

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

**Groupe de REcherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et
Nanotechnologies (GREMAN)**

THÈSE présentée par :

Thomas DEFFORGE

soutenue le : **12 Novembre 2012**

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

Discipline/ Spécialité : **Electronique**

**OPTIMISATION DE LA GRAVURE DE
MACROPORES ORDONNES DANS LE
SILICIUM ET DE LEUR REMPLISSAGE DE
CUIVRE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE :
APPLICATION AUX VIA TRAVERSANTS
CONDUCTEURS**

THÈSE dirigée par :

**TRAN VAN François
GAUTIER Gaël**

Professeur, université François – Rabelais Tours
Maître de conférences, HDR, Université François – Rabelais Tours

RAPPORTEURS :

**GOULLET Antoine
KLEIMANN Pascal**

Professeur, Polytech Nantes
Maître de conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon 1

JURY :

**CUNIN Frédérique
GAUTIER Gaël
GOULLET Antoine
KLEIMANN Pascal
TRAN VAN François
VENTURA Laurent**

Chargée de Recherche, Institut Charles Gerhardt Montpellier
Maître de conférences, HDR, Université François – Rabelais Tours
Professeur, Polytech Nantes
Maître de conférences, HDR, Université Claude Bernard Lyon 1
Professeur, université François – Rabelais Tours
Professeur, université François – Rabelais Tours

Résumé

Ces travaux de thèse, réalisés dans le cadre des projets de recherche Nano2012 et P3N ANR 3DCAP portent sur la fabrication de via traversants conducteurs (TSV), brique technologique indispensable à l'intégration des composants microélectroniques en 3 dimensions. Ces TSV ont été réalisées par une voie « tout-électrochimique » car cette technique permet, contrairement à la voie physique sèche, un traitement parallèle des plaquettes. Ainsi, la gravure de macropores ordonnés traversants a été réalisée par anodisation du silicium en présence d'acide fluorhydrique (HF) puis, leur remplissage de cuivre, par dépôt électrochimique. L'objectif est de faire du silicium macroporeux ordonné une alternative crédible et à faible coût à la gravure sèche (DRIE) pour la structuration du silicium.

L'anodisation du silicium en présence de HF favorise la croissance d'une multitude de morphologies de silicium poreux. Pour la réalisation de via aux dimensions micrométriques traversant le substrat silicium, il convient de privilégier le silicium macroporeux. Pour ce faire, nous avons étudié les conditions de gravure électrochimique de substrats faiblement dopés ($\rho > 1 \Omega \cdot \text{cm}$), qu'ils soient de type n ou de type p. La composition de l'électrolyte (concentration en HF et nature des additifs) ainsi que le motif des matrices ont été optimisés afin de garantir la gravure de via traversants de forte densité et à facteur de forme élevé. Après anodisation, l'émergence homogène des pores sur la face arrière a nécessité un post-traitement alcalin.

Une fois gravés, les via traversants ont été remplis de cuivre en vue de les rendre conducteurs. La nature de la solution électrolytique ainsi que les paramètres électrochimiques ont joué un rôle déterminant sur la qualité du remplissage. En optimisant ces paramètres, nous avons réussi à éviter le développement d'inclusions de vides au cours du remplissage. Ainsi, une résistance minimale égale à $32 \text{ m}\Omega/\text{via}$ (soit 1,06 fois la résistivité du cuivre à 20°C) a été mesurée par méthode 4 pointes. Enfin, nous avons expérimenté une méthode de localisation du remplissage des via à une partie de la matrice de macropores par émergence sélective des pores.

Mots clés : silicium poreux, anodisation, gravure électrochimique du silicium, via traversants conducteurs, dépôt électrochimique de cuivre.

Résumé en anglais

These thesis works, performed as a part of Nano2012 and P3N ANR 3DCAP research projects, deal with the achievement of Through-Silicon Via (TSV), essential technological issue for microelectronic device 3D integration. For this purpose, we opted for a “full-electrochemical” way of TSV production because of lower fabrication costs as compared to dry etching and deposition techniques. Indeed, ordered through silicon macropores were carried out by silicon anodization and then filled with copper by electrochemical deposition. The main objective is to determine if the macroporous silicon arrays can be a low-cost and viable alternative to Deep Reactive Ion Etching (DRIE).

Silicon anodization in hydrofluoric acid-based solution allows the development of several different porous morphologies. In the case of micrometer-scale through-silicon pores, macroporous layers were favored. For this purpose, electrochemical etching conditions were studied both in low-doped ($\rho > 1 \Omega \cdot \text{cm}$) n- and p-type silicon. To optimize the macroporous layer quality, the composition of the electrolyte was intensively studied and the density of the pore initiation sites was adapted to the substrate resistivity. These optimizations defined the growth of high density, high-aspect-ratio macropore array. After anodization, the backside of the macropore array was post-treated in alkali media to ensure a homogeneous backside opening.

After electrochemical etching, the through-silicon macropores were filled with copper. The electrolyte chemical composition as well as the applied potential during copper electrochemical deposition governs the filling quality. The optimization of the deposition parameters allowed the growth of void-free copper into the macropores. After 4-probes electrical characterization, the minimum resistance per via was calculated equal to 32 m Ω (i.e. 1.06 times higher than the copper bulk resistivity at 20°C). Finally, the conductive TSV localization was attempted by local backside opening of almost through-silicon macropores.

Keywords: porous silicon, anodization, silicon electrochemical etching, through silicon via, copper electrochemical deposition.

Table des matières

Résumé.....	3
Résumé en anglais.....	5
Table des matières.....	7
Liste des tableaux.....	11
Liste des figures	13
Introduction et contexte de l'étude.....	25
Chapitre Un : Etat de l'Art sur l'électrochimie silicium et cuivre en milieu confiné .29	
I.A. Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux	32
I.A.1. Principes de gravure	32
I.A.2. Silicium poreux : historique, morphologies et applications.....	41
I.A.3. Conditions expérimentales de gravure du silicium (macro)poreux	55
I.A.4. Conclusion sur la gravure électrochimique du silicium	72
I.B. Principes de dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné pour application aux TSV	75
I.B.1. Stratégies de remplissage des via traversants	76
I.B.2. Généralités sur le dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné....	78
I.B.3. Conclusion sur le dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné pour son application aux TSV	83
I.C. Conclusion	84
Chapitre Deux : Gravure électrochimique de silicium macroporeux ordonné	87
II.A. Principes généraux de la croissance de matrices de macropores ordonnés. 90	
II.A.1. Préparation du substrat.....	90
II.A.2. Différentes géométries des motifs des sites d'initiation	91
II.B. Gravure de matrices de macropores dans le silicium de type n.....	93
II.B.1. Règles de design et résistivités des substrats	94

Table des matières

II.B.2. Forme des pores	101
II.B.3. Conclusion sur la croissance de matrices de macropores ordonnés dans le silicium de type n	106
II.C. Matrices dans le silicium de type p.....	107
II.C.1. Choix de la résistivité du substrat	107
II.C.2. Densité de courant appliquée et teneur en HF	108
II.C.3. Motifs anodisés	110
II.C.4. Conclusion sur la croissance de matrices de macropores ordonnés dans le silicium de type p	111
II.D. Influence des additifs sur la formation de macropores ordonnés	112
II.D.1. Choix des additifs	114
II.D.2. Influence des additifs sur la croissance des macropores ordonnés dans le silicium de type n	115
II.D.3. Influence des additifs sur la croissance des macropores ordonnés dans le silicium de type p	121
II.D.4. Conclusion sur l'influence des additifs sur la morphologie et la porosité de macropores ordonnés	125
II.E. Localisation de la croissance de macropores à l'aide d'un masque fluoropolymère.....	126
II.F. Conclusion	132
Chapitre Trois : Dépôt électrochimique de cuivre pour la fabrication de TSV et la réalisation de condensateurs 3D.....	133
III.A. Préparation des échantillons macroporeux traversants	136
III.A.1. Oxydation	137
III.A.2. Traitement de surface de l'échantillon	139
III.A.3. Dépôt de la couche de nucléation	141
III.B. Conditions de remplissage des via.....	142
III.B.1. Chimie de l'électrolyte	143

III.B.2. Remplissage de matrices de macropores	153
III.B.3. Caractérisation des via conducteurs.....	159
III.C. Localisation du remplissage.....	163
III.C.1. Différentes stratégies de localisation du remplissage	163
III.C.2. Résultats de localisation du remplissage	167
III.D. Application alternative aux macropores ordonnés : réalisation de condensateurs en trois dimensions.....	170
III.E. Conclusions et perspectives	173
Conclusion et perspectives.....	175
Bibliographie.....	181
Liste des publications.....	201
Résumé.....	203
Résumé en anglais.....	203

Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des matériaux poreux selon leur diamètre (selon la norme IUPAC [40]). ...	44
Tableau 2 : Différents motifs anodisés pour la formation de matrices de macropores ordonnés à la fois dans le silicium de type n ou p.....	92
Tableau 3 : Récapitulatif des différents additifs étudiés pour la croissance de macropores ordonnés.	114
Tableau 4 : Récapitulatif de l'effet de la charge des additifs sur l'électrode de silicium en fonction de son type de dopage.....	126

Liste des figures

Figure 1 : Schéma descriptif de la formation de silicium poreux par gravure catalysée par dépôt métallique.	34
Figure 2 : Représentation schématique de la gravure électrochimique du silicium en milieu HF aqueux ainsi que les réactions aux électrodes.	35
Figure 3 : Courbe voltampérométrique caractéristique d'un échantillon type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) orienté (100) immergé dans une solution mélange de HF (5% massique) et de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) 600 ppm. La vitesse de balayage en tension (v) est de 50 mV/s. L'anodisation a été réalisée dans une cellule électrochimique à double cuve.	36
Figure 4 : Evolution de la valence de la réaction de gravure électrochimique du silicium (de type n ou p faiblement dopé) en fonction de la densité de courant appliquée pour une solution à base de HF 2,5% massique (d'après [9]). Dans le cas du silicium de type n, l'échantillon a été étudié sous éclairage. La zone hachurée marque l'emplacement du J_{PS} : point de transition entre les régimes de formation du silicium poreux et d'érosion.	36
Figure 5 : Représentation schématique de la dissolution divalente observée à faible densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives à l'interface (symbolisées ici par les molécules de HF_2^-) : régime de formation du silicium poreux [12].	37
Figure 6 : Mécanisme de gravure du silicium par dissolution divalente. La densité de courant appliquée est inférieure à la densité de courant de pic ($J_{\text{appl}} < J_{PS}$) ce qui favorise la formation de silicium poreux.	38
Figure 7 : Représentation schématique de la dissolution tétravalente observée à forte densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives à l'interface (d'après [12]).	39
Figure 8 : Mécanisme de gravure du silicium par dissolution tétravalente. Dans ce cas, la densité de courant appliquée est supérieure à la densité de courant de pic ($J_{\text{appl}} > J_{PS}$) ce qui entraîne l'érosion du silicium.	39
Figure 9 : Diagrammes de bandes d'énergie d'un semi-conducteur (type n ou p) immergé dans une solution électrolytique sans polarisation ou avec polarisation anodique. Les charges fixes dans le semi-conducteur sont représentées par leur signe encerclé tandis que les charges mobiles (électrons ou trous) sont uniquement représentées par leur signe.	41
Figure 10 : Histogramme représentant l'évolution du nombre de publications dans le domaine du silicium poreux au cours de ces dernières années. Ce graphique a été réalisé après la saisie du terme « porous silicon » dans Web of Science®.	42
Figure 11 : Frise chronologique répertoriant les grandes avancées dans le domaine du silicium poreux.	43
Figure 12 : Récapitulatif des phénomènes physiques attribués aux différentes morphologies de silicium poreux obtenues dans un mélange HF/H ₂ O (d'après [41]).	45

Liste des figures

Figure 13 : Délimitation des différentes morphologies de silicium poreux en fonction de la résistivité des substrats type n ou p dans un électrolyte aqueux en présence de HF.	45
Figure 14 : Image TEM de silicium microporeux après anodisation d'un substrat type p (résistivité $\approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$), (d'après [42]).	46
Figure 15 : Images MEB en coupe de mésopores gravés dans un substrat type p ($\rho \approx 30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$) orienté (100) anodisé à $43,5 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution de HF (30% massique) – H_2O . (a) Vue des mésopores à grossissement moyen illustrant l'anisotropie de leur croissance. (b) Vue à plus fort grossissement illustrant leur branchage.	47
Figure 16 : Images MEB en coupe de méso/macropores gravés dans HF (5% massique) – Ethanol (20% massique) après anodisation sous une tension de 7 V d'un échantillon type n ($\rho \approx 1,5 \Omega \cdot \text{cm}$). Le diamètre du pore est de $50 \pm 10 \text{ nm}$	48
Figure 17 : Représentation schématique de la croissance de macropores dans le silicium de type n faiblement dopé par gravure photo-électrochimique.	49
Figure 18 : Image MEB en coupe de macropores gravés dans un substrat type n ($\rho \approx 1,5 \Omega \cdot \text{cm}$) en régime galvanostatique ($11,5 \text{ mA/cm}^2$) durant 90 minutes sous éclairage face arrière dans une solution mélange de HF 5 % massique et d'éthanol 20% massique.	50
Figure 19 : Evolution du courant local entre le fond des pores et les parois.	50
Figure 20 : Evolution de la vitesse de gravure des pores en fonction de la densité de courant appliquée, pour différents types et dopages de silicium (d'après [32]). Contrairement aux autres dopages, dans le silicium de type n faiblement dopé ($5 \Omega \cdot \text{cm}$), la vitesse de gravure est constante quelle que soit la densité de courant appliquée.	51
Figure 21 : Image MEB en coupe d'un substrat type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) anodisé durant 10 heures à 5 mA/cm^2 dans une solution mélange de HF 5 % massique et de chlorure de cétyltriméthylammonium – CTAC (120 ppm).	53
Figure 22 : Représentation schématique de la croissance de macropores dans le silicium de type p faiblement dopé ($\rho > 10 \Omega \cdot \text{cm}$) [32].	54
Figure 23 : Image MEB en coupe de macropores (a) partiellement remplis de silicium microporeux dans le type n ou (b) totalement remplis de silicium microporeux dans le type p.	54
Figure 24 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à électrodes horizontales.	56
Figure 25 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à double cuve.	57
Figure 26 : (a) Coupe transversale et (b) vue globale de la cellule électrochimique à double cuve développée par AMMT [®] . D'une contenance de 8 l, elle permet l'anodisation de plaquettes de silicium jusqu'à 6 pouces de diamètre.	57
Figure 27 : Coupe transversale de la cellule électrochimique destinée aux petits échantillons (jusqu'à 3 pouces de diamètre).	58
Figure 28 : Evolution de la densité de courant limite entre les régimes de formation de silicium poreux et d'érosion (J_{PS} en mA/cm^2) en fonction du pourcentage massique de HF dans l'électrolyte (de 0 à 50% massique) à 293 K d'après l'Équation 14.	59

Figure 29 : Courbe voltampérométrique d'un échantillon de type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) anodisé dans un électrolyte mélange de HF 2,5% et de CTAC 120 ppm (en trait plein). Plus la puissance d'éclairage est élevée, plus la densité de courant limite correspondante augmente (traits pointillés)..... 61

Figure 30 : Influence de l'éclairage sur la croissance de macropores. Croissance d'une matrice de macropores ordonnés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 17,5 \text{ mA/cm}^2$). (a) Vue générale de la section des macropores. (b) Grossissement du haut de l'image (a), la longueur de diffusion des trous est insuffisante pour photo-générer des porteurs sur la face anodique en début d'anodisation, nous observons des phénomènes de claquages sur les parois des macropores. (c) Grossissement du bas de l'image (a), à partir d'une certaine profondeur gravée, la quantité de trous devient suffisante pour garantir la croissance des macropores. Ainsi les phénomènes de claquage s'estompent. 62

Figure 31 : Image MEB représentant la croissance de macropores dans un substrat de type p {511} après anodisation dans une solution mélange de HF et de diméthylformamide (d'après [60]). 63

Figure 32 : Anodisation d'un échantillon de type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) sans dopage p^+ de la face arrière [100]..... 64

Figure 33 : Illustration de l'influence de la concentration de l'électrolyte en HF sur la profondeur limite de croissance de macropores ordonnés. A gauche, vues en coupe (en haut) et suivant la ligne A-B (en bas) de macropores gravés dans un électrolyte faiblement concentré en HF. A droite, observations du même échantillon anodisé dans une solution plus concentrée en HF (d'après [94]). 65

Figure 34 : Graphique décrivant l'évolution de la profondeur limite de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type n en fonction de la concentration massique en HF de la solution (d'après [94]). La zone hachurée délimite la gamme de profondeur maximale de croissance stable des pores qui peut être fonction du design des matrices. 65

Figure 35 : Image MEB du fond des pores d'un échantillon type n ($1,5 \Omega \cdot \text{cm}$) anodisé 4h25 dans HF 5% - Ethanol 20% à $11,6 \text{ mA/cm}^2$. Le phénomène d'écrasement des pores observé avant leur débouchage sur la face arrière est imputé à la présence d'une couche dopée n^+ 66

Figure 36 : Image MEB représentant la face arrière d'une matrice traversante après gravure RIE. Bien que l'opercule ait été retiré, tous les pores n'ont pas pu être débouchés probablement en raison de micro-masquages sur la face arrière de l'échantillon..... 67

Figure 37 : Images MEB d'un échantillon après immersion dans une solution KOH (2% massique) durant 5 heures. (a) Vue des macropores face avant, les pores sont facettés par la gravure anisotrope. (b) Vue de la face arrière après retrait de la couche dopée n^+ et libération des macropores..... 68

Figure 38 : Représentation schématique de la gravure localisée de silicium poreux à l'aide du masque fluoropolymère..... 72

Figure 39 : Récapitulatif des caractéristiques de la formation de silicium poreux (paramètres de gravure et morphologies) puis certaines applications qui en découlent..... 74

