. D'une manière générale, l'étalement d'un spectre

reflète la dimension et la complexité de l'objet analysé. Un étalement traduira la présence d'un continuum de niveaux d'énergies alors qu'un pic étroit pourra être associé à la présence d'un niveau énergétique discret. En effet, si l'on examine l'évolution de l'allure exponentielle des transitoires (cf. figure 2-31), nous constatons que la classe des signaux transitoires exploitables se situe légèrement au-dessus de 40, c'est-à-dire proche de la valeur limite en dessous de laquelle le calcul des émissivités $e_n(T)$ à partir des coefficients de Fourier des transitoires cessent de refléter la réponse d'un seul centre à la fois (cf. §2.3.1.5). Il faudra donc s'attendre à une dispersion importante dans la détermination de la signature (E_a, σ_n) des défauts d'interface de collage, d'un échantillon à un autre, en cohérence avec les observations de L. Dozsa [134] et l'hypothèse de la présence d'un continuum d'états d'énergies.

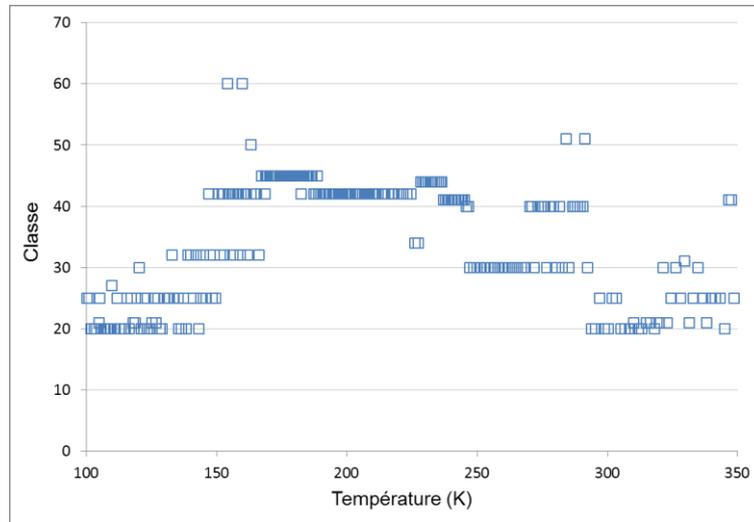


Figure 2-31 : Evaluation quantitative de la forme exponentielle des signaux transitoires liés à l'activité électrique des défauts d'interface de collage.

La figure 2-32 regroupe l'ensemble des couples (énergies d'activation – sections efficaces de capture) mesurées sur la plaquette par DLTS (même diamètre de diodes, même tension de polarisation inverse). L'alignement des valeurs sur une droite est dû au fait que pour une constante de temps d'émission donnée à une température donnée, correspondre une infinité de couples possibles (Energie/Section). Ces constantes de temps varient avec la température. En présence d'un centre d'énergie discret, la mesure de plusieurs constantes de temps, à différentes températures, nous permettra de remonter précisément à un couple Energie/Section unique. La dispersion des valeurs reportées sur la figure 2-32, tant dans les zones de fortes valeurs de durées de vie que dans les zones de plus faibles valeurs, ainsi qu'en périphérie de plaquette, confirme la nature complexe de l'interface en tant que défaut avec

vraisemblablement un continuum d'états d'énergie centré au milieu de la bande interdite. Il n'est pas possible d'associer la signature d'un centre discret à une zone particulière. La valeur moyenne des énergies d'activation mesurées en condition d'injection de porteurs majoritaires vaut $0,5 \pm 0,03$ eV (cf. figure 2-33). Cette énergie est mesurée à partir de la bande de conduction.

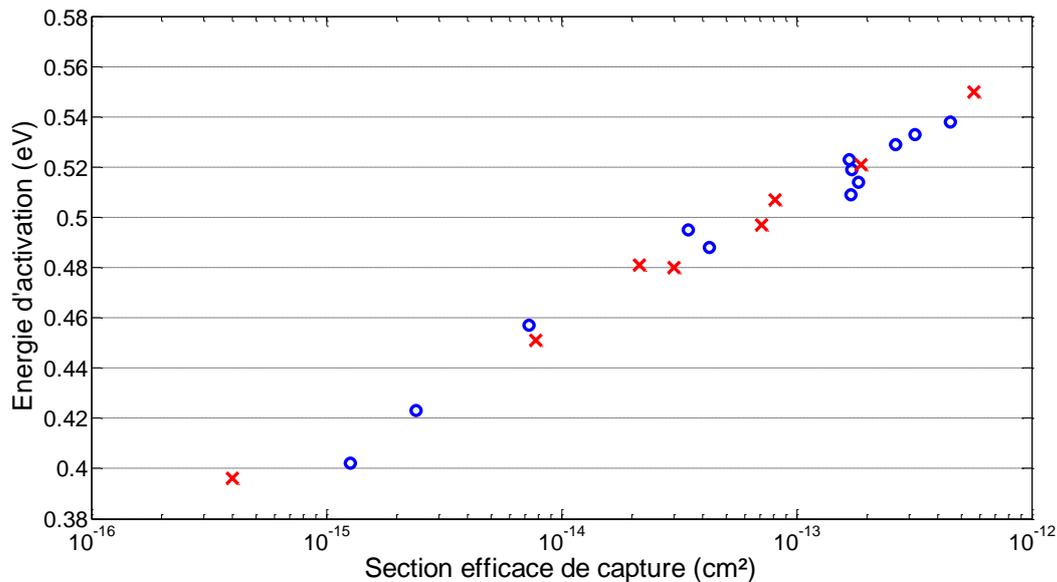


Figure 2-32 : Couples Energie d'activation – Section efficace de capture de l'activité électrique des défauts d'interface de collage. (×) Valeurs mesurées dans les taches circulaires de plus fortes durées de vie. (●) Valeurs mesurées dans le reste de la plaquette. Interface Si-Si à 13 μm.

En condition d'injection de paires électrons-trous par excitation optique (MCTS), nous constatons au contraire la présence d'un pic négatif caractéristique d'un mécanisme de vidage de porteurs minoritaires (trous) (courbe (●) de la figure 2-30). Ce comportement est typique des défauts avec des niveaux d'énergie d'activation au milieu de la bande interdite du silicium. Ces niveaux peuvent indifféremment échanger des porteurs avec la bande de conduction ou la bande de valence, d'où leur nature recombinante. En condition d'injection de porteurs minoritaires, l'analyse des pics négatifs (cf. figure 2-30) a permis de déterminer des valeurs d'énergies d'activation proche de 0,5 eV par rapport à la bande de valence, signifiant également la présence de niveaux d'énergie en dessous du milieu de la bande interdite. Ce comportement confirme l'existence d'un continuum de niveaux d'énergie dû aux défauts d'interface.

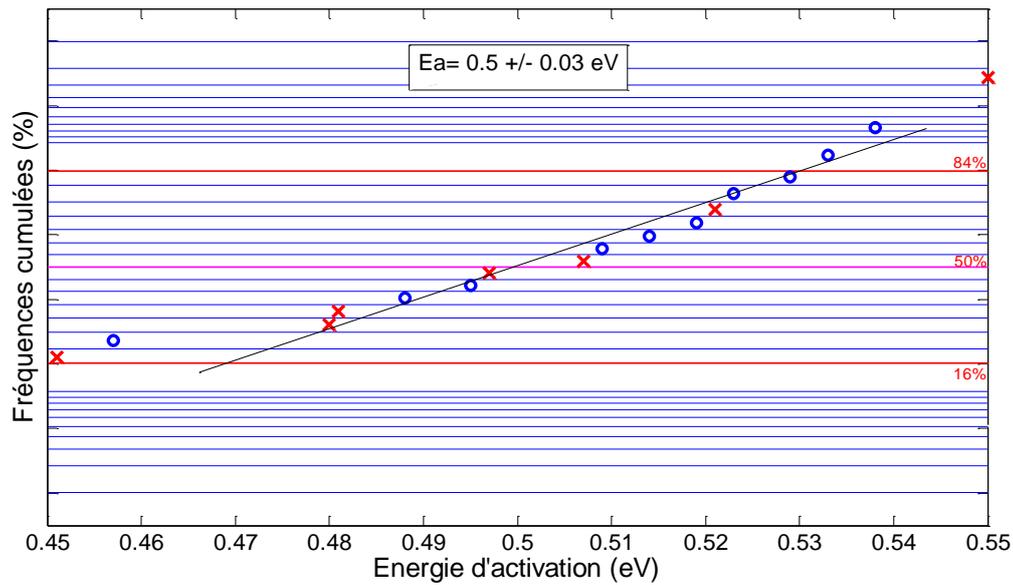


Figure 2-33 : Fréquences cumulées de distribution des énergies d'activation.

(×) Mesures à l'intérieur des taches de fortes durées de vie. (●) Mesures en dehors des zones de plus fortes durées de vie. $E_a = 0,5 \pm 0,03 \text{ eV}$. Interface Si-Si à 13 μm .

Les analyses effectuées sur les plaquettes collées, malgré des conditions de qualité industrielle vierge de tout autre traitement thermique, ont mis en évidence des propriétés d'interfaces dispersées. La dispersion des durées de vie reflète celle des énergies d'activation mesurées par DLTS avec des niveaux localisés autour du milieu de la bande interdite, renforçant ainsi l'idée de l'existence d'un continuum de niveaux d'énergie. Le comportement de cette interface est analogue à celui des défauts étendus de type joints de grains.

2.3.4.4 Distribution spatiale des défauts détectés

Principe de la méthode DDLTS

La procédure d'extraction de la concentration de centres suppose généralement que la concentration de dopage soit au moins dix fois supérieure à la concentration N_T de centres. Cette estimation ne fournit qu'une valeur approximative et moyennée sur la profondeur de la zone désertée.

H. Lefèvre et M. Schultz [148] ont proposé une méthode de détermination des profils de concentration des défauts dans un matériau. Cette technique, appelée DDLTS pour Double Deep Level Transient Spectroscopy, repose sur l'alternance périodique de deux impulsions de remplissage d'amplitudes différentes V_p et V_p' à tension de polarisation inverse V_r constante

(cf. figure 2-34). Après application de la première impulsion de remplissage d'amplitude V_p , une première transitoire capacitive est enregistrée, représentative des pièges situés entre x_2 et x_1 (cf. figure 2-35a). Une seconde impulsion d'amplitude $|V_p'| < |V_p|$ permet de sonder une zone plus large située entre x_2' et x_1 . La différence d'amplitude $\Delta C_2 - \Delta C_1$ entre les deux signaux transitoires capacitifs traduit uniquement l'activité électrique des défauts situés entre les profondeurs x_2 et x_2' .

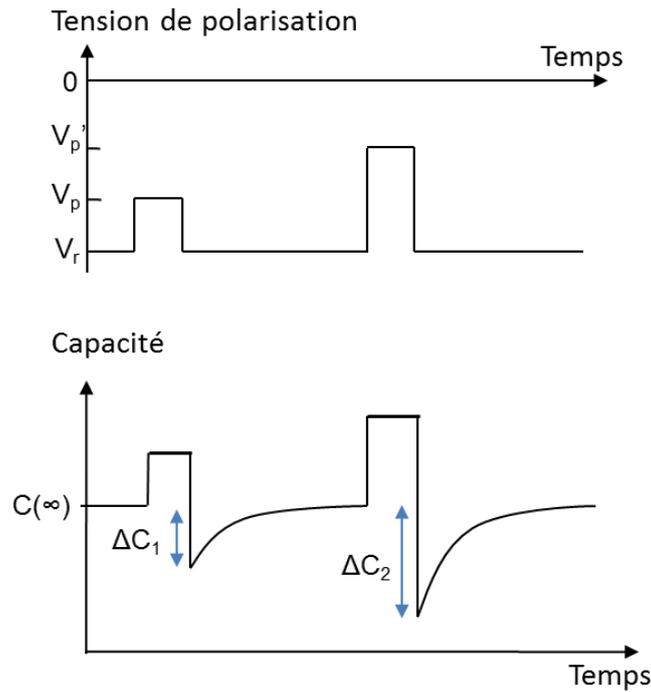


Figure 2-34 : Cycle de polarisation utilisée en DDLTS pour la détermination de la distribution spatiale d'un défaut.

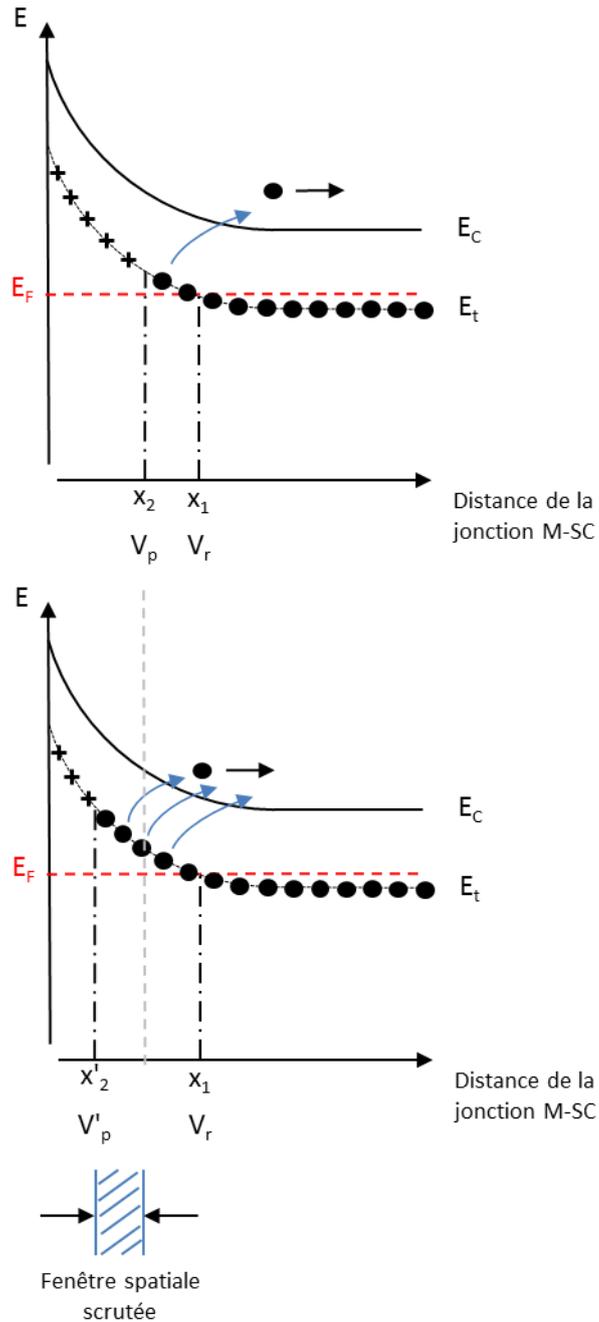


Figure 2-35 : Diagramme des bandes après application des impulsions de remplissage.

L'amplitude $\Delta C = \Delta C_2 - \Delta C_1$ permet d'estimer la concentration des défauts compris dans la fenêtre d'observation d'intervalle $x_2 - x_2'$ fixé par V_p et V_p' . Plus la différence $V_p - V_p'$ sera faible, plus la différence ΔC sera faible et donc difficile à mesurer, mais plus la résolution spatiale sera grande. Le profil de concentration s'obtient en faisant varier V_p et V_p' telle que $(x_2 - x_2') = \text{cte}$. L'intérêt de cette approche sur la technique de spectroscopie DLTS de D.V. Lang, réside dans le fait que la concentration N_T des défauts est toujours évaluée dans une fenêtre d'observation spatiale de faible épaisseur, dans laquelle le champ électrique peut être

supposé constant. Ceci permet de s'affranchir de l'influence de ce dernier sur le taux d'émission et d'attribuer les variations de l'amplitude du signal uniquement à la variation de la concentration des défauts.

Nous avons donc, à la condition que N_T soit négligeable devant la concentration de dopage [149], la concentration moyenne $\bar{N}_T(x_2)$ de défauts à l'abscisse x_2 donnée par :

$$\bar{N}_T(x_2) = \frac{2(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S)^2}{C^3(x_2^2 - x_2'^2)} \cdot \Delta C \cdot \bar{N}^+(x_d) \quad \text{Équation 2-23}$$

Le profil est obtenu en stabilisant la température (profil isotherme) au pic DLTS du défaut dont on souhaite déterminer la distribution. A cette même température, la densité d'impuretés ionisées est déduite de la caractéristique capacité-tension $C(V)$ de la structure étudiée.

Résultat

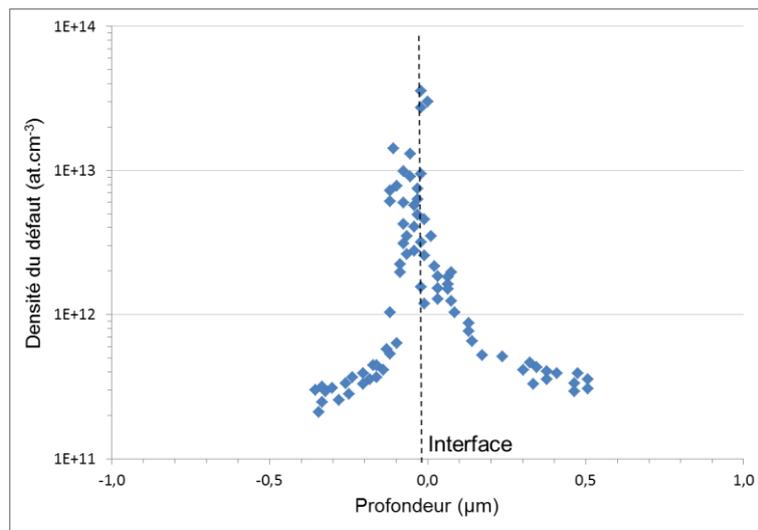


Figure 2-36 : Profil isotherme obtenu à une température de 220K.

Le profil isotherme de la figure 2-36 a été obtenu en fixant la température à 220K. La concentration des défauts apparaît au vu de ce profil comme étant localisé à ± 100 nm de part et d'autre de l'interface. On retrouve par ailleurs un pic de concentration avoisinant les $3.10^{13} \text{ cm}^{-3}$, valeur en accord avec les concentrations calculé à partir des caractéristiques $C(T)$ de la figure 2-29. Remarquons que ce pic est vraisemblablement encore plus étroit, compte tenu de l'élargissement inhérent lié à la largeur non nulle de la fenêtre d'observation.

2.4 Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse pour étudier les propriétés physiques et électriques de l'interface de collage. Des cartographies de valeurs de durées de vie effectives de plaquettes collées ont été réalisées sur deux lots de plaquettes possédant deux profondeurs d'interface différentes (13 et 55 μm) fixées par amincissement après un recuit de collage d'une heure à 1100°C sous gaz neutre. Ces cartographies ont révélé des distributions de valeurs de durées de vie effectives quasi identiques, aux alentours de 50 μs avec une répartition uniforme de taches de plus fortes durées de vie. Ces valeurs de durée de vie reflètent une activité recombinante vraisemblablement liée à l'ensemble du plan de soudure, en tant que zone de recombinaison privilégiée des porteurs.

Des mesures de profils de dopage actifs ont été réalisées par SRP en différents endroits d'une plaquette collée (interface à 13 μm), selon la position des différentes régions recombinantes cartographiées par PCD. Nous avons constaté une corrélation entre l'allure des profils de dopage et la distribution des valeurs de durées de vie effectives. Ainsi, les profils de dopage relevés dans l'ensemble des régions de plus fortes durées de vie effectives (taches circulaires) et en dehors des taches ont présenté un appauvrissement du dopage actif à l'interface pouvant atteindre une décade. A cette diminution du dopage actif correspond la présence d'une barrière de potentiel pour les majoritaires, représentative de l'activité dopante à l'interface Si-Si, confirmant la présence d'états d'interface de différentes natures. La dispersion des concentrations à l'interface entre 10^{13} et 10^{14} at.cm^{-3} , peut être liée à l'existence de zones d'interface de faible énergie de liaisons, ou bien encore à la présence de nano-vides. Il ne faut pas non plus écarter l'hypothèse d'une contamination par des impuretés qui diffuseraient et se piégeraient à l'interface ainsi que la participation conjointe de défauts structuraux sans lesquels il ne serait pas possible d'expliquer la présence localisée des taches sur les cartographies de durées de vie.

Nous avons recensé les principaux travaux effectués sur les joints de grains et sur les interfaces de soudure hydrophobe. Les travaux de L. Dozsa constituent l'étude DLTS la plus complète de l'interface. Il en est ressorti que le complexe phosphore-lacune est dominant pour des procédés de collage à 1050°C. L'étude conjuguée des mesures I(V) et C(V) a permis de mettre en évidence une variation de la densité de charges fixes ionisés imputable à la seule présence de défauts localisés à l'interface de collage. Par la suite, les mesures DLTS, nous ont permis d'affiner notre analyse par la détermination des paramètres physiques caractéristiques

de ces défauts. La dispersion des valeurs tant dans les zones de fortes valeurs de durées de vie que dans les zones de plus faibles valeurs, a permis de confirmer la nature complexe de l'interface en tant que défaut, avec vraisemblablement un continuum d'états d'énergie centrée au milieu de la bande interdite. La valeur moyenne des énergies d'activation des pièges à porteurs majoritaires est d'environ $0,5 \pm 0,03$ eV à partir de la bande de conduction. Si l'on considère également la dispersion énergétique mise en évidence par MCTS pour les pièges à porteurs minoritaires, on peut considérer un étalement sur $\pm 0,09$ eV autour du niveau de Fermi intrinsèque, en considérant une largeur de bande interdite égale à 1,12 eV. Ces centres sont de type accepteur, compensant ainsi le dopage phosphore du substrat, un comportement analogue à celui des défauts étendus de type joints de grains.

Ces résultats démontrent que l'utilisation de l'interface silicium–silicium en tant que brique technologique n'est pas envisageable. L'activité électrique d'une telle interface est un point bloquant dans la réalisation de structure monolithique bidirectionnelle en courant et en tension. L'intégration d'une telle brique technologique nécessite par conséquent la maîtrise de la passivation/décoration de l'interface de soudure afin de contrôler ou neutraliser son activité électrique.

Chapitre 3

Passivation de l'interface de soudure

3.1	Introduction	143
3.2	Etude de procédés de passivation hydrogène de l'interface de soudure	143
3.2.1	Introduction	143
3.2.2	L'hydrogène dans le silicium	144
3.2.3	Recuits N ₂ -H ₂	150
3.2.4	Implantation d'hydrogène	155
3.2.5	Conclusion.....	160
3.3	Passivation par diffusion d'impuretés métalliques	161
3.3.1	Introduction	161
3.3.2	Classification des impuretés.....	161
3.3.3	Passivation en volume : Gettering.....	162
3.3.4	Impact d'une interface de soudure dans la zone active d'un redresseur de puissance.....	177
3.3.5	Simulation des comportements transitoires d'une interface de soudure	189
3.4	Conclusion du chapitre 3.....	193

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons clairement mis en évidence la nature complexe de l'activité électrique de l'interface avec l'existence d'un continuum d'états d'énergie centré au milieu de la bande interdite au caractère recombinant. D'un point de vue énergétique, des analyses DLTS et MCTS ont permis d'observer un étalement des énergies d'activation des pièges sur $\pm 0,09$ eV autour du niveau de Fermi intrinsèque.

Ce troisième et dernier chapitre présente l'étude de procédés technologiques d'amélioration des propriétés électrique de l'interface de soudure. Pour cela, deux approches ont été envisagées, la première sous l'angle de la passivation des états d'interfaces par hydrogénation et la seconde par contamination contrôlée de l'interface par piégeage localisé de platine à faible dose.

3.2 Etude de procédés de passivation hydrogène de l'interface de soudure

3.2.1 Introduction

Des techniques de passivation des joints de grains ont été développées pour améliorer les performances des matériaux silicium multicristallins [150] utilisés dans le domaine photovoltaïque. Des expériences de passivation des joints de grains ont notamment été réalisées avec succès par diffusion d'hydrogène à basse température sous « forming gas » (95% N₂ – 5% H₂) et par des implantations d'hydrogène à basse énergie de type P3I (Plasma Immersed Ion Implantation) ou encore après dépôt d'un nitrure de silicium hydrogéné [110]. L'interface Si-Si se comportant de manière similaire à celui d'un joint de grains, nous avons étudié la possibilité d'agir sur les propriétés de cette interface par des traitements hydrogénés. Si ces techniques de passivation ont montré leur efficacité sur la passivation de joints de grains colonnaires le long desquels l'hydrogène pouvait diffuser, la difficulté consiste ici à accéder à une interface horizontale enterrée à plus de 10 μm de profondeur. Deux techniques de passivation ont été évaluées : le recuit sous N₂-H₂ et l'implantation d'hydrogène suivi d'un recuit de diffusion.

3.2.2 L'hydrogène dans le silicium

L'hydrogène introduit des centres électriquement actifs dans la bande interdite des semi-conducteurs et possède par ailleurs plusieurs états de charge. Il peut également former des complexes avec la plupart des impuretés et défauts intrinsèques rencontrés en microélectronique. De nombreuses études ont montré que la passivation par l'hydrogène permettait d'augmenter les performances globales des photopiles suite à la réduction de l'activité électrique des défauts recombinants [151] [152]. La réduction de l'activité recombinante des défauts peut être obtenue par l'introduction, à basse température, d'éléments de passivation des liaisons pendantes, parmi lesquels l'hydrogène semble être l'élément le plus performant et le plus facile à introduire dans le silicium [153].

3.2.2.1 Diffusion de l'hydrogène

L'hydrogène est l'une des impuretés qui présente la vitesse de diffusion la plus élevée dans le silicium. Les premières déterminations de coefficient de diffusion et de la solubilité de l'hydrogène dans du silicium monocristallin ont été menées par A. Van Wieringen [154] sur une gamme de température allant de 1090°C à 1200°C, telle que :

$$D_H = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp\left(-0,48 \frac{eV}{kT}\right) \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Équation 3-24}$$

$$S_H = 4,8 \cdot 10^{24} \exp\left(-1,88 \frac{eV}{kT}\right) \text{ cm}^{-3}$$

Par la suite T. Ichimiya [155] a proposé un modèle tenant compte de la formation éventuelle de molécules d'hydrogène et aussi du piégeage d'atomes d'hydrogène par les défauts présents dans un joint de grains. Les résultats expérimentaux concernant la diffusion intragranulaire sont en bon accord avec les prédictions du modèle. En revanche, une diffusion plus rapide de l'hydrogène via les joints de grains avec un coefficient de diffusion D_0 proche de $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation de 0,28 eV a pu être déterminée par L.L. Kamerski [156]. Des coefficients de diffusion compris entre $2 \cdot 10^{-8}$ et $7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurés pour des températures comprises entre 400°C et 500°C [157] [158]. Des résultats d'analyse de contraste EBIC entreprises par C. Dube et J.I. Hanoka [159] ont montré que l'hydrogène pouvait pénétrer dans le silicium à travers les dislocations sur une profondeur de 250 μm . Le coefficient de diffusion rapporté dans cette étude était de $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des échantillons recuits à des températures comprises entre 325 et 450°C.

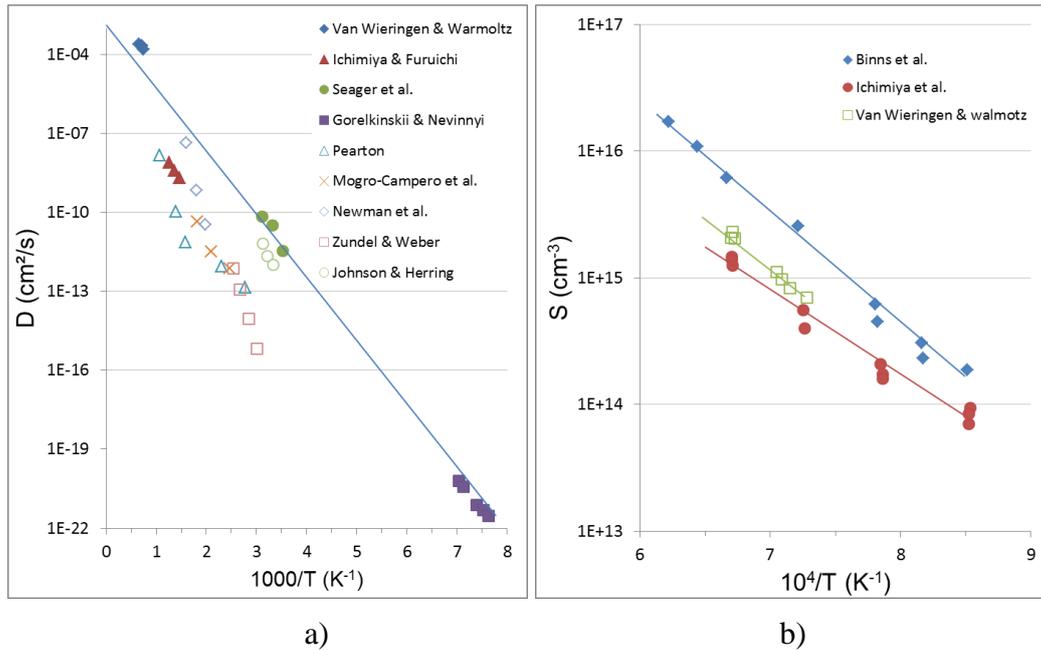


Figure 3-1 : a) Coefficient de diffusion et b) solubilité de l'hydrogène dans le silicium [160].

Un autre modèle de diffusion, proposé par M. Capizzi [161] fait intervenir l'hydrogène atomique H^+ , l'hydrogène neutre H et la possibilité de piégeage-dépiégeage aux sites où se trouvent des centres de recombinaison. Le premier modèle de M. Capizzi tient compte simultanément du piégeage de l'hydrogène atomique sur les défauts (en particulier par les atomes de bore) et la disparition de l'hydrogène atomique par formation de molécules d'hydrogène. Un second modèle a été proposé par ce même auteur pour expliquer le déplacement du profil de concentration d'hydrogène sous l'effet d'un champ électrique. Ce modèle est basé sur l'existence d'un niveau donneur lié à l'hydrogène situé près du milieu de la bande interdite. Par la suite, de nombreuses valeurs de diffusivité [154] [155] [162] [163] [164] [165] [166] [167] [168] et de solubilité [169] [155] [154] ont été rapportées et sont présentées sur la figure 3-1.

3.2.2.2 Etats de charge

L'hydrogène sous sa forme atomique est mobile dans le silicium à température ambiante et fortement réactif. Plusieurs travaux [170] [171] ont permis d'étudier l'introduction de l'hydrogène sous sa forme atomique par des implantations à très basses températures, permettant ainsi de limiter sa diffusion. Ces expérimentations ont fourni des informations capitales sur la structure, les propriétés électroniques ou la migration de l'atome d'hydrogène, et ont par ailleurs mis en évidence le caractère amphotère de l'hydrogène avec

l'existence de trois états de charge associés, H^+ , H^0 et H^- . Les énergies de formation de ces trois états de charge dépendent de la position du niveau de Fermi. Dans du silicium de type P, l'état de charge H^+ possède la configuration énergétique la plus faible, il est ainsi favorisé et agit comme un donneur d'électrons. Dans le type N, l'état de charge H^- est favorisé et agit comme un accepteur d'électrons. En revanche l'hydrogène neutre H^0 , ne semble pas être une configuration énergétiquement stable, quelle que soit la position du niveau de Fermi [172].

3.2.2.3 La liaison Si-H

L'hydrogène peut se trouver dans le silicium sous trois configurations différentes à basse température :

- En se fixant sur les liaisons pendantes, l'hydrogène fait alors apparaître un mode de vibration Si-H observé par spectrométrie d'absorption infrarouge dans un domaine de fréquence situé entre 1800 et 2300 cm^{-1} .
- Sous forme moléculaire (H_2), qui est la configuration la plus stable en l'absence de défauts. La molécule d'hydrogène est alors électriquement inactive et immobile à basse température ($< 500^\circ\text{C}$).
- Sous forme atomique, l'hydrogène se différencie alors des deux espèces précédentes par une grande mobilité, même à des températures proches de l'ambiante.

La liaison chimique silicium-hydrogène a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. Des techniques très variées comme la spectroscopie par absorption infrarouge [173] [157] [174] [175], la spectroscopie de masse des ions secondaires [176], la spectroscopie Auger [177] ou encore la résonance paramagnétique électronique [178] [179] ont été utilisées afin de suivre l'évolution des propriétés physiques des matériaux hydrogénés au cours des traitements thermiques. Les températures de désorption (ou exodiffusion) de l'hydrogène ont permis de déterminer la nature des liaisons chimiques associées à la présence de cet élément.

Tableau 3-1 : Présentation des différentes températures de désorption de l'hydrogène ainsi que les liaisons chimiques correspondantes, obtenues dans du silicium monocristallin et polycristallin.

Matériau	Méthode d'hydrogénation	Méthode de mesure	Type de liaison	Température de désorption	Référence
Si mono CZ	H ⁺	I.R.	Si-H	550 – 600	[13]
			Si-H ₂	300 – 450	
			(Si H ₂) ₂	450	
Si mono FZ	H ⁺	I.R.	Si-(OH)-Si	270	[14]
			V+(Si) ₂ +(OH)	300	
			Si-H ₂	405	
Si-poly	H ⁺	SIMS, AES	Si-H	508	[27]
			Si-H ₂	350	
			Si-O-H	650	

Les températures de désorption de l'hydrogène sous sa forme ionisée H⁺, ainsi que les liaisons chimiques qui lui sont associées, sont résumées de façon non exhaustive dans le tableau 3-1. T.S. Shi [180] a tenté d'interpréter et d'identifier les différents pics d'absorption infrarouge observés expérimentalement dans du silicium cristallin après une implantation d'hydrogène, et notamment les raies d'absorption des complexes hydrogénés composés de lacunes, d'atomes de silicium interstitiels (auto-interstitiels) et d'atomes de carbone et d'oxygène. Les différents complexes associés aux bandes d'absorption les plus intenses ainsi que leur évolution au cours des différents traitements thermiques ont permis d'identifier trois plages de températures critiques que l'on retrouve dans le tableau 3-1.

Au-dessous de la température ambiante, les atomes d'hydrogène s'associent avec des défauts intrinsèques du silicium tels que les lacunes (V), les bilacunes (V₂) ou les auto-interstitiels (I) pour former des complexes V-H, V₂-H et I-H avec la structure Si-H et donne lieu à la majorité des modes de vibrations situés à 1990 cm⁻¹ [183] [184]. Pour des traitements

thermiques effectués au-dessus de 200K, les lacunes migrent pour annihiler les auto-interstitiels et former des agrégats avec d'autres lacunes. Ces agrégats sont composés d'atomes de silicium avec deux ou trois liaisons pendantes, qui en s'associant avec des atomes d'hydrogène, donnent lieu à deux modes de vibrations situés à 1840 et 2060 cm^{-1} associés aux complexes Si-H et Si-H₂ [184].

A température ambiante, plusieurs défauts migrent pour former des agrégats de défauts primaires qui peuvent s'associer avec des atomes d'impuretés (C, O), conduisant ainsi à l'apparition d'un grand nombre de bandes d'absorption IR qui disparaissent après un recuit à 300°C. La majorité des complexes hydrogénés incluant des lacunes, des auto-interstitiels de silicium, des complexes lacune-impuretés, des complexes auto-interstitiel-impuretés peuvent migrer, se dissocier ou complètement disparaître à cette température. Les seules bandes qui subsistent à ce traitement sont celles situées à 2162 et 2110 cm^{-1} et sont associées aux complexes Si-H₂ [184].

Entre 300°C et 700°C, toutes les bandes associées aux complexes contenant des atomes d'oxygène disparaissent avec la précipitation de l'oxygène. Deux bandes associées à deux complexes contenant des atomes de carbone apparaissent à 2107 et 2083 cm^{-1} associées aux complexes Si-H₂ et Si-H entre 550 et 600°C Au-delà de 600°C la liaison Si-H est rompue et les pics d'absorption IR disparaissent complètement entre 650 et 700°C.

3.2.2.4 Passivation des défauts cristallins par l'hydrogène

C.H. Seager [185] a montré que l'introduction d'hydrogène dans le silicium jusqu'aux joints de grains permet de réduire leur densité d'états d'interface et leur hauteur de barrière de potentiel. De même D.L. Chen [186] a observé une réduction par un facteur trois de la densité d'états d'interface après hydrogénation.

Une réduction partielle ou totale de l'activité recombinante des joints de grains par l'hydrogène a été mise en évidence par des mesures globales et locales de mobilité, de hauteur de barrière et de vitesse de recombinaison interfaciale [158] [187] [188]. Toutefois le mécanisme de neutralisation de l'activité recombinante des joints de grains n'est toujours pas clairement défini. La saturation des liaisons pendantes par l'hydrogène a bien sûr été proposée, mais n'est pas compatible avec l'instabilité des liaisons observées lors de recuits à des températures supérieures à 450°C. Les travaux de A. Goltzene [189] montrent, par des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) effectuées après hydrogénation,

que l'hydrogène n'a aucun effet sur les liaisons pendantes créées dans du silicium monocristallin implanté avec des ions argon. L'interaction entre l'hydrogène et l'oxygène ségrégués aux joints de grains a été démontrée par L.L. Kazmerski [190] par des microanalyses SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires) et AES (spectrométrie Auger), à partir desquelles il a notamment mis en évidence le rôle prédominant joué par l'oxygène lors de la passivation des joints de grains. En effet, l'incorporation d'hydrogène dans du silicium polycristallin riche en oxygène et ayant subi au préalable un traitement thermique à 900°C, conduit à la formation de complexes hydroxyles (Si-HO_3) responsables de la neutralisation des liaisons pendantes créées aux joints de grains lors du recuit thermique [176].

La diminution de l'activité recombinante par passivation hydrogène des dislocations a fait l'objet de nombreuses études. Il a par ailleurs été montré que l'hydrogène se fixait non seulement dans les joints, mais aussi dans les grains [188] [191]. L'exploitation d'analyses DLTS et d'analyses de contraste EBIC a confirmé la passivation des défauts intragrains par l'hydrogène [192] [193]. L'hydrogène parvient également à faire disparaître les niveaux profonds associés à la présence d'impuretés métalliques telles que (Ti, Au) [194] (Cu, Ni) [195]. Les défauts introduits par implantation peuvent également être neutralisés après une exposition à un plasma d'hydrogène [196] [197].

Les joints de grains agissent comme des centres de recombinaison qui dégradent les propriétés électrique du matériau. Ce défaut bidimensionnel est très réactif et peut servir de support de formation de complexes avec tous les défauts ponctuels intrinsèques et impuretés mobiles dans le silicium. Il existe plusieurs techniques de passivation de défauts surfaciques, d'interfaces et volumiques, par hydrogénation. Les plus connues sont le recuit dans une atmosphère riche en hydrogène, l'implantation ionique, l'hydrogénation par plasma et le dépôt d'une couche de nitrure de silicium hydrogéné suivi d'un recuit. Nous étudierons dans la suite de ce chapitre l'impact de différentes techniques d'hydrogénation sur les propriétés de l'interface de soudure, notamment à la suite d'un recuit sous $\text{N}_2\text{-H}_2$ ou d'un recuit précédé d'une implantation d'ions H^+ . Nous commencerons tout d'abord par les résultats obtenus à l'issue des recuits sous flux d'hydrogène, dont l'application est sensée ne pas perturber la surface par laquelle pénètre l'hydrogène avant d'aborder la technique d'hydrogénation de l'interface de soudure par implantation d'hydrogène, et notamment son influence sur la compensation des centres accepteurs localisés à l'interface.

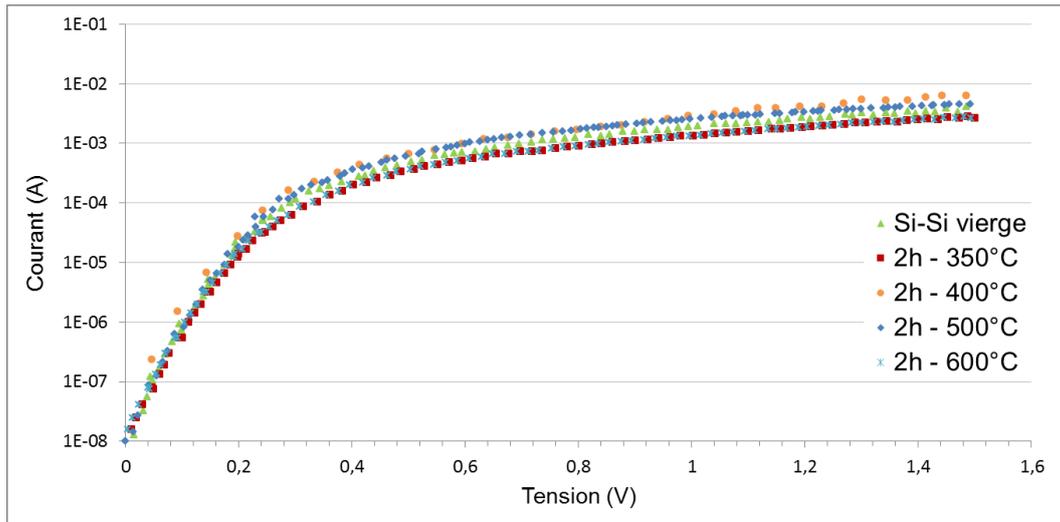
3.2.3 Recuits N₂-H₂

3.2.3.1 Influence de recuits sous flux d'hydrogène gazeux sur les joints de grains

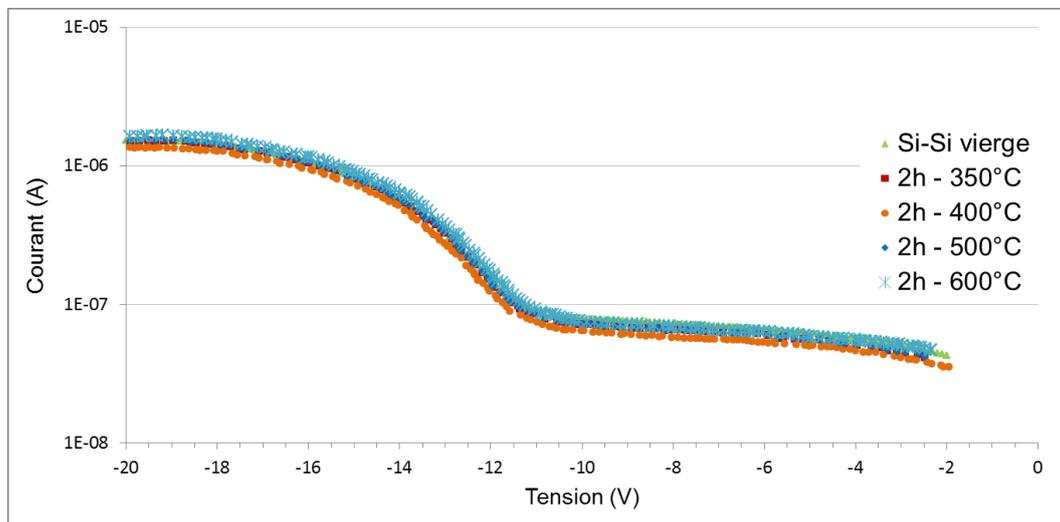
La pénétration de l'hydrogène dans le silicium polycristallin intervient préférentiellement par les défauts émergeant à la surface. M. Pasquinelli [122] a montré que les améliorations des longueurs de diffusion sont d'autant plus importantes que la longueur totale des joints de grains par unité de surface est élevée. Les travaux de L. Sardi [198] indiquent que, dans du silicium polycristallin de chez Wacker, les recuits sous flux d'hydrogène moléculaire à des températures comprises entre 400°C - 500°C pendant une heure, réduisent la résistivité du matériau de 30% et augmentent la durée de vie des porteurs minoritaires d'au moins 40%. Des résultats analogues ont été obtenus par H.W. Lam [199] et C.Y. Lu [200]. Ils ont montré qu'il était possible d'augmenter la conductivité de couches de silicium polycristallin implantées au bore ou au phosphore par un simple recuit à 450°C pendant 30 min sous hydrogène gazeux. L'effet de l'hydrogène moléculaire sur les états d'interface dans les structures MOS a été examiné par P. Balk [201]. Il a montré que les recuits à basse température (180°C à 400°C) sous flux de gaz hydrogène, réduisaient considérablement la densité de centres pièges. A. Agarwal [202] a amélioré considérablement la longueur de diffusion de ses substrats de silicium photovoltaïque, avec près de 300% d'augmentation après un recuit sous flux d'hydrogène moléculaire à 600°C pendant une heure.

3.2.3.2 Exploitation des caractéristiques électriques I(V) et C(V)

Des échantillons collés (interface à 13 µm) ont été recuits à des températures allant de 350 à 600°C pendant 1 et 2 heures sous N₂-H₂ (95% N₂ – 5% H₂) après métallisation. Les caractéristiques I(V), en direct et en inverse, présentées sur la figure 3-2 ont été obtenues à partir de structures de test de type diodes Schottky, dont le procédé de fabrication a été expliqué dans le paragraphe §2.3.3.2. Ces caractéristiques sont représentatives de mesures effectuées aussi bien dans des zones de faibles et fortes durées de vie.



a)



b)

Figure 3-2 : Caractéristiques I(V) a) directes et b) inverses obtenues sur une diode Schottky dotée d'une interface à 13 μm de profondeur, après un recuit à basse température sous $\text{N}_2\text{-H}_2$.

La figure 3-2a présente les caractéristiques I(V) des diodes polarisées dans le sens direct. Nous ne constatons aucun changement notable du facteur d'idéalité η aux alentours de 1,2 et ce, quelle que soit la température de recuit. La figure 3-2b représente l'évolution du courant de fuite en fonction de la tension inverse appliquée, pour différentes températures de recuits. En polarisation inverse, nous retrouvons le saut significatif du courant de fuite autour des -10 V, valeur pour laquelle la zone de charge d'espace atteint l'interface de soudure. Au premier abord, les recuits $\text{N}_2\text{-H}_2$ ne semblent pas apporter d'améliorations significatives sur les caractéristiques I(V) en inverse. Cependant, nous pouvons noter une très légère diminution

du courant de fuite à l'issue d'un recuit à 400°C. Alors que des températures de recuits plus élevées entraînent à nouveau des valeurs de courant inverse proche du composant de tests non recuit. Ceci peut être attribué à la désorption de l'hydrogène pour des températures supérieures à 500°C, comme cela est souligné dans le tableau 3-1, indiquant ainsi la cassure d'une grande partie des liaisons Si-H_x présentes à l'interface ou à la surface des échantillons.

En effet, il est admis que les recuits sous flux gazeux peuvent provoquer une chimisorption ou adsorption des molécules de gaz. Dans le cas du système hydrogène-silicium, nous devrions avoir la réaction suivante : $H_2 + 2Si^* \rightarrow 2Si^*H$ où Si* est un atome de silicium présentant une liaison pendante [122].

Le bilan énergétique de cette réaction indique que ce mécanisme est exothermique. L'énergie de dissociation de la molécule H₂ est de 4,5 eV mais la probabilité pour que cette adsorption se produise à la surface d'un monocristal à température ambiante est faible [203]. Il faut préalablement dissocier la molécule d'hydrogène pour que l'adsorption se produise en travaillant à plus haute température (> 200°C). Ce phénomène d'adsorption est d'autant plus marqué dans le silicium polycristallin et le silicium multicristallin, compte tenu de l'émergence des défauts cristallographiques à la surface qui accentue la surface d'adsorption et accélère la pénétration de l'hydrogène [122]. Cette impureté présente alors une vitesse de diffusion intragranulaire beaucoup plus élevée qu'à l'intérieur des grains eux-mêmes [176].

3.2.3.3 Mesures SRP

La figure 3-3 représente la distribution des concentrations de dopage actif mesurées à l'interface des échantillons vierges et des échantillons recuits sous N₂-H₂. Après un recuit sous N₂-H₂ à une température 350 et 400°C pendant 1 et 2 heures, les concentrations à l'interface sont regroupées parmi les valeurs les plus faibles, avec une valeur moyenne de $9,3 \pm 2,9.10^{12}$ at.cm⁻³, très proche de la concentration moyenne mesurée à l'intérieur des taches circulaires de la cartographie PCD (cf. figure 2-3). Ce resserrement des valeurs mesurées par SRP, après recuit, démontre clairement une influence bénéfique de l'hydrogène sur l'activité électrique de l'interface Si-Si avec une diminution de la dispersion des valeurs de concentrations à l'interface.

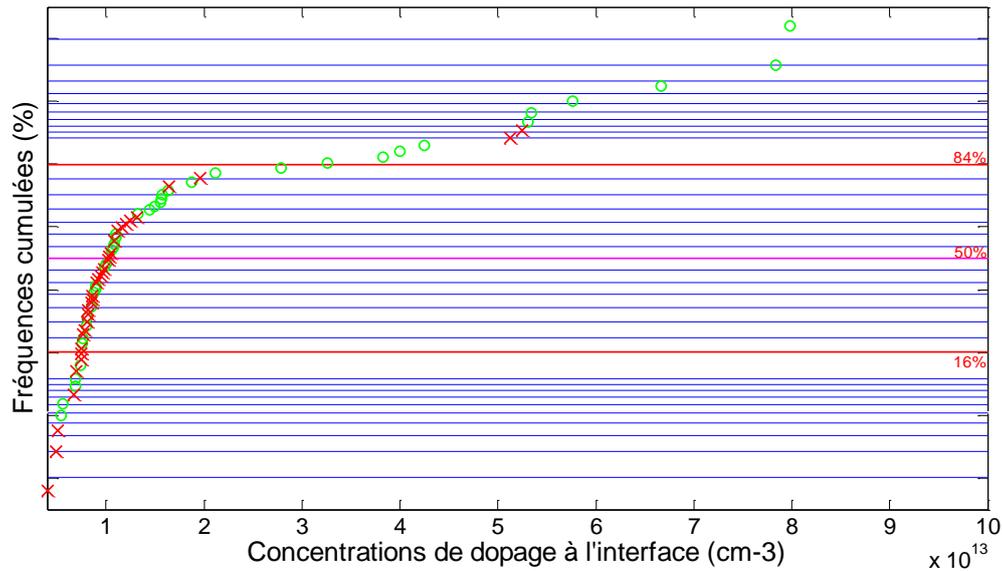


Figure 3-3 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si/Si mesurées par Spreading Resistance.

- (×) Ensemble des valeurs relatives mesurées après un recuit sous N_2-H_2 .
- (●) Ensemble des valeurs avant recuit.

3.2.3.4 Mesures DLTS

La réduction de la dispersion des caractéristiques électriques apparaît également à la lecture des résultats des mesures DLTS et MCTS. Le report, sur un même graphe, des énergies d'activation en fonction des sections efficaces de capture mesurées montre en effet un resserrement des valeurs, particulièrement après un recuit N_2-H_2 à $400^\circ C$ (triangles ∇ de la figure 3-4). Cette dispersion des caractéristiques traduit la présence d'un continuum d'états d'énergie centré en milieu de bande interdite. Le resserrement des points aux alentours de $400^\circ C$ suggère une diminution de la largeur du continuum d'états d'énergie par un effet de passivation des défauts d'interface par diffusion hydrogène. Au-dessus de $400^\circ C$, cet effet s'estompe.

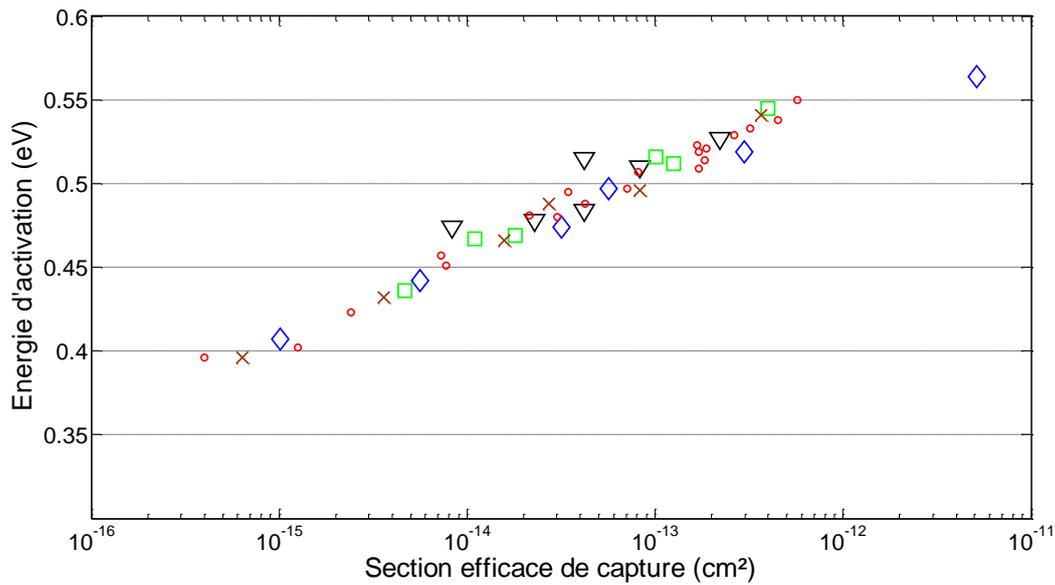


Figure 3-4 : Couples Energie d'activation – Section efficace de capture de l'activité électrique des défauts d'une interface de collage à 13 μm . (●) Ensemble des valeurs mesurées par DLTS sur les plaquettes vierges. Dispersion des valeurs DLTS et MCTS après recuit $\text{N}_2\text{-H}_2$ à (◇) 350°C, (▽) 400°C, (□) 500°C, (×) 600°C.

Ce resserrement ne s'accompagne malheureusement pas d'une réduction de la concentration de centres à l'interface, avec des concentrations moyennées sur toute la plage de variation transitoire de la zone de charge d'espace, proches de $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs ne diffèrent pas de celles déterminées par DLTS sur les plaquettes « vierges » avant recuit (cf. §2.3.4.3). En revanche, les recuits à plus hautes températures semblent présenter à nouveau une distribution plus étalée des couples énergies d'activation – section efficace de capture. Ce comportement à plus forte température serait lié à la désorption de l'hydrogène et à la reformation de complexes phosphore-lacune et lacune-oxygène à l'origine de l'activité électrique de l'interface. En effet, le mécanisme de diffusion de l'hydrogène pendant un recuit sous $\text{N}_2\text{-H}_2$ peut être décomposé en trois étapes : dissociation de la molécule de gaz pour des températures en surface supérieures à 200°C, adsorption des atomes d'hydrogène ainsi libérés par la surface du cristal et diffusion dans le volume (favorisée par la présence de défauts cristallographiques). L'hydrogène peut également s'associer à l'oxygène ségrégué à l'interface pour former des complexes électriquement inactifs.

Bien que le recuit sous hydrogène réduise la dispersion des valeurs de dopage actif à l'interface, les résultats de cette étude ne montrent pas d'améliorations significatives en

termes de réduction du courant de fuite ou de réduction de la concentration de centres électriquement actifs. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité d'hydrogène diffusée dans la couche de silicium monocristalline séparant le milieu gazeux de l'interface, et par le fait que cette interface n'émerge pas directement à la surface, à l'inverse des joints de grains dans les matériaux multicristallins.