Liste des figures

- Figure 40 : Exemple d'un composant multifonctionnel intégré sur deux faces d'une même plaquette (en vert). Les inductances et autres condensateurs 3D sont connectés électriquement par les TSV. 75
- Figure 41 : Procédé de remplissage de via par dépôt électrochimique de cuivre à partir d'une couche de nucléation située sur les parois des pores (étape b)..... 77
- Figure 42 : Procédé de réalisation de TSV par remplissage vertical (ou *bottom-up*) des macropores. 78
- Figure 43 : Diagramme de Wagner-Traud représentant les vagues anodique et cathodique correspondant à l'immersion d'un agent réducteur dans une solution contenant des ions cuivriques. 80
- Figure 44 : Représentation schématique de la réduction d'ions cuivriques sur une surface métallisée (ici le substrat conducteur à recouvrir) par voie électrochimique. A l'anode, dans le cas d'une électrode inerte (électrode de platine), l'eau est oxydée en dioxygène..... 81
- Figure 45 : Détermination des zones anodique et cathodique par voltammétrie cyclique dans une solution mélange d'acide sulfurique (0,5 mol/l) et de sulfate de cuivre (1 mol/l), $v = 10 \text{ mV/s}$ 81
- Figure 46 : Représentation schématique d'une électrode micro-disque encastrée (d'après [133]). L définit la profondeur de l'électrode, r_D : son rayon et δ : la longueur de diffusion des espèces actives. 82
- Figure 47 : Représentation schématique des étapes de préparation d'un échantillon pour la gravure de matrices de macropores ordonnés dans un substrat silicium faiblement dopé orienté (100). (a) Dépôt d'une couche de SiO_2 par PECVD. (b) Gravure locale du SiO_2 après photolithographie. (c) Gravure des sites d'initiation dans le silicium à travers le masque SiO_2 . (d) Anodisation du silicium permettant la gravure de macropores ordonnés. 90
- Figure 48 : Images MEB de sites d'initiation de croissance des macropores ordonnés. (a) Vue de dessus des sites d'initiation périodiquement espacés. \emptyset désigne la largeur des ouvertures et P leur période. (b) Vue illustrant la forme pyramidale des sites d'initiation dont la pointe est orientée selon la direction [100]..... 91
- Figure 49 : Echantillons macroporeux après anodisation. A gauche, représentation schématique d'un échantillon macroporeux ordonné après anodisation à travers une ouverture 1 pouce de diamètre. A droite, photographie d'un échantillon après anodisation et séchage..... 92
- Figure 50 : Arrangements des sites d'initiation alignés (à gauche) et en quinconce (à droite)..... 93
- Figure 51 : Influence de l'arrangement de la matrice de sites d'initiation. L'anodisation a été réalisée dans une solution mélange de HF (5% massique) et de CTAC (120 ppm) sur un substrat de type p ($\rho \approx 40 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) de motifs respectif 5-9 μm (à gauche) et 3-6 μm (à droite) en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 20 \text{ mA/cm}^2$) durant 3 heures. A gauche, les sites d'initiation alignés favorisent la croissance macropores de forme carrée. En revanche, les sites d'initiation en quinconce (à droite) assurent la gravure de macropores de forme arrondie. 93
- Figure 52 : Evolution de l'épaisseur de la ZCE (W , en μm) en fonction de la résistivité du substrat (en $\Omega \cdot \text{cm}$) pour une hauteur de barrière ($V_d + V_{\text{appl}} = 3 \text{ V}$). Les zones colorées indiquent les résistivités

respectives des plaquettes de silicium que nous avons anodisées ($\rho_1 \approx 1,5 \Omega.cm$, $\rho_2 \approx 30 \Omega.cm$, $\rho_3 > 5000 \Omega.cm$) et les épaisseurs de ZCE correspondantes.....	95
Figure 53 : Défauts de <i>pore dying</i> et de branchage des pores fréquemment observés lors de l'anodisation de matrices de silicium de type n. Les phénomènes responsables de ces défauts ont été décrits de même que ceux de la croissance stable des macropores ordonnés.....	95
Figure 54 : Croissance de macropores avec un motif trop peu dense ($d = 10 \mu m - P = 100 \mu m$) pour la résistivité du substrat ($\rho \approx 30 \Omega.cm$, $W \approx 6 \text{ à } 7 \mu m$). Il en résulte la gravure de caissons quasiment isotropes.....	97
Figure 55 : Section de matrices de macropores ordonnés après anodisation de substrats de type n. Les images MEB des pores représentent les conditions où les pores ont crû sans défaut de <i>pore dying</i> ni de branchage.	98
Figure 56 : Etapes de croissance de tranchées ordonnées par gravure électrochimique. Vue de dessus (à gauche) et en coupe (à droite) d'une tranchée.	99
Figure 57 : Images MEB représentant les défauts de croissance de tranchées ordonnées. (a) Coupe longitudinale décrivant un défaut de coalescence unidirectionnelle des macropores à l'intérieur de la tranchée (apparenté à du <i>pore dying</i>) dans un substrat $1,5 \Omega.cm$ ($P = 6 \mu m$) lorsque $J_{appl} = 0,55 J_{PS}$. (b) Coupe transversale des tranchées représentant la sur-gravure des parois lors de l'anodisation d'un substrat $30 \Omega.cm$	100
Figure 58 : Images MEB inclinées des sections transversales de tranchées gravées dans des conditions d'anodisation optimisées (substrat type n $1,5 \Omega.cm$, $P = 6 \mu m$, $J_{appl} = 0,8 J_{PS}$). (a) Vue globale des tranchées ordonnées. (b) Grossissement en fond de pores pour vérifier la coalescence des macropores en fond de tranchées.....	100
Figure 59 : Anodisation à très faible J_{appl} ($J_{appl} = 0,29 \text{ mA/cm}^2$) dans une solution HF 5% massique ($J_{PS} \approx 43,5 \text{ mA/cm}^2$). La gravure du silicium suit les lignes de courant dans le matériau plutôt que sa cristallographie.....	102
Figure 60 : Modulation du diamètre des macropores en fonction de la durée d'anodisation. A gauche, commande de la variation du courant anodique appliqué ainsi que de la tension correspondante en fonction du temps. A droite, image MEB de la section des macropores ordonnés au diamètre modulé (échantillon $3-6 \mu m$, $1,5 \Omega.cm$) dans une solution HF (3,7% – Ethanol 10% massique)..	103
Figure 61 : Image MEB en rotation à 90° de macropores ordonnés au diamètre modulé (10 fois) avec une amplitude de modulation maximale (motif 3-6, substrat $1,5 \Omega.cm$, $J_{appl.min} \approx 0,15 J_{PS}$, $J_{appl.max.} \approx J_{PS}$, période 13 minutes).	103
Figure 62 : Image MEB illustrant le fond d'une tranchée anodisée à forte densité de courant ($J_{appl} \approx 0,95.J_{PS}$). Le fond de pore est plat et orienté selon la direction [100].	104
Figure 63 : Comparaison de la pointe des macropores anodisés à partir d'un substrat type n ($\rho \approx 30 \Omega.cm$) de motif $10-15 \mu m$ (électrolyte : HF 5%– Ethanol 10% massique). (a) : échantillon de référence $J_{appl-1} = 14,5 \text{ mA/cm}^2$ durant 90 min. (b) mêmes conditions que (a) suivie d'une seconde étape d'anodisation de 30 min ($J_{appl-2} = 5,8 \text{ mA/cm}^2$). (c) seconde étape d'anodisation de	

Liste des figures

30 min ($J_{\text{appl-2}} = 23,3 \text{ mA/cm}^2$). (d) seconde étape d'anodisation : rampe de courant décroissant (- 0,43 mA/cm ² /min soit le passage de 14,5 à 1,5 mA/cm ² en 30 min).....	105
Figure 64 : Schéma récapitulatif des différents paramètres de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type n.	106
Figure 65 : Conditions de croissance stable de macropores en fonction de la résistivité du substrat et de J_{appl} dans une solution de HF 15% – Ethanol 30% massique (d'après [95]).	108
Figure 66 : Nano-fils de silicium ordonnés après anodisation d'un substrat de type p (40 Ω.cm), de motif 5-9 μm à 20 mA/cm ² durant 3 heures. L'électrolyte utilisé est une solution mélange de HF 5% massique et de polyéthylène glycol (PEG) 120 ppm.	108
Figure 67 : Etude de l'influence de la densité de courant appliquée sur la morphologie de macropores. (a) Courbe voltampérométrique d'une solution de HF 5% massique - CTAC 120 ppm pouvant être découpée en trois zones : croissance de pores irréguliers, croissance stable et croissance de nano- fils. Les images MEB illustrent les morphologies correspondant à chacune de ces trois zones. Des substrats type p ($\rho \approx 40 \text{ Ω.cm}$), de motif 5-9 μm ont été anodisés durant 3 heures. (b) $J_{\text{appl}} = 25 \text{ mA/cm}^2$, (c) 20 mA/cm ² et (d) 10 mA/cm ²	109
Figure 68 : Croissance de macropores ordonnés à partir d'un substrat type p ($\rho \approx 40 \text{ Ω.cm}$) de motifs variant de 2-4 à 20-30 μm dans une solution mélange de HF (5% massique) et de CTAC (120 ppm). J_{appl} a été optimisé pour garantir la croissance (si possible) stable des macropores pour chaque densité de pores.	111
Figure 69 : Schéma récapitulatif des différents paramètres de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type p. D'importantes interactions existent entre la densité de courant appliquée (J_{appl}) et la concentration en HF ainsi qu'entre la résistivité du substrat et le motif de la matrice.	112
Figure 70 : Images MEB représentant l'influence des additifs sur la morphologie ainsi que la porosité des macropores ordonnés dans un substrat de type n. Les échantillons ($\rho \approx 30 \text{ Ω.cm}$) de motif 5- 9 μm ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$) durant 90 minutes dans une solution à base de HF (2,5% massique).	116
Figure 71 : Evolution de la porosité des macropores ordonnés en fonction de la tension de surface de l'électrolyte, γ_L (sans HF).	117
Figure 72 : Influence présumée des additifs ioniques sur l'interface semi-conducteur/électrolyte en régime de polarisation anodique dans le silicium de type n faiblement dopé.	118
Figure 73 : Evolution du diamètre des macropores ($\varnothing_{\text{pore}}$) en régime de croissance stable pour une période (P) donnée en fonction de leur résistivité.	118
Figure 74 : Images MEB représentant l'influence des additifs présents en solution sur la qualité des parois des macropores ordonnés dans le silicium de type n faiblement dopé. Les substrats ($\rho \approx 30 \text{ Ω.cm}$) de motif 5-9 μm ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$) durant 90 minutes dans une solution à base de HF 5% massique. Les parois des macropores sont rugueuses dans les solutions HF – H ₂ O, EtOH et Triton X-100®. L'effet lissant des additifs est plus	

visible après ajout de PEG, de Brij35 [®] ou de CTAC. Enfin, les parois des macropores immergés dans HF – AA ou HF – ADS sont recouvertes de silicium microporeux.	120
Figure 75 : Evolution de l'épaisseur de silicium microporeux sur les parois des macropores en fonction de J_{appl} . Les gravures électrochimiques ont été réalisées sur substrat de type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution mélange HF 2,5% massique – AA 10% massique ($J_{\text{PS}} = 19 \text{ mA/cm}^2$).	120
Figure 76 : Images MEB représentant l'influence des additifs (solvants ou surfactants) sur la morphologie des couches poreuses dans le silicium de type p. Les substrats ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) sans sites d'initiation ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10 \text{ mA/cm}^2$) durant 600 minutes dans une solution à base de HF 5% massique.	122
Figure 77 : Vitesse de gravure du silicium de type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) en fonction de l'additif présent dans l'électrolyte. La gravure électrochimique a été réalisée en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10 \text{ mA/cm}^2$) durant 10 heures.	123
Figure 78 : Croissance de macropores ordonnés dans le silicium de type p faiblement dopé ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution à base de HF (5% massique) - 120 ppm d'additif. Les motifs 5-9 μm ont été anodisés durant 180 minutes avec $J_{\text{appl}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ($0,45 J_{\text{PS}}$).	124
Figure 79 : Représentation schématique du dessus des pores en fonction de la porosité du matériau. A gauche, avec l'ajout de PEG ou de Brij35 [®] , des pores trop larges favorise la formation de micro-fils de silicium. A droite (après ajout de Triton X-100 [®] ou CTAC), le diamètre des pores est inférieur à leur période. Il en résulte la gravure de macropores ordonnés.	125
Figure 80 : Influence présumée des additifs ioniques sur l'interface semi-conducteur/électrolyte en régime de polarisation anodique dans le silicium de type p faiblement dopé.	125
Figure 81 : Illustrations des défauts observés dans les zones ouvertes après la gravure électrochimique en régime potentiostatique (4 V) d'un échantillon de type n (30 $\Omega \cdot \text{cm}$) de motif 5-9 μm . En haut, vue à faible grossissement d'un bord de matrice permettant de classer l'évolution des macropores en 3 ou 4 zones. En bas, vue plus fort grossissement du bord de matrice permettant d'apprécier les zones 2b et 3.	128
Figure 82 : Illustration schématique de la surgravure en bord de masque FP en raison d'une photo-génération de porteurs homogène sur la face arrière.	129
Figure 83 : Courbe voltampérométrique d'un échantillon de type n anodisé dans HF 2,5% - CTAC 120 ppm (obtenue sous 140 W d'éclairage face arrière). L'échantillon a été étudié de 0 à 9 V avec $v = 0,5 \text{ V/s}$. Deux options ont été envisagées pour la gravure de macropores localisés (définies par les croix colorées) : (1) forte tension - faible photo-courant (60 W d'éclairage) ou (2) faible tension – fort photo-courant (140 W d'éclairage).	130
Figure 84 : Image MEB représentant le bord de matrice de macropores après anodisation d'un échantillon 30 $\Omega \cdot \text{cm}$ à 6 V sous 60 W d'éclairage face arrière.	130

Liste des figures

- Figure 85 : Image MEB en coupe inclinée d'un bord de matrice de macropores anodisé durant 4 heures à 3,25 V sous 140 W d'éclairement face arrière. L'effet de bord est fortement atténué (notamment grâce à la disparition de la zone 2b). 131
- Figure 86 : Images MEB représentant la gravure électrochimique de macropores ordonnés traversant le silicium de type n sous illumination face arrière. Les échantillons ont été anodisés dans une solution mélange de HF (5% massique) et d'additifs (Ethanol 10% massique (a et c) ou CTAC 120 ppm (b et d)) durant 4 heures environ. Des motifs de période (a) 6 μm ($\text{Ø}_{\text{pore}} \approx 4,5 \mu\text{m}$), (b) 9 μm ($\text{Ø}_{\text{pore}} \approx 7 \mu\text{m}$), (c) 15 μm ($\text{Ø}_{\text{pore}} \approx 11 \mu\text{m}$), (d) 30 μm ($\text{Ø}_{\text{pore}} \approx 15 \mu\text{m}$) ont ainsi été gravés.. 137
- Figure 87 : Courbes de voltammétrie cyclique ($v = 10 \text{ mV/s}$) sur électrode de silicium immergée dans une solution acide sulfurique (0,5 mol/l)/sulfate de cuivre (1 mol/l). La courbe en bleu représente un dépôt sur oxyde natif tandis que la courbe en rouge représente un dépôt sur oxyde thermique (épaisseur = 80 nm)..... 138
- Figure 88 : Mesures d'angle de contact de l'eau desionisée sur une plaquette de silicium plane recouverte d'une couche oxyde de silicium ($e = 300 \text{ nm}$) (a) avant et (b) après traitement SC1 à 80°C durant 10 minutes. L'angle de contact est égal à 55,7° avant et 2,3° environ après traitement de surface. La surface du matériau est indiquée par les traits pointillés. 140
- Figure 89 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps écoulé après traitement SC1 d'une plaquette oxydée ($e = 300 \text{ nm}$). Après traitement de surface, l'échantillon a été conservé à l'abri des particules sous air ambiant..... 140
- Figure 90 : Image MEB en coupe du socle de nucléation (après polissage sur tapis alumine). Les macropores ont été bouchés après croissance de cuivre par voie électrochimique ($J = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution mélange H_2SO_4 (0,5 mol/l) – CuSO_4 (1 mol/l)) sur la couche de nucléation en Ti/Au déposée par PVD..... 142
- Figure 91 : Récapitulatif des différents défauts de remplissage observés lors du dépôt de cuivre dans les via d'après une stratégie de remplissage de type « Damascene ». (a) Via parfaitement rempli, sans vide. (b) Vide micrométrique observé au fond du pore. (c) Filon de vide observé sur la longueur du pore (d'après [172]). 144
- Figure 92 : Graphique décrivant la solubilité limite du sulfate de cuivre en solution à 20°C en fonction de la concentration en acide sulfurique. Les concentrations respectives de certaines solutions commerciales dédiées aux dépôts en milieu confiné ont été ajoutées au graphique à titre comparatif aux cotés de celle utilisée dans la présente étude..... 146
- Figure 93 : Représentation schématique de l'influence localisée des additifs (accélérateur, supprimeur et niveleur) sur le remplissage de matériaux poreux..... 146
- Figure 94 : Courbes chronopotentiométriques du dépôt de cuivre sur surface plane avec application d'un courant cathodique de 9 mA. Après 5 minutes de dépôt, un additif a été ajouté à la solution : 10 ppm de bis(3-sulfopropyl) disulfite de sodium (SPS), 600 ppm de polyethylene glycol (PEG) (+ 80 ppm de KCl) ou 5 ppm de Vert de Janus B (JGB selon l'acronyme anglais)..... 147

- Figure 95 : Structures chimiques des molécules de bis(3-sulfopropyl) disulfite de sodium (SPS) et de 3-mercapto-1-propanesulfonate de sodium (MPS) employés comme accélérateurs pour le dépôt électrochimique de cuivre. 147
- Figure 96 : Structures chimiques des molécules polyéthylène glycol (ou PEG) 6000 g.mol⁻¹ (n = 125 environ) et de polyoxyéthylène lauryl éther (Brij35[®]) employés comme supprimeurs durant le dépôt électrochimique de cuivre. 148
- Figure 97 : Courbes de voltammetrie cyclique (v = 10 mV/s) sur électrodes de cuivre, dans une solution mélange de CuSO₄ (1 mol/l) et de H₂SO₄ (0,5 mol/l) sans additif ou en présence de supprimeur : du PEG (600 ppm) ou du Brij35[®] mélangé avec des ions chlorures (80 ppm)..... 149
- Figure 98 : Courbes chronoampérométrique et chronopotentiométrique représentant le dépôt de cuivre avec une succession de plages potentiostatiques (-0,2 V puis -0,3 V et enfin à nouveau -0,2 V/ECS) sur surface plane. Le dépôt a été réalisé dans une solution mélange de H₂SO₄ (0,5 mol/l), de CuSO₄ (1 mol/l), de SPS (10 ppm) et Brij35[®] (600 ppm) et d'ions chlorures (80 ppm). 150
- Figure 99 : Structures chimiques des molécules de Benzotriazole (ou BTA) et Vert de Janus B (ou JGB) employés comme niveleurs lors d'un dépôt électrochimique de cuivre. 151
- Figure 100 : Images MEB représentant des dépôts électrochimiques de cuivre sur surface plane à partir d'une solution mélange d'H₂SO₄ (0,5 mol/l), de CuSO₄ (1 mol/l), de PEG (600 ppm + 70 ppm de KCl) et de SPS (10 ppm). Les dépôts ont été réalisés en régime potentiostatique. 152
- Figure 101 : Image MEB en coupe d'un échantillon macroporeux non-ordonné non-oxydé thermiquement et partiellement rempli de cuivre après dépôt électrochimique dans une solution mélange de CuSO₄ (1 mol/l) et de H₂SO₄ (0,5 mol/l). Les zones claires représentent la croissance de cuivre tandis que les zones plus sombres représentent le silicium macroporeux. Le socle conducteur censé permettre la croissance de cuivre est indiqué en bas de l'image..... 154
- Figure 102 : Images MEB en coupe de macropores ordonnés remplis de cuivre. (a) Vue complète des macropores remplis de cuivre après 6h de dépôt en régime potentiostatique (E = -0,2 V/ECS). (b) Vue de la couche de nucléation, première étape de dépôt de cuivre visant à boucher les pores et localiser la croissance au fond des pores. (c) Grossissement de l'image (a) au niveau des vides. . 155
- Figure 103 : Image MEB de la coupe d'un échantillon macroporeux ordonné rempli de cuivre (en clair) après polissage. Après la première étape de dépôt permettant l'obturation des pores, un courant anodique (1 mA durant 5 minutes puis 0,25 mA durant 30 minutes) a été appliqué en vue d'aplanir la couche de nucléation. Une polarisation cathodique a ensuite permis de finaliser le remplissage. 156
- Figure 104 : Courbe décrivant l'évolution de l'application de plages de potentiel croissantes au fur et à mesure des 7 heures de dépôt..... 157
- Figure 105 : Image MEB, vue en coupe (après polissage) de macropores ordonnés remplis par dépôt électrochimique de cuivre durant 7 heures. L'application de plages de potentiels croissants ainsi que l'augmentation de la teneur en niveleur (JGB) de 5 à 10 ppm ont permis un remplissage sans aucun vide..... 157