3.2.4 Implantation d'hydrogène

L'implantation d'ions hydrogène à faible énergie est une technique efficace de passivation des centres recombinants [204]. Cette efficacité est liée à la quantité très élevée d'hydrogène directement introduite dans le matériau, qui peut atteindre après quelques minutes, une accumulation sous la surface de l'ordre de 10^{21} at.cm⁻³ [205]. Toutefois, des défauts d'implantation peuvent être générés dans la zone implantée [206] [207].

Dans la suite de notre étude, nous avons implanté de l'hydrogène avec une énergie de 100 keV et une dose de 10^{15} H⁺.cm⁻² ($R_p = 800$ nm, $\Delta R_p = 100$ nm) bien inférieure au seuil minimal d'exfoliation (6.10^{16} at.cm⁻²), mais néanmoins suffisante pour entraîner un début d'amorphisation du silicium. Les échantillons ont ensuite été recuits entre 350°C et 800°C dans l'intervalle de temps [1h-4h] afin de redistribuer l'hydrogène jusqu'à l'interface de collage.

3.2.4.1 Défauts d'implantation

L'implantation d'ions d'hydrogène à forte dose modifiera localement la structure cristalline du silicium [208] [209] [210]. L'orientation, la taille, la densité et la distribution des défauts générés dépendent fortement de l'orientation, de la température des échantillons et de l'intensité du faisceau d'ions d'hydrogène [211]. La caractérisation électrique de ces défauts par DLTS a montré l'existence d'un niveau piège d'énergie moyenne $E_C - 0,42$ eV dans du silicium de type N et d'un niveau piège situé à $E_V + 0,48$ eV dans le type P [212]. Des mesures I(V) et C(V) en fonction de la température ont montré que les défauts introduits au cours de l'implantation sont de type donneur, pouvant ainsi jouer le rôle de compensateur dans le silicium de type P [122]. L'identification de ces défauts par K. Irmscher [213] a permis par la suite de mettre en évidence la présence de cinq centres pièges supplémentaires à caractère donneur à $E_C - 0,01$ eV, $E_C - 0,16$ eV, $E_C - 0,32$ eV, $E_C - 0,41$ eV et $E_C - 0,45$ eV, et un centre piège accepteur à $E_V + 0,28$ eV. Des mesures DLTS réalisées sur des plaquettes de type N ont montré l'existence d'un niveau piège à porteurs majoritaires prépondérant qui

peut être attribué au niveau donneur de l'hydrogène sous sa forme atomique H^+ situé à 0,16 eV de la bande de conduction [214] [215].

L'hydrogène peut se comporter comme un donneur dans le silicium. Dès 1971, cette propriété a été observée expérimentalement par l'équipe de Y.Zohta [216]. Celui-ci avait étudié, dans du silicium de type N, la variation de la densité de centres accepteurs après une implantation d'ions hydrogène à 300 keV, et avait observé un accroissement de cette population après le bombardement. Dans du silicium FZ de type P (5 Ω .cm), il a également observé la formation d'une véritable jonction NP consécutive au changement de type de la région implantée à 400 keV. La présence de ce niveau donneur explique vraisemblablement le phénomène de surdopage observé près de la surface sur les profils SRP de la figure 3-5.

L'état de surface endommagé après l'implantation ne nous a malheureusement pas permis de réaliser des diodes Schottky de qualité suffisante pour effectuer des mesures DLTS des niveaux profonds (courants de fuite trop importants quelles que soient les préparations de surface).

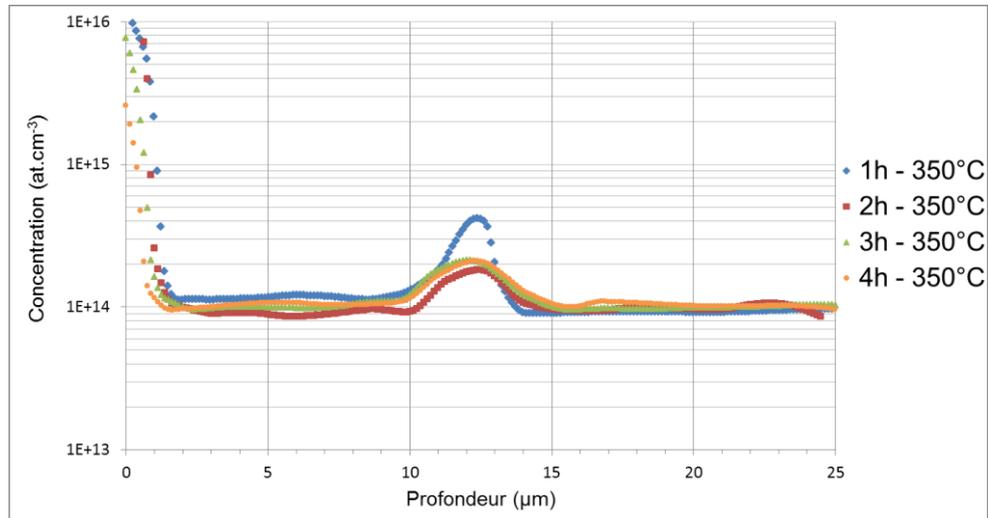
3.2.4.2 Activité dopante de l'hydrogène

Les figures 3-5a et 3-5b présentent respectivement les profils de dopage obtenus après un recuit à 350°C et 400°C entre 1h et 4h, après une implantation d'hydrogène (100 keV, $10^{15} H^+.cm^{-2}$). Les profils de dopage relevés par SRP avant recuit présentaient systématiquement un appauvrissement du dopage actif à l'interface proche de $10^{13} at.cm^{-3}$.

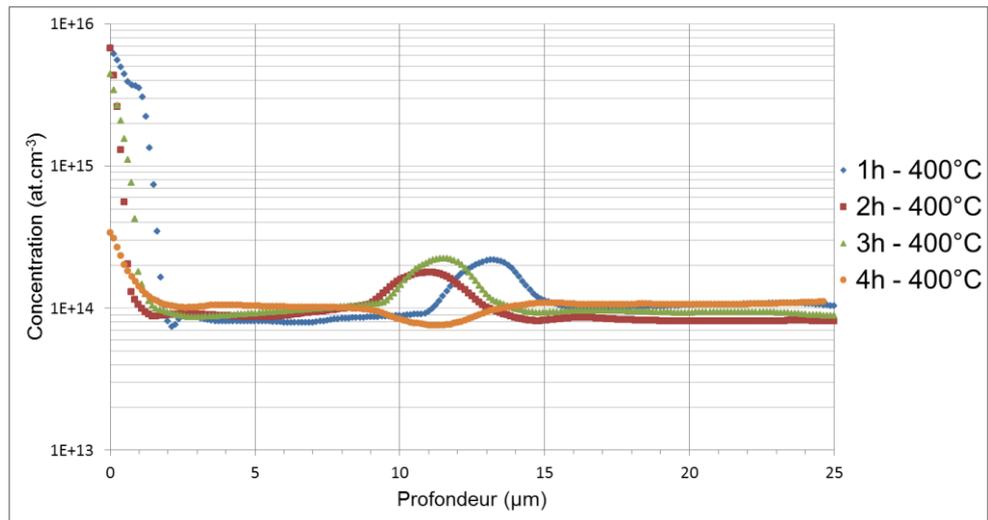
La quasi-totalité des profils de dopage actif mesurés mettent en évidence un surdopage près de la surface et au niveau de l'interface Si-Si (cf. figure 3-5a), et ce dès 350°C. Le surdopage en surface traduit la présence de centres donneurs associés aux défauts générés par l'implantation d'hydrogène. A l'interface, le niveau de surdopage le plus important ($4.10^{14} at.cm^{-3}$) correspond au recuit ayant le plus faible budget thermique (1h - 350°C). A partir de 2h de recuit, l'amplitude du pic diminue légèrement pour se stabiliser autour de $2.10^{14} at.cm^{-3}$. A 400°C, le surdopage à l'interface reste ancré autour de $2.10^{14} at.cm^{-3}$, hormis après un recuit d'une durée de 4h où le profil devient plat.

La présence de défauts cristallographiques, générés avant l'étape d'hydrogénation proprement dite, est connue pour favoriser la diffusion en profondeur de l'hydrogène sous sa forme atomique, même plusieurs micromètres au-delà de la zone contenant les défauts. Cette

diffusion est encore accrue en faisant suivre l'hydrogénation par un recuit [217]. Ainsi, les défauts générés pendant l'implantation d'hydrogène peuvent également influencer sa diffusion jusqu'à l'interface de collage Si-Si et à plus forte raison après un traitement thermique.



a)



b)

Figure 3-5 : Profils typiques de dopage actif d'échantillons implantés hydrogène après un recuit de diffusion à la température de a) 350°C et b) 400°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.

L'hydrogène implanté est également connu pour se lier aux atomes de silicium interstitiels avec une énergie de liaison Si-H relativement faible (1,34 eV) [218] [219] qui diminue d'autant l'énergie de formation des auto-interstitiels directement à partir de la matrice de silicium (3,3 eV). Une implantation d'hydrogène est donc une source efficace

d'injection d'atome de silicium. Or, les auto-interstitiels de silicium sont des diffuseurs rapides connus pour s'agréger sur les défauts cristallographiques étendus. Ainsi, le surdopage de l'interface Si-Si peut également être dû à une décoration par des atomes de silicium interstitiels.

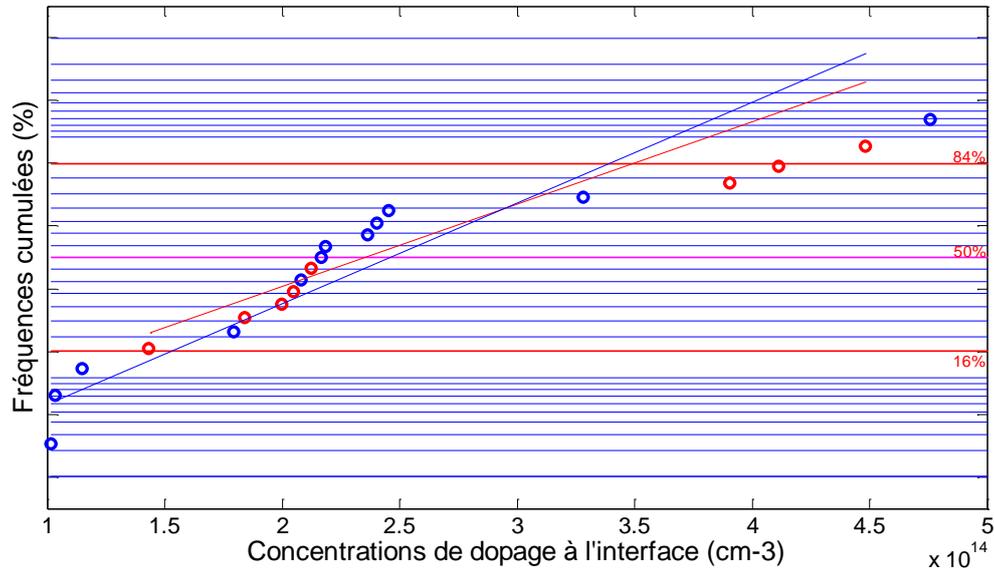


Figure 3-6 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si implantés H⁺ mesurées par Spreading Resistance, après recuit à (●) 350°C et (●) 400°C.

L'analyse statistique de l'ensemble des concentrations de porteurs libres à l'interface après recuit révèle deux populations différentes. Celles-ci sont représentées sur les figures 3-6 et 3-7. Il apparaît clairement une tendance au surdopage pour des températures de recuit de 350°C et 400°C comme le souligne la figure 3-6. La dispersion des niveaux de dopages actifs mesurés à l'interface varie majoritairement entre 2.10^{14} at.cm⁻³ et 3.10^{14} at.cm⁻³. A contrario, pour des températures de recuit supérieures à 500°C (cf. figure 3-7), on retrouve une compensation du dopage autour de 1.10^{13} at.cm⁻³ similaire à l'interface vierge.

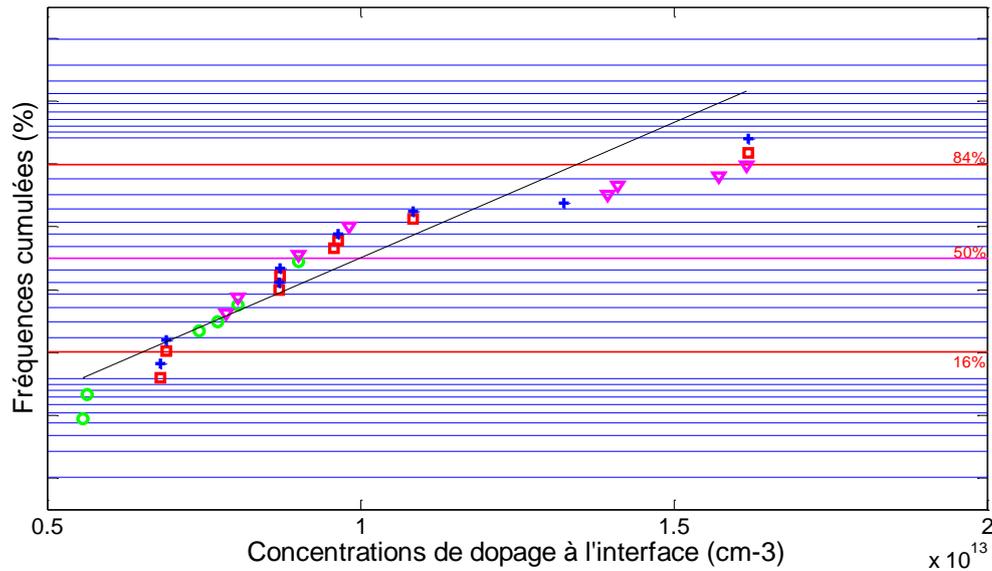


Figure 3-7 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si/Si implantés H^+ mesurées par Spreading Resistance, après recuit à (□) 500°C, (+) 600°C, (●) 700°C et (▽) 800°C.

Après implantation et diffusion dans le matériau, l'hydrogène est présent sous sa forme atomique, et peut se lier à des impuretés ou ségréger sur des défauts étendus [220]. M. Pasquinelli a invoqué, comme principale source d'activation électrique des joints de grains, une ségrégation de l'oxygène. De ce fait, la passivation par l'hydrogène pourrait se traduire par la formation de complexes Si-OHSi ou V-Si₂-(OH) [122]. Ces complexes se formeraient à partir d'agglomérats d'interstitiels de silicium et d'oxygène qui pourraient se développer, en particulier, sur les défauts cristallographiques étendus. Néanmoins, les températures de dissociation de ces complexes, estimées à 270°C et 300°C, ne seraient pas compatibles avec les températures de diffusion utilisées. Des mesures de températures de désorption faites par L.L. Kazmerski [176] ont permis de préciser la nature des liaisons auxquelles l'hydrogène donnerait lieu aux joints de grains. Le complexe Si-H₂ disparaît à 340°C. Celui-ci semble avoir la plus grande probabilité de formation avec la liaison Si-H, qui disparaît quant-à-elle au-delà de 600°C et SiOH au-dessus de 650°C. D'autres études [221] n'ont en revanche pas permis d'observer de liaisons de type SiOH et ont suggéré la formation d'agglomérats de la forme SiO_xH_n ou V-Si₂-OH, auxquels l'hydrogène serait plus faiblement lié que dans SiOH.

3.2.5 Conclusion

Les études que nous avons entreprises sur l'introduction d'hydrogène à partir d'une source gazeuse et sous forme atomique par implantation montrent dans les deux cas une amélioration des propriétés électriques globales de l'interface de soudure. La diffusion d'hydrogène à partir d'une source gazeuse N_2-H_2 , réduit la dispersion des valeurs de dopage actif à l'interface de collage. Les résultats de cette étude n'ont en revanche pas montré d'améliorations significatives en termes de réduction du courant de fuite. Néanmoins, les mesures DLTS et MCTS ont présenté une réduction de la dispersion des caractéristiques électriques (E_a , σ_n) particulièrement après un recuit N_2-H_2 à $400^\circ C$. Ce resserrement des points suggère une diminution de la largeur du continuum d'états d'énergie par un effet de passivation des défauts d'interface à la suite d'une diffusion hydrogène. Pour des températures de diffusion supérieures à $400^\circ C$, cet effet s'estompe vraisemblablement due à la désorption de l'hydrogène.

Malgré l'absence de données DLTS relatives aux échantillons implantés hydrogène, les analyses SRP ont permis de montrer l'existence d'un surdopage systématique de l'interface Si-Si, ancré autour de 2.10^{14} at.cm⁻³, après un recuit de redistribution à $400^\circ C$, témoignant ainsi de la présence de centres donneurs à l'interface. A contrario, pour des températures de recuit supérieures à $500^\circ C$, on retrouve une compensation du dopage autour de 1.10^{13} at.cm⁻³ similaire à l'interface vierge. Une implantation d'hydrogène est une source efficace d'injection d'atome de silicium. Par ailleurs les auto-interstitiels de silicium sont des diffuseurs rapides connus pour s'agréger sur les défauts cristallographiques étendus. Ainsi, le surdopage de l'interface Si-Si peut également être dû à une décoration par des atomes de silicium interstitiels ou attribué à la formation de complexes de type Si-H₂ et Si-H. Il est donc possible d'agir sur la quantité et la nature des centres présents à l'interface, en passant de la condition de surdopage à la condition de compensation du dopage phosphore, au-dessus de $400^\circ C$.

3.3 Passivation par diffusion d'impuretés métalliques

3.3.1 Introduction

L'or et le platine sont des métaux nobles utilisés en microélectronique pour accélérer la commutation des redresseurs rapides. Il s'agit de diffuseurs rapides qui ont également la capacité de pouvoir être piégés par les défauts environnants (Piégeage de proximité, Gettering). A la différence de l'or, le platine présente l'intérêt d'introduire des niveaux énergétiques plus éloignés du milieu de la bande interdite. Les niveaux énergétiques classiques du platine en site substitutionnel dans le silicium sont : un centre accepteur à 0,23 eV de la bande de conduction et un centre donneur à 0,32 eV de la bande de valence [222]. Ainsi, après avoir regardé la possibilité de décorer l'interface de collage silicium-silicium avec de l'hydrogène nous avons étudié l'influence d'une contamination contrôlée par diffusion platine. L'idée n'est pas ici d'introduire des quantités de platine importantes dans tout le volume des dispositifs, à l'instar de ce qui se pratique dans les diodes de puissance à commutation rapide, mais de compter sur une diffusion à très faible dose avec un piégeage privilégié du platine sur l'interface de soudure Si-Si. Deux sources de diffusion ont été évaluées : la diffusion à partir d'un film de platine déposé par pulvérisation cathodique (sputtering) et la diffusion à partir d'un sol-gel dopé platine.

3.3.2 Classification des impuretés

Les métaux de transition possèdent des coefficients de diffusion très élevés et des faibles solubilités, ce qui implique à la fois qu'elles peuvent se déplacer sur de grandes distances, mais aussi qu'il est difficile d'éviter leur précipitation au cours des refroidissements successifs. Ils peuvent également introduire des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite qui peuvent être détectés par différents moyens d'analyse comme la DLTS ou la photoluminescence [223] [224]. Les impuretés existent dans différents états de charge, occupant aussi bien des sites substitutionnels que des sites interstitiels dans le réseau cristallin et forment des complexes avec d'autres impuretés.

Le platine comme le palladium ou l'or en site substitutionnel, est une impureté amphotère, c'est à dire une impureté pouvant avoir deux états de charges soit négative ou soit positive donc se comportant aussi bien comme un donneur ou un accepteur, avec des propriétés électroniques similaires après une diffusion au-delà de 700°C. On recense par

ailleurs un niveau accepteur à $E_C - \sim 0,2 \text{ eV}$ ($\text{Pt}_s^{-/0}$), un niveau donneur à $E_V + \sim 0,3 \text{ eV}$ ($\text{Pt}_s^{0/+}$) ainsi qu'un double niveau donneur à $E_V + \sim 0,1 \text{ eV}$ ($\text{Pt}_s^{+/++}$) [225] [226].

Ces niveaux d'énergies sont localisés assez loin des bandes de conduction et de valence et se comportent comme des centres pièges ou des centres de recombinaison, selon que les valeurs des coefficients de capture des électrons ou des trous soient très différentes ou voisines. Ces impuretés recombinantes peuvent interagir avec les défauts ponctuels, en particulier les interstitiels de silicium, pour se déplacer rapidement dans le réseau cristallin et ségréger le long des dislocations et des joints de grains. Si la concentration de ces impuretés dépasse la solubilité limite, elles précipitent, en particulier sur les défauts et les joints de grains, ou forment des complexes avec des défauts ponctuels. Cette interaction peut aussi conduire à la formation de défauts cristallographiques étendus.

3.3.3 Passivation en volume : Gettering

La décoration de défauts par des impuretés résulte de l'existence d'un gradient de concentration et de la présence de sites de piégeage. Cette technique de piégeage d'impuretés, est encore appelée piégeage de proximité ou plus communément « gettering ». Le but premier de cette technique est de débarrasser les zones actives des composants, de toute espèce recombinante, à l'origine de la dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires, en les piégeant sur des sites de piégeage. D'ores et déjà recombinant, la décoration de ces sites par des impuretés métalliques est susceptible de modifier leurs propriétés électriques, d'où l'idée de contrôler les propriétés de l'interface de collage.

On distingue généralement deux techniques de gettering : le gettering intrinsèque et le gettering extrinsèque. La première technique s'appuie sur la formation de défauts de piégeage intrinsèque au matériau, sans l'introduction d'éléments extérieurs. L'oxygène résiduel dans les matériaux CZ, peut par exemple former des micro-précipités de SiO_2 capables de jouer le rôle de sites de piégeage. Le gettering extrinsèque consiste quant-à-lui à introduire délibérément des sites de piégeage sur une ou deux faces du substrat. Ceci est réalisé en appliquant une contrainte d'endommagement de la surface, soit par dépôt d'un matériau avec un coefficient d'expansion thermique différent de celui du silicium, soit par une implantation de gaz neutres ou de dopants à fortes doses, suivi d'un recuit. De nouvelles méthodes se sont donc développées dernièrement, par implantation d'ions (B^+ , C^+ , Si^+ , He^+ , Ar^+ , ...), créant

ainsi des zones de défauts aptes au piégeage d'impuretés. Lors des traitements thermiques successifs, les impuretés diffusent vers ces sites.

Il s'agira dans le cadre de cette étude, d'évaluer l'impact d'un piégeage du platine par une interface de soudure. Ces impuretés proviendront d'une source de diffusion telle qu'un film de platine déposé par pulvérisation cathodique ou d'un film sol-gel dopé platine. En général, trois étapes définissent le processus de gettering. Les impuretés présentes dans le matériau sont tout d'abord activées thermiquement, passant ainsi de leurs positions initiales (sites substitutionnels, microprécipités, complexes, dislocations, ...) en position interstitielle. Il se crée alors un gradient de concentration d'impuretés qui favorise leur migration en direction des nouveaux sites de piégeage. L'étape de piégeage de l'impureté résulte de la minimisation de l'énergie de l'impureté une fois piégée. Le processus de gettering est largement dépendant de la température et de la durée du traitement thermique. Il peut également dépendre de la rapidité du refroidissement des contraintes induites dans le matériau [227].

3.3.3.1 Phénomène de compensation du niveau de dopage à l'interface

Des études menées sur des interfaces hydrophiles ont présenté l'interface comme un site de piégeage pour les impuretés [228]. Les travaux de G. Kissinger ont mis en évidence la précipitation du cuivre aux interfaces hydrophiles [229]. Néanmoins la présence d'un d'oxyde natif à l'interface conduit à la présence de centres pièges en forte concentration ainsi que la présence d'une barrière de potentiel [36]. Q.Y. Tong a étudié l'efficacité de piégeage d'une interface de soudure hydrophobe pour des températures proches de 700°C. L'utilisation d'une interface consolidée à basse température (700°C) est intéressante et présente un intérêt dans la flexibilité de la localisation de la zone de piégeage, à travers le choix de la profondeur de l'interface. Leur étude s'est focalisée sur le piégeage de l'or recuit à 700°C et 900°C pendant 1h sous gaz neutre. Les analyses SIMS ont mis en évidence la présence d'or avec un pic de concentration de $7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ à l'interface après un recuit de 1h à 900°C. La présence de fluor a également été observée à l'interface avec une distribution similaire à celle de l'or. Nous avons vu précédemment qu'à l'interface, des groupes Si-F subsistent (cf. §1.2.3). La liaison Si-F, de par sa forte électronégativité, est fortement polarisée et stable jusqu'à 2000°C [230]. L'or interstitiel qui diffuse pendant la phase de recuit est susceptible de former des complexes avec le fluor. Bien que la concentration d'auto-interstitiels de silicium puisse aussi être réduite à l'interface, pouvant alors mener à une augmentation de la concentration d'or au

travers d'un mécanisme de diffusion assisté de type Kick-out [231], il semble que la cause principale du piégeage de l'or soit la formation de complexes Au-F. Les atomes d'or peuvent se loger dans les lacunes ou décorer les micro-vides présents à l'interface.

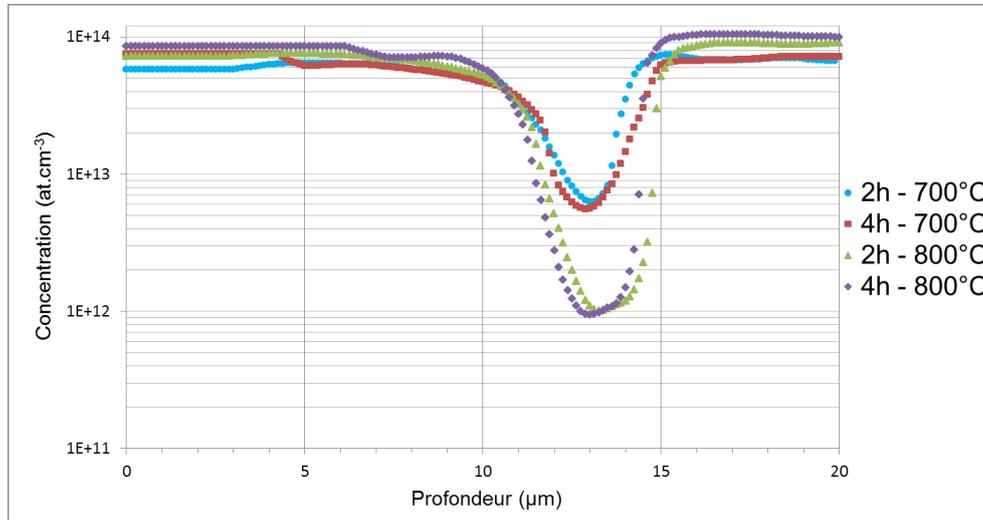


Figure 3-8 : Profils de dopage actif à l'interface de soudure d'échantillons diffusés platine à partir d'un oxyde dopé platine, déposé par sol-gel en face avant, à la température de 700°C et 800°C pendant 2h et 4h.