Liste des figures

Figure 106 : Images MEB de micro-piliers de cuivre révélés après retrait sélectif de la matrice de silicium macroporeux par gravure alcaline (KOH 20% massique) à 80°C. Les images (a), (b) et (c) sont des vues de dessus de cette matrice de micro-piliers prises à différents grossissement. L'image (d) est une vue de profil des piliers.....	158
Figure 107 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon macroporeux ordonné rempli de cuivre par dépôt électrochimique.....	160
Figure 108 : Représentation schématique de la caractérisation de via conducteurs dans une matrice de TSV. Chaque pointe contacte une série de via, la mesure de la résistance est obtenue par un V/I.161	
Figure 109 : Caractérisation électrique (V/I) des TSV, valeurs moyennées sur 4 mesures après soustraction de la résistance de la face arrière.	162
Figure 110 : Représentation schématique de la formation locale de TSV à partir de caissons macroporeux localisés. La première étape revient à former les matrices de macropores traversants localisées. Puis ces pores sont remplis de cuivre par dépôt électrochimique (étape 2).	163
Figure 111 : Représentation schématique de remplissage local de macropores gravés sur une grande surface de l'échantillon. Dans un premier temps, les macropores traversants sont gravés sur toute la surface de l'échantillon. Puis, certains pores de la matrice sont localement remplis de cuivre (étape 2).....	164
Figure 112 : Représentation schématique du procédé assurant la formation de macropores localement remplis de cuivre par la pénétration localisée de l'électrolyte dans les pores.	165
Figure 113 : Représentation schématique des étapes du remplissage localisé par dépôt sélectif de la couche de nucléation.....	166
Figure 114 : Illustration schématique du débouchage sélectif des macropores et leur remplissage localisé par dépôt électrochimique de cuivre.....	167
Figure 115 : Image (microscopie optique) de la face arrière d'une matrice de macropores ordonnés (30 µm de période) localement traversants après gravure du silicium par le KOH à travers un masque SiO ₂ . (a) A faible grossissement pour observer la délimitation de la zone traversante. (b) A fort grossissement pour observer l'homogénéité du diamètre des pores.	168
Figure 116 : Illustration de la sélectivité du remplissage ainsi que de l'homogénéité de la croissance du cuivre dans les macropores. (a) Image MEB en coupe après polissage d'un échantillon partiellement rempli de cuivre après dépôt électrochimique en mode potentiostatique durant 4h30. (b) et (c) Images MEB de la face avant des macropores localement remplis de cuivre après remplissage de 6h.....	169
Figure 117 : Image MEB représentant la formation sélective de micro-piliers de cuivre dans un échantillon poreux ordonné. Après dépôt électrochimique de cuivre, le silicium a été sélectivement gravé dans une solution de KOH concentré (20 % massique) à 80°C permettant le développement de piliers de cuivre.....	170
Figure 118 : Schéma de principe d'un condensateur 3D tel que proposé dans le projet ANR 3DCAP.	171

Figure 119 : Image MEB représentant la pointe d'un macropore après dépôt de l'électrode inférieure (LaNiO₃) par enduction. La couche enduite se décolle après recuit *a priori* en raison de la forme pointue du fond des macropores. 172

Figure 120 : Représentation schématique du procédé permettant la formation de condensateur 3D à partir d'une matrice de macropores ordonnés (au centre vue de la section des pores, à droite vue de dessus)..... 173

Introduction et contexte de l'étude

L'industrie microélectronique propose aujourd'hui des produits toujours plus innovants et fonctionnels afin de répondre aux besoins grandissants des consommateurs en termes de services. En parallèle, l'augmentation des performances des composants microélectroniques grâce à la réduction de leurs dimensionnels suivant la loi de Moore tend à s'essouffler en raison des coûts toujours plus importants de développement d'équipements de développement et de production [1]. Une stratégie complémentaire de la loi de Moore a donc vu le jour : la diversification des composants (composants RF et passifs, capteurs, biolab etc...) sur une même puce et leur intégration non plus en deux mais trois dimensions (3D) avec l'utilisation du volume du substrat silicium et l'empilement des fonctions. Il s'agit du concept « More than Moore ». Parmi les défis de la stratégie d'intégration 3D, l'acheminement du courant jusqu'aux les différentes strates que composent la puce est sans doute l'un des plus difficiles à résoudre. La fabrication localisée de via traversants conducteurs à travers le substrat – sortes « d'ascenseurs à électrons » assurant la connexion électrique de chaque strate de la puce – est la solution unanimement envisagée. Ces via traversants sont communément gravés dans le silicium par voie sèche plasma, une technique relativement couteuse car non parallélisable. L'objectif de cette thèse – débutée dans le cadre du projet Nano2012 en collaboration avec le PCM2E de l'université de Tours et la société ST Microelectronics – est l'étude d'une alternative à plus faible coût de la gravure sèche : la gravure électrochimique du silicium permettant la formation d'une matrice de macropores traversants. Ces via sont ensuite destinés à être remplis de cuivre, également par voie électrochimique, pour être rendus conducteurs. En définitive, il s'agit d'étudier la viabilité d'un procédé « tout-électrochimique » pour l'intégration 3D des composants.

Le premier chapitre sera dédié à l'étude bibliographique de la gravure électrochimique du silicium – dont découle la formation du silicium poreux – et du dépôt électrochimique de cuivre. Dans un premier temps, les mécanismes de gravure du silicium poreux, les différentes morphologies qui en découlent ainsi que leurs applications seront développés. Nous nous intéresserons plus en détails au silicium macroporeux dont le dimensionnel (micrométrique) est plus propice à la fabrication de via traversants. Les problématiques spécifiques des couches poreuses traversantes et localisées seront également étudiées. La seconde partie de ce chapitre sera destinée à l'autre volet de notre étude : le dépôt électrochimique de cuivre en vue du remplissage des via. Dans cette partie, outre les grands principes du dépôt électrochimique de cuivre, l'accent sera porté sur la singularité du remplissage en milieu confiné.

Le second chapitre détaillera les conditions expérimentales de la gravure de matrices des macropores ordonnés par anodisation du silicium. L'importance des sites d'initiation, les règles de design des motifs à anodiser ainsi que les paramètres de gravure seront ainsi étudiés. Un intérêt spécifique sera porté sur l'influence de la nature de la solution électrolytique, avec comme principaux objectifs la compréhension des phénomènes responsables de la croissance des macropores ordonnés et l'optimisation de leur qualité. Enfin, nous nous intéresserons à la problématique de la localisation de ces matrices de macropores à la surface du silicium. Pour ce faire, nous expérimenterons un masque fluoropolymère complètement inerte en cours d'anodisation.

Pour clore ce mémoire, le troisième chapitre sera dédié au remplissage des macropores ordonnés traversants par dépôt électrochimique de cuivre en vue de les rendre conducteurs. Comme durant le chapitre 2 pour le silicium, les paramètres de croissance du cuivre ainsi que l'électrolyte seront optimisés afin d'optimiser les propriétés physiques (conductrices notamment) du dépôt. Les caractéristiques électriques des via seront ensuite déterminées et comparées à la littérature. Nous étudierons également les différentes stratégies permettant un remplissage localisé de certains via à la surface d'une plaquette. Enfin, comme perspective d'application des matrices de silicium macroporeux ordonné pour des applications d'intégration 3D, nous détaillerons la faisabilité de la fabrication de condensateurs 3D en tirant profit de la texturation du silicium. Cette étude, réalisée dans le cadre du projet P3N ANR 3DCAP vise une capacité supérieure à $1 \mu\text{F}/\text{mm}^2$ en alliant texturation du substrat par gravure électrochimique et enduction d'un diélectrique à forte permittivité.

Chapitre Un :

Etat de l'Art sur l'électrochimie silicium et
cuivre en milieu confiné

I. Chapitre Un : Etat de l'Art sur l'électrochimie

silicium et cuivre en milieu confiné

L'électrochimie est une technique qui permet, grâce à une source d'énergie (un générateur de courant ou de tension), la réalisation de réactions thermodynamiquement impossibles. Ce procédé est connu depuis plus de 200 ans et permet la gravure, le dépôt, voire la fonctionnalisation de matériaux. La texturation de la matière par croissance ou gravure a toujours été l'un des principaux leviers aux évolutions technologiques dans le domaine de la microélectronique. Les dépôts et gravures par voie électrochimique sont réalisés dans des conditions normales de pression et température dans la majorité des cas. Les procédés électrochimiques sont donc aisément industrialisables, de plus il s'agit d'une technique parallélisable donc à coût de fabrication modéré.

Le silicium, qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe peut – dans des conditions bien précises – être structuré, rendu poreux par voie chimique ou électrochimique. Cette technique de structuration du silicium aboutit à la création de différentes morphologies de couches poreuses. Le silicium poreux est souvent défini par la taille et la densité de ses pores. Les dimensions des pores varient du nanomètre à plusieurs micromètres de diamètre et leurs morphologies sont nombreuses. De fait, cette large gamme de morphologies induit une multitude de domaines applicatifs.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des conditions de formation de silicium poreux par gravure électrochimique du silicium monocristallin. L'étude sera, dans un premier temps, axée sur les principes de fabrication de silicium poreux : les techniques et mécanismes de dissolution du silicium. Par la suite, nous détaillerons les différentes morphologies de silicium poreux et les applications qui en découlent. Nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'étude de la croissance de macropores (pores de diamètre micrométrique), dans le silicium faiblement dopé, notamment de type n. Ce dimensionnel correspond le mieux aux applications qui nous intéressent, à savoir la fabrication de chemins (ou via) conducteurs à travers un substrat silicium. Nous verrons les conditions expérimentales permettant la gravure du silicium poreux (géométrie de la cuve d'électrolyse, composition de l'électrolyte, prétraitements). Enfin, nous nous intéresserons aux problématiques spécifiques du débouchage des pores traversant le substrat et de la

localisation de la gravure de caissons poreux. Cette localisation est indispensable afin de multiplier les fonctions sur une même plaquette en vue de leur application à l'échelle industrielle.

Au cours de la seconde partie, il sera question du dépôt électrochimique de cuivre dans le silicium macroporeux. L'application visée derrière cette étude, et dont les conditions expérimentales seront décrites plus en détails dans le chapitre 3, est l'intégration des composants microélectroniques en 3 dimensions (3D) pour la réalisation d'interconnexions conductrices traversantes le substrat silicium. Appelés « via traversants conducteurs » (ou TSV selon l'acronyme anglais), ces structures assurent un contact électrique entre chaque face de la plaquette de silicium. Ainsi, il est possible de connecter électriquement des composants situés sur chaque face d'une même puce. L'objectif est ici la fabrication de ces TSV par un procédé « tout-électrochimique » (la gravure des via dans le silicium puis leur remplissage), donc à faible coût de fabrication. Les conditions de croissance du cuivre ainsi que l'influence du milieu confiné sur les paramètres expérimentaux seront développés au même titre que les stratégies de remplissage des via traversants.

I.A. Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

I.A.1. Principes de gravure

Le silicium est réputé pour être un matériau relativement inerte aux attaques chimiques généralement en raison de la couche protectrice d'oxyde natif présente à sa surface. Deux catégories de solutions sont néanmoins susceptibles de graver le silicium : les solutions fluorées (généralement à base d'acide fluorhydrique) couplées avec des espèces oxydantes [2, 3] et les solutions alcalines [4]. Dans le premier cas, la surface du substrat est oxydée puis l'oxyde de silicium (SiO_2) est attaqué par l'acide fluorhydrique (HF) tandis que, dans le second cas, l'oxyde natif est soluble à pH élevé. Les mécanismes de gravure du silicium sont assez différents dans les deux cas mais seules les solutions à base de HF permettent la gravure partielle du substrat (d'où le terme « silicium poreux ») et non sa dissolution totale.

Durant cette partie, nous détaillerons les techniques permettant la formation de couches poreuses en milieu HF, que ce soit avec ou sans polarisation du système. Nous étudierons ensuite plus en détails les mécanismes de dissolution électrochimique du silicium

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

en milieu HF. Enfin, nous verrons que les phénomènes électriques à l'interface électrolyte/semi-conducteur diffèrent selon le type et le niveau de dopage du substrat.

I.A.1.a. Techniques de gravure du silicium en milieu HF

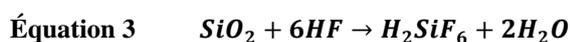
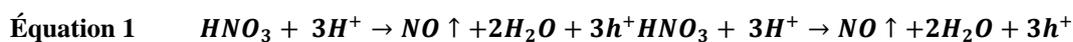
En présence de HF, la gravure d'une couche poreuse peut être obtenue de 2 manières :

- En circuit ouvert (sans polarisation du substrat, technique dite « *electroless* »). La réaction d'oxydation du silicium précédant sa dissolution est favorisée par l'action d'un agent oxydant soluble (gravure dite « *stain-etching* ») ou d'un catalyseur métallique déposé à la surface de l'échantillon (gravure assistée par un métal ou « *metal-assisted* »).
- En plaçant l'échantillon de silicium à l'anode d'un circuit électrochimique (anodisation). Il s'agit ici de profiter des propriétés (semi)conductrices du substrat et des charges générées dans le matériau pour favoriser sa dissolution partielle.

I.A.1.a.i. Sans apport de courant ni polarisation du substrat

I.A.1.a.i.1. Stain-etching

Le silicium poreux obtenu par *stain-etching* résulte de l'action consécutive d'un oxydant qui oxyde le substrat (favorisant la croissance d'une très mince couche de SiO₂) et du HF qui attaque cet oxyde [5]. Le potentiel standard d'oxydation du silicium en SiO₂ est $E^{\circ}_{(Si/SiO_2)} = -0,89$ V/électrode normale à hydrogène (ou ENH) [6]. Le silicium est donc assez réducteur et de nombreuses molécules sont donc susceptibles de l'oxyder (dont, entre autres, l'oxygène dissout dans l'eau). La réaction d'oxydation du silicium en présence d'un agent oxydant peut être décrite par les demi-réactions d'oxydo-réduction (Équation 1 et Équation 2), la réduction de l'acide nitrique, HNO₃ (Équation 1) favorisant l'oxydation du silicium (Équation 2). Enfin, le SiO₂ est attaqué par le HF (Équation 3). La réaction globale de gravure du silicium est décrite par l'Équation 4 [7]. « n » représente la valence partielle de la réaction. Pour l'Équation 1, nous avons pris l'exemple de HNO₃, le mélange HF – HNO₃ étant connu depuis longtemps dans le domaine de la microélectronique [3, 7] pour la gravure de sillons profonds dans le silicium par exemple. Les couches formées par *stain-etching* sont toujours microporeuses (cf. I.A.2.b.ii).



Équation 4



Les couches poreuses ainsi formées sont généralement assez fines (quelques μm maximum). La difficulté de former des couches poreuses plus profondes est la principale limitation de cette technique.

I.A.1.a.i.2. Gravure assistée par un métal

Dans ce cas, la gravure du silicium nécessite l'action d'un métal en plus d'un oxydant en solution. Les solutions sont généralement composées d'un mélange de HF, d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'eau. Une couche métallique (généralement en argent) est déposée à la surface du substrat silicium [8]. Au contact du métal, le H_2O_2 est réduit en H_2O libérant deux trous (Équation 5). Ces trous diffusent jusqu'à l'interface métal/semi-conducteur où ils sont impliqués dans la réaction d'oxydation du silicium (Équation 2), le SiO_2 étant ensuite dissout par l'acide fluorhydrique (Équation 3). La couche métallique joue un rôle de catalyseur de réaction et augmente la vitesse de gravure du silicium (cf. Figure 1). La morphologie obtenue est généralement macroporeuse (cf. I.A.2.b.iv).

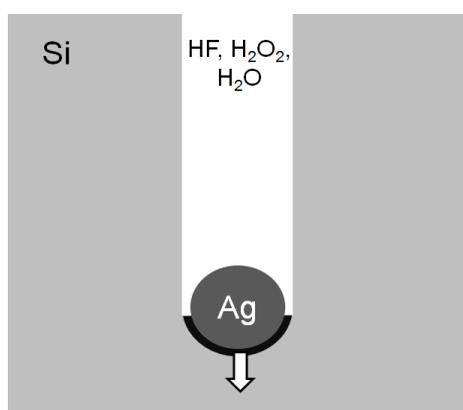
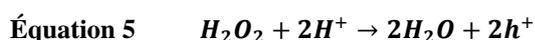


Figure 1 : Schéma descriptif de la formation de silicium poreux par gravure catalysée par dépôt métallique.

I.A.1.a.ii. Anodisation du silicium ou gravure électrochimique

La gravure par voie électrochimique est la méthode la plus connue et la plus répandue pour former du silicium poreux. Cette technique permet la gravure de couches poreuses épaisses aux morphologies variées. Nous verrons par la suite plus en détail ces différentes structures et certaines de leurs applications.

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

Afin de rendre le silicium poreux par voie électrochimique, le semi-conducteur doit être placé à l'anode d'un circuit électrochimique (cf. Figure 2). Il s'agit de l'étape dite « d'anodisation » qui assure l'oxydation électrochimique de la surface du silicium, puis sa dissolution par le HF. A la cathode du circuit – généralement une électrode chimiquement inerte en milieu HF comme le platine – les ions hydronium (H_3O^+ ou H^+ par abus de langage) sont réduits en dihydrogène (H_2) selon l'Équation 6.