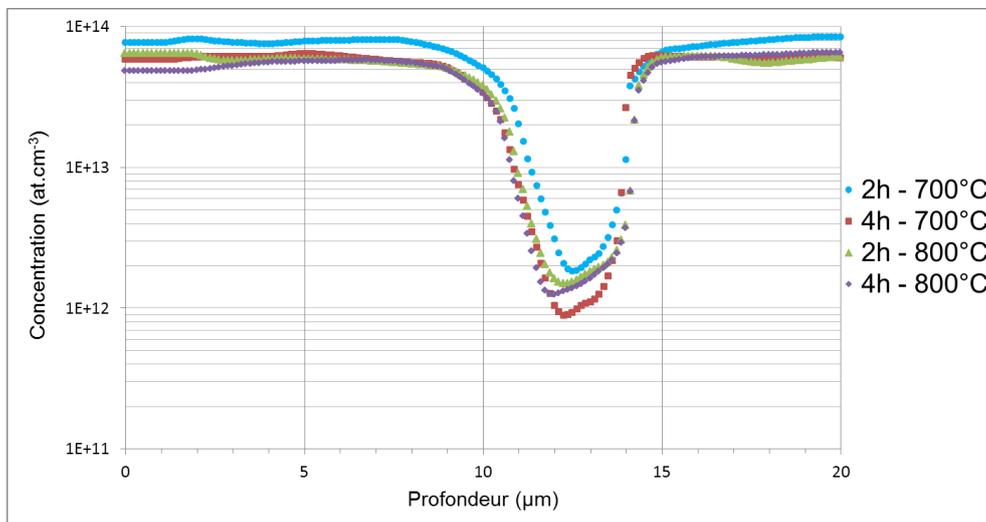


Figure 3-9 : Profils de dopage actif à l'interface de soudure d'échantillons diffusés platine à partir d'un film de platine déposé par PVD en face arrière, à la température de 700°C et 800°C pendant 2h et 4h.

Les figures 3-8 et 3-9 présentent les profils de dopage actif d'une interface située à 13 μm de profondeur, mesurés par SRP, respectivement après une diffusion de platine à partir d'un film d'oxyde dopé platine déposé par Sol-gel en face avant et d'un film de platine

déposé par PVD (Physical Vapor Deposition) en face arrière, pour des températures de recuit de 700°C et 800°C pendant 2 et 4 heures. L'analyse des profils a mis en évidence l'apparition d'un dopage N⁻ à l'interface avec une compensation du niveau de dopage pouvant atteindre 10¹² at.cm⁻³, soit deux décades de moins que le niveau de dopage initial. On constate par ailleurs un élargissement du pic à mi-hauteur qui passe de 2 µm à plus de 3 µm après un recuit de 2h à 800°C. A cette diminution du dopage actif correspond une augmentation de la barrière de potentiel à l'interface pour les porteurs majoritaires. La densité de charge Q_{SS} varie alors entre 1.10¹⁰ et 4.10¹⁰ at.cm², pour des hauteurs de barrière de potentiel comprises entre 0,06 et 0,11 eV. Nous avons estimé les valeurs des charges et potentiels associés en utilisant la méthode de calcul décrite dans le paragraphe §2.3.2.2.

Les figures 3-10 et 3-11 présentent l'analyse statistique de l'ensemble des concentrations de porteurs libres à l'interface, issues de mesures SRP, respectivement après une diffusion de platine à partir d'un film d'oxyde dopé platine déposé par Sol-gel en face avant et d'un film de platine déposé par PVD en face arrière pour des températures de recuit allant de 400°C à 800°C de 1 à 4 heures. Il apparaît clairement une tendance avec un alignement des points formant une droite de Henry caractéristique d'une distribution gaussienne avec une dispersion des concentrations à l'interface entre 1.10¹² et 8.10¹² at.cm⁻³ pour les deux sources de diffusion utilisées. Par ailleurs, la concentration de porteurs à l'interface ne semble pas dépendre de la température de diffusion compte tenu de la distribution aléatoire des points reportés sur la droite de Henry. La diffusion platine à partir d'une source sol-gel déposée en face avant minimise la concentration de porteurs libres à l'interface avec une concentration moyenne de porteurs à l'interface égale à 3.10¹² at.cm⁻³ (cf. figure 3-10), soit trois fois plus faible que le niveau moyen mesuré sur les échantillons vierges (cf. §2.3.2.3). La population de concentrations à l'interface mesurées à la suite d'une contamination par dépôt PVD en face arrière présente les mêmes caractéristiques avec une concentration moyenne de porteurs à l'interface égale à 5.10¹² at.cm⁻³ (cf. figure 3-11).

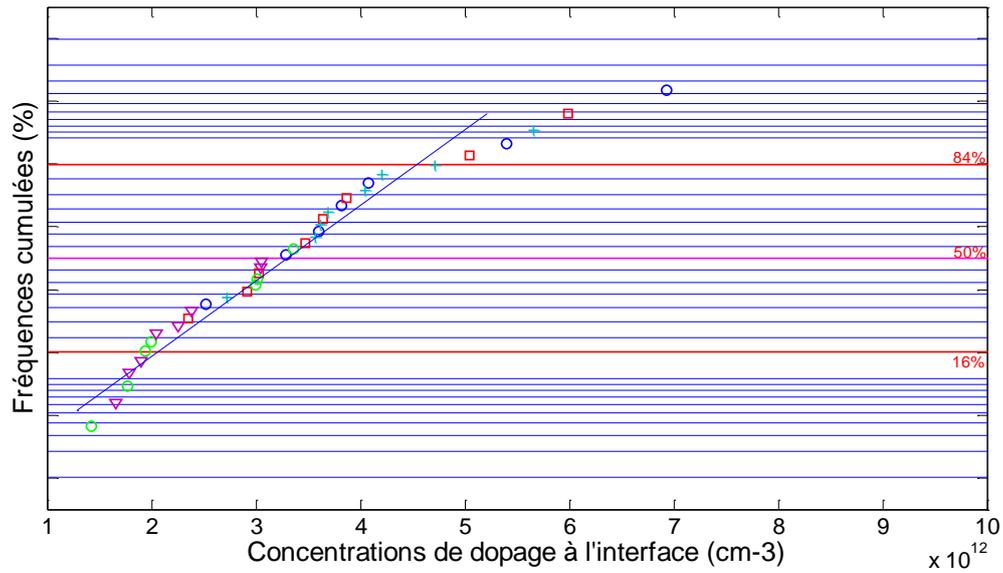


Figure 3-10 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si après diffusion platine à partir d'une source sol-gel à la température de (●) 400°C, (□) 500°C, (+) 600°C, (●) 700°C et (▽) 800°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.

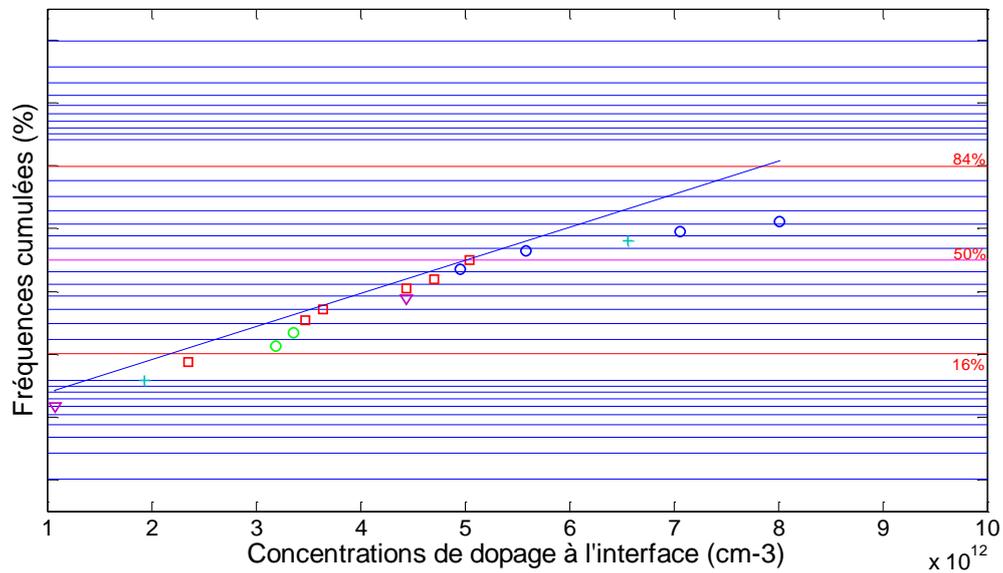


Figure 3-11 : Représentation Gausso-Arithmétique de Henry des concentrations de dopage actif à l'interface Si-Si après diffusion platine à partir d'un dépôt PVD à la température de (●) 400°C, (□) 500°C, (+) 600°C, (●) 700°C et (▽) 800°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.

Ce phénomène de compensation à l'interface suggère la génération d'un centre accepteur corrélé avec la diffusion du platine. Selon D. Lecrosnier et R. Falster, le piégeage d'impuretés métalliques présentant un niveau accepteur proche du milieu de la bande interdite, telles que l'or et le platine, peut être attribué à la formation de paires platine-phosphore ou au piégeage par des complexes de type phosphore-lacune [232] [233], qui rappelons-le, semblent être à l'origine de l'activité électrique de l'interface (cf. §2.3.4.3). De plus, le phosphore est connu pour favoriser le piégeage d'impuretés métalliques. Ceci s'explique par une saturation en auto-interstitiel induite par une diffusion accrue du phosphore, entraînant ainsi le platine en site interstitiel de mobilité plus élevée. V. Raineri [233] et F. Roqueta [234] ont également observé le piégeage du platine et du cuivre par des cavités et dislocations créés à partir d'implantation d'hélium.

3.3.3.2 Passivation de l'interface

Profils de dopage

La figure 3-12 présente les profils de dopage d'échantillons mesurés dans des taches (cf. figure 2-3) ou la durée de vie est la plus élevée, après avoir été contaminés à partir d'un dépôt sol-gel dopé platine en face avant suivi d'un recuit à 600°C de 1h à 4h. Nous remarquons, non pas une compensation du niveau de dopage à l'interface comme précédemment, et ce quelle que soit la durée de vie (cf. figure 3-10), mais une passivation de l'interface. Pour des durées de recuit supérieures à 4h, le profil de dopage n'évolue plus. En revanche pour des températures supérieures à 600°C nous retrouvons un comportement analogue à celui de la figure 3-10, avec une compensation du niveau de dopage. Néanmoins l'introduction de platine à faible dose par un traitement à basse température semble en mesure d'abaisser la hauteur de la barrière de potentiel présente à l'interface des échantillons vierges. Il convient maintenant de comparer l'impact de la diffusion du platine en termes d'activité électrique de l'interface par DLTS et I(V) en fonction de la température de recuit.

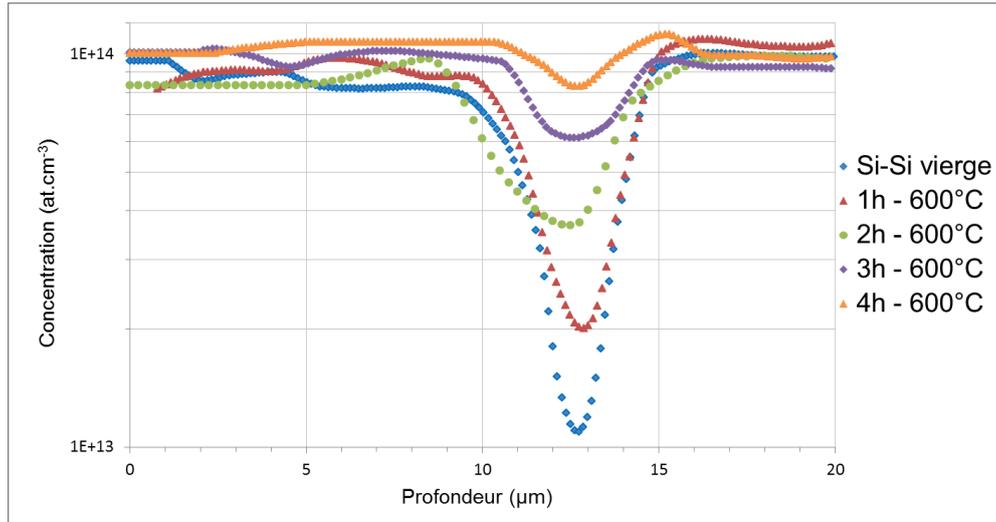


Figure 3-12 : Profils de dopage actif d'échantillons après un recuit de diffusion platine, à partir d'un film sol-gel déposé en face avant, à la température de 600°C pour des temps de recuit de 1h à 4h.

Caractéristiques I(V)

Les caractéristiques I(V) de diodes Schottky de tests, polarisées en inverse, présentées sur les figures 3-13 et 3-14 sont indépendantes de la localisation des contacts dans les zones de faibles et de fortes durées de vie, visibles figure 2-3. On retrouve sur l'échantillon non contaminé, courbe (♦ Si-Si vierge), une augmentation du courant de fuite de près d'une décade au-delà de -10 V, tension pour laquelle la zone de charge d'espace atteint l'interface de soudure.

Nous pouvons remarquer, figure 3-13, que l'augmentation du courant inverse tend à diminuer avec l'augmentation du temps de recuit de diffusion à la température de 600°C. Cette diminution du courant de fuite accompagne la réduction de la hauteur de la barrière de potentiel constatée sur les profils de dopage actif de la figure 3-12 et traduit une diminution de l'activité recombinante de l'interface de collage comme nous le verrons plus loin sur les spectres de mesures MCTS de la figure 3-18. En revanche, lorsque la température de diffusion augmente au-dessus de 600°C, le courant de fuite s'accroît indépendamment de la présence de l'interface, vraisemblablement à cause de l'augmentation trop importante de la quantité de platine introduite dans le substrat. Les valeurs de courant de fuite gagnent près d'une décade sur les valeurs d'une interface vierge. La recombinaison à l'interface est alors totalement dominée par la recombinaison volumique.

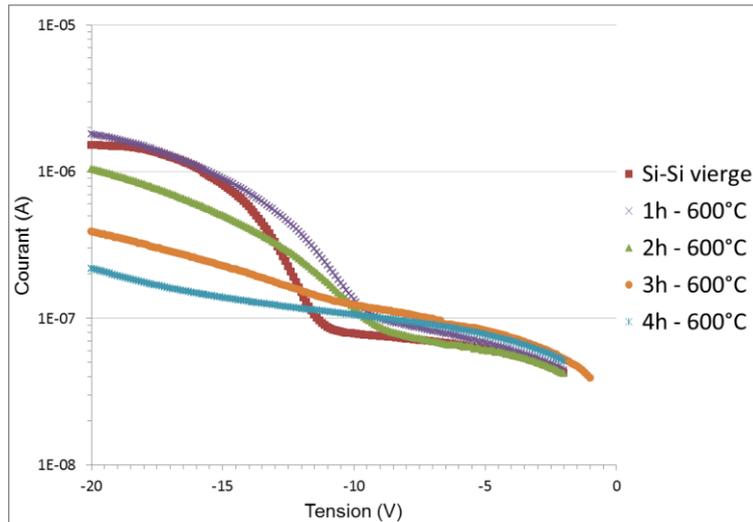


Figure 3-13 : Caractéristiques I(V) inverses mesurées sur des structures de tests Schottky avec une interface à 13 µm de profondeur, après une diffusion platine à partir d'un film sol-gel à la température de 600°C entre 1h et 4h.

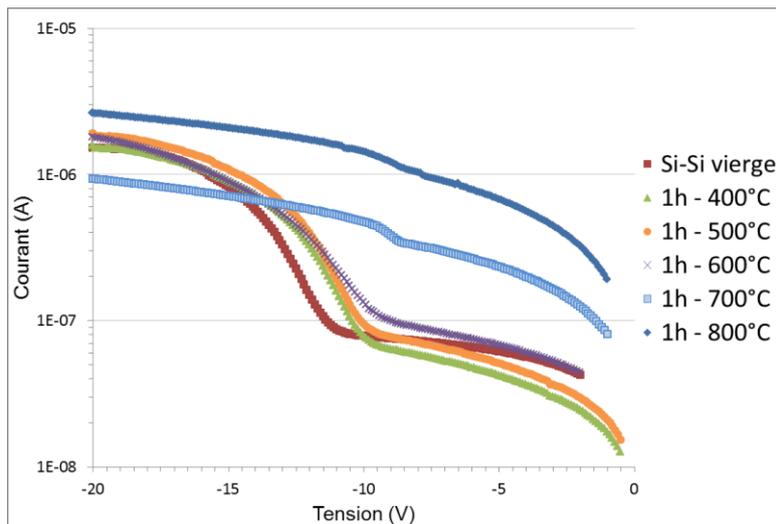
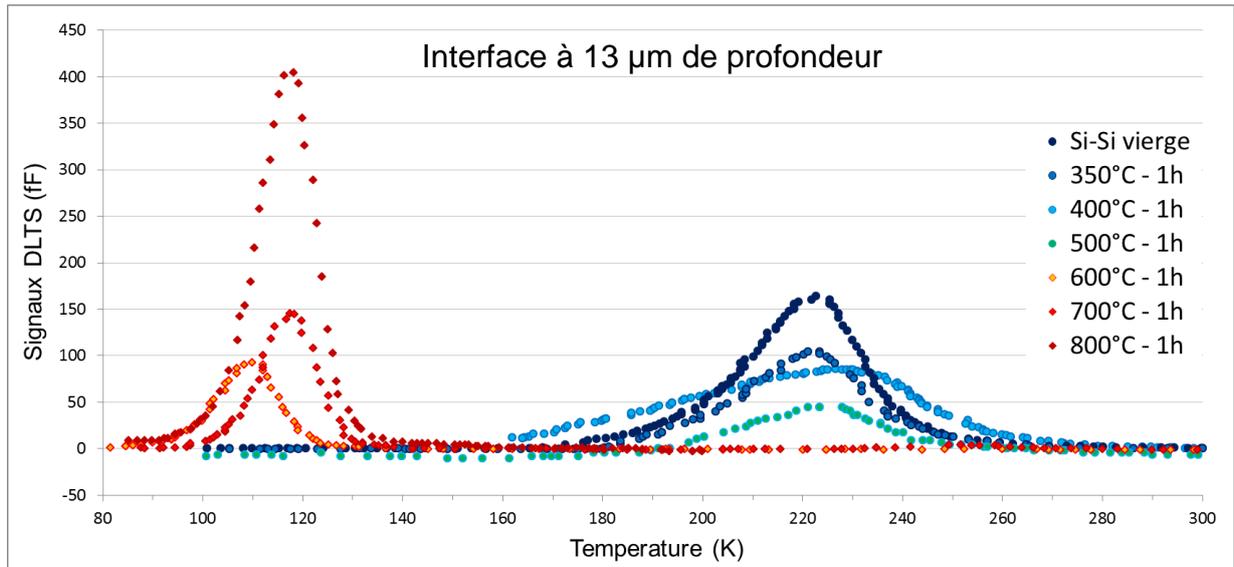


Figure 3-14 : Caractéristiques I(V) inverses mesurées sur des structures de tests Schottky avec une interface à 13 µm de profondeur, après une diffusion platine à partir d'un film sol-gel entre 400°C et 800°C pendant 1 heure.

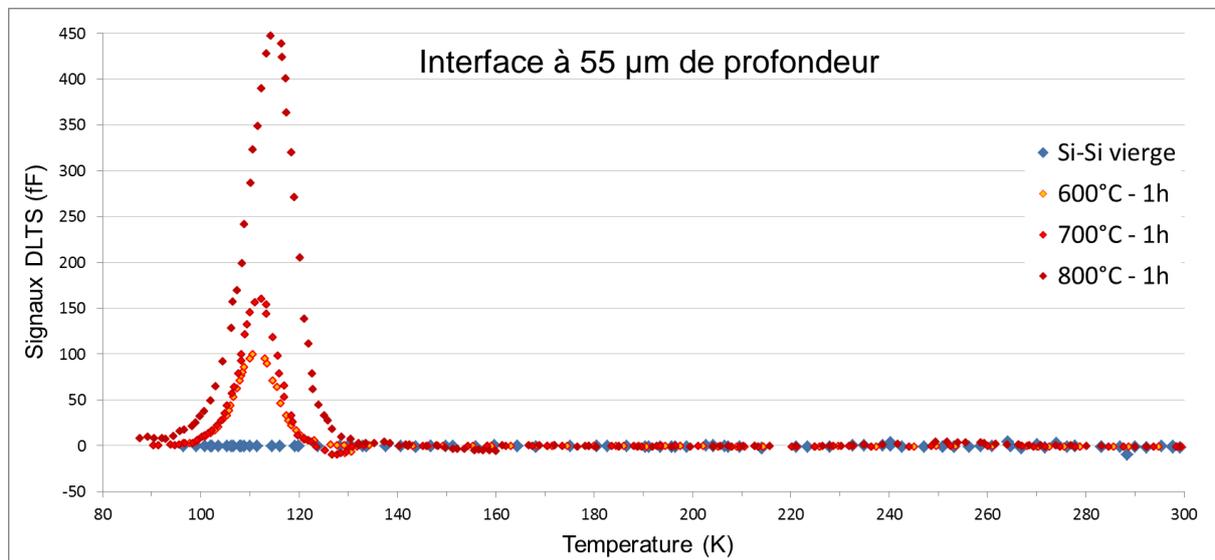
Analyse DLTS

Les deux sources de contamination utilisée produisent des comportements analogues en termes d'introduction de niveaux énergétiques et de modification des centres existants. Ainsi, on observe clairement sur les spectres DLTS des figures 3-15a et 3-16a, une diminution progressive des pics localisés à 220K liés à la présence de défauts d'interface Si-Si, accompagnant l'apparition d'un pic spécifique du platine centré autour de 110K. Dans le cas d'un dépôt sol-gel, le pic DLTS relatif aux défauts d'interface disparaît totalement entre 500°C et 600°C (cf. figure 3-15a) tandis qu'apparaît alors la signature volumique du platine accepteur à $E_C - E_T \approx [0,22-0,23]$ eV. Ce comportement diffère légèrement dans le cas d'une diffusion platine par dépôt PVD en face arrière comme le montrent les spectres DLTS de la figure 3-16a. Des mesures analogues effectuées sur des échantillons avec une interface à 55 μm de profondeur ne laissent quant-à-elles apparaître que la signature volumique du platine (cf. figures 3-15b et 3-16b), du fait de l'éloignement trop important de l'interface par rapport à la profondeur de la zone de charge d'espace analysée.

Dans le substrat, les niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du semi-conducteur ne peuvent être attribués qu'à la présence du platine en site substitutionnel. Le platine diffusé par la face arrière produit les mêmes niveaux d'énergie que ceux mesurés après une diffusion par la face avant. En revanche, les pics DLTS de plus faibles amplitudes, des figures 3-16a et 3-16b, aux alentours de 110-115 K, traduisent des concentrations de platine plus faibles. Cette diminution de la quantité de platine mesurable, entre la face avant et l'interface de soudure, peut s'expliquer par le piégeage de platine provenant de la face arrière à la traversée de l'interface. A noter également l'élargissement du spectre DLTS centré autour de 220K avec l'augmentation de la température, qui peut traduire une ségrégation de platine accrue à l'interface. D'une manière générale, l'étalement d'un spectre reflète l'étendue et la complexité du défaut analysé. Ainsi, un étalement d'un pic DLTS traduit la présence d'un continuum de niveaux d'énergie alors qu'un pic étroit pourra être associé à la présence d'un niveau énergétique discret, à l'image de la signature du platine à 110K.

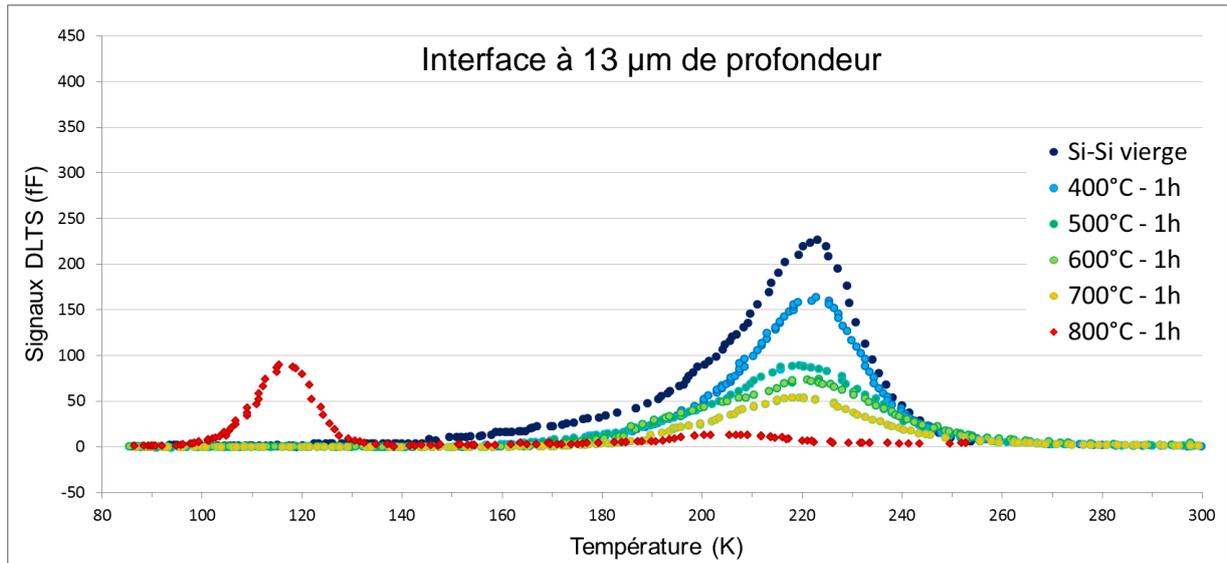


a)

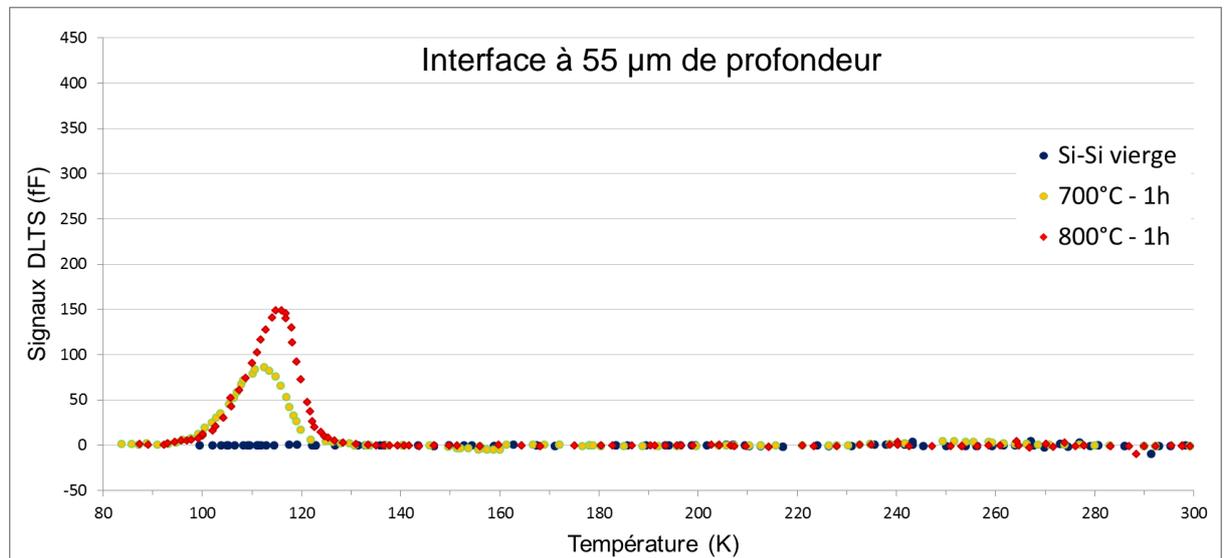


b)

Figure 3-15 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel déposée par centrifugation en face avant. Interface à a) 13 μm et b) 55 μm .



a)



b)

Figure 3-16 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film déposé par pulvérisation cathodique en face arrière (PVD).

Interface à a) 13 μm et b) 55 μm.

La disparition progressive des pics DLTS relatifs aux défauts d'interface mesurés dans les conditions d'injection de porteurs majoritaires, traduit la disparition progressive des niveaux profonds de la partie supérieure du milieu de la bande interdite. Ce comportement est particulièrement marqué pour des temps de recuit proche de 4h à 500°C dans le cas d'un dépôt sol-gel (cf. figure 3-17).

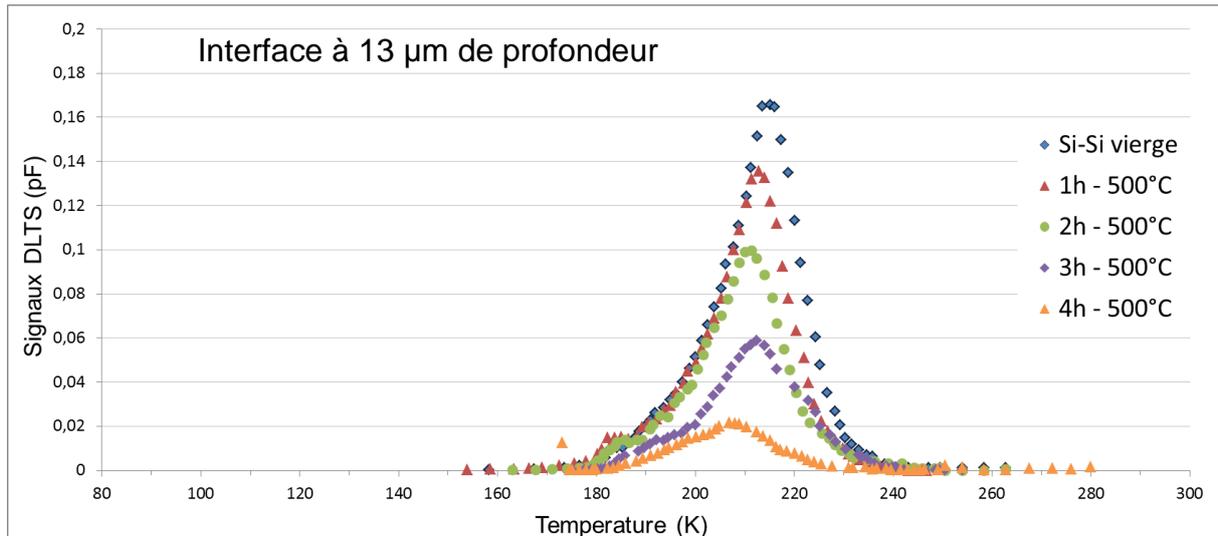
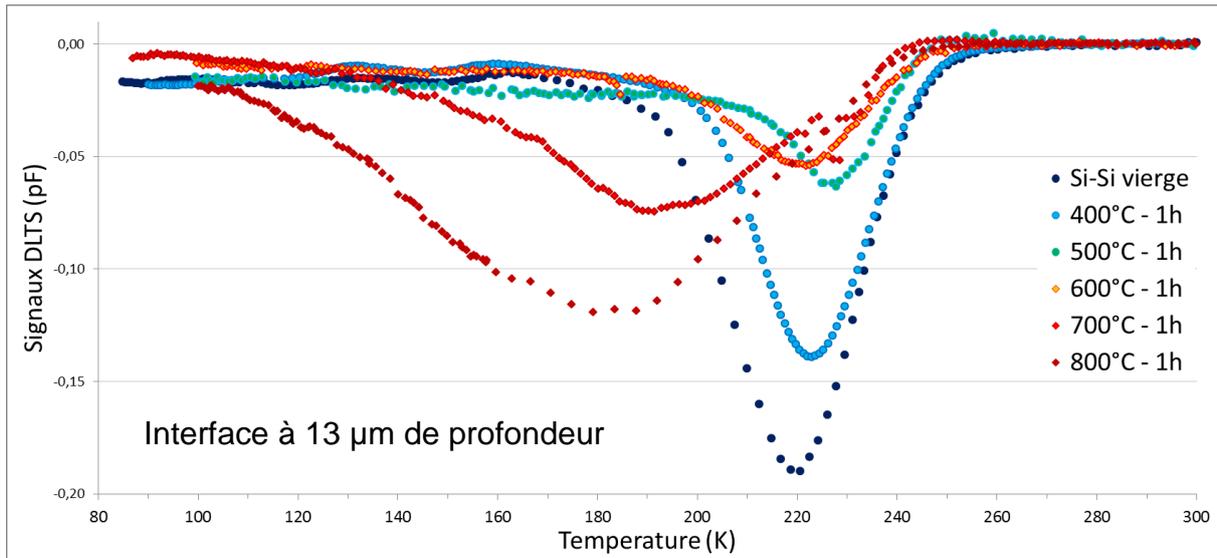
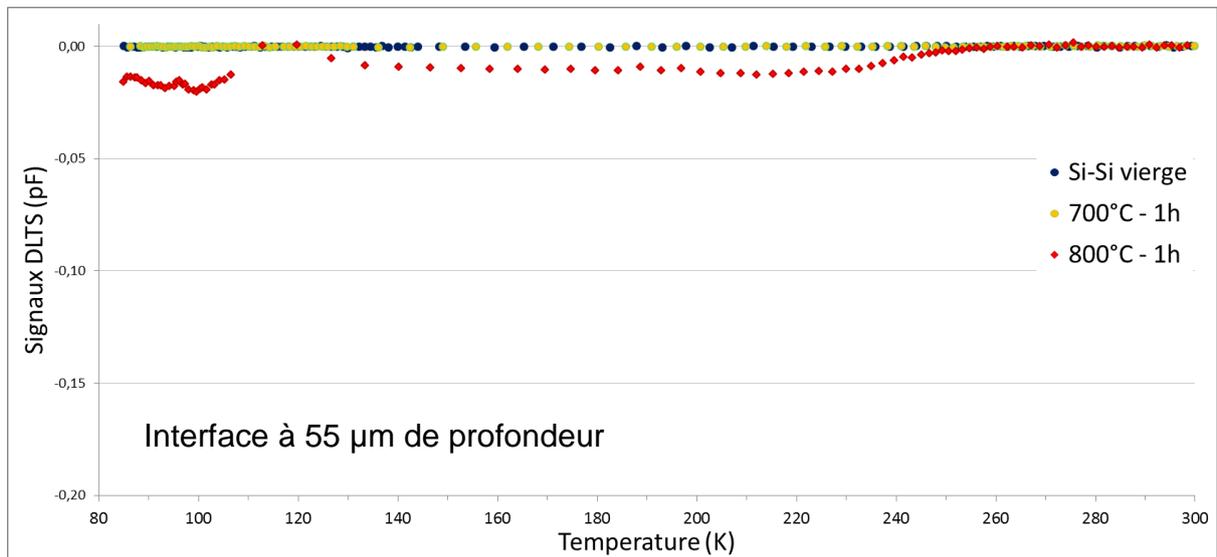


Figure 3-17 : Spectres DLTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel à la température de 500°C entre 1h et 4h. Interface à 13 µm.

Les figures 3-18a et 3-18b présentent les spectres MCTS des échantillons contaminés à partir d'une source sol-gel de platine déposé sur la face avant, respectivement pour les interfaces à 13 et 55 µm. Nous retrouvons la présence d'un pic négatif autour de 220K, caractéristique du comportement recombinant d'une interface de soudure vierge comme nous avons pu le constater dans le chapitre 2 (cf. §2.3.4.3). Avec l'augmentation de la température l'amplitude de ce pic diminue, jusqu'à devenir négligeable devant l'émergence d'un autre pic au-dessus de 600°C. A 700°C, le spectre MCTS montre l'apparition d'un pic négatif autour de 180-190K. La largeur à mi-hauteur de ce pic est deux fois supérieure à celui de l'interface vierge et ne correspond donc pas à l'activité d'un centre de niveau d'énergie discret. On notera également que l'augmentation de la température du recuit de diffusion entraîne un décalage du pic MCTS vers les basses températures ce qui traduit un éloignement des niveaux d'énergie par rapport au milieu de la bande interdite.



a)



b)

Figure 3-18 : Spectres MCTS obtenus par injection simultanée de porteurs minoritaires et majoritaires, par illumination, après une diffusion platine diffusée à partir d’un film sol-gel déposé sur la face avant. Interface à a) 13 μm et b) 55 μm .

A la température de 600°C, nous retrouvons une atténuation progressive du pic négatif situé autour de 220K, avec l’augmentation du temps de recuit, dans le cas d’un dépôt sol-gel (cf. figure 3-19). Ce comportement montre que l’on peut réduire l’influence des centres recombinants, présents au milieu de la bande interdite du silicium, par décoration platine à faible dose.

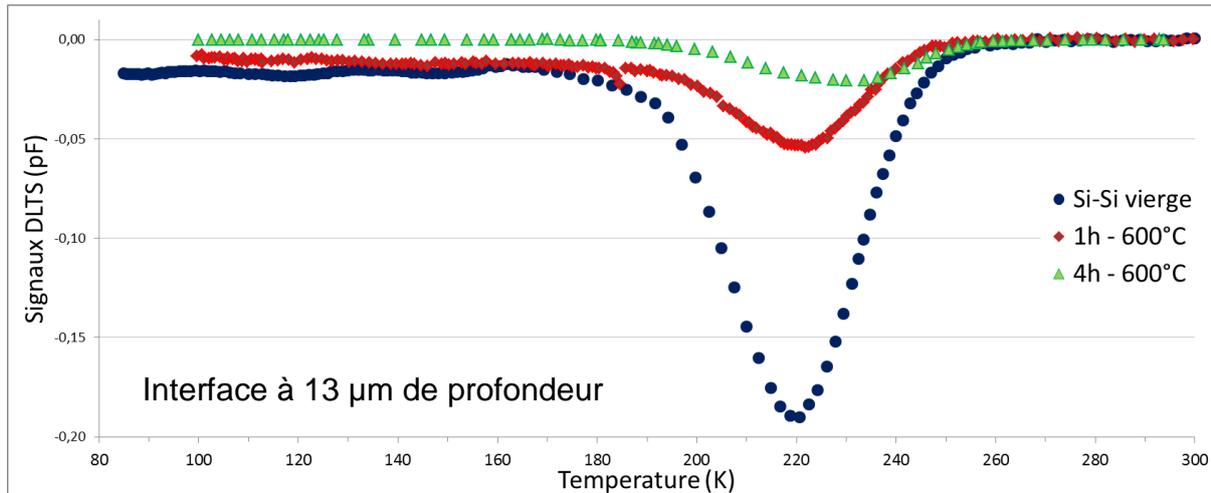


Figure 3-19 : Spectres MCTS obtenus après une diffusion platine diffusée à partir d'un film sol-gel déposé sur la face avant à la température de 600°C. Interface à 13 µm.

La présence grandissante de ce nouveau piège à porteurs minoritaires avec l'augmentation de la température de diffusion du platine ($> 600^{\circ}\text{C}$), peut être associée au phénomène de compensation de dopage de type N dont les conséquences sur les profils de dopage à l'interface ont été présentées à la section 3.3.3.1 de ce chapitre (cf. figures 3-8 et 3-9). En effet, le phénomène de compensation de dopage de type N ne peut s'expliquer que par la présence de centres accepteurs d'électrons dans la demi-bande inférieure, en concentration proche de celle du phosphore. La présence d'un pic négatif, dans un matériau de type N, indiquant l'existence d'un piège à trous proche de la bande de valence, celui-ci peut donc influencer le dopage phosphore à température ambiante comme cela a été observé sur les figures 3-8 et 3-9. Ce phénomène d'apparition d'un centre accepteur avec l'augmentation de la température de diffusion du platine, en concentration suffisante pour compenser un matériau de type N, est cohérent avec les comportements observés par H. Carchano [235], S.D. Brotherton [236], Y.K. Kwon [237] qui ont détecté un niveau accepteur à 0,42 eV de la bande de valence. Pour ces derniers, ce niveau accepteur apparaissait néanmoins à des températures de diffusion beaucoup plus élevées, jusqu'à plus de 1000°C . Par la suite, W. Vervisch a confirmé que ce centre était associé à la formation d'un complexe platine-oxygène [222]. Dans notre cas, les faibles températures de recuit privilégient une diffusion du platine via le mécanisme de Franck-Turnbull. L'interaction du platine interstitiel à l'interface de soudure serait donc plus vraisemblablement liée à la formation de complexes platine-lacune $|\text{Pt}_i\text{-V}|$ ou platine-bilacune $|\text{V-Pt}_i\text{-V}|$. Ces observations sont cohérentes avec les travaux de B. Holm [238], D.C. Schmidt [239] [240], K. Rao [241] et B. Pichaud [242] qui

ont observé une interaction du platine interstitiel avec des complexes phosphore-lacune et des bilacunes créés après irradiation électronique du silicium et diffusion à 600°C et 700°C. N. Keskitalo a également pu observer, dans des conditions de collage similaire aux nôtres, la présence de centres électriquement actifs qu'il a associé à la présence de complexes lacune-oxygène ou de bilacunes avec des concentrations de l'ordre de 10^{13} cm^{-3} pour un dopage substrat de $10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$.

Ainsi, outre l'impact positif de la décoration de l'interface de collage par du platine aux alentours de 500°C-600°C, avec la minimisation de l'amplitude des pics DLTS et MCTS caractéristiques de niveaux d'énergie au milieu de la bande interdite du silicium, nous voyons que l'interface agit également comme un site de piégeage très efficaces, même à température élevée.

3.3.3.3 Conclusion

L'interface de soudure hydrophobe présente des propriétés de piégeage intéressantes. L'amincissement de la couche superficielle, après collage, permet de positionner l'interface dans le substrat sur une large plage de profondeur, pouvant aller de la dizaine de nanomètres à plus de 500 μm . Par ailleurs, un autre avantage de la soudure hydrophobe est son absence d'oxyde natif, évitant ainsi la présence d'une barrière de potentiel trop importante, risquant de perturber la conduction. Les mesures SRP ont montré pour des températures de recuit supérieure à 700°C une forte compensation du niveau de dopage à l'interface induite par une forte ségrégation du platine à l'interface. Par la suite, nous avons pu observer un effet de passivation de l'activité électrique de l'interface pour des températures de recuits proches de 600°C à l'aide de mesures SRP. Les analyses DLTS et MCTS ont confirmé la disparition des niveaux profonds recombinants dans cette gamme de température de diffusion du platine. Une compensation, voire une désactivation du phosphore à l'interface a ainsi pu être obtenue par décoration platine à faible dose, accompagnée d'une disparition des niveaux profonds recombinants au milieu de la bande interdite. Ces différents traitements à basses températures sont autant de briques technologiques capables de modifier le comportement et les performances des futurs interrupteurs bidirectionnels bipolaires intégrant des interfaces de collage Si-Si.

3.3.4 Impact d'une interface de soudure dans la zone active d'un redresseur de puissance

La fabrication d'un composant semi-conducteur doit faire face à des contraintes de maintien du niveau de la qualité du matériau silicium. Chaque étape de réalisation technologique d'un produit est l'affaire de nombreux compromis. La diode bipolaire, qui est l'élément de base des dispositifs microélectroniques bipolaires, n'échappe pas à cette règle. Ainsi, par exemple, les techniques de contamination par diffusion d'or ou de platine sont utilisées pour accélérer les commutations directes-inverses, mais cela n'est pas sans conséquence sur l'augmentation des courants de fuite des diodes à l'état bloqué. Nous avons souhaité connaître l'impact de la présence d'une interface de collage dans la zone active d'une diode de puissance, en guise d'alternative à la technique de diffusion métallique à forte dose, et vérifier l'impact d'une contamination de la structure à faible dose. Nous présenterons brièvement les étapes technologiques nécessaires à la fabrication d'une diode de puissance puis nous rappellerons les mécanismes physiques intervenant sur la rapidité de commutation d'une diode de puissance, de l'état passant à l'état bloqué. Nous étudierons l'impact de l'insertion d'une interface de soudure et son influence après une contamination métallique à faible dose, en régime statique puis dynamique.

3.3.4.1 Etape de réalisation d'une diode de puissance

Nous présentons maintenant les différentes étapes de fabrication d'un redresseur de puissance. La vue de dessus et en coupe d'une diode de puissance est représentée sur la figure 3-20. Il s'agit d'une structure habituellement utilisée pour supporter des tensions inverses allant de 200 à 1500 V, selon l'épaisseur et le niveau de dopage de la zone N⁻.

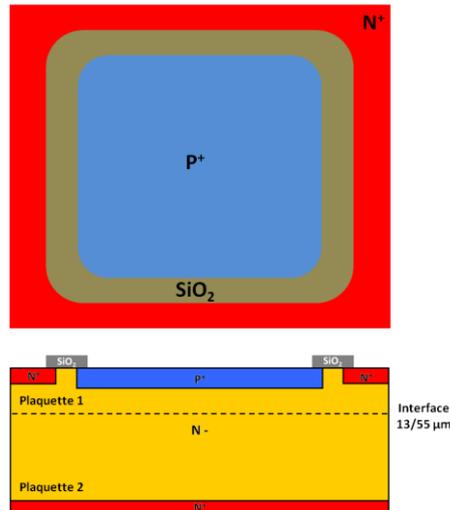


Figure 3-20 : Représentation schématique d'une diode de puissance sur substrat Si-Si en vue de dessus et en coupe.

La suite de ce chapitre décrit les différentes étapes technologiques de fabrication des structures de tests que nous avons réalisées sur des plaquettes collées et des plaquettes vierges, selon le schéma synoptique suivant :

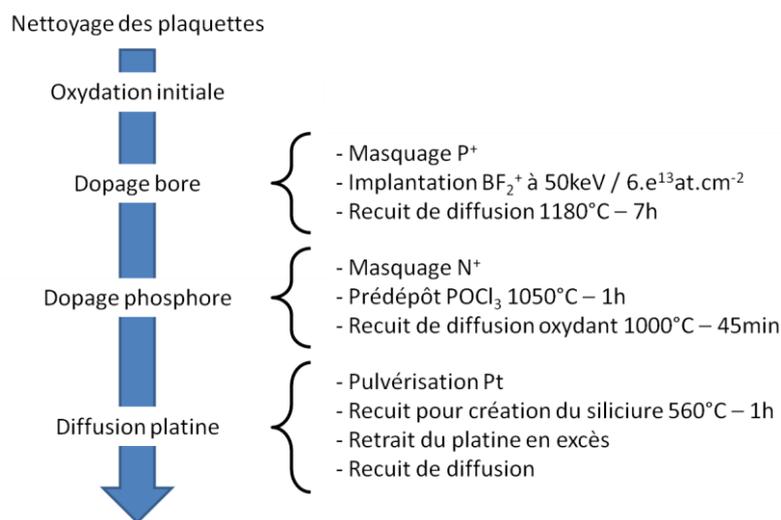


Figure 3-21 : Procédés de réalisation d'une diode de puissance dopée platine sur substrat Si-Si.

Oxydation initiale

La première étape consiste à faire croître un oxyde de champ par oxydation thermique (1150°C de 10 heures) des plaquettes sous atmosphère humide. L'oxyde épais de 1,2 μm, ainsi obtenu, servira de couche barrière pour les étapes ultérieures de dopage par implantation

et diffusion. Les propriétés diélectriques de cette oxydation thermique assurent l'isolement électrique nécessaire dans le fonctionnement des composants.

Dopage bore P⁺

Cette étape permet de créer une zone P⁺ dopée bore à l'intérieur de l'anneau d'oxyde. Cette zone constitue l'anode du composant. Dans notre cas, ce dopage est réalisé par implantation ionique suivi d'un recuit de diffusion entre 1100°C et 1200°C. La durée de diffusion du bore définit la profondeur de la jonction. Dans notre cas, un temps de recuit à 1180°C, de 7 heures donne une profondeur de jonction égale à 5 µm. La formation d'un anneau de garde dopée P⁺, destiné à arrondir les lignes équipotentielles proches des limites sphériques de l'anode, nécessite une diffusion longue sur des profondeurs importantes. Il n'est utile que pour les diodes devant tenir des tensions supérieures à 600 V. Par conséquent cette étape n'interviendra pas dans le procédé de fabrication des diodes sur substrat Si-Si.

Dopage phosphore N⁺

L'étape de diffusion de la zone N⁺ comprend un prédépôt entre 1000 et 1100°C, en phase gazeuse de POCl₃ suivi d'un recuit oxydant aux alentours de 1000°C pendant 45 minutes. Cet anneau N⁺, présent à la périphérie du dispositif, également appelé «Stop Channel» permet de limiter l'extension des lignes de courant jusqu'en bordure de découpe, et de respecter ainsi les valeurs du courant de fuite et de la tension inverse maximale fixées par l'épaisseur et les propriétés électriques de la zone active. Le dopage phosphore intervient également sur l'intégrité du matériau en limitant notamment les risques d'une contamination métallique involontaire, grâce à sa propriété de piégeage des éléments métalliques dans les zones fortement dopés phosphore.

Dopage platine

La diffusion platine constitue la dernière étape de diffusion supportée par les plaquettes, lorsqu'il s'agit d'accélérer la vitesse de commutation des diodes. En effet, les coefficients de diffusion des impuretés métalliques étant supérieurs à ceux des dopants (bore, phosphore), l'introduction des métaux n'intervient qu'en dernier lieu. Compte tenu des budgets thermiques nécessaires, habituellement plus faibles, la diffusion du platine n'entraîne pas de redistribution des dopants usuels, et notamment ne modifie ni la profondeur de la jonction PN ni les profils de concentration de l'anneau N⁺.

Afin d'éviter tout problème de génération de défauts cristallographiques par implantation, le platine est habituellement déposé par pulvérisation cathodique. Ces dépôts sont généralement de l'ordre de quelques centaines d'angströms (200 à 400), une fraction du platine déposé est ensuite transformée en siliciure Pt-Si, puis le surplus de platine est retiré avant de procéder à la diffusion platine proprement dite. Le siliciure résiduel laissé après la diffusion du platine constitue un contact ohmique efficace sur silicium de type N, parfaitement adapté aux techniques d'analyses capacitives (I(V), C(V), DLTS).

Nous avons reproduit toutes ces étapes de fabrication sur un jeu de plaquettes collées.

3.3.4.2 Comportement statique

Afin d'apprécier l'impact d'une interface de collage dans un composant bipolaire, des mesures I(V) ont été effectuées avec un appareil KEITHLEY 2410 Sourcemeter (Source Measure Unit) sur la plateforme CERTeM. Il est utilisé en mode 4 pointes : un courant est appliqué entre 2 pointes et la tension est mesurée entre les 2 autres pointes. La réalisation d'un programme LabView a permis d'automatiser la mesure de l'ensemble des composants sur plaquettes.

La figure 3-22 représente les caractéristiques I(V) obtenues pour des composants avec ou sans interface de collage. Nous constatons une tenue en tension inverse similaire d'environ -425 V, quel que soit le type de substrat utilisé, avec ou sans interface de collage. Pour les interfaces à 13 μm , le courant croît très rapidement sur les 20 premiers volts pour atteindre des valeurs de courant de fuite élevées en polarisation inverse de plus de 3 décades par rapport aux diodes de référence sans interface. Ce courant croît ensuite progressivement jusqu'à la tension de claquage.

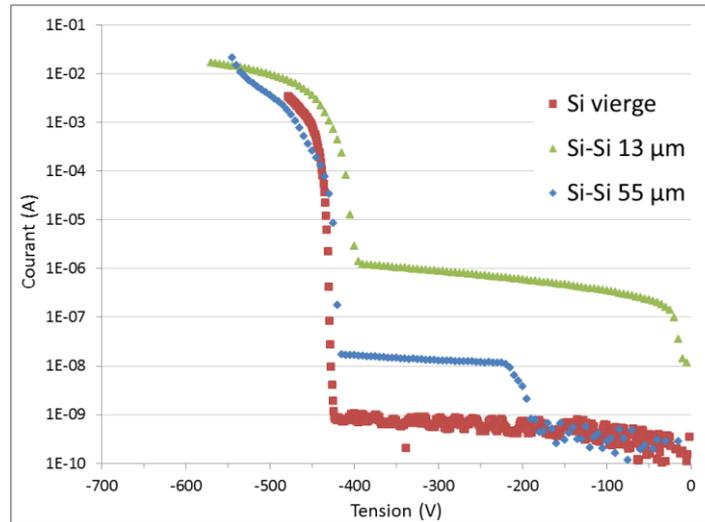


Figure 3-22 : Caractéristiques I(V) typique de diodes bipolaires non contaminées, polarisées en inverse, avec ou sans interface de collage.

Nous retrouvons un comportement intermédiaire dans le cas des interfaces à 55 μm de profondeur. Lorsque la zone de désertion atteint l'interface à 55 μm , aux alentours de -200 V, le courant de fuite croît brusquement d'une décade, puis continue à croître très légèrement jusqu'à la tension de claquage fixée par le niveau de dopage phosphore du substrat. L'intensité du courant de fuite est liée à la quantité de défauts présents dans la zone de charge d'espace. Celui-ci est induit par la génération thermique de porteurs au sein de la ZCE. Une paire électron-trou est créée par agitation thermique dans la ZCE, puis celle-ci est séparée sous l'influence du champ électrique. L'intensité du courant de fuite sera alors d'autant plus importante que les défauts seront présents en forte concentration dans la zone de charge d'espace et que leurs niveaux énergétiques seront proches du milieu de la bande interdite. Des résultats similaires ont été observés par N. Keskitalo [243] pour des interfaces situés à 10 μm de profondeur.

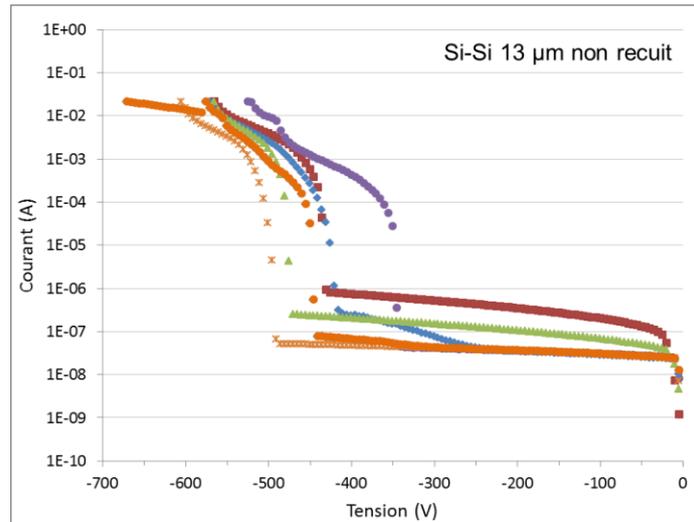


Figure 3-23 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires avec une interface à 13 µm avant recuit de diffusion platine.

La figure 3-23 regroupe les caractéristiques I(V) des diodes bipolaires non contaminées fabriquées sur des substrats avec une interface Si-Si à 13 µm de profondeur. Les valeurs des courants de fuite sont dispersées sur une plage comprise entre 10^{-8} et 10^{-6} ampère, soit sur près de deux décades de plus que pour les courants de fuite des diodes sans interface. Ces fortes hausses du courant de fuite sont comparables à celles mesurées sur les structures Schottky précédentes (cf. §2.3.4.1). On relève également figure 3-23, une dispersion importante des valeurs des tensions de claquage, entre -500 et -350 V. Cette dispersion est bien sûr liée à la présence de l'interface de collage dont la position, proche de la jonction, correspond également au lieu où le champ électrique est le plus élevé. Par ailleurs, nous avons remarqué que les interfaces de collage des plaquettes non contaminées présentaient des dispersions importantes en termes de concentrations de dopage actif (cf. §2.3.2.3) et de signatures électriques (cf. §2.3.4.3).