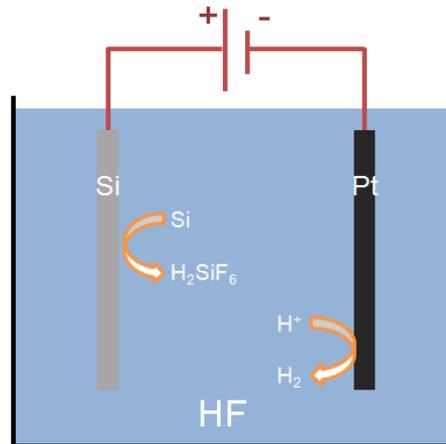
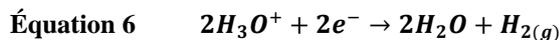


Figure 2 : Représentation schématique de la gravure électrochimique du silicium en milieu HF aqueux ainsi que les réactions aux électrodes.



Comme dans le cas des gravures chimiques, nous assistons à une compétition entre les cinétiques d'oxydation du silicium et d'attaque de la surface oxydée par le HF. Mais contrairement à la gravure chimique, la vitesse d'oxydation de la surface du matériau est contrôlée par la tension (respectivement densité de courant) appliquée.

I.A.1.b. Mécanismes réactionnels de dissolution du silicium

Dans la littérature, deux régimes de formation de silicium poreux ont été identifiés. Ils sont fonction de la polarisation du substrat. La Figure 3 illustre une courbe voltampérométrique représentative du système HF/silicium de type p résistif. Dans la partie anodique, à +5,5 V environ, nous observons une discontinuité caractéristique de la transition entre les régimes de formation du silicium poreux et d'érosion du silicium. Nous verrons par la suite que ce point de transition, appelé E_{ps} (ou J_{ps} pour désigner la densité de courant correspondante), est indispensable à la maîtrise de la croissance des couches poreuses et des morphologies obtenues. Notons enfin que cette tension est assez élevée par rapport à certaines études rapportées dans la littérature et s'explique par la géométrie spécifique des cellules électrochimiques que nous utilisons (cellules à double cuve cf. I.A.3.a.i).

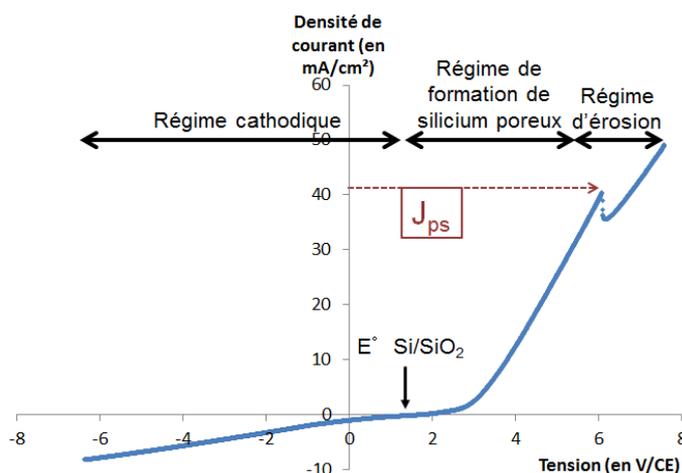


Figure 3 : Courbe voltampérométrique caractéristique d'un échantillon type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) orienté (100) immergé dans une solution mélange de HF (5% massique) et de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) 600 ppm. La vitesse de balayage en tension (v) est de 50 mV/s. L'anodisation a été réalisée dans une cellule électrochimique à double cuve.

Au-delà d'une transition morphologique, le passage entre les régimes de silicium poreux et d'érosion marque également une transition du mécanisme réactionnel régissant la gravure du silicium. La valence de la réaction de formation de silicium poreux est de deux tandis qu'en régime d'érosion quatre trous sont nécessaires à l'érosion du silicium. La Figure 4 illustre le passage abrupt entre ces deux mécanismes avec le changement de valence de la réaction au voisinage de J_{PS} .

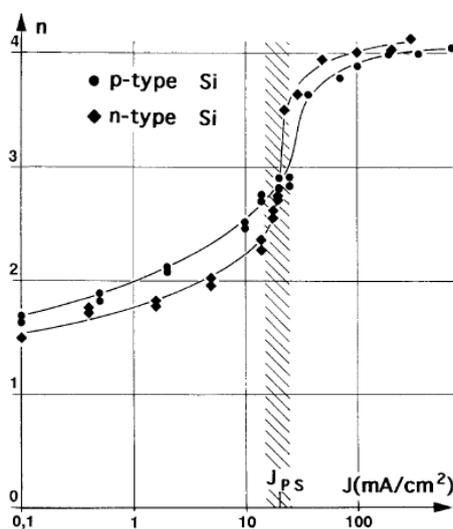
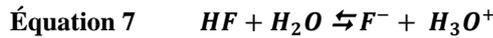


Figure 4 : Evolution de la valence de la réaction de gravure électrochimique du silicium (de type n ou p faiblement dopé) en fonction de la densité de courant appliquée pour une solution à base de HF 2,5% massique (d'après [9]). Dans le cas du silicium de type n, l'échantillon a été étudié sous éclaircissement. La zone hachurée marque l'emplacement du J_{PS} : point de transition entre les régimes de formation du silicium poreux et d'érosion.

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

Avant d'aborder plus en détail les mécanismes réactionnels régissant la formation du silicium poreux, notons que l'espèce active n'est pas l'acide fluorhydrique mais l'un de ses produits de dissociation dans l'eau, le difluorure d'hydrogène (HF_2^-). La formation de HF_2^- est régie par l'Équation 7 et l'Équation 8. Dans un premier temps, le HF se dissocie partiellement en solution ($K_a = 10^{-3.2}$ [10]). Par la suite les ions fluorures (F^-) issus de cette dissociation réagissent avec le HF pour donner du HF_2^- ($K_f = 10^{-0.67}$ [11]). La teneur en HF_2^- dépend essentiellement du pH de la solution qui déplace les équilibres réactionnels.



I.A.1.b.i. Dissolution divalente : régime de formation de silicium poreux ($J < J_{PS}$)

Nous assistons à une dissolution divalente lorsque la réaction est limitée par la diffusion des trous jusqu'à l'interface avec l'électrolyte (cf. Figure 5) donc lorsque la densité de courant appliquée (J_{appl}) est inférieure à J_{PS} (cf. Figure 3). L'Équation 9 régit la réaction entre le silicium et HF_2^- permettant la formation de silicium poreux. Si une faible densité de courant est injectée au système électrochimique ($J_{\text{appl}} < J_{PS}$), les trous qui diffusent vers la surface du fait de la polarisation du matériau parviennent moins nombreux à l'interface que les réactifs présents dans l'électrolyte. Ceci explique en partie la formation d'un matériau poreux et non son érosion complète. En effet, les trous diffusant vers l'interface sont préférentiellement consommés dans les zones confinées (plus proches du volume du matériau).

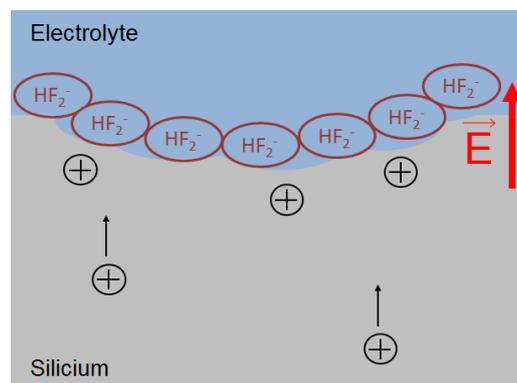
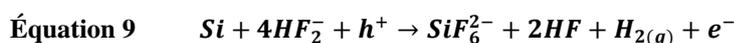


Figure 5 : Représentation schématique de la dissolution divalente observée à faible densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives à l'interface (symbolisées ici par les molécules de HF_2^-) : régime de formation du silicium poreux [12].



Le mécanisme réactionnel régissant la formation du silicium poreux est illustré par la Figure 6. Dans un premier temps, la diffusion d'un trou jusqu'à l'interface électrolyte/semi-conducteur couplée à l'attaque nucléophile d'une molécule HF_2^- engendre le remplacement d'une liaison Si-H par une liaison Si-F (cf. Figure 6 – étape 1). Il s'agit de l'étape limitante de la réaction de dissolution du silicium. La forte électronégativité du fluor (4 sur l'échelle de Pauling) par rapport au silicium (1,9) et à l'hydrogène (2,2) induit une polarisation de la liaison Si-F affaiblissant les autres liaisons du silicium. L'attaque d'une seconde molécule de HF_2^- favorise à la fois la formation d'une seconde liaison Si-F, la libération d'un électron dans le semi-conducteur et le départ d'une molécule de dihydrogène (étapes 2 et 3). La réaction est donc divalente. Cette seconde liaison Si-F en surface affaiblit encore les liaisons Si-Si et les rendent plus vulnérables aux attaques nucléophiles (étapes 4 et 5). Il en résulte le départ du silicium sous forme SiF_4 (ou SiF_6^{2-}) soluble en solution (étape 6).

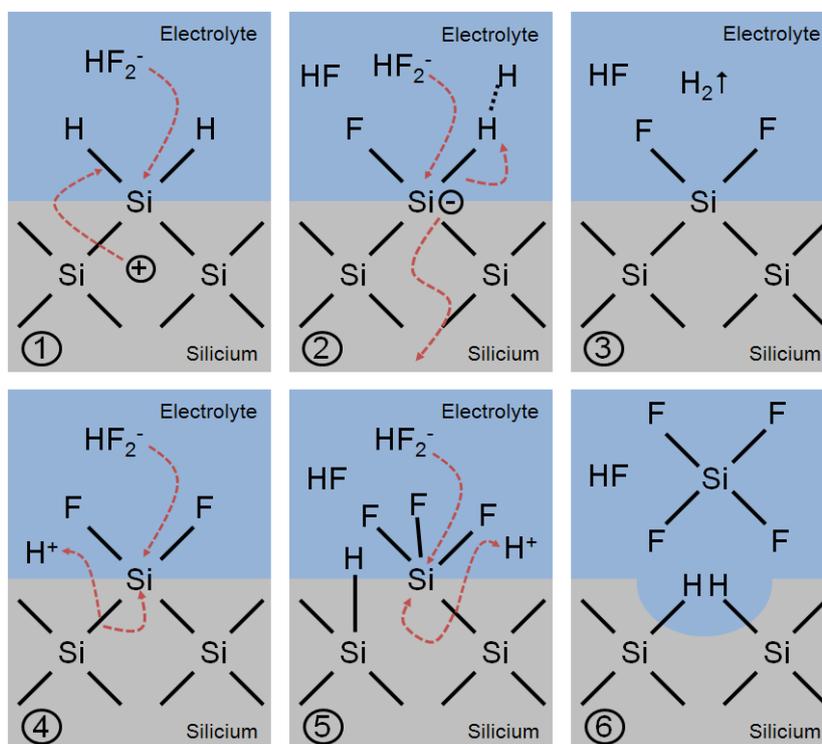


Figure 6 : Mécanisme de gravure du silicium par dissolution divalente. La densité de courant appliquée est inférieure à la densité de courant de pic ($J_{\text{appl}} < J_{\text{PS}}$) ce qui favorise la formation de silicium poreux.

Ce mécanisme de dissolution électrochimique du silicium ne décrit que les espèces mises en jeu au cours de la réaction. Nous verrons par la suite les différents mécanismes dont découlent les morphologies de silicium poreux (voir I.A.1.c). Ces derniers font bien sûr intervenir la chimie de l'électrolyte mais aussi et surtout la nature du semi-conducteur (son type et sa résistivité).

I.A.1.b.ii. Dissolution tétravalente : régime d'érosion ($J > J_{PS}$)

Le régime d'érosion du silicium s'opère dans des conditions inverses de celles du régime de formation du poreux (cf. Figure 7). La densité de courant appliquée au système est supérieure à celle du J_{PS} ($J_{appl} > J_{PS}$). Dans ces conditions, le nombre de charges à l'interface est nettement supérieur à la quantité d'espèces actives qui parviennent à l'électrode. Du fait de l'apport de 4 trous provenant du semi-conducteur, les liaisons Si-Si s'oxydent à l'interface avec l'électrolyte pour former des liaisons Si-O-Si (Figure 8 étape 1). Cette couche d'oxyde formée en surface subit ensuite l'attaque nucléophile de HF_2^- (Figure 8 étape 2). Attaque qui conduit au départ d'une molécule de SiF_6^{2-} (étape 3). Les équations générales d'oxydation du silicium ainsi que la gravure de l'oxyde par HF_2^- sont récapitulées Équation 10 et Équation 11.

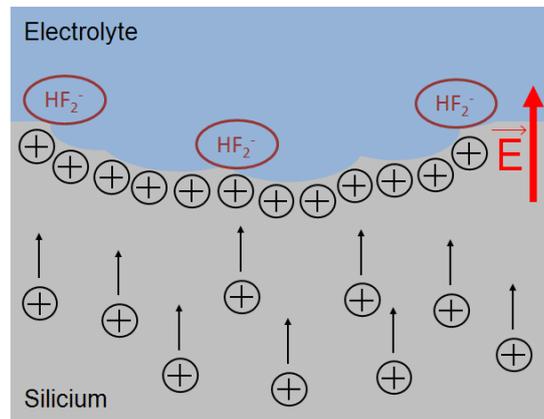


Figure 7 : Représentation schématique de la dissolution tétravalente observée à forte densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives à l'interface (d'après [12]).

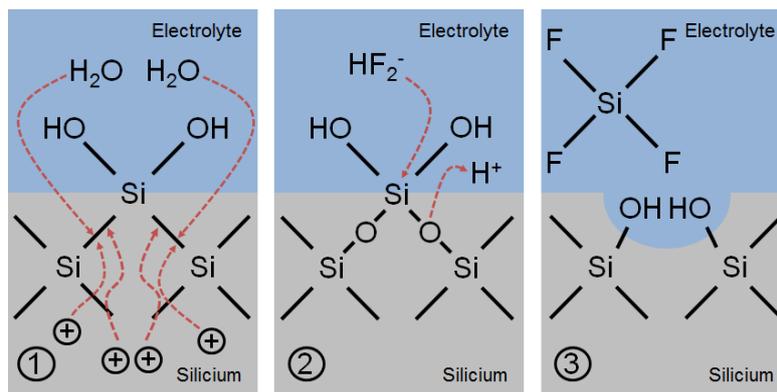


Figure 8 : Mécanisme de gravure du silicium par dissolution tétravalente. Dans ce cas, la densité de courant appliquée est supérieure à la densité de courant de pic ($J_{appl} > J_{PS}$) ce qui entraîne l'érosion du silicium.



I.A.1.c. Interface électrolyte/semi-conducteur

Le niveau et le type de dopage du semi-conducteur définissent la morphologie de la couche poreuse. La grande majorité des modèles de formation de silicium poreux est basée sur les phénomènes se produisant à l'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte.

Lors de l'immersion d'un semi-conducteur dans une solution électrolytique, un échange de charges s'opère afin d'équilibrer le niveau de Fermi du semi-conducteur (E_F) avec le potentiel électrochimique de la solution ($E^{\circ}_{\text{Red/Ox}}$) (cf. Figure 9, passage de (a) vers (b)). Nous observons donc une courbure des bandes d'énergie à l'interface résultant au transfert de charges. Cet échange de charges entraîne l'établissement d'une barrière Schottky à l'interface dont la hauteur régit le passage du courant. Il se crée alors dans le semi-conducteur, à l'interface avec l'électrolyte, une zone dépeuplée de porteurs libres (trous ou électrons), communément appelée zone de charge d'espace (ZCE).

Pour commencer, prenons l'exemple du silicium de type p. Les trous sont les porteurs majoritaires dans ce matériau. Lors de l'établissement d'un potentiel anodique ($E_{\text{appl}} > E^{\circ}_{\text{Red/Ox}}$), la barrière de potentiel à l'interface s'abaisse afin de faciliter le passage des trous du semi-conducteur vers la solution et donc la dissolution partielle du silicium comme illustré Figure 9c. En régime anodique, la diode Schottky est donc polarisée en direct si le silicium est de type p.

Si nous nous intéressons maintenant au silicium de type n, nous assistons au phénomène inverse. Les trous étant les porteurs minoritaires dans ce matériau, les bandes de valence et de conduction se courbent vers des niveaux d'énergie supérieurs s'opposant donc au passage des trous. L'application d'un potentiel $E_{\text{appl}} > E^{\circ}_{\text{Red/Ox}}$ augmente la hauteur de barrière et s'oppose au courant de trous : l'interface est donc symbolisée par une diode Schottky polarisée en inverse (cf. Figure 9c). Pour garantir la dissolution électrochimique du silicium de type n faiblement dopé, il est indispensable de produire un excès de trous en photo-génération des paires électron-trou dans le semi-conducteur comme représenté Figure 9d.

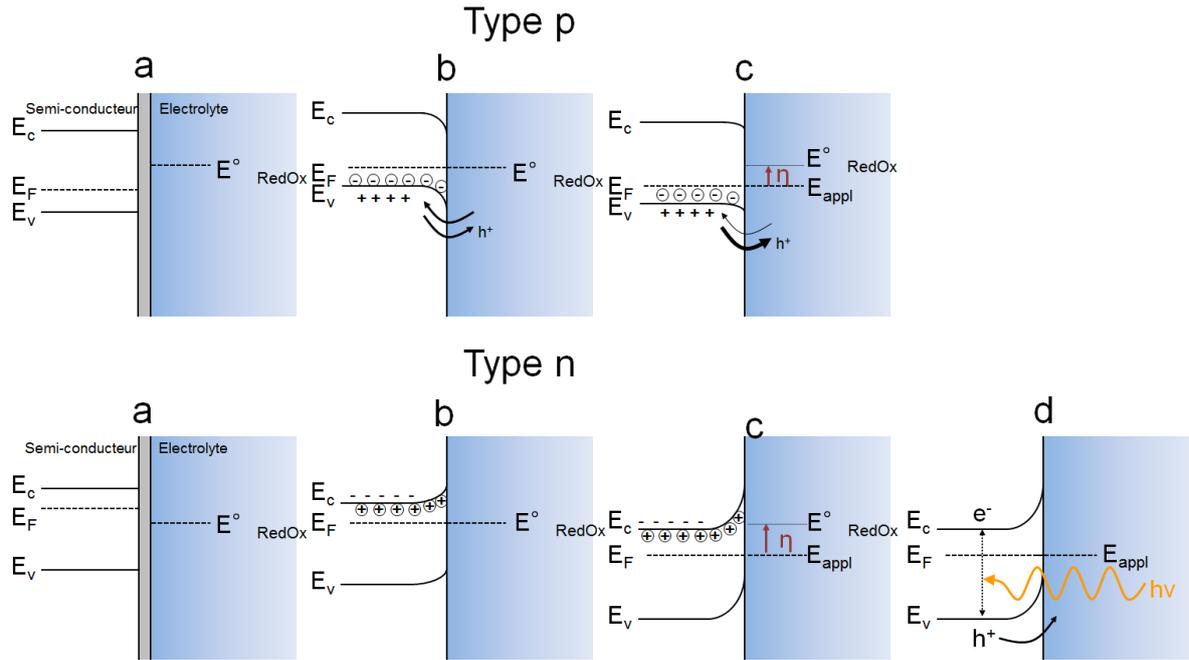


Figure 9 : Diagrammes de bandes d'énergie d'un semi-conducteur (type n ou p) immergé dans une solution électrolytique sans polarisation ou avec polarisation anodique. Les charges fixes dans le semi-conducteur sont représentées par leur signe encerclé tandis que les charges mobiles (électrons ou trous) sont uniquement représentées par leur signe.