Les interfaces de collage non contaminées, situées à 55 µm de profondeur, présentent a priori les mêmes défauts et taux de dispersion que celles localisées à 13 µm de profondeur. Etant en revanche plus éloignées de la jonction où le champ électrique est maximal, ceci peut expliquer pourquoi les caractéristiques de la figure 3-24 présentent une dispersion en tension plus faible, avec des tensions de claquage comprises entre -450 et -400 V.

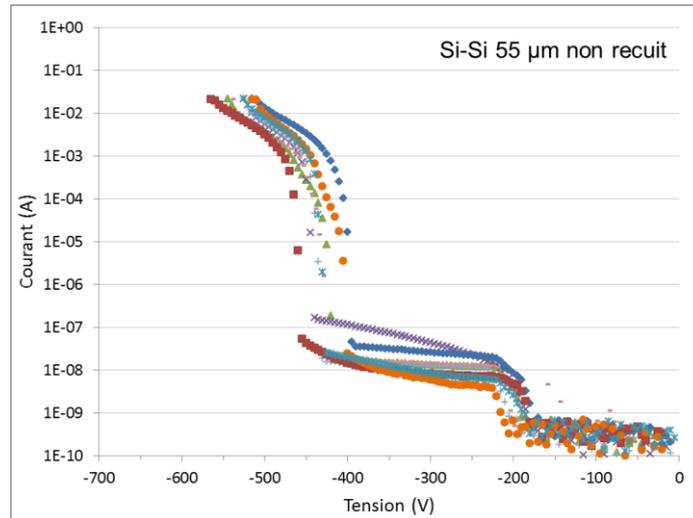


Figure 3-24 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires avec une interface à 55 µm avant recuit de diffusion platine.

Après un recuit de contamination platine à la température de 500°C dans l'intervalle [1-4] heures, les diodes d'interfaces localisées à 13 µm présentent une dispersion en tension plus faible, avec des tensions de claquage également plus faibles, comprises entre -400 et -350 V (cf. figure 3-25a). En revanche, la dispersion des valeurs des courants de fuite reste inchangée, que l'interface soit décorée par du platine (cf. figure 3-25a) ou non (cf. figure 3-23). Ceci traduit bien l'influence localisée de la contamination platine à l'interface, indépendamment de toute influence de contamination volumique.

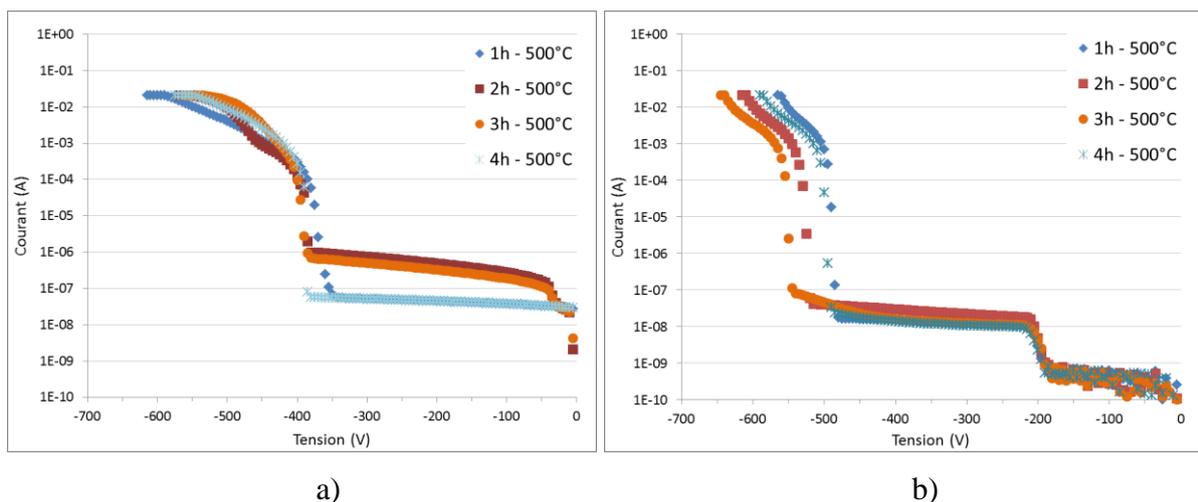


Figure 3-25 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires après recuit de diffusion platine à 500°C. a) Interface à 13 µm et b) interface à 55 µm.

Concernant le comportement des diodes contaminées platine à la température de 500°C, avec une interface localisées à 55 μm de profondeur, on observe figure 3-25b une dispersion des tensions de claquage plus importante. En revanche, les caractéristiques I(V) entre 0 et -370 V sont nettement plus resserrées avec une tension de seuil parfaitement définie autour de -200 V, marquant la traversée de l'interface par la ZCE. A noter également, les très faibles intensités du courant de fuite entre -200 et 0 V, confirmant ainsi définitivement l'influence localisée du platine sur l'interface de collage, sans impact sur les propriétés de transport des porteurs minoritaires dans le substrat de silicium. A noter enfin que la durée de la contamination platine, entre 1h et 4h, ne semble pas particulièrement impacter le comportement de l'interface.

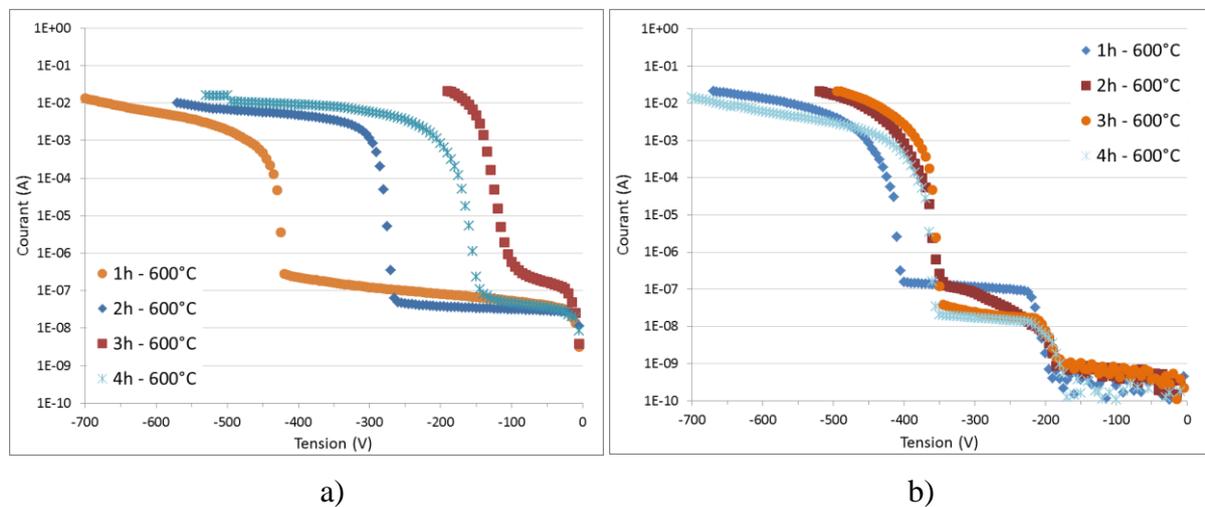


Figure 3-26 : Caractéristiques I(V) en inverse de diodes bipolaires après recuit de diffusion platine à 600°C. a) Interface à 13 μm et b) interface à 55 μm .

Après une contamination platine des interfaces enterrées à 13 μm , à la température de 600°C, on observe sur la figure 3-26a, une forte diminution de la tension de claquage de -400 V à -100 V avec l'augmentation du temps de recuit. Cette dégradation de la tenue en tension s'accompagne toutefois d'une amélioration, avec la diminution du courant de fuite de près d'une décade pour des durées de traitement inférieures à 3h. La forte dégradation de la tenue en tension des diodes marque le changement des propriétés électriques des centres à l'interface, à l'image de l'évolution de la nature des spectres MCTS représentés sur la figure 3-18a, avec l'apparition de nouveaux pics au-dessus de 600°C. Dans le cas des interfaces localisées à 55 μm de profondeur, le degré de dégradation des caractéristiques est bien moindre (cf. figure 3-26b), avec des performances qui restent toutefois inférieures à celles obtenues à 500°C (cf. figure 3-25b).

3.3.4.3 Comportement dynamique

Pendant la phase de commutation d'une polarisation directe à inverse, le comportement dynamique de la diode est dicté par l'accumulation et l'évacuation de charges dans le dispositif. Cette transition d'un état passant vers un état bloqué entraîne une dissipation de puissance. La diode prend donc un certain temps avant d'atteindre son pouvoir bloquant et nécessite un temps de recouvrement de la charge stockée, et plus particulièrement des porteurs minoritaires présents dans la zone intrinsèque (région N⁻) pendant l'état passant. Cette perte d'énergie constitue l'un des points critiques de fonctionnement des dispositifs de puissance bipolaires. La figure 3-27 illustre, dans le cas d'une diode fonctionnant dans un circuit inductif, l'évolution du courant traversant la diode lors de la commutation.

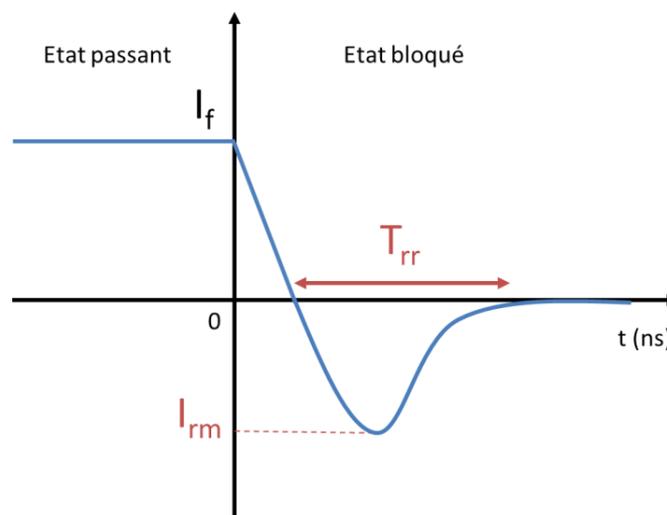


Figure 3-27 : Illustration du phénomène de recouvrement inverse.

Mécanisme de recombinaison des porteurs en excès

Le mécanisme de recombinaison des porteurs en excès intervient pendant la phase d'évacuation de la charge stockée. La réduction du temps de recouvrement inverse T_{rr} (cf. figure 3-27) d'un dispositif de puissance nécessite la réduction de la durée de vie des porteurs. Le procédé le plus communément utilisé pour diminuer la durée de vie des porteurs minoritaires consiste à introduire dans le matériau, et plus particulièrement dans la zone I des diodes PIN, des impuretés métalliques recombinantes par diffusion. Les métaux de transition introduisent des niveaux énergétiques proches du milieu de la bande interdite et sont donc très recombinants. A l'inverse, à concentration égale, les niveaux localisés au milieu de la bande interdite généreront des courants de fuites plus importants et avec des niveaux d'intensité beaucoup plus sensibles aux variations de température ambiante. Il apparaît donc une notion

de compromis entre la minimisation des courants de fuite et la réduction du temps de recouvrement inverse. Il conviendra donc d'opter pour des impuretés métalliques avec des niveaux énergétiques profonds pas trop proches du milieu de la bande interdite. Ceci explique pourquoi l'utilisation du platine est privilégié par rapport à l'or [244].

Le Temps de Recouvrement Inverse est un paramètre essentiel de la commutation des dispositifs bipolaires. Il est très sensible à la contamination et notamment à la contamination platine. Plus celle-ci sera importante, plus la durée de vie des porteurs minoritaires sera faible et donc plus le temps de recouvrement inverse des diodes contaminées sera grand. Nous avons regardé l'impact de la décoration platine à faible dose de l'interface de collage sur les paramètres de fonctionnement électriques des diodes (I_r , V_{br}), dont le temps de recouvrement inverse (T_{rr}).

Temps de recouvrement inverse T_{rr}

Les valeurs moyennes des temps de recouvrement mesurées sur une dizaine de diodes sont reportées dans les tableaux 3-2 et 3-3. On constate une diminution progressive du temps de recouvrement pour une température de diffusion platine de 500°C, dans les cas d'une interface localisée à 13 µm de profondeur, avec une réduction de 25% après 4h de recuit. Pour une température de diffusion de 600°C, l'effet inverse est constaté avec un accroissement du temps de recouvrement avec l'augmentation du temps de recuit. Cette augmentation notable de près de 10% est en accord avec la diminution de l'amplitude des spectres MCTS de la figure 3-18 caractéristique d'une minimisation de l'activité recombinante de l'interface. Les diodes dotées d'une interface à 55 µm ne présentent, quant à elles, aucune variation significative des durées de recouvrement, quelles que soient les températures et les durées de diffusion platine utilisées.

Ces expériences mettent clairement en évidence l'influence de la variation des propriétés de l'interface de collage sur les paramètres électriques de fonctionnement d'un composant bipolaire. Compte tenu du niveau de tension inverse utilisé, les interfaces localisées à 13 µm de profondeur participent à l'évacuation de la charge stockée, juste avant que la zone de charge d'espace puisse s'établir à son tour. En revanche, les interfaces à 55 µm demeurent beaucoup trop éloignées de la zone d'évacuation de la charge stockée pour que celles-ci puisse influencer la durée d'établissement de la zone de charge d'espace. Cette absence d'influence de la diffusion platine dans les structures possédant une interface enterrée

à 55 μm de profondeur, quel que soit le budget thermique, prouve une fois de plus que l'on peut contrôler les propriétés de l'interface de collage par décoration platine à faible dose sans entraîner de dégradation des propriétés de transport des porteurs minoritaires dans le reste du substrat.

Tableau 3-2 : Mesures du Temps de Recouvrement Inverse T_{rr} après contamination platine à 500°C. Mesure effectuée à 20% de la valeur I_{rm} .

Recuit à 500°C								
Position de l'interface	13 μm				55 μm			
Temps de recuit	1h	2h	3h	4h	1h	2h	3h	4h
T _{rr} après diffusion	223 ns	203 ns	225 ns	175 ns	214 ns	200 ns	205 ns	183 ns
Diminution du T _{rr}	3%	1,5%	9%	25%	3%	5%	1,5%	3%

Tableau 3-3 : Mesures du Temps de Recouvrement Inverse T_{rr} après contamination platine à 600°C. Mesure effectuée à 20% de la valeur I_{rm} .

Recuit à 600°C								
Position de l'interface	13 μm				55 μm			
Temps de recuit	1h	2h	3h	4h	1h	2h	3h	4h
T _{rr} après diffusion	190 ns	219 ns	223 ns	220 ns	211 ns	196 ns	217 ns	219 ns
Diminution du T _{rr}	13%	6,5%	5%	1%	3,5%	2%	2%	3%

A l'instar des composants de puissance contrôlés par une diffusion platine, les redresseurs dotés d'une interface de collage peuvent également exploiter cette technique afin de contrôler les propriétés recombinautes de l'interface. La diffusion à basse température permet de décorer l'interface sans dégrader les propriétés de transport des porteurs minoritaires dans le reste du substrat de silicium. En revanche, si la commutation dynamique

directe-inverse d'une diode bipolaire peut être améliorée par la présence d'une interface contaminée dans sa zone active, nous voyons également que la présence de celle-ci affaiblit la tenue en tension inverse de la diode avec des tensions de claquage plus faibles. Nous voyons donc que l'insertion d'une interface dans un composant n'évite pas les compromis, entre minimisation des temps de recouvrement inverse, minimisation des courants de fuite et maximisation des tensions de claquage. Il conviendra par la suite d'effectuer des analyses DLTS, afin de pouvoir corrélérer l'évolution des centres introduits par la diffusion du platine avec la variation des paramètres de fonctionnement électriques.

3.3.4.4 Conclusion

Les caractéristiques électriques d'un dispositif bipolaire diffèrent selon ses fonctionnalités. Dans certains cas il faudra privilégier la rapidité de commutation des composants (diodes rapides) et dans d'autres, la tenue en tension inverse avec un minimum de courant de fuite (diodes de protection). Le respect de ces critères repose en partie sur les niveaux de dopage des structures ainsi que sur les propriétés recombinantes des zones actives, généralement par diffusion de métaux nobles tels que le platine. La soudure directe de plaquettes permet d'envisager la formation de nouvelles structures. Se pose alors le problème du rôle joué par l'interface de collage et notamment de son impact dans les zones actives. L'étude de la passivation de l'interface, et d'une manière plus générale de ses propriétés physiques et électriques, constitue une étape incontournable avant d'envisager son insertion en tant que nouvelle brique de fabrication, notamment en termes de contrôle de la durée de vie des porteurs minoritaires. En effet, les activités dopantes et recombinantes mal contrôlées de l'interface de collage sont autant de sources susceptibles de générer des dispersions des paramètres de fonctionnement des dispositifs. Dans cette partie consacrée à la décoration des interfaces par diffusion platine à basse température, nous avons montré qu'il était possible d'agir sur la signature des centres à l'interface sans entraîner de dégradation des propriétés de transport des porteurs minoritaires dans le substrat, c'est-à-dire, sans introduire des niveaux de contamination en volume, détectables par DLTS ou susceptibles d'augmenter les courants de fuite des diodes polarisées en inverse. En revanche, nous avons montré que sa présence dans les zones actives, où règne un fort champ électrique, affaiblissait encore pour l'instant la tenue en tension des structures bipolaires étudiées. Outre, les propriétés physiques et électriques de cette interface, dont le contrôle peut vraisemblablement encore être amélioré, cette étude aura permis de montrer que l'interface de collage Si-Si pouvait être considérée comme un objet à part entière, localisable et paramétrable. Il semblait donc intéressant de pouvoir l'introduire

dans des simulations afin de chercher ainsi à profiter de ses propriétés en tant que nouvel élément de conception.

3.3.5 Simulation des comportements transitoires d'une interface de soudure

Le simulateur intégré dans la suite logicielle « Synopsys-Sentaurus » est capable de gérer la recombinaison R des porteurs minoritaires selon le modèle de Shockley-Read-Hall (Modèle SRH). Les différents comportements physiques liés à la présence d'une interface collée, tant en termes de durée de vie localisée des porteurs minoritaires qu'en termes de concentration des porteurs libres, peuvent être simulés sur la base de ce modèle. Ce modèle rend également compte de l'interaction des niveaux énergétiques présents dans la bande interdite.

3.3.5.1 Démarche adoptée

Nous avons entrepris de valider l'aptitude de l'outil de simulation SENTAURUS à reproduire les résultats d'une analyse DLTS. L'objectif est de pouvoir intégrer la présence d'interfaces Si-Si dans les futures simulations de nouveaux interrupteurs. Pour cela, il est avant tout nécessaire de calibrer le simulateur et de s'assurer que l'on pourra, à terme, définir les paramètres SRH représentatifs de la recombinaison des porteurs au niveau d'une interface de soudure. Nous avons donc cherché à simuler le fonctionnement d'une diode Schottky contenant une interface de soudure dotée de propriétés recombinantes, dans les conditions de polarisation et de température analogues à celles d'une mesure DLTS (cf. figure 3-28). Les centres recombinants sont décrits par les mêmes paramètres électriques que ceux extraits des mesures DLTS et des mesures par Spreading Resistance. Ces mesures nous renseignent sur le niveau d'énergie E_T , la concentration N_T et les sections efficaces de captures des électrons et des trous σ_n et σ_p des centres. Ces paramètres peuvent ensuite être directement introduit dans l'outil de simulation, puis être réajustés (calibrage du simulateur) afin de reproduire des comportements électriques comparables, entre mesures et simulations.

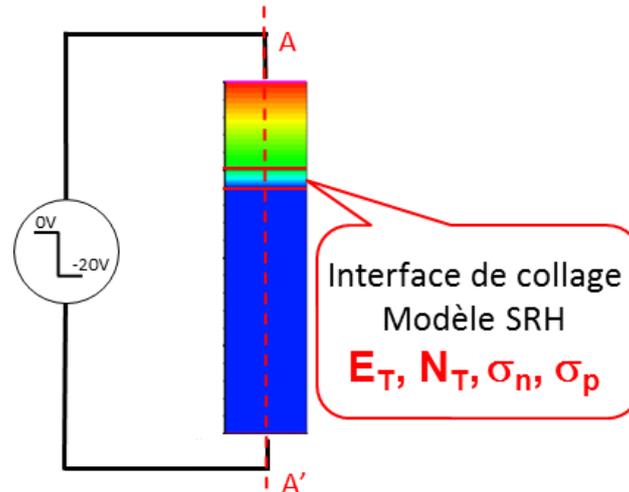


Figure 3-28 : Schéma de la structure Schottky 2D intégrant une interface dotée du modèle SRH.

Pour pouvoir mener à bien nos premières simulations de structures Schottky intégrant une interface de collage, nous avons supposé un certain nombre d'hypothèses :

- Le centre possède un niveau d'énergie discret positionné à 0,5 eV de la bande de conduction,
- La concentration de centres est fixée à 10^{13} cm^{-3} ,
- Les sections efficaces de capture sont fixées à 10^{-14} cm^2 ,
- L'épaisseur par défaut de l'interface est fixée à 1 μm ,
- Cet outil de simulation tient également compte de la nature donatrice ou acceptrice des défauts dont l'impact peut modifier localement le niveau de dopage de l'interface. Compte tenu du comportement de l'interface, mis en évidence dans la section §2.3.4.3, il nous a semblé évident de lui attribuer un caractère accepteur.

3.3.5.2 Méthodologie

Les simulations sont effectuées en régime transitoire afin de reproduire le vidage des centres en fonction du temps, à différentes températures. Rappelons que le vidage des centres correspond à une émission de porteurs préalablement piégés après une phase de remplissage. Le remplissage est assuré thermiquement lorsque les niveaux énergétiques des centres se retrouvent en dessous du quasi-niveau de Fermi des électrons pour les pièges à électrons, et au-dessus du quasi-niveau de Fermi des trous pour les pièges à trous. Ceci est assuré à température ambiante, lorsque les centres sont localisés dans une zone quasi-neutre.

Le vidage des centres se produit lorsque les niveaux énergétiques des pièges à électrons et des pièges à trous repassent respectivement au-dessus du quasi-niveau de Fermi des électrons et en dessous du quasi-niveau de Fermi des trous. Le croisement des niveaux énergétiques est assuré en forçant la courbure des niveaux énergétiques des centres, dans une zone de charge d'espace et en balayant les quasi-niveaux de Fermi en faisant varier la température. Pour cela, nous avons simulé une polarisation inverse de la structure avec une tension de -20 V pendant une durée de 100 ms. Rappelons qu'à chaque durée correspond une plage de températures de mesure permettant d'observer la totalité de la variation du signal transitoire capacitif accompagnant le vidage des centres.

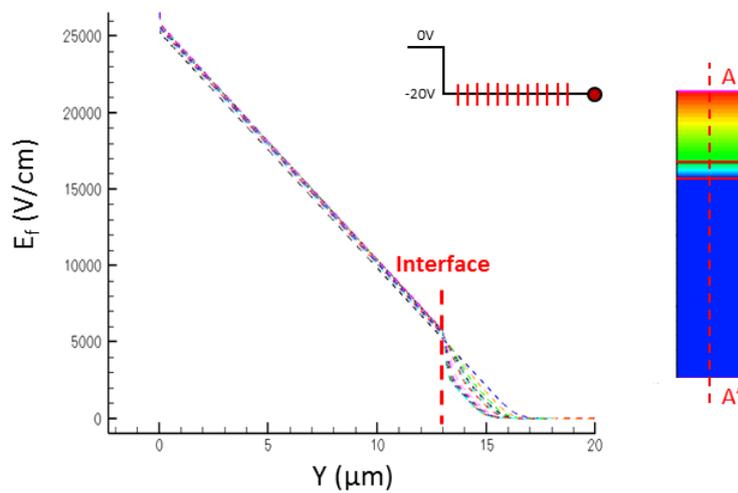


Figure 3-29 : Extraction du champ électrique suivant l'axe A-A' pour différents instants t durant la phase d'émission des centres.

A température constante, immédiatement après l'application de la tension inverse, l'étalement du champ électrique dans la zone de charge d'espace reflète la variation de l'état de charge des centres en fonction du temps (cf. figure 3-29). Chaque caractéristique de la figure 3-29 correspond donc à un instant particulier de la phase de vidage des centres. En se vidant, les centres ionisés participent à la modulation de la largeur de la zone de charge d'espace, provoquant ainsi un confinement ou un étalement du champ électrique dans la structure selon la nature des centres et le type de dopage. Par conséquent, la distribution du champ électrique nous permet de remonter à l'évolution de la profondeur de la zone de charge d'espace en fonction du temps. Dans notre cas, l'interface est composée de centres accepteurs interagissant préférentiellement avec la bande de conduction dans un matériau dopé phosphore. Les centres ionisés négativement deviennent neutres après vidage, obligeant ainsi

la zone de charge d'espace à se contracter, d'où une variation croissante de la capacité de désertion. Les différentes variations capacitives simulées de la figure 3-30 correspondent aux différentes vitesses de vidage des porteurs libres par les défauts d'interfaces à différentes températures, à l'instar des signaux capacitifs transitoires mesurés par DLTS.

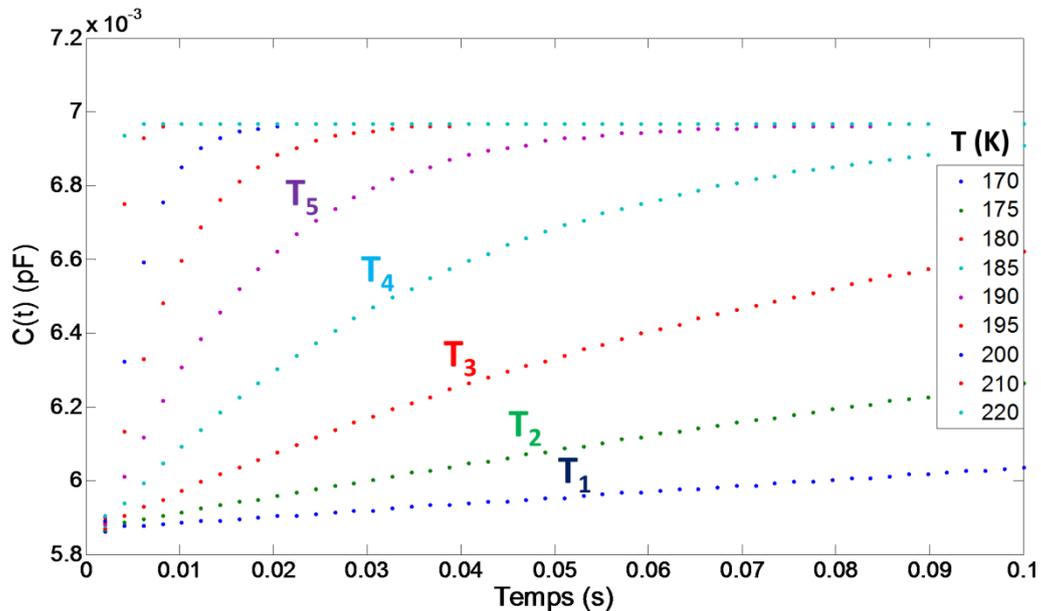


Figure 3-30 : reconstitution des transitoires de capacité.

Les transitoires capacitives simulées pour chaque température (cf. figure 3-30) nous permettent ensuite de reconstituer des spectres DLTS (cf. figure 3-31) et de les comparer à nos résultats de mesure. Il est bien sûr également possible de comparer directement les signaux transitoires mesurés et simulés, à chaque pas de température, sans avoir à reconstituer des spectres DLTS.

La validation de l'outil de simulation passe également par notre capacité à simuler l'activité des centres pièges à porteurs minoritaires. Notre structure Schottky étant unipolaire, le remplissage des centres par des porteurs minoritaires peut être réalisé en simulant une excitation lumineuse en face avant. Dans le cas d'un matériau de type N, cette excitation lumineuse a pour effet de séparer les quasi-niveaux de Fermi et de permettre ainsi au quasi-niveau des trous de croiser les niveaux énergétiques des pièges à porteurs minoritaires localisés en dessous du niveau de Fermi intrinsèque. Nous avons pu valider ce comportement par simulation et reproduire ainsi des transitoires capacitives décroissantes caractéristiques de la présence de pièges à porteurs minoritaires.

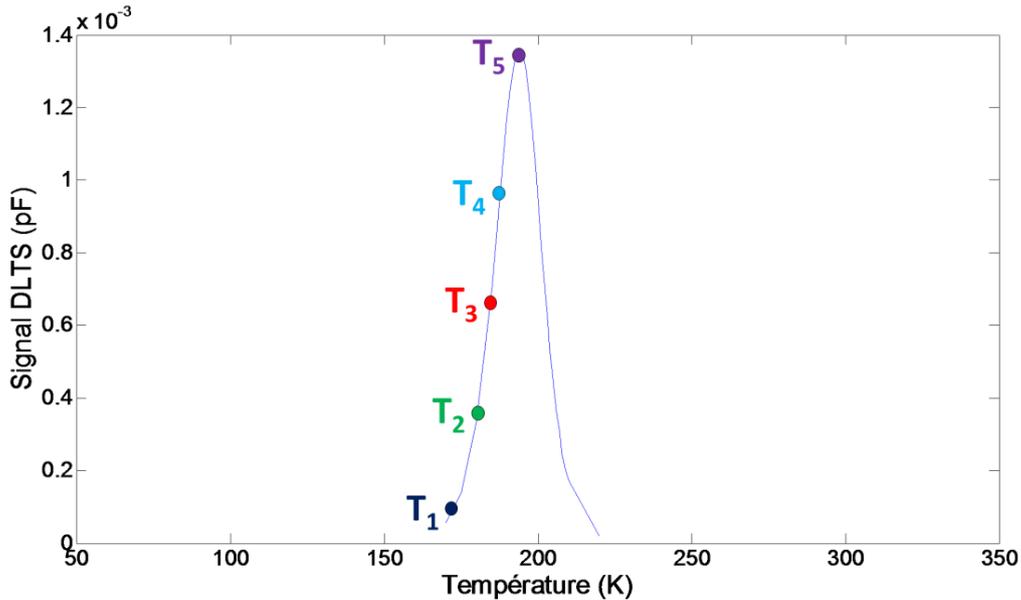


Figure 3-31 : Reconstitution d'un spectre DLTS à partir des transitoires capacitifs.

Les premières tentatives d'ajustement des caractéristiques transitoires mesurées et simulées ne nous ont pas permis de remonter à un jeu de paramètres caractéristiques des centres à l'interface, compte tenu de la nature complexe de l'interface de collage et du caractère non discret des niveaux d'énergie associés. Ainsi, bien que nous ayons pu valider la capacité de l'outil de simulation SENTAUROS à reproduire les mécanismes de vidage et de remplissage de centres discrets intervenant en DLTS, il semble toutefois encore difficile pour l'instant de simuler la réponse d'un continuum de niveaux d'énergie caractéristique d'une interface, notamment du fait de l'augmentation considérable de la durée des temps de calcul liée à la multiplicité des cinétiques mises en jeu.

3.4 Conclusion du chapitre 3

Nous avons évalué l'impact de l'implantation ionique d'hydrogène, l'impact de recuits sous atmosphère riche en hydrogène et l'impact d'une diffusion platine sur l'activité électrique d'une interface de soudure Si-Si. Ces différents travaux ont permis de montrer que l'on pouvait agir sur les propriétés physiques et électriques de l'interface enterrée.

Les résultats les plus intéressants en termes d'applications ont été obtenus par la décoration platine. En effet, les travaux de passivation, basés sur l'utilisation du platine pour réduire l'activité électrique de l'interface, ont montré qu'il existait une température optimale de recuit capable de minimiser la hauteur de barrière à l'interface de collage avec la

possibilité de tendre vers un profil de dopage actif plat. Les mesures DLTS et MCTS ont permis de montrer la disparition progressive des pics liés aux défauts d'interface au cours d'une décoration platine à basse température. Nous avons pu démontrer que la décoration de l'interface n'altérait pas les propriétés de transport des porteurs minoritaires sur des structures bipolaires, mais permettait en revanche de contrôler la vitesse de commutation des diodes bipolaires lorsque l'interface décorée se trouvait dans la zone active du composant. Ces bons résultats doivent toutefois être relativisés par la faible tenue en tension supportée par le composant dans ce cas. Ces différents traitements sont autant de nouvelles briques technologiques capables de modifier le comportement et les performances des futurs interrupteurs bidirectionnels intégrant des interfaces de collage Si-Si.

Les simulations sous SENTAURUS nous ont permis de reproduire les comportements de vidage et de remplissage des centres profonds discrets et notamment de retrouver des variations de capacités transitoires caractéristiques de pièges à porteurs majoritaires et minoritaires. En revanche, la simulation d'interfaces caractérisées par un continuum d'états d'énergie reste encore difficile à ajuster. Il faudrait se rapprocher du continuum en introduisant plusieurs niveaux contigus ce qui augmenterait considérablement les temps de calcul, compte tenu du nombre accru de cinétiques mises en jeu et corrélées entre elles.

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse portait sur l'étude de procédés de contrôle des propriétés physiques et électriques des interfaces d'une soudure directe Si-Si. Après avoir rappelé, dans le premier chapitre, le détail de la formation de l'interface de soudure, nous avons montré qu'il est nécessaire de rendre l'interface la plus transparente possible électriquement. La présence d'une interface de soudure dans la zone active d'un composant peut dégrader ses caractéristiques statiques en termes de tenue en tension mais peut à l'inverse améliorer ses caractéristiques dynamiques telles que la vitesse de commutation. La réalisation de dispositifs intégrant l'étape de soudure directe nécessite la caractérisation de l'interface. Pour cela, nous sommes partis de plaquettes de silicium collées de type N dopées phosphore ($30 \Omega \cdot \text{cm}$, $\langle 100 \rangle$) dans des conditions de fabrication de qualité industrielle par la société TRACIT. Deux profondeurs d'interfaces avaient été commandées, une première autour de $13 \mu\text{m}$ et la seconde aux alentours de $55 \mu\text{m}$ de profondeur, toutes deux obtenues par amincissement après un recuit de collage d'une heure à 1100°C sous gaz neutre. Cette approche était destinée d'une part à nous permettre de discriminer la réponse de l'interface de collage vis-à-vis de toute réponse liée à la contamination du substrat, et d'autre part de pouvoir réaliser des structures bipolaires de tests électriques à l'intérieur et en dehors de la zone active.

Dans le deuxième chapitre, nous avons tout d'abord utilisé différentes techniques d'analyse pour étudier les propriétés physiques et électriques des interfaces de collage vierges à 13 et $55 \mu\text{m}$ de profondeur. Des cartographies de valeurs de durées de vie effectives ont été réalisées sur les deux lots de plaquettes. Ces cartographies ont révélé des distributions de valeurs de durées de vie effectives quasi identiques, aux alentours de $50 \mu\text{s}$ avec une répartition uniforme de taches circulaires de plus fortes durées de vie. L'ensemble de ces valeurs de durées de vie reflètent l'activité recombinante du plan de soudure, qui se comporte bien comme zone de recombinaison privilégiée des porteurs.

Nous avons également effectué des mesures de profils de dopage actif par SRP en différents endroits d'une plaquette collée, selon différentes positions sélectionnées d'après les cartographies PCD. Ces mesures ont mis en évidence l'activité dopante des interfaces Si-Si, confirmant ainsi la présence d'états d'interface de différentes natures. En effet, nous avons constaté une corrélation entre l'allure des profils de dopage et la distribution des valeurs de durées de vie effectives. Ainsi, les profils relevés dans l'ensemble des régions de plus fortes durées de vie effectives présentent systématiquement un appauvrissement du dopage actif à l'interface de près d'une décade. A cette diminution du dopage actif correspond la présence

d'une barrière de potentiel pour les porteurs majoritaires. En dehors des taches, le dopage actif à l'interface est nettement plus dispersé avec une compensation du dopage phosphore moins importante et par endroits, des zones surdopées avec des pics de concentrations allant jusqu'à 10^{15} at.cm⁻³. Ces surdopages sont uniquement localisés en périphérie de plaquettes.

La dispersion des concentrations de dopage actif à l'interface entre 10^{13} et 10^{14} at.cm⁻³, peut être liée à l'existence de zones d'interface de faible énergie de liaisons, ou bien encore à la présence de nano-vides, entraînant ainsi une diminution de la surface conductrice et donc une augmentation de la résistance à l'interface. Il ne faut pas non plus écarter l'hypothèse d'une contamination par des impuretés qui diffuseraient et se piégeraient à l'interface ainsi que la participation conjointe de défauts structuraux menant à la formation de complexes Phosphore-Lacune.

Par la suite, l'étude conjuguée des mesures I(V) et C(V) à partir de structures Schottky de tests a permis de confirmer la seule présence et activité électrique de défauts localisés à l'interface de collage. Les mesures DLTS réalisées sur ces diodes Schottky ne nous ont pas permis de déterminer une signature précise, caractéristique de l'interface. La dispersion des énergies et des sections efficaces de capture, tant dans les zones de fortes valeurs de durées de vie que dans les zones de plus faibles valeurs, confirme la nature complexe de l'interface en tant que défaut, avec un continuum d'états d'énergie centrée au milieu de la bande interdite. La valeur moyenne des énergies d'activation des pièges à porteurs majoritaires est d'environ $0,5 \pm 0,03$ eV à partir de la bande de conduction. Si l'on considère également la dispersion énergétique mise en évidence par MCTS, pour les pièges à porteurs minoritaires, on peut considérer un étalement sur $\pm 0,09$ eV autour du niveau de Fermi intrinsèque. Ces centres sont de type accepteur, compensant ainsi le dopage phosphore du substrat, et présentent un comportement analogue à celui observé dans les défauts étendus de type joints de grains.

Les résultats de l'étude des propriétés des interfaces vierges silicium-silicium, formées après collage à haute température sous gaz neutre, montrent que leur utilisation dans une zone active de composant n'est pas envisageable telle quelle. L'activité électrique de telles interfaces est un point bloquant dans la réalisation de structure monolithique bidirectionnelle en courant et tension. L'intégration d'une telle brique technologique nécessite par conséquent la maîtrise de la passivation/décoration de l'interface de soudure par diffusion d'impuretés afin de contrôler, voire de neutraliser, son activité électrique.

Le troisième et dernier chapitre a concerné l'étude de procédés technologiques d'amélioration des propriétés d'interface de collage. Deux approches ont été envisagées, la première sous l'angle de la passivation des états d'interfaces par hydrogénation et la seconde par contamination contrôlée de l'interface par piégeage localisé de platine à faible dose.

Les études que nous avons entreprises sur l'introduction d'hydrogène gazeux et atomique montrent dans les deux cas une amélioration des propriétés électriques globales de l'interface de soudure. La diffusion d'hydrogène à partir d'un mélange gazeux N_2-H_2 , réduit la dispersion des valeurs de dopage actif à l'interface de collage. Les mesures DLTS et MCTS ont présenté une réduction de la dispersion des caractéristiques électriques particulièrement après un recuit N_2-H_2 à $400^\circ C$, suggérant ainsi une diminution de la largeur du continuum d'états d'énergie par un effet de passivation des défauts d'interface.

Les analyses SRP effectuées sur les échantillons implantés hydrogène ont permis de montrer l'existence d'un surdopage systématique de l'interface Si-Si, ancré autour de 2.10^{14} $at.cm^{-3}$, après un recuit de redistribution à $400^\circ C$, témoignant de la présence de centres donneurs à l'interface. Une implantation d'hydrogène est une source efficace d'injection d'atomes de silicium. Le surdopage de l'interface Si-Si serait donc dû à une décoration par des atomes de silicium interstitiels ou attribué à la formation de complexes de type Si- H_2 et Si-H.

Dans les deux cas, pour des températures de recuit supérieures à $500^\circ C$, les effets bénéfiques de l'hydrogène s'estompent. Il est donc possible d'agir sur la quantité et la nature des centres présents à l'interface, en passant de la condition de surdopage à la condition de compensation du dopage phosphore, au-dessus de $400^\circ C$.

L'introduction de platine à très faible dose a été évaluée par diffusion à partir d'un film de platine déposé par pulvérisation cathodique ainsi qu'à partir d'une source sol-gel à base de silanol dopée platine. Les mesures SRP ont montré pour des températures de recuit supérieures à $700^\circ C$, une forte compensation du niveau de dopage à l'interface, induite par une forte ségrégation du platine à l'interface. Par la suite, nous avons pu observer la disparition de la barrière de potentiel présente à l'interface pour des températures de recuits proches de $500^\circ C-600^\circ C$ à l'aide de mesures SRP. Les analyses DLTS et MCTS ont confirmé la disparition des niveaux profonds recombinants localisés au niveau de l'interface de collage. Outre l'impact positif de la décoration de l'interface de collage par du platine aux alentours de

500°C-600°C, nous avons vu que l'interface agissait également comme un site de piégeage très efficaces, même à températures plus élevées (> 700°C).

Par la suite, nous avons appliqué ces conditions de décoration platine sur des structures de diodes bipolaires dotées d'une interface de collage à 13 et 55 μm et avons ainsi pu montrer qu'une diffusion à basse température pouvait être effectuée sans dégrader les propriétés de transport des porteurs minoritaires dans le reste du substrat. Nous avons montré que la présence d'une interface décorée platine dans une zone active pouvait améliorer la vitesse de commutation dynamique directe-inverse d'une diode bipolaire et également produire des faibles courants de fuites. En revanche nous avons également mis en évidence un affaiblissement de la tenue en tension inverse des diodes, avec des tensions de claquage plus faibles. Ainsi, l'insertion d'une interface dans une zone active de composant n'évite pas les compromis, entre minimisation des temps de recouvrement inverse, minimisation des courants de fuite et maximisation des tensions de claquage.

Les travaux de passivation par hydrogénation et diffusion d'impuretés métalliques ont montré qu'il était possible d'agir sur les propriétés électriques d'une interface de collage Si-Si enterrée. Nous avons montré sans équivoque qu'il était possible de réduire les dispersions des paramètres électriques mesurés, par l'application de traitements thermiques à basses températures postérieurs à l'étape de collage des plaquettes. Des surdopages systématiques ont pu être produits à l'interface Si-Si à la suite d'une implantation et d'un recuit de redistribution basse température de l'hydrogène. Une désactivation, voire une compensation, du phosphore à l'interface a pu être obtenue par décoration platine à faible dose, accompagnée d'une disparition des niveaux profonds recombinants au milieu de la bande interdite. Ces différents traitements à basses températures sont autant de briques technologiques capables de modifier le comportement et les performances des futurs interrupteurs bidirectionnels intégrant des interfaces de collage Si-Si.

En ce qui concerne le calibrage de l'outil de conception SENTAURUS, notre démarche a consisté à retrouver par la simulation nos résultats de caractérisations électriques d'analyses des niveaux énergétiques profonds présents à l'interface Si/Si. L'implémentation de l'interface de collage dans les simulations est rendue possible à l'aide du modèle de recombinaison de Shockley-Read-Hall (Modèle SRH) qui rend compte de l'interaction des niveaux énergétiques présents dans la bande interdite. Nous avons confirmé la capacité de l'outil de simulation à reproduire des transitoires capacitives de mesures DLTS et MCTS,

avec l'objectif, à terme, de reproduire nos résultats expérimentaux. Les premières extrapolations ne nous ont pas permis de reproduire des spectres DLTS comparables à ceux relatifs à la présence d'une interface. Cela est lié à la nature non discrète des niveaux d'énergie liés aux défauts d'interface. Ainsi, un travail de calibrage sera donc envisageable pour peu que l'on réduise dans le même temps la dispersion des signatures à l'interface. La décoration par de l'hydrogène ou du platine à faible dose participe à l'amélioration des propriétés électriques des interfaces. Ainsi, il pourrait être intéressant d'élargir l'étude à d'autres contaminants.

Bibliographie

- [1] Lord Rayleigh, *Proc. Phys. Soc., A* 156, 326, 1936.
- [2] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa, "Silicon-to-silicon direct bonding method," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. 2987-2989, 1986.
- [3] J.B. Lasky, "Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, pp. 78-80, 1986.
- [4] A. Nakagawa, K. Watanabe, Y. Yamaguchi, H. Ohashi, and K. Furukawa, *Proc. of the IEDM 86*, pp. 122-125, 1986.
- [5] D.L. Hughes, *Proc. of the 2nd Int. Symp. on Semiconductor wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, no. 93-29, pp. 17-31, 1993.
- [6] V. Macary et al., *Proc. of the 2nd Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, no. 93-29, pp. 463-472, 1993.
- [7] A. Laporte, "Etudes des interfaces Silicium-Silicium obtenues par soudure directe de plaquettes," INSA, Toulouse, thèse de doctorat 1995.
- [8] A. Nakagawa, H. Funaki, and I. Omura, *Proc. of the 3rd Int. Symp. on semiconductor Wafer Bonding : Physics and Applications*, vol. 95-7, pp. 411-419, 1995.
- [9] H. Ohashi, K. furukawa, M. Astuta, A. Nakagawa, and K. Imamura, *IEEE Proc. of IEDM Tech. Digest*, pp. 678-681, 1987.
- [10] H. Hayashi, T. Mamine, and T. Matsushita, *IEEE Trans. On Electron Devices*, vol. 28, no. 3, pp. 246-251, 1981.
- [11] K.D. Hobart et al., "Fabrication of a Double-Side IGBT by Very Low Temperature Wafer Bonding," *Power Semiconductor Devices and ICs, Proc. ISPSD '99*, pp. 45-48, 1999.
- [12] K.D. Hobart, "Characterization of a Bi-Directional Double-Side Double-Gate IGBT Fabricated by Wafer Bonding," *Power Semiconductor Devices and ICs, Proc. ISPSD '01*, pp. 125-128, 2001.
- [13] C. Parkes, N.S.J. Mitchell, H.S. Gamble, and B.M. Armstrong, *Proc. of the EPE-*

- MADEP'91*, pp. 47-52, 1991.
- [14] P. Lecerf, "Interfaces silicium-silicium obtenues par soudure directe : propriétés électriques et influence du mode de préparation des plaquettes," INSA, Toulouse, Thèse de doctorat 1999.
- [15] G.A.C.M. Spierings and J. Haisma, *Proc. of the 1st Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. 92-7, pp. 18-32, 1992.
- [16] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, and Y.I. Rabinovitch, *Adv. Colloïd Interface Sci.*, vol. 28, p. 197, 1988.
- [17] H. Krupp, *Advan. Colloïd Interface Sci.*, vol. 1, 1967.
- [18] G.A.C.M. Spierings, J. Haisma, and T.M. Michelsen, *Philips J. Res.*, vol. 49, no. 1/2, pp. 47-63, 1995.
- [19] A. Rocher, *Rev. Phys. appl.*, vol. 22, pp. 591-595, 1987.
- [20] Q.Y. Tong and U. Gösele, *Semiconductor Wafer Bonding : Science and Technology*, The Electrochemical Society Series, Ed.: John wiley & Sons, Inc., 1999.
- [21] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics.*: John Wiley & Sons, 1971.
- [22] R. Stengl, K.Y. Ahn, and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, part II. L2364, 1988.
- [23] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J.B. Mc Kitterick, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 4943-4950, 1988.
- [24] R. Stengl, T. Tan, and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 1735-1741, 1989.
- [25] L. Ling, S. Kuwabara, T. Abe, and F. Shimura, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 3018, 1993.
- [26] T. Abe et al., *Proc. of the 1st Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. 92-7, pp. 311-320, 1992.
- [27] W.P. Maszara, B.L. Jiang, A. Yamada, G.A. Rozgoni, and H. Baumgart, *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 1, pp. 257-260, 1991.
- [28] C. Maleville et al., *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications*, vol. PV 97-36, pp. 46-55, 1997.
- [29] M.K. Weldon et al., *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. PV 97-36, pp. 229-248, 1997.

- [30] W.P. Maszara, *Proc. of the 1st Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications*, vol. PV 92-7, pp. 3-17, 1992.
- [31] T. Martini et al., *Proc. of the 3rd Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Physics and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. PV 95-7, pp. 147-154, 1995.
- [32] K. Mitani, *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications*, vol. PV 97-36, pp. 1-12, 1997.
- [33] T. Takagi, R. Maeda, T.R. Chung, N. Hosoda, and T. Suga, *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 37 Part I, no. 7, pp. 4197-4203, 1998.
- [34] M. Bergh, S. Tiensuu, N. Keskitalo, and M. Forsberg, *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. PV 97-36, pp. 87-94, 1997.
- [35] M. Grundner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 5, no. 4, pp. 2011-2015, 1987.
- [36] S. Bengtsson and O. Engström, *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 1231-1239, 1989.
- [37] T. Abe et al., *Jpn J. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 12 Part II, pp. 2315-2318, 1990.
- [38] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, and K. Raghavachari, *J. Vac. Sci. Technol.*, p. 2104, 1989.
- [39] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, p. 656, 1990.
- [40] D. Gräf, M. Grundner, and R. Schultz, *J. Vac. Sci. Technol.*, p. 808, 1989.
- [41] L. Ling, S. Kuwubara, T. Abe, and F. Shimura, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 3018, 1993.
- [42] M. Niwano, T.A. Miura, Y. Kimura, R. Tajima, and N. Myamoto, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 7, pp. 3708-3713, 1996.
- [43] K. Ljungberg, Y. Bäcklund, and A. Söderbärg, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 4, pp. 1297-1303, 1995.
- [44] S. Bengtsson, *J. Electronic Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 841-862, 1992.
- [45] S. Bengtsson, K. Ljungberg, and J. Vedde, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 22, pp. 3381-3383, 1996.
- [46] Y.J. Chabal, D. Feijoo, S.B. Christman, and C.A. Goodwin, *Proc. of the 3rd Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Physics and Applications. Electrochem. Soc.*, vol. PV 95-7, pp. 305-314, 1995.
- [47] M. Grundner and H. Jacob, *Appl. Phys.*, vol. A39, pp. 73-86, 1986.

- [48] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.: Academic Press, 1992.
- [49] W. Kern and D.A. Puotinen, *RCA Review*, vol. 31, p. 186, 1970.
- [50] L. Li et al., *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 3, pp. 1323-1325, 1995.
- [51] G.J. Pietsch, U. Köhler, and M. Hensler, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 12, no. 1, pp. 78-87, 1994.
- [52] Y.J. Chabal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 259, pp. 349-360, 1992.
- [53] M. Miyashita, T. Tsuga, K. Makihara, and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 8, pp. 2133-2142, 1992.
- [54] S. Verhaverbeke et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 315, pp. 457-466, 1993.
- [55] J. Portillo, J. Gual, G. Sarrabayrouse, and J.R. Morante, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 315, pp. 473-478, 1993.
- [56] P.J. Grunthaner et al., *Thin Solid Films*, vol. 183, pp. 197-212, 1989.
- [57] M.K. Weldon et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, no. 4, pp. 3095-3106, 1996.
- [58] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272-1281, 1990.
- [59] T. Yakasa et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 259, pp. 385-390, 1992.
- [60] H. Ikeda et al., *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 10, pp. 5125-5129, 1995.
- [61] H. Ogawa, K. Ishikawa, C. Inomata, and S. Fujirama, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 1, pp. 472-477, 1996.
- [62] M.R. Houston and R. Maboudian, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 3801-3808, 1995.
- [63] K. Ljungberg, A. Sörderbärg, and Y. Bäcklund, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 12, pp. 1362-1364, 1993.
- [64] S.L. Holl, C.A. Colinge, K.D. Hobart, and F.J. Kub, "UV Activation Treatment for Hydrophobic Wafer Bonding," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 7, pp. 613-616, 2006.
- [65] S.H. Christiansen, R. Singh, and U. Gösele, "Wafer Direct Bonding: From Advanced Substrate Engineering to Future Applications in Micro/Nanoelectronics," *Proc. IEEE*, vol. 94, no. 12, 2006.
- [66] C.A. Desmond, K. Hobart, F. Kub, G. Campisi, and M. Weldon, *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, pp. 459-465, PV 97-36, 1997.

- [67] W. Kissinger and G. Kissinger, *Proc. of the 1st Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications*, pp. 73-81, PV 92-7, 1992.
- [68] S. Mack, H. Baumann, and U. Gösele, *Sens. Actuators A*, vol. 56, pp. 273-277, 1996.
- [69] M. Reiche, S. Hoppe, U. Gösele, H. Strutzberg, and Q.Y. Tong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35 Part I, no. 4A, pp. 2102-2107, 1996.
- [70] S. Mack, H. Baumann, U. Gösele, H. Werner, and R. Schlögl, *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, pp. 299-306, PV 97-36, 1997.
- [71] C. Okada, Y. Kawai, E. Morita, and Y. Saitoh, *Proc. of the 3rd Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Physics and Applications. Electrochem. Soc.*, pp. 363-370, 1995.
- [72] A. Reznicek, R. Scholz, S. Senz, and U. Gösele, "Comparative TEM study of bonded silicon/silicon interfaces fabricated by hydrophilic, hydrophobic and UHV wafer bonding," *Mat. Chem. and Physics* 81, pp. 277-280, 2003.
- [73] S. Bengtsson and O. Engström, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 2297-2303, 1990.
- [74] M. Benamara, "Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium," LAAS, Toulouse, Thèse de doctorat 1996.
- [75] J. Eymery, "Obtention d'un ordre à longue distance en surface grâce aux contraintes. Apport des collages moléculaires de Silicium.," Université Joseph Fourier, Grenoble, Habilitation à diriger des recherches 2003.
- [76] F. Fournel, "Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures," Université Joseph Fourier, Grenoble, Thèse de doctorat 2001.
- [77] M. Benamara et al., *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, pp. 280-284, 1997.
- [78] A. PlöBl, R. Scholz, U. Richter, and C. Schmidthals, *Proc. of the 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications. Electrochem. Soc.*, pp. 417-424, 1997.
- [79] E. Schroer et al., "Oxide precipitation at silicon grain boundaries," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 3, pp. 327-329, 1996.