I.A.2. Silicium poreux : historique, morphologies et applications

I.A.2.a. Historique de l'étude du silicium poreux

C'est en 1956 qu'apparait le premier rapport d'observation du silicium poreux. Au cours d'un test d'électropolissage du silicium en présence de HF, Uhler attribue l'apparition d'une couche brune à la surface de l'échantillon à un oxyde de silicium [13]. Les observations de silicium poreux qui suivirent [14], ne déclenchèrent pas l'enthousiasme de la communauté scientifique, ce matériau étant relégué au rang de simple curiosité. Le terme « poreux » pour définir la morphologie de la couche formée après oxydation du silicium en milieu HF (ou anodisation), fut employé pour la première fois par Memming dix ans après la découverte effective dudit matériau [15].

Au cours des années 1970, le silicium poreux trouva ses premières applications, en particulier dans le domaine de la microélectronique [16]. Au cours des années 1970 et 80, les études se focalisent spécifiquement autour du silicium poreux oxydé pour ses propriétés d'isolant électrique [17, 18].

Au cours des années 1990 et 1991, deux articles déclenchent réellement l'intérêt de la communauté scientifique et l'explosion du nombre de publications sur le sujet (cf. Figure 10). Canham met en évidence la propriété de photoluminescence du silicium microporeux à température ambiante et l'explique par des phénomènes de confinements quantiques [19]. Indépendamment des travaux de Canham, Lehmann et Gösele imputent les effets quantiques observés précédemment à un élargissement du gap du semi-conducteur rendu poreux [20].

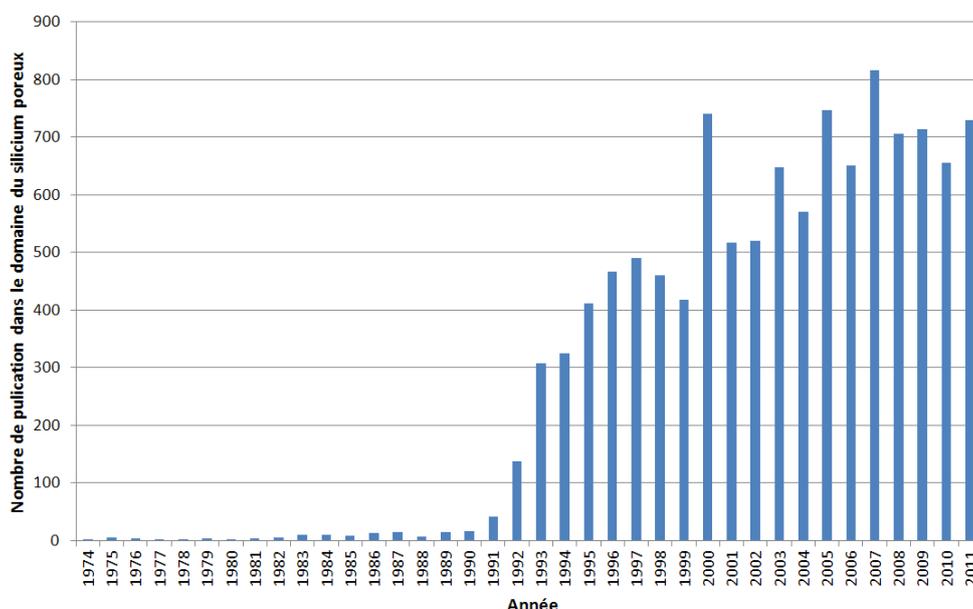


Figure 10 : Histogramme représentant l'évolution du nombre de publications dans le domaine du silicium poreux au cours de ces dernières années. Ce graphique a été réalisé après la saisie du terme « porous silicon » dans Web of Science®.

Par la suite, les études dans le domaine de la photoluminescence puis de l'électroluminescence [21] ainsi que l'élargissement des domaines d'applications ont amélioré la compréhension des phénomènes de formation et des propriétés de ce matériau. La Figure 11 illustre l'évolution chronologique des grandes avancées dans le domaine de la gravure électrochimique du silicium ainsi que leurs applications. Chaque nouvelle morphologie de silicium poreux découverte au cours de ces 50 dernières années a ainsi permis d'élargir le domaine applicatif de ce matériau et donc l'intérêt de la communauté scientifique.

Depuis le début des années 2000, le nombre de publications dans le domaine du silicium poreux tend à se stabiliser (du moins sa progression s'infléchit). Ceci peut s'expliquer par la découverte et l'étude de nouveaux semi-conducteurs poreux texturés par voie électrochimique tels que le carbure de silicium (SiC) [37] ou bien le titane qui, gravé par voie électrochimique forme des nanotubes de TiO₂ [38, 39].

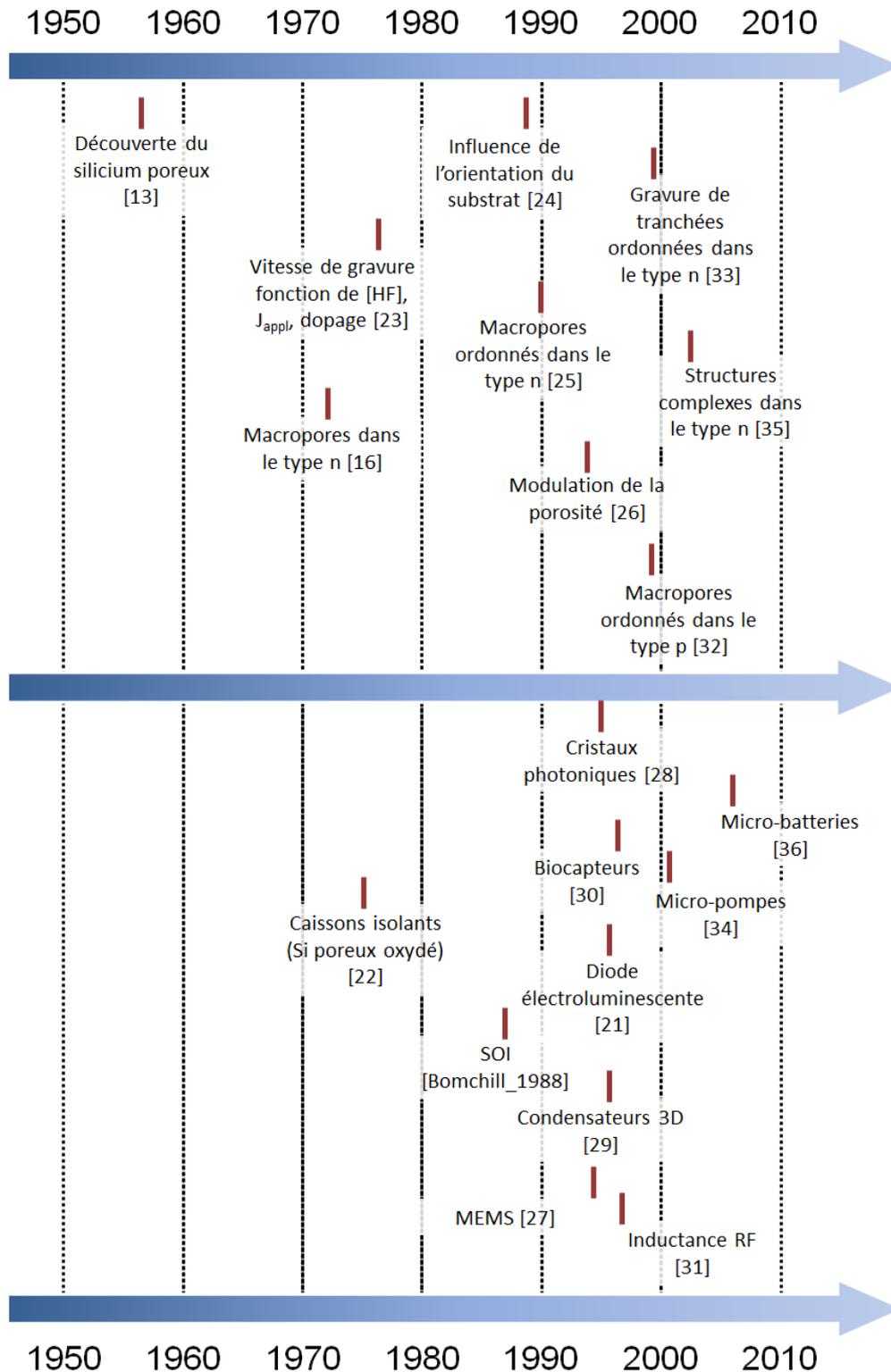


Figure 11 : Frise chronologique répertoriant les grandes avancées dans le domaine du silicium poreux.

I.A.2.b. Une multitude d'applications dictées par la diversité morphologique du silicium poreux

I.A.2.b.i. Classification des matériaux

Quelle que soit leur nature, les matériaux poreux sont classés selon des normes précises dictées par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [40]. Le paramètre qui définit ces matériaux est le diamètre de leurs pores. Ils sont classés selon trois catégories (cf. Tableau 1). Les matériaux microporeux présentent un diamètre de pores inférieur à 2 nm. Les mésopores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm. Enfin, le diamètre des macropores est supérieur à 50 nm. Le meilleur exemple de la diversité morphologique du silicium poreux est la possibilité de graver n'importe quelle classe de matériau poreux (du micro- au macroporeux). Chacune de ces morphologies est régie par des conditions et des mécanismes de formation différents. La Figure 12 illustre les différents mécanismes de formation du silicium poreux ainsi que les morphologies associées. Chaque morphologie peut être expliquée par des phénomènes physiques se produisant dans le semi-conducteur durant l'anodisation. Notons par ailleurs que le dopage du substrat joue donc un rôle primordial sur les morphologies poreuses (cf. Figure 13).

Intéressons-nous maintenant à chacun des dimensionnels de silicium poreux (micro, méso ou macroporeux), ses spécificités et ses applications avec un intérêt plus particulier pour le macroporeux que nous étudierons dans la suite de ce manuscrit.

Tableau 1 : Classification des matériaux poreux selon leur diamètre (selon la norme IUPAC [40]).

Classification	Diamètre des pores ϕ_{pores} (en nm)
Microporeux	$\phi_{\text{pores}} < 2 \text{ nm}$
Mésoporeux	$2 \text{ nm} < \phi_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$
Macroporeux	$\phi_{\text{pores}} > 50 \text{ nm}$

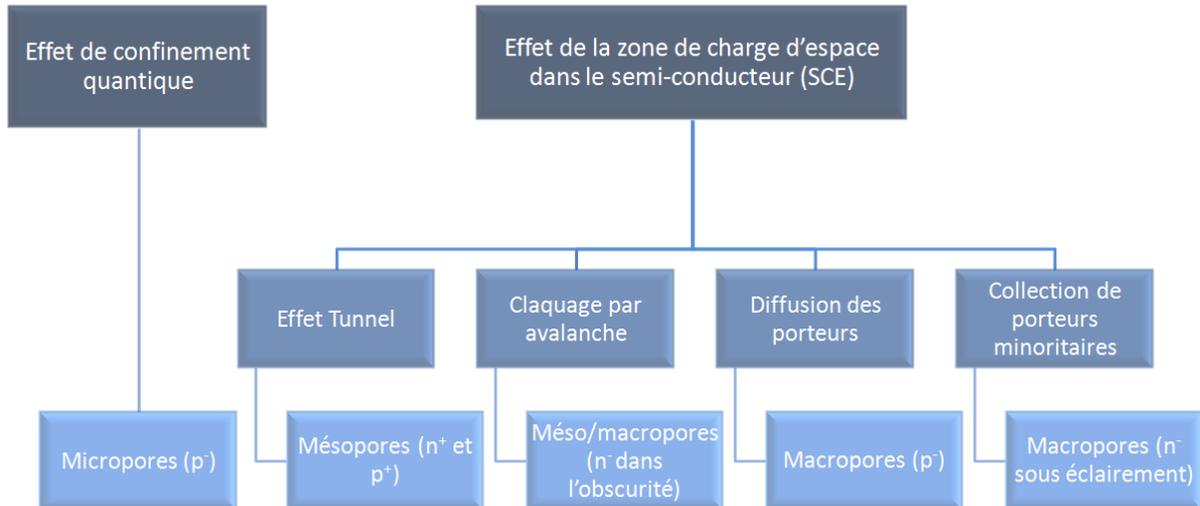


Figure 12 : Récapitulatif des phénomènes physiques attribués aux différentes morphologies de silicium poreux obtenues dans un mélange HF/H₂O (d'après [41]).

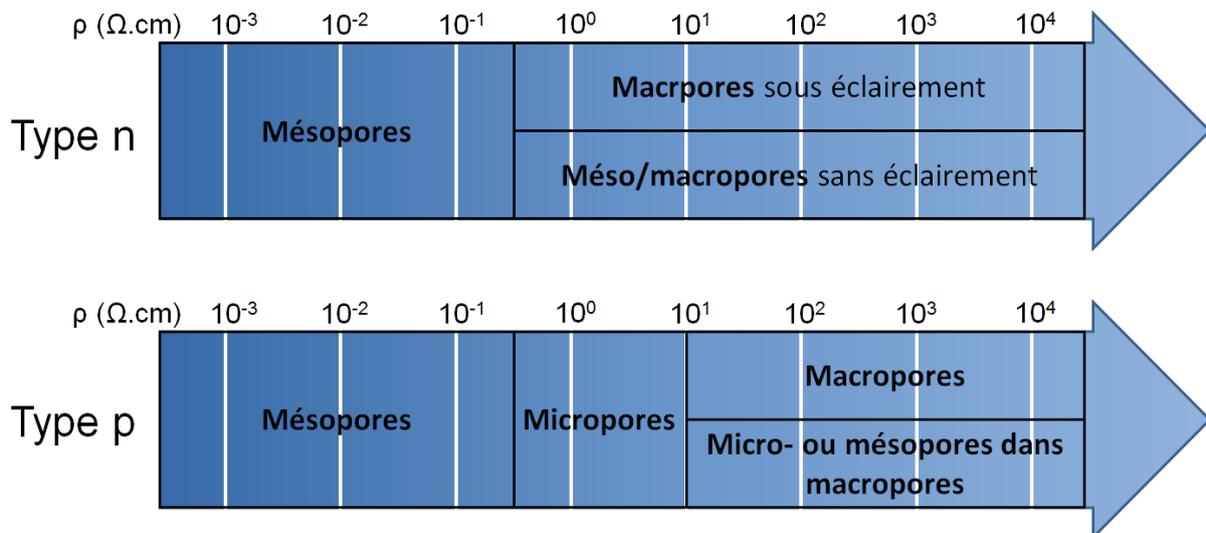


Figure 13 : Délimitation des différentes morphologies de silicium poreux en fonction de la résistivité des substrats type n ou p dans un électrolyte aqueux en présence de HF.

I.A.2.b.ii. Silicium microporeux

Le silicium microporeux (Figure 14) ne peut être observé que dans les substrats de type p moyennement dopés (cf. Figure 13). Sa formation est imputée à un phénomène de confinement quantique appelé « *quantum wire effect* » [20]. La dissolution partielle du silicium est attribuée à un élargissement de la bande interdite du semi-conducteur qui immunise les cristallites de silicium de dimensions nanométriques contre la dissolution électrochimique. Il en résulte une croissance isotrope des pores.

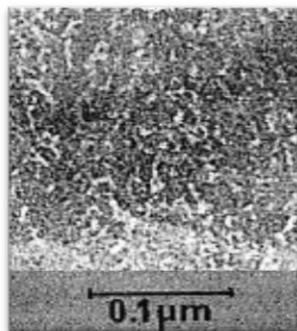


Figure 14 : Image TEM de silicium microporeux après anodisation d'un substrat type p (résistivité $\approx 1 \Omega.cm$), (d'après [42]).

Grâce à la découverte de ses propriétés de photoluminescence [19, 43] puis d'électroluminescence [44, 45], le silicium microporeux fut dans les années 1990 la morphologie la plus intensément étudiée par la communauté scientifique. En raison de sa densité de pores élevée, il présente l'inconvénient d'être fragile mécaniquement et fortement réactif. Ces défauts sont parfois des avantages, notamment lors de la formation de couches sacrificielles pour la réalisation de dispositifs MEMS [27] voire explosifs [46]. Dans le domaine de la microélectronique, bien que le silicium mésoporeux lui soit habituellement préféré en raison de sa plus grande stabilité mécanique, il a été étudié comme couche d'isolation pour applications radiofréquences (RF) [47, 48].

1.A.2.b.iii. Silicium mésoporeux

1.A.2.b.iii.1. A partir de substrats fortement dopés

Le silicium mésoporeux présente un dimensionnel de pores intermédiaire entre le microporeux ($\varnothing_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) et le macroporeux ($\varnothing_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$). Cette morphologie se développe dans des substrats fortement dopés (dopage supérieur à 10^{18} cm^{-3} ou résistivité $< 0,1 \Omega.cm$) qu'ils soient de type n ou p (cf. Figure 13). Durant la gravure électrochimique, les trous parviennent jusqu'à l'interface semi-conducteur/électrolyte par effet tunnel à travers la ZCE. En effet, dans ces substrats fortement dopés, la ZCE est très fine (quelques dizaines de nanomètres). L'anodisation favorise généralement la formation de pores branchés et anisotropes comme illustré Figure 15.

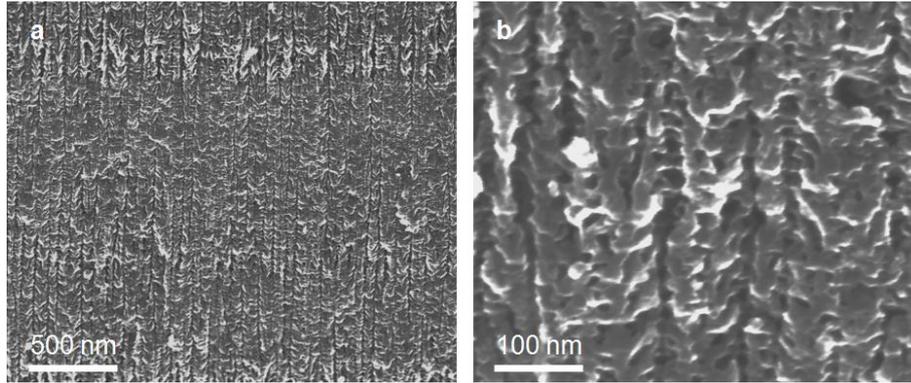


Figure 15 : Images MEB en coupe de mésopores gravés dans un substrat type p ($\rho \approx 30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) orienté (100) anodisé à $43,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ dans une solution de HF (30% massique) – H_2O . (a) Vue des mésopores à grossissement moyen illustrant l'anisotropie de leur croissance. (b) Vue à plus fort grossissement illustrant leur branchage.