- [80] G. Tam, F. Secco d'Aragona, and N.D. Theodore, *Mat. Res. Soc. Proc.*, vol. 318, pp. 299-304, 1994.
- [81] M. Benamara et al., *Microscopy of semiconducting Materials*, 1995.
- [82] K. Ljungberg and S. Bengtsson, *Proc. of the 3rd Int. Symp. On Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, pp. 123-126, 1996.
- [83] H.F. Mataré, "Defect Electronics in Semiconductors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 8, 1972.
- [84] T. Suzuki, S. Takeuchi, and H. Yoshinaga, "Dislocation Dynamics and Plasticity," *Springer Series in Materials Science 12*, 1989.
- [85] X. Yu et al., "Combined CL/EBIC/DLTS Investigation of a Regular Dislocation Network Formed by Si Wafer Direct Bonding," *Semiconductors*, vol. 41, no. 4, pp. 458-461, 2007.
- [86] D. Detjen, T. Plum, S. Schröder, and R.W. De Doncker, "Characterization and Modeling of Bonded Hydrophobic Interfaces for High-Power BIMOS-Devices," *Industry Applications Conference*, vol. 2, pp. 1236-1243, 2003.
- [87] J.L. Maurice, *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 613-621, 1987.
- [88] W.E. Taylor, N.H. Odell, and H.Y. Fan, "Brain Boundary Barrier in Germanium," *Physical Review*, vol. 88, no. 4, 1952.
- [89] F.J. Stützel and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 11, pp. 3910-3915, 1986.
- [90] X. Yu et al., "Properties of dislocation networks formed by Si wafer direct bonding," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 9, no. 96, pp. 96-101, 2006.
- [91] G.E. Pike and C.H. Seager, "The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance," *J. Appl. Phys.*, p. 3414, 1979.
- [92] A. Reznicek, "Electrische und strukturelle eigenschaften gebondeter Halbleiterstrukturen," Max Planck Institute for microstructure physics, Halle, Germany, Thèse de doctorat.
- [93] J.G. Simmons and G.W. Taylor, "Nonequilibrium Steady-State Statistics and Associated Effects for Insulators and Semiconductors containing an Arbitrary Distribution of Traps," *Physical Review B*, vol. 4, no. 2, 1971.
- [94] J.Y. Laval, J.L. Maurice, and C. Cabanel, *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 623-629, 1987.
- [95] J. Vedde, K. Rasmussen, P. Viscor, C. Caraglia, and M. Benamara, *Proc. of the 4th Int.*

- Symp. on Semiconductor Wafer Bonding : Science, Technology and Applications*, vol. PV 97-36, pp. 341-348, 1997.
- [96] M. Kittler et al., "Regular Dislocation Networks in Silicon as a Tool for Nanostructure Devices used in Optics, Biology and Electronics," *Dislocation networks*, vol. 3, no. 6, pp. 964-973, 2007.
- [97] K. Hermansson, F. Grey, S. Bengtsson, and U. Södervall, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 5, pp. 1645-1649, 1998.
- [98] S. Bengtsson and K. Ljungberg, *Mat. Res. Soc. Proc.*, vol. 477, pp. 267-271, 1997.
- [99] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 2nd ed.: John Wiley & Sons, 1998.
- [100] J.M. Borrego, R.J. Gutmann, N. Jensen, and O Paz, "Solid State Electronics," vol. 30, pp. 195-203, 1987.
- [101] T.S. Horanyi, T. Pavelka, and P. Tüttö, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 63, p. 306, 1993.
- [102] J.Y. Laval, J.L. Maurice, and C. Cabanel, *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 623-629, 1987.
- [103] S. Pizzini, A. Sandrinelli, M. Beghi, D. Narducci, and P.L. Fabbri, *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 626-631, 1987.
- [104] A. Rocher, *Rev. Phys. Appl.*, vol. 22, pp. 591-595, 1987.
- [105] S. Acerboni, S. Pizzini, S. Binetti, M. Acciari, and B. Pichaud, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 5, pp. 2703-2710, 1994.
- [106] S. Binetti et al., "Optical properties of oxygen precipitates and dislocations in silicon," *J. App. Phys.*, vol. 92, no. 5, pp. 2437-2445, 2002.
- [107] M. Seibt, *Proc. Of the 6th Int. Symp. on Silicon Materials Science and Technol.*, vol. PV 90-7, pp. 663-674, 1990.
- [108] H. Baumgart, R.D. Pinker, E.F. Steigmeier, H. Auderset, and A.J.R. De Kock, "Impact of Interface Preparation on Defect Generation During Wafer Bonding," pp. 95-96.
- [109] R.D. Horning, A. Mirza, and R.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 3, pp. 796-801, 1993.
- [110] J.F. Lelièvre, "Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques," INSA, Lyon, Thèse de doctorat 2007.
- [111] P.B. Howes et al., "An X-ray diffraction study of direct-bonded silicon interfaces : a

- model semiconductor grain boundary," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 248, Issues 1-4, pp. 74-78, 1998.
- [112] M. Nielsen et al., "The interface structure in directly bonded silicon crystals studied by synchrotron X-ray diffraction," *Surface Science*, vol. 442, Issue 1, pp. 989-994, 1999.
- [113] M. Reiche, "Dislocation Networks Formed by Silicon wafer Direct Bonding," *Materials Science Forum*, vol. 590, pp. 57-78, 2008.
- [114] F. Leroy, "Auto-organisation de nano-structures par des réseaux de dislocations enterrés," CEA, Grenoble, Thèse de doctorat 2003.
- [115] M. Lannoo and J. Bourgoin, *Point defects in semiconductors II : Experimental aspects*, Springer Verlag, Ed., 1983.
- [116] W. Shockley and W.T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835-842, 1952.
- [117] D.V. Lang, "Deep-level transient spectroscopy : A new method to characterize traps in semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 7, pp. 3023-3032, 1974.
- [118] D.V. Lang, H.G. Grimmeiss, E. Meijer, and M. Jaros, "Complex nature of gold-related deep levels in silicon," *Phys. Rev. B22*, pp. 3917-3934, 1980.
- [119] J.A. Van Vechten and C.D. Thurmond, "Entropy of ionisation and temperature variation of ionisation levels of defects in semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 14, no. 8, pp. 3539-3550, 1976.
- [120] A. Mircea, A. Mitonneau, and J. Vannimenus, "Temperature dependance of ionization energies of deep bound states in semiconductors," *Journal de Physique Lettres*, vol. 38, no. 1, pp. 41-43, 1977.
- [121] S. Weiss and R. Kassing, "Deep Level Transient Fourier Spectroscopy (DLTFS) - A technique for the analysis of deep level properties," *Solid-State Electronics*, vol. 31, no. 12, pp. 1733-1742, 1988.
- [122] M. Pasquinelli, "Etude des caractéristiques des centres recombinants des joints de grains dans du silicium polycristallin. Effets de l'hydrogène.," Faculté des sciences et techniques, Marseille Saint-Jérôme, Thèse de doctorat 1988.
- [123] S. Bengtsson and O. Engström, *J. Appl. Phys.*, vol. 66, p. 1231, 1989.
- [124] S. Schulze, I. Albrecht, and W. Benecke, *Proc. of the 2nd Int. Symp. on Microstructures and Microfabricat. Sys. Electrochem. Soc.*, vol. 95-27, pp. 319-327, 1995.

- [125] B. Monemar and H.G. Grimmeiss, "Optical characterization of deep energy levels in semiconductors," *Progr. Cryst. Growth Charact.*, vol. 5, pp. 47-48, 1982.
- [126] B. Hamilton, A.R. Peaker, and D.R. Wight, "Deep-state-controlled minority-carrier lifetime in n-type gallium phosphide," *J. App. Phys.*, vol. 50, no. 10, pp. 6373-6385, 1979.
- [127] R. Brunwin, B. Hamilton, P. Jordan, and A.R. Peaker, "Detection of minority-carrier traps using transient spectroscopy," *Electronics Letters*, vol. 15, no. 12, pp. 349-350, 1979.
- [128] A.M. Cowley and S.M. Sze, "Surface States and barrier height of metal-semiconductor systems," *J. App. Phys.*, vol. 36, no. 10, pp. 3212-3220, 1965.
- [129] M. Wittmer and J.L. Freeouf, "Ideal Schottky Diodes on Passivated Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 18, pp. 2701-2704, 1992.
- [130] E.H. Rhoderick, *Metal-Semiconductor Contacts*, Clarendon, Ed.: Oxford, 1978.
- [131] M.J. Turner and E.H. Rhoderick, "Metal-silicon Schottky barriers," *Solid State Electronics*, vol. 11, no. 3, pp. 291-300, 1968.
- [132] G. Song, M.Y. Ali, and M. Tao, "A high Schottky barrier between Ni and S-passivated n-type Si(100) surface," *Solid State Electronics*, vol. 52, no. 11, pp. 1778-1781, 2008.
- [133] M.E. Kiziroglou et al., "Analysis of thermionic emission from electrodeposited Ni-Si Schottky," *Solid State Communications*, vol. 140, pp. 508-513, 2006.
- [134] L. Dozsa, B. Szentpali, D. Pasquariello, and K. Hjort, "Point Defects generated by Direct-Wafer bonding of Silicon," *J. Elec. Mat.*, vol. 31, no. 2, pp. 113-118, 2002.
- [135] C.H. Seager and G.E. Pike, "Grain Boundaries states and varistor behavior in silicon bicrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35, no. 9, 1979.
- [136] A. Broniatowski, "Electrical measurements of the grain boundaries level in semiconductor," *Journal de Physique*, vol. 43, pp. 61-63, 1982.
- [137] K. Schmalz, P. Gaworzewski, and F.G. Kirscht, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 81, 1984.
- [138] K. Schmalz, F.G. Kirscht, H. Klose, H. Richter, and K. Tittelback-Helmrich, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 100, p. 567, 1987.
- [139] S. Pizzini, P. Cagnoni, and A. Sandrinelli, "Grain boundary Segregation of Oxygen and Carbon in Polycrystalline Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, p. 676, 1987.
- [140] K. Mitani, V. Lehmann, R. Stengl, D. Feijoo, and U. Gösele, *Japan. J. Appl. Phys.*, vol.

- 30, p. 615, 1991.
- [141] O. Okabayashi et al., *J. Crystal Growth*, vol. 103, p. 456, 1990.
- [142] A. Usami, K. Kaneko, A. Ito, T. Wada, and S.I. Ishigami, "Deep-level transient spectroscopy study of bonded wafers," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 9, p. 1366, 1994.
- [143] L.D. Yau and C.T. Sah, "Quenched-in centers in silicon p+n junctions," *Solid-State Electronics*, vol. 17, no. 2, pp. 193-201, 1974.
- [144] A.O. Evwaraye, "Electron-irradiation-induced divacancy in lightly doped silicon," *J. Appl. Phys.*, pp. 3776 - 3780, 1976.
- [145] W. Schröter, J. Kronewitz, U. Gnauert, F. Riedel, and M. Seibt, *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 19, pp. 13726-13728, 1995.
- [146] K. Knobloch, M. Kittler, and W. Seifert, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 1069-1074, 2003.
- [147] J.R. Ayres and S.D. Brotherton, *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 6, pp. 2702-2709, 1992.
- [148] H. Lefèvre and M. Schultz, "Double Correlation Technique (DDLTS) for the analysis of Deep Level Profiles in Semiconductors," *Applied Physics*, vol. 12, pp. 45-53, 1977.
- [149] P. Blood and J.W. Orton, "Techniques of physics," *London : Academic Press*, vol. 14, 1992.
- [150] J.I. Pankove and N.M. Johnson, *Hydrogen in Semiconductors*.
- [151] O.F. Vyvenko, O. Kruger, and M. Kittler, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 697, 2000.
- [152] J. Chen, D. Yang, Z. Xi, and T. Sekiguchi, *Physica B*, vol. 364, p. 162, 2005.
- [153] S.J. Pearton, J.W. Corbett, and M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Heidelberg, Ed.: Springer-Verlag, 1992.
- [154] A. Van Wieringen and N. Warmoltz, *Physica*, vol. 22, p. 849, 1956.
- [155] T. Ichimiya and A. Furuichi, *Int. J. Appl. Rad.*, vol. 19, p. 573, 1968.
- [156] L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol. A3(3)*, pp. 1287-1290, 1985.
- [157] D.S. Ginley and D.M. Haaland, *8th IEEE Photovoltaic specialists Conference 999*, 1985.
- [158] C. Dube, J.I. Hanoka, and D.B. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, p. 425, 1984.
- [159] C. Dube and J.I. Hanoka, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, p. 1135, 1984.
- [160] M. Stavola, *Properties of Crystalline Si.:* by R.Hull (INSPEC, Exeter), p.511, 1999.

- [161] M. Capizzi, A. Mittiga, C. Coluzza, and L. Sardi, *18th International Conference on the Physics of Semiconductors*, pp. 11-15, 1986.
- [162] C.H. Seager, R.A. Anderson, and D.K. Brice, *J. Appl. Phys.*, vol. 68, p. 3268, 1990.
- [163] Y.V. Gorelkinskii and N.N. Nevinnyi, *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 36, p. 133, 1996.
- [164] S.J. Pearton, *J. Electron. Mater.*, vol. 14a, p. 737, 1985.
- [165] A. Mogro-Campero, R.P. Love, and R. Schubert, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, p. 2006, 1985.
- [166] R.C. Newman, J.H. Tucker, A.R. Brown, and S.A. McQuaid, *J. Appl. Phys.*, vol. 70, p. 3061, 1991.
- [167] T. Zundel and J. Weber, *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 2071, 1992.
- [168] N.M. Johnson and C. Herring, *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 15554, 1992.
- [169] M.J. Binns, S.A. McQuaid, R.C. Newman, and E.C. Lightowers, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 8, p. 1908, 1993.
- [170] C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 10791, 1989.
- [171] K.J. Chang and D.J. Chadi, *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 11644, 1989.
- [172] M. Stavola, "Hydrogen in Silicon and Germanium," *The 5th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, pp. 337-343, 2008.
- [173] D.S. Ginley and P.H. Haa Lamp, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, no. 3, p. 271, 1981.
- [174] W.J. Rao, W.A. Anderson, and F. Kai, "Grain Boundaries in Semiconductors," vol. 229, 1982.
- [175] W.J. Rao, W.A. Anderson, and G. Rajeswaran, *Phys. Stat. Solidi (a)*, vol. 72, p. 745, 1982.
- [176] L.L. Kazmerski, "18th IEEE Photovoltaic Specialists Conference," vol. 993, 1985.
- [177] L.L. Kazmerski, *19th IEEE Photovoltaic specialists Conference*, 1987.
- [178] K. Zellama, P. Germain, and S. Squeland, *Phys. Rev. B*23, p. 6648, 1981.
- [179] V.V. Kveder, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 84, no. 149, 1984.
- [180] B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, and V.V. Frolov, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 91, p. 509, 1985.
- [181] N.N. Gerasimenko, M. Rolle, and J.W. Corbett, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 90, p. 689,

- 1978.
- [182] T.S. Shi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 74, p. 329, 1982.
- [183] C.T. Sah, J.Y.C. Aun, and J.I.T. Tzou, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, p. 204, 1983.
- [184] H.J. Stein, "Vacancies and the Chemical trapping of Hydrogen in Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 1030, 1979.
- [185] C.H. Seager and D.S. Ginley, *J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 1050, 1982.
- [186] D.L. Chen, D.W. Greve, and A.M. Guzman, *J. Appl. Phys.*, vol. 57, p. 1408, 1985.
- [187] J.I. Hanoka, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, p. 618, 1983.
- [188] M. Aucouturier, O. Rallon, M. Mautref, and C. Belouet, *Colloque C1, Supplément n°10*, vol. 43, p. 117, 1982.
- [189] A. Goltzene, B. Meyer, C. Scwab, J.C. Muller, and P. Siffert, *Poly-micro-crystalline and amorphous silicon*, vol. 115, 1984.
- [190] L.L. Kazmerski, *5th E.C. Photovoltaic solar Energy Conference Proceeding*, vol. 40, 1983.
- [191] O. Rallon and M. Aucouturier, *Solar Cells*, vol. 9, p. 149, 1983.
- [192] W. Kaizer, H.L. Frisch, and H. Reiss, *Phys. Rev.*, vol. 112, p. 1546, 1958.
- [193] V.V. Kveder, Y.U.A. Ossipyan, I.R. Sagdeevand, and H.N. Zolotukhin, *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 87, p. 657, 1985.
- [194] S.J. Pearton and A.J. Tavendale, *Phys. Rev. B26*, p. 7105, 1982.
- [195] S.J. Pearton and A.J. Tavendale, *J. Phys. C17*, vol. 6107, 1984.
- [196] B.N. Mukashev and M.F. Tamendarov, *Sov. Phys. Semiconductor 20*, vol. 489, 1986.
- [197] S.A. Ringel, H.C. Chien, and S. Ashok, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, p. 728, 1986.
- [198] L. Sardi, S. Pidotella, and G. Figain, *Journal de Phys. Colloque C1, Supplément n°10*, vol. 43, p. 125, 1982.
- [199] H.W. Lam, *Appl. Phys. Lett. 40 (1)*, vol. 54, 1982.
- [200] C.Y. Lu and N. Stsai, *J. Electrochem. Soc. 133*, vol. 4, p. 847, 1986.
- [201] P. Balk and L. Dothanh, *15th European Solid Stat. Device Research Conference*, 1985.
- [202] A. Argawal, D. Bana, and C.M. Singal, *Int. J. Electron.* , vol. 58, p. 769, 1985.
- [203] Y.A. Appelbaum and P.R. Hamann, *Theory of Chemisorption*, Springer Verlag, Ed.: J.R. Smith, 1980.

- [204] S.J. Pearton, *MRS Meeting*, vol. 59, p. 457, 1985.
- [205] Y. Abadou et al., *Proc. 8th MRS*, 1984.
- [206] J.K.G. Panitz, D.J. Sharp, and C.H. Seager, *Thin Solid Films*, vol. 111, p. 277, 1984.
- [207] A. Barhadi, A. Mesli, E. Courcelles, D. Salles, and P. Siffert, *Les Editions de Physique*, p. 69, 1984.
- [208] R.J. Davis, A. Climent, and S.J. Fonash, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, vol. 718, p. 831, 1985.
- [209] J.R. Troxell, *Solid Stat. Electronics*, vol. 26, p. 539, 1983.
- [210] H.J. Stein and P.S. Peercy, *Phys. Rev. B*, vol. 22, p. 6233, 1980.
- [211] J.K.G. Panitz, D.J. Sharp, and C.R. Hillis, *J. Vac. Sci. Technol. A3*, 1985.
- [212] A. Barhdadi, Thèse de doctorat 1985.
- [213] K. Irmsher, H. Klose, and K. Maass, *J. Phys. C : Solid Stat. Phys.*, vol. 17, p. 6317, 1984.
- [214] A.J. Tavendale, D. Alexiev, and A.A. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, p. 316, 1985.
- [215] W. Conyers Herring, N.M. Johnson, and C.G. Van De Walle, *Physical Review B*, vol. 64, p. 125209, 2001.
- [216] Y. Zohta and Y. Ohmura, "Determination of the spatial distribution of deep centers from capacitance measurements of pn junctions," *App. Phys. Lett*, vol. 21, no. 3, pp. 117-119, 1972.
- [217] S. Ashok, *Proceedings of the 5th International Conference on Solid Stats an Integrated Circuit Technology*, 1998.
- [218] C.G. Van De Walle and J. Neugebauer, "Hydrogen Interactions with self-interstitials in Silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 52, no. 20, 1995.
- [219] M. Gharaibeh, S.K. Estreicher, P.A. Fedders, and P. Ordejon, "Self-Interstitial-Hydrogen complexes in Si," *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 235211-235218, 2001.
- [220] J.I. Pankove, P.J. Zawzucchi, and C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, p. 421, 1985.
- [221] A. Bourret, J. Thibaut, and D.N. Seidman, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, p. 825, 1984.
- [222] Wilfried Vervisch, "Formation d'un complexe platine-oxygène dans les redresseurs rapides à base de silicium : conséquences sur leur fonctionnement," Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, Thèse de doctorat 2005.

- [223] L. Stolt and B. Bohlin, *Solid State Electronics*, vol. 28, no. 12, p. 1215, 1985.
- [224] J. Weber and P. Wagner, *J. Phys. Soc.*, vol. 49, pp. 263-266, 1980.
- [225] H. Zimmermann and H. Ryssel, "Gold and Platinum Diffusion : The Key to the Understanding of Intrinsic Point Defect Behavior in Silicon," *Appl. Phys. A*, vol. 55, p. 121, 1992.
- [226] J.U. Sachse, W. Jost, J. Weber, and H. Lemke, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 1379, 1997.
- [227] J.S. Kang and D.K. Schroder, "Gettering in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 8, pp. 2974-2985, 1989.
- [228] W.S. Yang, K.Y. Ahn, B.P. Marioton, R. Stengl, and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 5, 1989.
- [229] G. Kissinger, G. Morgenstern, and H. Richter, "J. Appl. Phys.," *the gettering efficiency of a direct bonded interface*, vol. 74, no. 11, pp. 6576-6579, 1993.
- [230] E.M. Rabinovich, D.M. Krol, and K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, p. 1229, 1989.
- [231] U. Gösele, W. Franck, and A. Seeger, "Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold in Silicon," *Appl. Phys.*, vol. 23, p. 361, 1981.
- [232] D. Lecrosnier, J. Paugam, G. Pelous, F. Richou, and M. Salvi, "gold gettering in silicon by phosphorus diffusion and argon implantation : Mechanisms and limitations," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 8, pp. 5090-5097, 1981.
- [233] R. Falster, "Platinum gettering in silicon phosphorus," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 8, pp. 737-739, 1985.
- [234] F. Roqueta, "Piégeage d'impuretés métalliques par implantation d'hélium : Applications aux composants intégrés de puissance," Université François Rabelais, Tours, Thèse de doctorat 2000.
- [235] H. Carchano and C. Jund, "Electrical properties of silicon doped with platinum," *Solid-State Electronics*, vol. 13, p. 83, 1970.
- [236] S.D. Brotherton, P. Bradley, and J. Bicknell, "Electrical properties of platinum in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 3396, 1979.
- [237] Y.K. Kwon, T. Ishikawa, and H. Kuwano, "Properties of platinum-associated deep levels in silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 3, p. 1055, 1987.
- [238] B. Holm and K. Bonde Nielsen, "Spatial confinement and saturation of substitutional

- platinum by diffusion into ion-beam damaged silicon," *J. App. Phys.*, vol. 78, no. 10, pp. 5970-5975, 1995.
- [239] D.C. Schmidt et al., "Proximity gettering of platinum in proton irradiated silicon," *J. of App. Phys.*, vol. 84, pp. 4214-4219, 1998.
- [240] C. Schmidt et al., "The influence of diffusion temperature and ion dose on proximity gettering of platinum in silicon implanted with alpha particles at low doses," *App. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 22, pp. 3329-3331, 1999.
- [241] K.S.R.K. Rao, S.V. Pandu Rangaiah, P.N. Reddy, and B.P.N. Reddy, "Identification of the nature of platinum related midgap state in silicon by DLTS," *J. App. Phys.*, vol. 85, no. 4, pp. 2175-2178, 1999.
- [242] G. Mariana-Regula et al., "Gettering of platinum by cavities induced in silicon by high energy implantation of He ions," *Materials Science and Engineering B*, vol. 71, pp. 203-206, 2000.
- [243] N. Keskitalo, S. Tiensuu, and A. Hallén, "Characterization of hydrophobic bonded silicon wafers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 186, no. 1-4, pp. 66-70, 2002.
- [244] B. Laurent, "Le platine dans les redresseurs rapides : influence des défauts, des interfaces et de la précipitation sur les performances des caractéristiques inverses," Université de droit, d'économie et des sciences, Aix-Marseille III, Thèse de doctorat 1993.
- [245] M.L.W. Thewalt, E.C. Lightowers, and J.I. Pankove, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, p. 689, 1985.
- [246] P.J. Spratt, J.C. Pickel, E. Leadon, S.C. Moss, and D. Stephen, "A Single Event Latchup Suppression Technique for COTS CMOS Ics," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 50, no. 6, 2003.
- [247] L.V. Phung, "Etude de structures d'interrupteurs intégrables bidirectionnels en tension et en courant : le transistor bipolaire symétrique," LMP, tours, Thèse de doctorat 2010.
- [248] S.J. Pearton, W.C. Dautremont-Smith, and J. Chevalier, *J. Appl. Phys.*, vol. 59, p. 2821, 1986.
- [249] L. Passari and E. Susi, *J. Appl. Phys.*, vol. 54, p. 3935, 1983.
- [250] J.I. Pankove, P.J. Zanzucchi, and C.W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, p. 421, 1985.

- [251] J.I. Pankove, C.W. Magee, and R.O. Wance, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, p. 748, 1985.
- [252] B. Laurent, "Le platine dans les redresseurs rapides : influence des défauts, des interfaces et de la précipitation sur les performances des caractéristiques inverses," Université de droit, d'économie et des sciences , Aix-Marseille III, Thèse de doctorat 1993.
- [253] N.M. Johnson, *Phys. Rev. B*, vol. 31, p. 5525, 1985.
- [254] J.E. Johnson, J.I. Hanoka, and J.A. Gregory, *Proc. of the 18th IEEE Photovoltaic Spec.*, p. 1112, 1985.
- [255] M. Jacob, P. Pichler, H. Ryssel, and R. Falster, *J. App. Phys.*, vol. 82, p. 182, 1997.
- [256] W.L. Hansen, S.J. Pearton, and E.E. Haller, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, p. 606, 1984.
- [257] F.C. Franck and D. Turnbull, "Mechanism of Diffusion of copper in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 3, p. 617, 1956.
- [258] J.G. Fossum, R.P. Mertens, D.S. Lee, and J.F. Nus, *Solid State Electronics*, vol. 26, no. 6, p. 569, 1983.
- [259] M. Bruel et al., *Proc. IEEE Int. SOI Conf. 178*, 1995.



Damien VALENTE

SOUDURE DIRECTE SILICIUM SUR SILICIUM : ETUDE DE PROCEDES DE PASSIVATION DE L'INTERFACE

Résumé

Ces travaux de thèse accompagnent le développement de nouvelles architectures d'interrupteurs monolithiques bidirectionnels en courant et en tension. Pour cela, l'une des voies technologiques proposées consiste à contrôler les propriétés électriques de l'interface de soudure directe silicium sur silicium, via l'application de traitements thermiques à basse température, postérieurement à l'étape de collage.

Ces travaux s'intéressent dans un premier temps à l'analyse électrique d'interfaces vierges obtenues après le collage de plaquettes à haute température. Nous avons mis en évidence la nature complexe de l'activité électrique de l'interface avec l'existence d'un continuum d'états d'énergie centrée au milieu de la bande interdite au caractère recombinant. L'intégration d'une telle brique technologique nécessite par conséquent la maîtrise de la passivation/décoration de l'interface de soudure par diffusion d'impuretés afin de contrôler, voire de neutraliser, son activité électrique.

Deux approches ont été évaluées. La première, sous l'angle de la passivation des états d'interfaces par hydrogénation a montré une amélioration des propriétés électriques globales de l'interface de soudure avec une réduction de la dispersion des paramètres électriques. La seconde approche, à travers une contamination contrôlée par diffusion de platine, nous a permis d'obtenir une désactivation, voire une compensation, du phosphore à l'interface, accompagnée d'une disparition des niveaux profonds.

Mots clés : Soudure directe silicium sur silicium, interface, centre de recombinaison, passivation, décoration, hydrogène, platine.

Abstract

Hydrophobic silicon direct wafer bonding is an interesting way to realize new devices, especially when it could substitute for double-side lithography during double-gate IGBT manufacturing or give access to buried layers during process. This study goes with the design of a monolithic switch bidirectional in current and voltage for household appliances. We investigate the electrical properties of hydrophobic silicon wafer bonded interface. Silicon direct wafer bonding introduces several electronic defects at the interface. These defects, due to lattice deformations and residual contaminations, generate deep levels with recombinant properties.

Finally, this study is focused on its electrical characterization and how to control or even neutralize its electrical activity. Passivating the bonded interface opens the way to integrate the wafer bonding technique in bidirectional switch manufacturing process without damaging devices characteristics. Hydrogenation and platinum diffusion are performed at low temperature to control its electrical properties. Further studies underline the possibility to restore the phosphorus bulk doping level. Therefore, an appropriate thermal treatment could be used to passivate a bonded interface without any bulk contamination.

Keywords: Direct wafer bonding, interface, recombination center, passivation, hydrogen, platinum.