L'application des propriétés diélectriques du silicium mésoporeux oxydé fut parmi les premiers domaines d'étude de ce matériau dans les années 1970 [18, 22, 49]. Dans les années 1980, le silicium mésoporeux fut testé pour l'étude des composants « silicium sur isolant », plus connus selon l'acronyme anglais SOI [17, 50]. Malgré une certaine anisotropie, le silicium mésoporeux présente une morphologie proche de celle du microporeux. Ils sont donc parfois utilisés dans des domaines similaires. C'est notamment le cas pour la réalisation de composants RF [51, 52] ou de couche sacrificielle pour applications MEMS [53, 54, 55]. Enfin, du fait de sa biocompatibilité [56], le silicium mésoporeux a été largement étudié dans le domaine bio-médical [57, 58, 59]. Ce domaine applicatif est d'ailleurs devenu l'un des plus dynamiques au cours de ces dernières années.

I.A.2.b.iii.2. A partir de substrats type n faiblement dopés

Si un substrat de type n résistif ($\rho > 0,1 \Omega\cdot\text{cm}$) est immergé dans une solution à base de HF sans éclairage, le nombre de trous nécessaires à la gravure électrochimique du silicium est insuffisant. Néanmoins, si une tension supérieure à la tension de claquage par avalanche des porteurs est appliquée, il est possible d'observer une croissance de méso/macropores (car le diamètre des pores peut parfois être légèrement supérieur à 50 nm) extrêmement directs (cf. Figure 16). D'après la littérature, une tension de l'ordre de 5 V minimum aux bornes de la plaquette entraîne des phénomènes de claquage [9] mais cette valeur dépend de la résistivité du substrat. Ces mésopores sont organisés comme un chemin de cavités facettées selon les plans $\text{Si}\{111\}$ et orientées selon les directions [100] (d'après [60]). Les pores sont éloignés les uns des autres (plusieurs micromètres), la porosité de la couche est donc très faible. Par contre, il est possible de graver des pores au facteur de forme

(ratio entre la longueur et le diamètre des pores) supérieur à 1000 [61]. Le principal défaut de cette technique est le caractère aléatoire de l'initiation et la croissance des mésopores. De ce fait, peu d'applications à partir de ce type de morphologie ont été relatées dans la littérature.

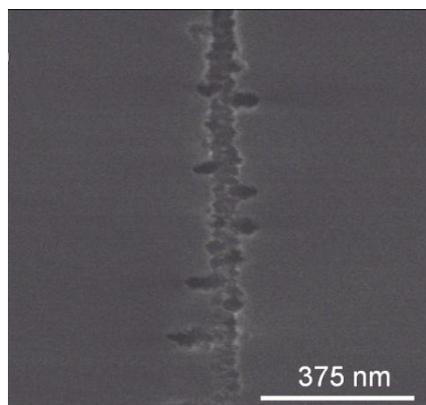


Figure 16 : Images MEB en coupe de méso/macropores gravés dans HF (5% massique) – Ethanol (20% massique) après anodisation sous une tension de 7 V d'un échantillon type n ($\rho \approx 1,5 \Omega.cm$). Le diamètre du pore est de 50 +/- 10 nm.

I.A.2.b.iv. Silicium macroporeux

Le terme « macroporeux » s'applique aux matériaux dont le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Dans le cas du silicium, le terme « macroporeux » désigne généralement un matériau dont le diamètre des pores est de l'ordre du micromètre. Les macropores se développent dans des substrats faiblement dopés qu'ils soient de type n ou p (cf. Figure 13). Cette morphologie spécifique sera la plus largement décrite et étudiée par la suite, notamment au cours du chapitre 2.

I.A.2.b.iv.1. Macropores dans le silicium de type n

Le modèle communément admis pour décrire la croissance de macropores dans le silicium de type n est la collection de porteurs minoritaires (les trous) à l'interface électrolyte/semi-conducteur où s'établit le champ électrique (cf. Figure 12) [25, 62]. Les macropores se développent dans un substrat faiblement dopé ($\rho > 0,1 \Omega.cm$) et requièrent l'illumination du matériau. En effet, la concentration de trous, nécessaires à la gravure électrochimique du matériau est trop faible dans l'obscurité (ou à tension inférieure à 5 V). Il convient donc de photo-générer des paires électron-trou dans le semi-conducteur afin de garantir une quantité de charges suffisante pour anodiser l'échantillon. Nous verrons, dans la suite de ce chapitre, les conditions d'éclairement employées pour la photo-génération des porteurs (cf. I.A.3.a.iv).

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

Durant l'anodisation, le substrat de type n est polarisé en inverse, une zone de charge d'espace (ZCE) s'étend donc dans le semi-conducteur sur la face anodique. Les porteurs minoritaires (les trous) photo-générés diffusent jusqu'à la ZCE qu'ils traversent pour être consommés à l'interface avec l'électrolyte. Le champ électrique à la surface du silicium n'est pas homogène dès lors qu'il est texturé [63]. Par conséquent l'épaisseur de la ZCE varie, et plus spécifiquement dans les zones incurvées, elle s'affine. Les trous photo-générés dans le volume du côté de la face arrière diffusent donc jusqu'à la pointe des pores – où la ZCE est la plus fine et le champ électrique le plus élevé – pour être consommés. La quantité de trous consommés pour la dissolution du silicium est donc plus élevée au fond des pores que sur les parois d'où la croissance anisotrope des macropores. Les parois sont donc protégées (ou passivées) par le déploiement, voire le recouvrement de la ZCE entre chaque pore. La Figure 17 illustre le phénomène de formation de macropores dans le silicium de type n par gravure photo-électrochimique.

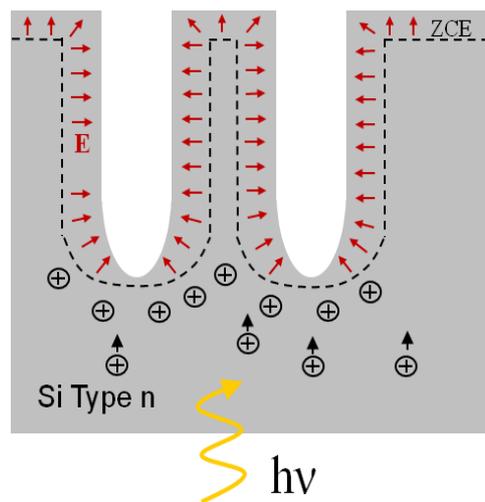


Figure 17 : Représentation schématique de la croissance de macropores dans le silicium de type n faiblement dopé par gravure photo-électrochimique.

La croissance des macropores est initiée à partir de défauts qui induisent un affinement de la ZCE. Sur un échantillon plan, poli et nettoyé, la densité de défauts est considérée comme quasi-nulle. En début d'anodisation, s'opère l'étape de nucléation où la surface est érodée afin de permettre la génération de ces défauts (sites d'initiation de la croissance des pores) [64]. Cette couche est appelée « cratère de nucléation » (Figure 18 zone A). Une seconde couche dite de « réarrangement » permet aux pores de commencer à croître à partir des défauts et s'arranger les uns par rapport aux autres (zone B). Enfin, vient la troisième couche dite de « croissance stable » des macropores (zone C). Nous verrons au cours du chapitre 2 qu'il est possible de faire croître des macropores stables sans pour autant

observer de cratère de nucléation ni de réarrangement des macropores, en créant une matrice de sites d'initiation espacés de manière périodique à la surface du silicium.

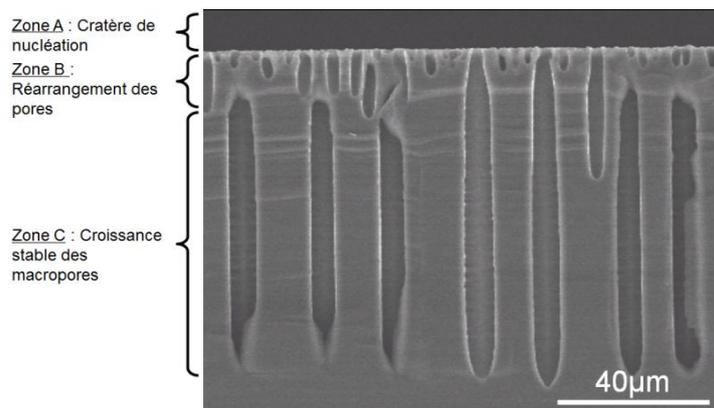


Figure 18 : Image MEB en coupe de macropores gravés dans un substrat type n ($\rho \approx 1,5 \Omega.cm$) en régime galvanostatique ($11,5 mA/cm^2$) durant 90 minutes sous éclairage face arrière dans une solution mélange de HF 5 % massique et d'éthanol 20% massique.

Dans le silicium de type n faiblement, du fait de la passivation des parois, la densité de courant locale, en fond de pore est supposée égale au courant limite J_{PS} ($J_{pointe} = J_{PS}$) [9, 62]. La pointe des pores est donc toujours en régime d'érosion. D'après Zhang [62], la distribution du courant entre la pointe et les parois des pores répond à une loi de type cosinus (Équation 12) avec I : le courant en tout point du substrat, I_{PS} : le courant limite de formation de silicium poreux et Θ : l'angle entre le vecteur I et la normale à la surface. Au niveau de la pointe des pores, Θ est nul donc $I \approx I_{PS}$ (cf. Figure 19). A l'opposé, sur les parois où Θ est de l'ordre de 90° , le courant local tend vers zéro. Ceci explique la forme incurvée plus ou moins pointue des pores que nous verrons plus en détails au cours du chapitre 2 (II.B.2.a). Cette singularité du silicium de type n justifie également la vitesse de croissance des pores quasiment constante quelle que soit la densité de courant appliquée (cf. Figure 20).

Équation 12 $I = I_{PS} \cos(\Theta)$

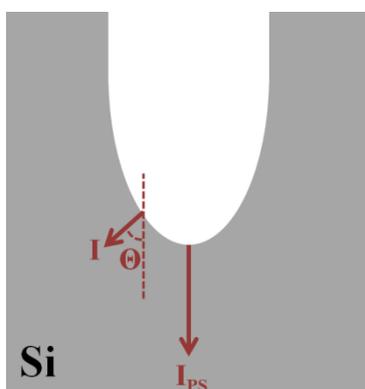


Figure 19 : Evolution du courant local entre le fond des pores et les parois.

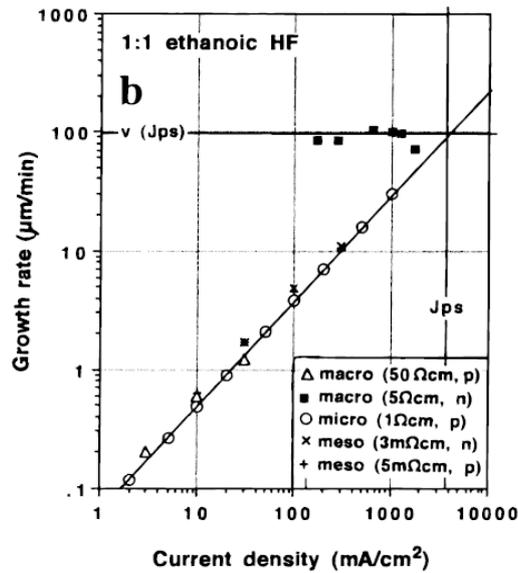


Figure 20 : Evolution de la vitesse de gravure des pores en fonction de la densité de courant appliquée, pour différents types et dopages de silicium (d'après [32]). Contrairement aux autres dopages, dans le silicium de type n faiblement dopé (5 Ω.cm), la vitesse de gravure est constante quelle que soit la densité de courant appliquée.

Si une densité de courant (J_{appl}) proche de J_{PS} est injectée dans l'échantillon, la vitesse de croissance des pores étant constante, c'est leur volume qui tend à augmenter. Il en résulte une augmentation de la porosité. L'évolution de la porosité (P%) de l'échantillon macroporeux suit une loi linéaire en fonction de J_{appl} (cf. Équation 13). Cette relation – connue sous l'appellation « formule de Lehmann » [9] – est indispensable à la détermination de J_{appl} suivant la porosité visée. Notons que cette formule n'est vraie que pour le silicium de type n faiblement dopé.

Équation 13
$$P\% = \frac{J_{appl}}{J_{PS}}$$

Les macropores issus du silicium de type n ont été observés pour la première fois en 1972 par Theunissen [16]. Cette morphologie de silicium poreux fut ensuite largement étudiée après la réalisation de matrices de sites d'initiation à la surface de l'échantillon assurant la croissance de macropores ordonnés [25]. Nous détaillerons, au cours du chapitre 2 (II.B.1.b), les conditions de croissance stable (sans défaut) de ces macropores ordonnés. La gravure photo-électrochimique du silicium de type n faiblement dopé offre une grande variété de géométries :

- De porosité : de 6 [65] à plus de 99% [35].
- De diamètre de pores : de 300 nm [66] à plus de 100 µm [67].
- D'épaisseur de couche poreuse : au-delà de 500 µm [68].

- De facteur de forme (rapport entre la profondeur et le diamètre des pores) : jusqu'à 250 [69].

L'application la plus importante des matrices de macropores ordonnés, notamment au cours des années 2000, est la réalisation de cristaux photoniques 1D [70, 71], 2D [72, 73] ou 3D [74, 75]. Enfin, depuis ces dernières années, avec l'intérêt grandissant du silicium dans le domaine des micro-sources d'énergie, les macropores sont étudiés dans le domaine des micro-piles à combustible [76, 77] et des micro-batteries [78, 79].

L'anodisation du silicium de type n rend possible la formation de structures bien plus complexes que des pores circulaires ou carrés, Ainsi, dans la littérature la croissance de tranchées [80] ou de piliers [81] a été rapporté. Les matrices de macropores se sont donc présentées comme une alternative sérieuse à la gravure profonde du silicium par voie sèche (ou Deep Reactive Ion Etching - DRIE) [82]. La DRIE est basée sur l'injection alternée de gaz fluoré (gravant le silicium) et de gaz passivant la surface (exemple : procédé Bosch[®] [83, 84]). Cette technique garantit une gravure anisotrope du silicium ainsi qu'une grande versatilité de motifs. L'anodisation du silicium est un procédé parallélisable présentant un moindre coût de fabrication que la gravure sèche. La gravure électrochimique a déjà été étudiée comme concurrent direct de la DRIE pour la texturation du silicium [85, 86] ou bien la réalisation de condensateurs en trois dimensions [29, 87]. Dans la même lignée, nous détaillerons au cours des chapitres 2 et 3 les étapes de fabrication de via traversants, habituellement gravés par DRIE, rendus conducteurs par dépôt électrochimique de cuivre.

1.A.2.b.iv.2. Macropores dans le silicium de type p

La croissance de macropores dans le silicium de type p faiblement dopé ($\rho > 10 \Omega \cdot \text{cm}$) est la dernière morphologie découverte à ce jour [88]. Le mécanisme de formation de macropores dans un substrat de type p est différent de celui du type n. Les trous étant les porteurs majoritaires dans ce matériau, la gravure électrochimique ne requiert pas l'illumination du substrat. Ceci représente un avantage pratique majeur par rapport au type n. Une fois placé à l'anode du circuit électrochimique, le silicium de type p se trouve polarisé en direct. De ce fait, la ZCE est beaucoup plus fine que dans le silicium de type n (quelques centaines de nanomètres maximum), les parois sont moins bien passivées et donc plus fines. De cette propriété découle la plus grande différence entre le type n et p : la gamme de porosité qu'il est possible d'obtenir. L'épaisseur des parois est limitée à quelques micromètres maximum et plus généralement quelques centaines de nanomètres ainsi des porosités inférieures à 50% ne sont observées que dans de très rares cas [89]. La Figure 21

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

représente un substrat de type p faiblement dopé après anodisation. Nous pouvons voir que les parois des pores sont très fines, preuve de la forte porosité de la couche. A noter que certains additifs (ici le chlorure de cétyltriméthylammonium ou CTAC) sont ajoutés à l'électrolyte afin de garantir la croissance de macropores et non de structures hybrides. L'influence des additifs sur la morphologie des macropores sera largement développée au cours du chapitre 2 (cf. II.D).

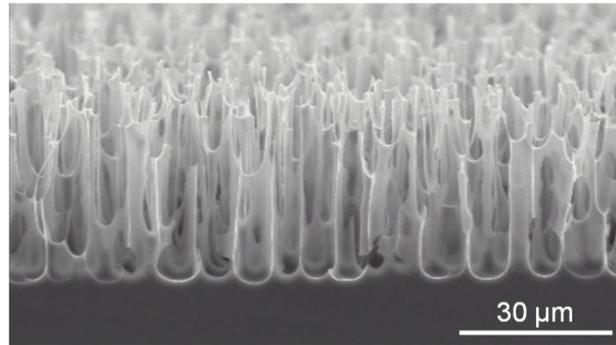


Figure 21 : Image MEB en coupe d'un substrat type p ($\rho \approx 40 \Omega.cm$) anodisé durant 10 heures à 5 mA/cm^2 dans une solution mélange de HF 5 % massique et de chlorure de cétyltriméthylammonium – CTAC (120 ppm).

Le mécanisme le plus communément admis pour expliquer la croissance anisotrope des macropores dans le silicium de type p faiblement dopé est la compétition entre les courants de diffusion (I_{Diff}) des trous et le champ électrique (I_{Cond}) dans la ZCE (cf. Figure 22) [32]. A tension nulle, ($V = 0$) les courants de diffusion des porteurs du semi-conducteur vers l'interface et le champ électrique en sens inverse s'annulent parfaitement quelle que soit la géométrie de l'électrode ($I_{\text{Diff}} = I_{\text{Cond}}$).

Lors de l'application d'une tension anodique ($V > 0$), la barrière de potentiel électrolyte/semi-conducteur s'abaisse, d'où une diminution du champ électrique à l'interface ($I_{\text{Cond}} \searrow$). Dans le même temps le courant de diffusion des porteurs à travers la ZCE augmente ($I_{\text{Diff}} \nearrow$). Les courants contraires ne s'annulent donc plus ($I_{\text{Diff}} - I_{\text{Cond}} > 0$). Ceci explique la gravure du silicium par application du potentiel anodique mais pas l'anisotropie de croissance des macropores. Du fait de la différence d'épaisseur de la ZCE entre les zones planes (les parois des pores ou la surface de l'échantillon) et incurvées (le fond des pores), le courant de diffusion en fond de pores est supérieur à celui des parois ($I_{\text{Diff fond}} > I_{\text{Diff parois}}$) [32]. De plus, une fois que l'épaisseur des parois inter-pores devient égale à deux fois l'épaisseur de la ZCE ($2.W$), $I_{\text{Diff parois}}$ diminue drastiquement en raison de la désertion des trous dans cette zone (Figure 22). Il en résulte l'arrêt de la gravure des parois et le développement de structures anisotropes.

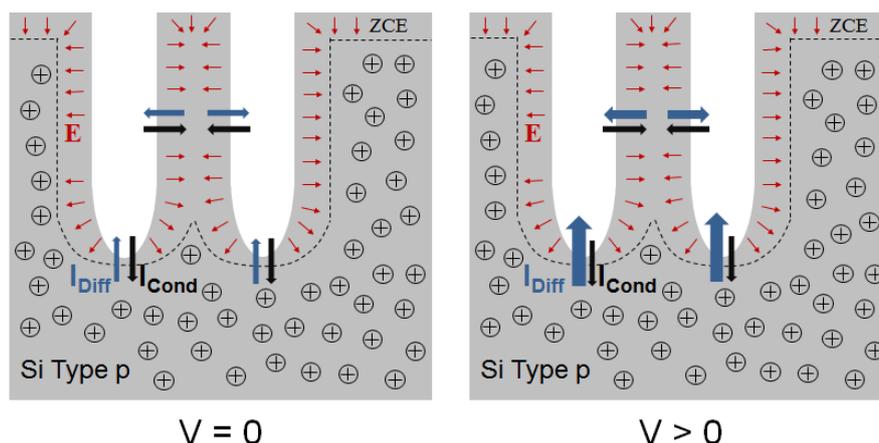


Figure 22 : Représentation schématique de la croissance de macropores dans le silicium de type p faiblement dopé ($\rho > 10 \Omega.cm$) [32].

Tout comme dans le type n, il est possible d'ordonner la croissance des macropores. La formation d'une matrice de sites d'initiation ordonnés à la surface du silicium affine localement et périodiquement la ZCE et favorise ainsi la croissance de macropores ordonnés [32].

En raison de la forte porosité des couches, les macropores dans le silicium de type p sont très fragiles. Le nombre d'applications est donc limité. Néanmoins, nous trouvons quelques articles dans les domaines du photovoltaïque [90] ou de la microélectronique [91].

I.A.2.b.v. Structures hybrides

Enfin, dans certaines conditions, il est aussi possible de développer des structures hybrides micro/macroporeux ou méso/macroporeux. Il s'agit souvent de couches macroporeuses partiellement ou complètement remplies de silicium micro ou mésoporeux. De telles structures sont généralement observées dans des substrats de type n ou p (cf. Figure 23).

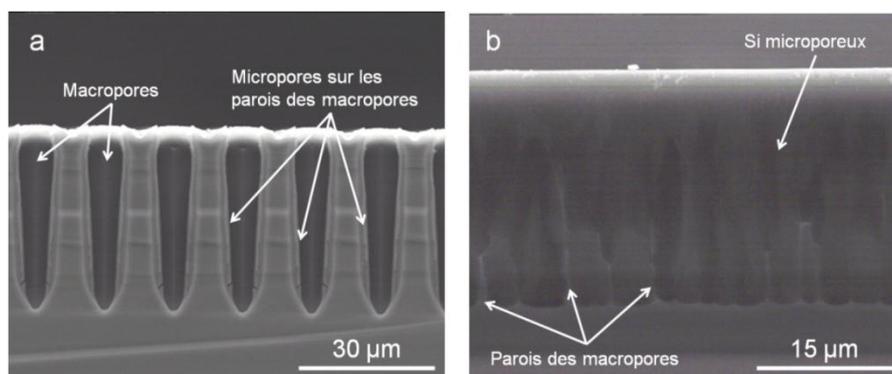


Figure 23 : Image MEB en coupe de macropores (a) partiellement remplis de silicium microporeux dans le type n ou (b) totalement remplis de silicium microporeux dans le type p.

Les structures hybrides présentent certains avantages par rapport aux structures simples, en particulier pour allier la forte surface spécifique des matériaux micro- ou mésoporeux et la tenue mécanique du silicium macroporeux.

I.A.3. Conditions expérimentales de gravure du silicium (macro)poreux

Cette partie, plus expérimentale, vise à détailler les conditions dans lesquelles les échantillons ont été anodisés, notamment les macropores. Les paramètres expérimentaux rapportés par la suite correspondent principalement aux conditions de croissance de macropores, en particulier dans le silicium de type n. Nous verrons que la maîtrise de la croissance des pores ainsi que la reproductibilité des expériences requièrent un contrôle parfait des paramètres d'anodisation et des caractéristiques du substrat.

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux problématiques spécifiques de la gravure de macropores pour leur application aux TSV. Le débouchage des macropores pour les rendre complètement traversants ainsi que les grands principes de la gravure localisée du silicium seront développés. La limitation de la croissance des pores à certaines zones du substrat est un élément indispensable à son application à l'échelle industrielle pour bon nombre de domaines. Par conséquent, nous récapitulerons les différents matériaux de masquages expérimentés dans la littérature chacun présentant ses avantages et ses inconvénients. Enfin, nous décrirons un nouveau matériau de masquage, un polymère fluorocarboné (ou fluoropolymère) hautement résistant au HF au cours de l'anodisation et favorisant ainsi la localisation de caissons profonds (cf. II.E).

I.A.3.a. Paramètres d'anodisation

I.A.3.a.i. Géométrie de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique est le lieu de la gravure du silicium. Pour résumer sommairement, il s'agit d'un récipient pouvant contenir l'électrolyte dans lequel sont immergées au moins deux électrodes (dont l'échantillon de silicium) reliées à un générateur de courant et/ou de tension (cf. Figure 2). Le premier impératif est l'emploi de matériaux (la contre-électrode et le contenant) inertes au contact de l'électrolyte, en particulier à l'acide fluorhydrique.

Pour des raisons d'uniformité et de reproductibilité de gravure, des cellules électrochimiques plus sophistiquées ont été créées. Les cellules « horizontales » (dont les

électrodes sont en vis-à-vis mais à l'horizontale) sont mieux adaptées à la gravure du silicium que les électrodes verticales car elles facilitent le dégagement de dihydrogène inhérent à la formation de silicium poreux (cf. Figure 24). Dans cette configuration, l'échantillon n'est pas totalement immergé, seule la face anodique est en regard avec l'électrolyte. Le contact avec le circuit s'effectue donc par la face arrière.

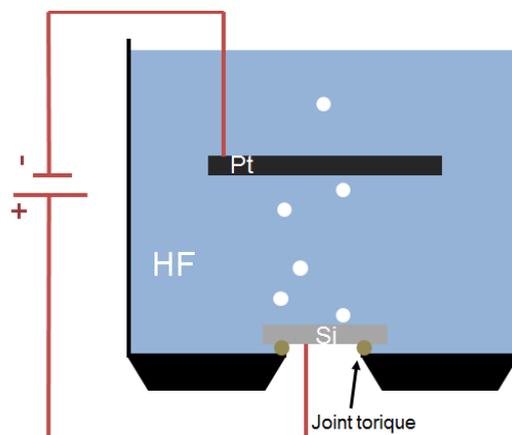


Figure 24 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à électrodes horizontales.

La problématique majeure des cellules électrochimiques simples, qu'elles soient verticales ou horizontales, est l'uniformité de l'anodisation du silicium. En raison de la forte résistivité du substrat, la gravure du silicium n'est totalement pas homogène. Pour pallier ce phénomène, le plus simple est de déposer une couche métallique sur la face arrière du substrat et de la connecter au circuit électrochimique. Mais, dans le cas présent, nous désirons limiter au maximum la contamination du semi-conducteur par des dépôts métalliques. Nous employons donc une cellule électrochimique à double cuve (cf. Figure 25) qui permet à la fois de garantir l'ohmicité du contact sur la face arrière du substrat (si ce dernier est dopé) et de limiter sa contamination [12]. Pour des substrats moyennement à fortement résistifs ($\rho > 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$), il est nécessaire de doper la face arrière pour obtenir un bon contact ohmique (voir partie I.A.3.b.iii). Ces cellules électrochimiques sont donc composées de deux cuves, chacune d'entre-elles contenant une électrode conductrice (en platine par exemple). Les deux demi-cellules sont isolées l'une de l'autre par l'échantillon scellé entre deux joints toriques. Les deux électrodes sont polarisées à l'aide d'un générateur de courant/tension et polarisent indirectement – via l'électrolyte – le silicium. Le contact électrolytique assure une gravure plus homogène du substrat. La cellule peut être modélisée par deux circuits électrochimiques en série (de gauche à droite sur le schéma Figure 25 : anode-cathode-anode-cathode). D'un point de vue sécurité, ce système permet de fabriquer des couches poreuses traversantes sans répandre de l'électrolyte (toxique) sur le plan de travail. Ce type de cellule présente néanmoins certains défauts, en particulier les surtensions imputées aux différentes interfaces

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

du circuit électrochimique qui augmentent artificiellement le potentiel d'anodisation du silicium poreux [92]. Ceci rend la comparaison des conditions de gravure difficile avec celles obtenues dans la littérature pour des configurations de cellules différentes.

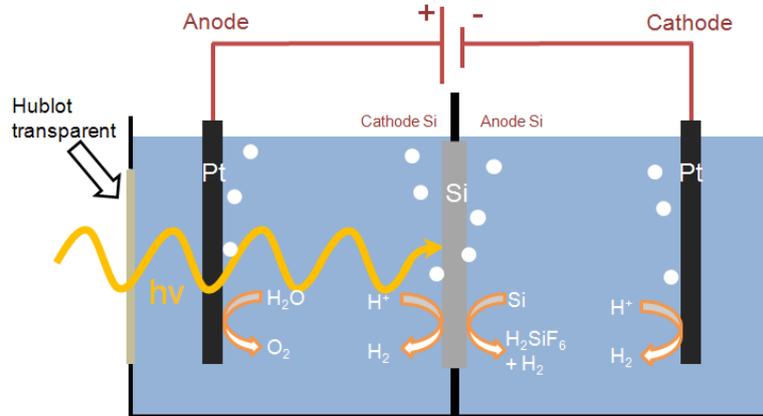


Figure 25 : Représentation schématique d'une cellule électrochimique à double cuve.

Au cours des expériences décrites par la suite, nous avons utilisé deux cellules électrochimiques à double cuve. La première – d'une contenance de 8 l environ – permet l'anodisation de plaquettes de silicium entre 1 et 6 pouces de diamètre (Figure 26). Le porte-échantillon assure l'étanchéité entre les deux demi-cellules. Les électrodes de platine en regard avec l'échantillon à anodiser mesurent également 6 pouces de diamètre. L'échantillon à anodiser est situé à 7 cm de chaque électrode de platine. Au cours de nos expériences, nous avons essentiellement travaillé avec le porte-échantillon d'ouverture égale à 1 pouce. Notons que cette cellule est également dotée d'un hublot transparent à la lumière visible pour les expériences d'anodisation sous éclairage (voir I.A.3.a.iv).

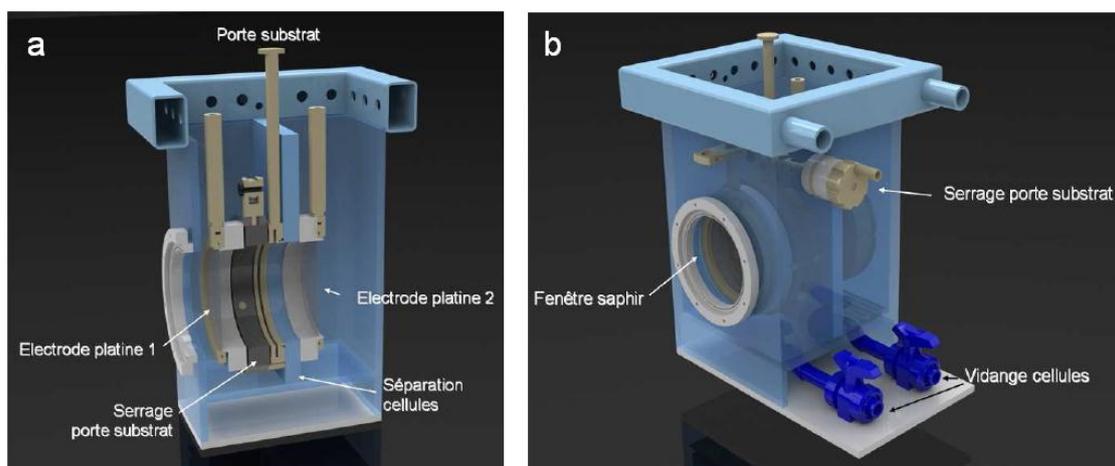


Figure 26 : (a) Coupe transversale et (b) vue globale de la cellule électrochimique à double cuve développée par AMMT®. D'une contenance de 8 l, elle permet l'anodisation de plaquettes de silicium jusqu'à 6 pouces de diamètre.

Pour des échantillons plus petits (inférieurs à 1 pouce de diamètre), nous avons eu recours à une cuve de moindre contenance également fabriquée par AMMT® (cf. Figure 27). Cette cellule est destinée à des échantillons de 1 cm à 3 pouces de diamètre. Le volume d'électrolyte maximum est de 850 ml. Elle dispose également de deux agitateurs magnétiques présents au fond de chaque demi-cuve qui assurent l'homogénéité de la concentration de l'électrolyte contrairement à la « grande » cellule où aucun moyen de convection n'est disponible.

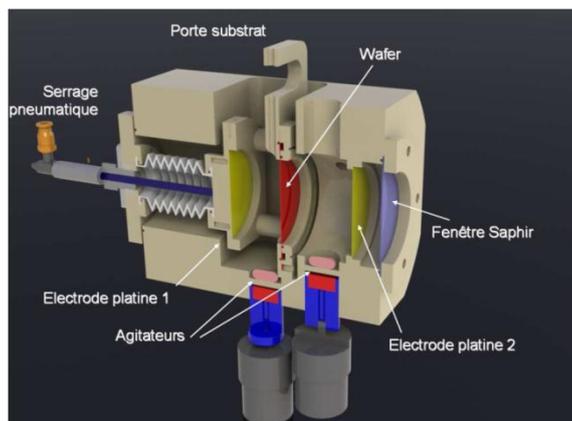


Figure 27 : Coupe transversale de la cellule électrochimique destinée aux petits échantillons (jusqu'à 3 pouces de diamètre).

Dans chacun des cas, nous utilisons des électrodes de platines. Elles présentent l'avantage d'être dotées d'une bonne conductivité électrique et d'être inertes en milieu HF même à forte polarisation. Néanmoins, le platine est connu comme un contaminant du silicium et malgré son inertie chimique, ces électrodes ne sont pas compatibles avec un procédé de microélectronique non contaminant (de type CMOS). De plus, le circuit électrochimique n'est composé que des deux électrodes de platine, il ne comporte donc pas d'électrode de référence. Les électrodes de référence, généralement composées d'une membrane de verre, ne sont pas compatibles avec le HF.

1.A.3.a.ii. Choix de l'électrolyte

Dans la grande majorité des cas, l'électrolyte est composé de HF (permettant la dissolution du silicium), d'eau (présent à 50% massique dans la solution mère de HF) ainsi d'autres additifs (acide acétique, éthanol, agents tensio-actifs) dont nous étudierons l'influence en détail au cours du (partie II.D).

La teneur en HF de la solution définit la quantité d'ions réactifs (HF_2^-) en solution (Figure 5 et Figure 7). Cette concentration est donc directement liée à la densité de courant limite entre les régimes de formation de silicium poreux et d'érosion (J_{PS}). Une relation

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

empirique de type Arrhenius définie par Lehmann [9] prédit la valeur du J_{PS} en fonction de la teneur en HF (cf. Équation 14 et Figure 28). Dans cette équation, C représente la constante de la loi d'Arrhenius ($68431 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), [HF] : la concentration en acide fluorhydrique (en % massique), ξ : l'exposant correctif entre 1 et 1,5 (la meilleure correspondance étant 1,35 [93]), E_a : l'énergie d'activation de la réaction (égale à 0,415 eV), k : la constante de Boltzmann et enfin T : la température de la solution (en K). La densité de courant appliquée (J_{appl}) est donc indirectement dépendante de la teneur en HF de la solution.

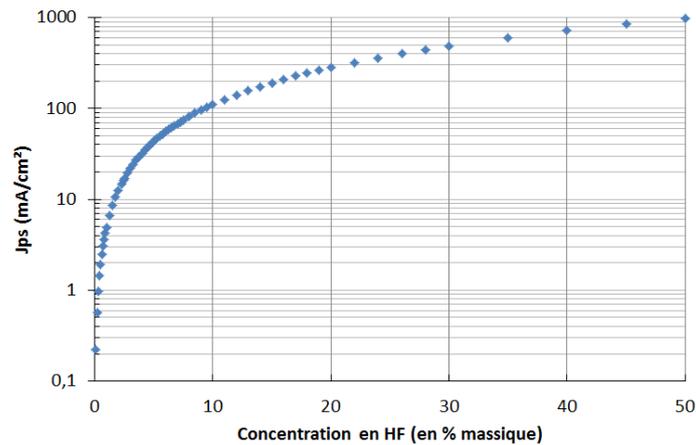


Figure 28 : Evolution de la densité de courant limite entre les régimes de formation de silicium poreux et d'érosion (J_{PS} en mA/cm²) en fonction du pourcentage massique de HF dans l'électrolyte (de 0 à 50% massique) à 293 K d'après l'Équation 14.

$$\text{Équation 14} \quad J_{PS} = C \cdot [HF]^{\xi} e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

Dans le silicium de type n faiblement dopé, la concentration en HF est également intimement liée à la cinétique de croissance des pores. L'Équation 15 décrit l'évolution de la vitesse de croissance des pores (v) en fonction de J_{PS} , de la valence de la réaction (n), de la charge élémentaire de l'électron (e) et de la densité atomique du silicium ($N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$).

$$\text{Équation 15} \quad v = \frac{J_{PS}}{n \cdot e \cdot N_{Si}}$$

D'après l'Équation 14 et l'Équation 15, il est possible de lier [HF], la quantité d'espèces réactives disponibles à l'interface électrolyte/semi-conducteur avec v , la vitesse de dissolution du silicium pour une porosité supposée constante (Équation 16). Plus la teneur en espèces actives en solution est importante, plus la vitesse de dissolution du substrat est élevée.

$$\text{Équation 16} \quad v = \frac{C \cdot [HF]^{\xi} e^{\frac{-E_a}{kT}}}{n \cdot e \cdot N_{Si}}$$

Dans la littérature, la formation de silicium poreux a été étudiée dans une large gamme de concentration (entre 0,1 et 50% massique). Mais dans la pratique, la croissance de macropores ne requiert que des solutions faiblement à moyennement concentrées en HF ($[HF] < 10\%$ massique). Ceci s'explique à la fois par des contraintes de qualité de parois de pores, et d'efficacité de photo-génération de porteurs (spécifique aux substrats de type n). Nous verrons par la suite (cf. I.A.3.c.i) qu'une concentration de HF élevée limite la profondeur maximale des pores [94], et rend les parois des pores plus rugueuses [68, 95].

Enfin, notons que la vitesse de formation de silicium poreux est par ailleurs largement influencée par la température de l'électrolyte [96]. Une variation de quelques degrés engendre de fortes déviations de la porosité car J_{PS} est directement lié à la température de la solution (cf. Équation 14).

I.A.3.a.iii. Source de courant/tension

La gravure électrochimique nécessite l'injection d'un courant imposé ou généré par l'établissement d'une différence de tension entre les deux électrodes du circuit. Nous avons vu précédemment que J_{appl} (respectivement le potentiel appliqué E_{appl}) détermine le régime de gravure mais aussi la porosité de la couche. Sachant que nous anodisons des échantillons de faible surface (1 pouce de diamètre) et que les solutions sont faiblement concentrées en HF (une solution de HF 5% massique correspond à un J_{PS} de 43,5 mA/cm² d'après l'Équation 14), la gravure ne nécessite pas des sources de courant très élevées. De même pour la gamme de tension où, E_{PS} (potentiel relatif au J_{PS}) est situé aux alentours de 5 à 7 V/CE maximum.

Nous disposons donc d'une source Keithley 1 A/20 V commandée par un logiciel LabView[®] et d'un potentiostat/galvanostat BioLogic[®] doté d'un booster 20 A/20 V et commandé par le logiciel ECLab[®].

I.A.3.a.iv. Eclairement

La photo-génération de porteurs minoritaires dans un substrat de type n faiblement dopé modifie radicalement la morphologie de la couche poreuse. De couches méso/macroporeuses obtenues par claquage par avalanche dans l'obscurité, il est possible de faire croître des macropores de diamètre micrométrique par éclaircissement de la face arrière. Enfin, si les porteurs sont photo-générés sur la face avant, nous observons des structures hybrides de macropores partiellement remplis de silicium microporeux [97]. D'un point de vue électrochimique, l'éclaircissement régit la densité de courant limite qu'il est possible d'atteindre (cf. Figure 29).

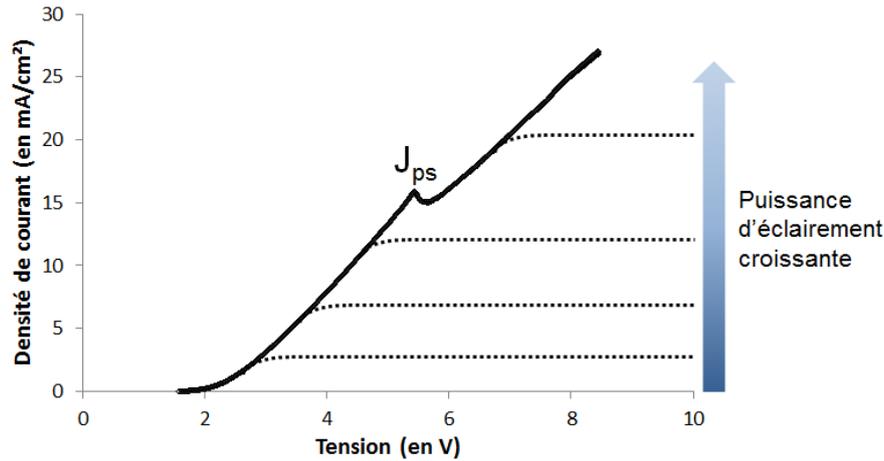


Figure 29 : Courbe voltampérométrique d'un échantillon de type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) anodisé dans un électrolyte mélange de HF 2,5% et de CTAC 120 ppm (en trait plein). Plus la puissance d'éclairage est élevée, plus la densité de courant limite correspondante augmente (traits pointillés).

La qualité de l'illumination est définie par : la longueur d'onde (ou gamme de longueur d'onde) de la source lumineuse, l'intensité ainsi que l'éloignement entre cette source et le substrat. La génération ou non de paires électron-trou est déterminée par la largeur de la bande interdite du silicium (1,21 eV). Cette bande interdite correspond à une longueur d'onde de 1100 nm environ. Si la longueur d'onde de la source est supérieure à cette valeur, la photo-génération est impossible. A l'opposé, le silicium absorbe fortement les photons dont la longueur d'onde est inférieure à 600 nm. Dans ce cas, les paires électron-trou sont uniquement photo-générées à l'interface de la face arrière et non dans le matériau.

L'intensité de l'éclairage ainsi que la distance entre le substrat et la source lumineuse sont deux paramètres étroitement liés. Plus la source lumineuse émet de photons, plus le nombre de paires photo-générées est élevé. De même, lorsque nous approchons la source lumineuse du substrat, nous augmentons la quantité de photons reçus. L'un des principaux défauts de la configuration de cellules à double cuve est d'ailleurs la distance élevée entre la source lumineuse et le silicium (environ 10 cm cf. Figure 25) qui abaisse considérablement l'efficacité de l'éclairage. Si la puissance de la source est trop faible (ou bien la source est trop éloignée du substrat), la génération de trous est inférieure à J_{appl} . Ceci conduit à une augmentation drastique de la tension correspondante qui induit des phénomènes de claquage sur les parois des macropores (cf. Figure 30). Enfin, notons que, plus la puissance d'éclairage est élevée, plus la solution électrolytique chauffe en raison de sa proximité avec la source lumineuse. Une variation de la température de la solution induit une dérive des paramètres de gravure (notamment J_{appl} cf. Équation 14) qui peut avoir son importance lors d'anodisations de longues durées (plusieurs heures).

Expérimentalement, nous avons opté pour une lampe de type halogène (140-150 W), qui permet de photo-générer suffisamment de trous pour anodiser des échantillons jusqu'à 30 à 40 mA/cm² de photo-courant. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous avons choisi de limiter la concentration maximale en HF à 5% massique ($J_{PS} \approx 43,5$ mA/cm²).

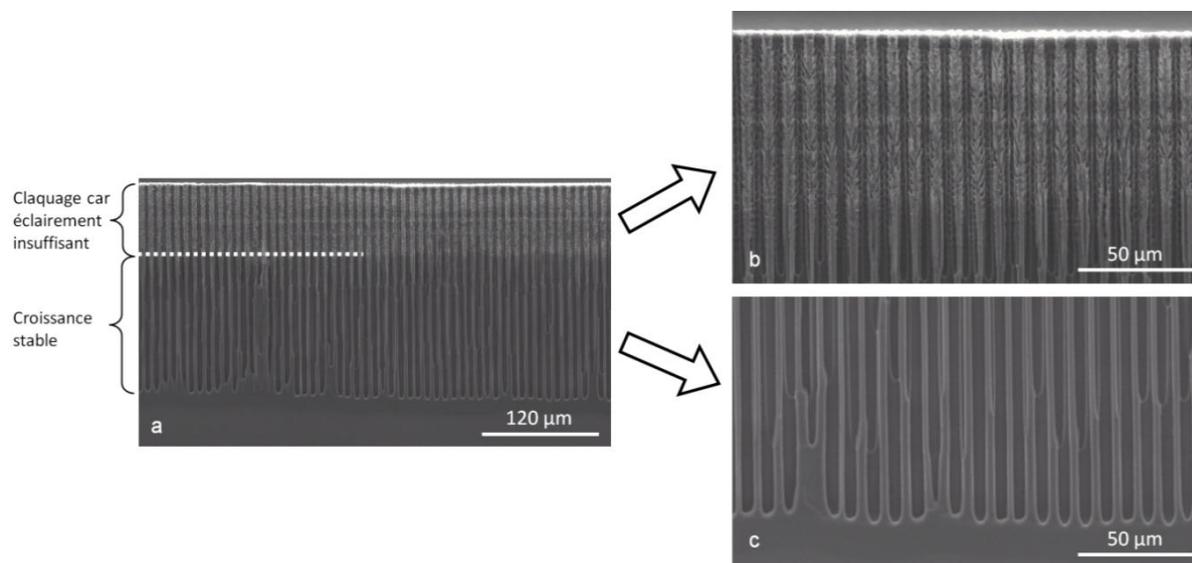


Figure 30 : Influence de l'éclairement sur la croissance de macropores. Croissance d'une matrice de macropores ordonnés en régime galvanostatique ($J_{appl} = 17,5$ mA/cm²). (a) Vue générale de la section des macropores. (b) Grossissement du haut de l'image (a), la longueur de diffusion des trous est insuffisante pour photo-générer des porteurs sur la face anodique en début d'anodisation, nous observons des phénomènes de claquages sur les parois des macropores. (c) Grossissement du bas de l'image (a), à partir d'une certaine profondeur gravée, la quantité de trous devient suffisante pour garantir la croissance des macropores. Ainsi les phénomènes de claquage s'estompent.

1.A.3.b. Caractéristiques du substrat

Nous avons précédemment vu que le type et le dopage du substrat sont deux paramètres primordiaux définissant, au final, la morphologie de la couche poreuse. Au-delà de ces deux facteurs, l'orientation cristalline ainsi que la préparation de la plaquette sont autant de paramètres nécessaires à la mise en place de procédés de gravure de qualité et répétables.

1.A.3.b.i. Résistivité

La quantité de dopants (donc de charges) dans le silicium est le principal responsable des différences de mécanisme de gravure et donc des morphologies observées (cf. Figure 13). Pour rappel, les macropores ne se forment que dans un substrat silicium résistif ($\rho > 0,1$ Ω .cm dans le type n [66] et > 10 Ω .cm dans le type p [95]). Il n'existe pas de limite supérieure de résistivité pour la croissance de macropores [89, 98, 99].

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

Dans le cas particulier du type n où la dissolution du silicium est assurée par des porteurs photo-générés, il convient de porter attention à la longueur de diffusion de ces porteurs. Une fois la paire électron-trou formée, les trous diffusent vers l'interface anodique sur une certaine longueur (dépendant du dopage du substrat) avant de se recombinaison. Il est indispensable que la profondeur de pénétration du photon dans le matériau additionnée à la longueur de diffusion moyenne des trous dans le semi-conducteur soit supérieure à l'épaisseur de la plaquette de silicium. Dans le cas contraire, les trous ne peuvent pas diffuser en nombre suffisant jusqu'à l'interface réactionnelle (cf. Figure 30). Dans la pratique, nous employons des substrats de silicium plus fins que la norme ($e < 300 \mu\text{m}$ d'épaisseur) pour des matériaux modérément dopés ($\rho \approx 1,5 \Omega.\text{cm}$). Ceci permet de contrebalancer la baisse de la longueur de diffusion inhérente à l'augmentation du dopage du substrat.

I.A.3.b.ii. Orientation

L'orientation du substrat revêt une importance particulière pour la croissance des pores et notamment des macropores. En effet, l'orientation des macropores est régie par celle du substrat. Comme illustré Figure 31, la direction cinétiquement favorisée est [100] au dépend des autres directions cristallographiques en régime cristallographique, c'est-à-dire lorsque J_{appl} est proche de J_{PS} [60]. Il convient donc de choisir avec précaution l'orientation du substrat pour faire croître les macropores dans la direction désirée. Notre objectif étant la formation de macropores traversants, nous nous sommes cantonnés à l'utilisation de substrats {100} afin d'assurer une croissance de pores rectilignes.

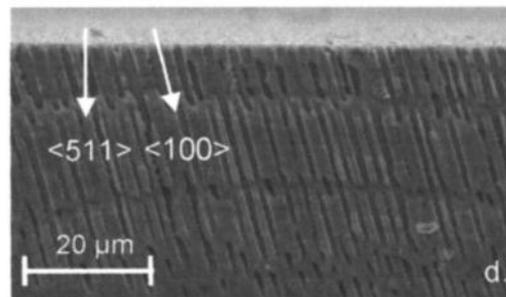


Figure 31 : Image MEB représentant la croissance de macropores dans un substrat de type p {511} après anodisation dans une solution mélange de HF et de diméthylformamide (d'après [60]).

I.A.3.b.iii. Préparation de l'échantillon

Avant la gravure électrochimique, la face arrière des substrats moyennement à fortement résistifs ($\rho > 0,1 \Omega.\text{cm}$) doit obligatoirement être dopée. En effet, dans cette gamme de résistivité, le contact entre l'électrolyte et la face arrière du substrat dans les double-cuves

électrochimiques est assez résistif. Cette résistance entraîne une surtension supplémentaire à l'anodisation accompagnée d'importantes inhomogénéités de croissance des pores (cf. Figure 32). Le dopage de la face arrière par un procédé de dépôt sol-gel/recuit ou d'implantation/activation des dopants abaisse la résistance du contact électrolyte/semi-conducteur. Le type de dopage dépend de la nature du substrat d'origine : une plaquette type n est dopée n^+ et une plaquette type p, p^+ . Ainsi, la tension d'anodisation diminue donc de manière sensible et la gravure s'homogénéise.

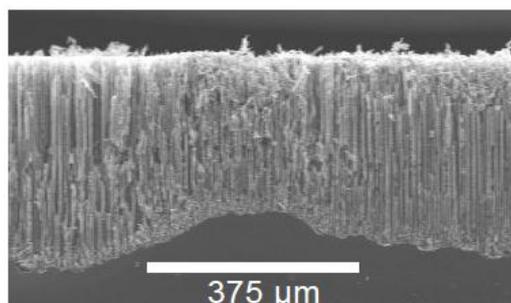


Figure 32 : Anodisation d'un échantillon de type p ($\rho \approx 40 \Omega.cm$) sans dopage p^+ de la face arrière [100].

I.A.3.c. Problématiques spécifiques des couches poreuses traversantes

Le nombre d'applications de pores dits « traversants », c'est-à-dire dont la profondeur est égale à l'épaisseur de la plaquette, est encore aujourd'hui assez limité. Néanmoins, des substrats mésoporeux [101, 102] et macroporeux [103, 104] traversants ont été testés pour des applications de piles à combustibles. Nous nous proposons d'en faire de même pour l'application aux TSV. Ce genre de structures nécessite des temps de gravure élevés (plusieurs heures) au cours desquelles tous les paramètres de gravure doivent demeurer constants.

I.A.3.c.i. Défauts de gravure des couches profondes

Le principal paramètre qui affecte la qualité de macropores traversants est la teneur en HF de l'électrolyte. En effet, dès lors que des macropores profonds sont gravés (c'est-à-dire au-delà 100 à 200 µm de profondeur) des défauts tels que des inhomogénéités de croissance sont susceptibles d'apparaître (voir une illustration Figure 33). Ces phénomènes sont attribués à l'accumulation de produits de réaction en fond de pores [94], à la chute de la concentration locale en HF [105] ainsi qu'à la présence de bulles d'hydrogène dans les pores. D'après la littérature, une faible teneur en HF facilite la croissance stable de macropores plus profonds (cf. Figure 34).

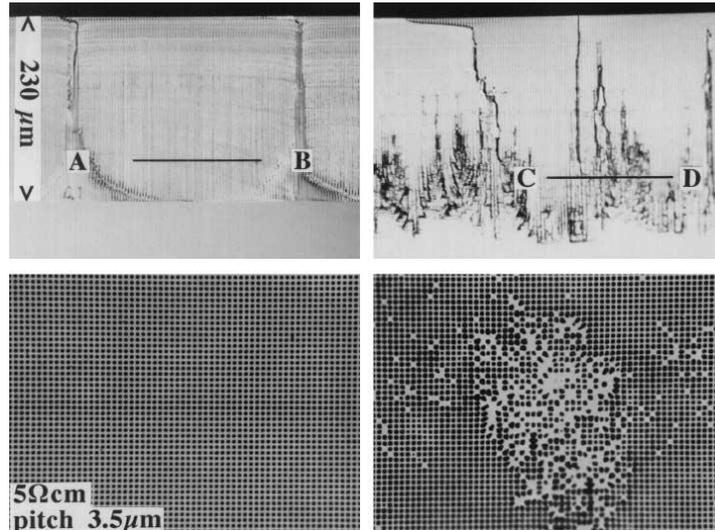


Figure 33 : Illustration de l'influence de la concentration de l'électrolyte en HF sur la profondeur limite de croissance de macropores ordonnés. A gauche, vues en coupe (en haut) et suivant la ligne A-B (en bas) de macropores gravés dans un électrolyte faiblement concentré en HF. A droite, observations du même échantillon anodisé dans une solution plus concentrée en HF (d'après [94]).

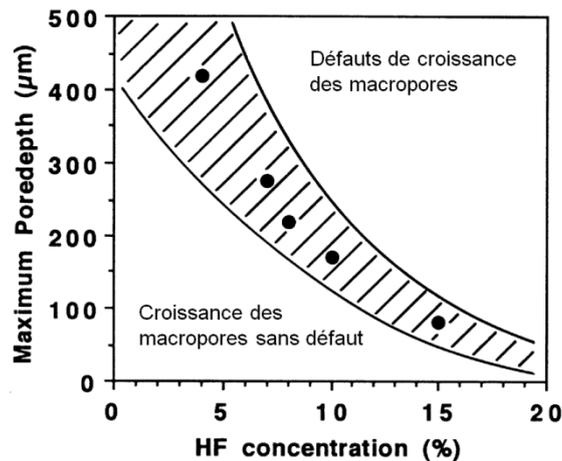


Figure 34 : Graphique décrivant l'évolution de la profondeur limite de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type n en fonction de la concentration massique en HF de la solution (d'après [94]). La zone hachurée délimite la gamme de profondeur maximale de croissance stable des pores qui peut être fonction du design des matrices.

D'un point de vue pratique, nous disposons de plaquettes de silicium d'une épaisseur égale à 240 ou 300 μm . Pour la réalisation de macropores traversants, nous avons donc limité la teneur en HF de l'électrolyte à 5 % massique. La vitesse de gravure étant liée à la teneur en HF (cf. Équation 16), cette valeur semble un bon compromis entre la garantie d'obtention de couche traversante homogène et une durée minimale d'anodisation. Pour un substrat de type n, une fois la concentration en HF fixée, la durée d'anodisation approximative peut être calculée, la vitesse de gravure demeurant pratiquement constante en fonction de J_{appl} . 4 heures

environ suffisent pour traverser une plaquette de 300 μm d'épaisseur dans une solution à base d'HF 5 % massique.

I.A.3.c.ii. Retrait du socle conducteur sur la face arrière

En raison du dopage (n^+ ou p^+ selon le type initial du silicium) de la face arrière de la plaquette, méthode utilisée pour garantir un bon contact ohmique face arrière durant l'anodisation, les macropores ne débouchent pas complètement. Ils ont même tendance à « s'écraser » contre cette couche fortement dopée. En effet, nous pouvons voir Figure 35 que le dopage n^+ face arrière empêche le débouchage des macropores.

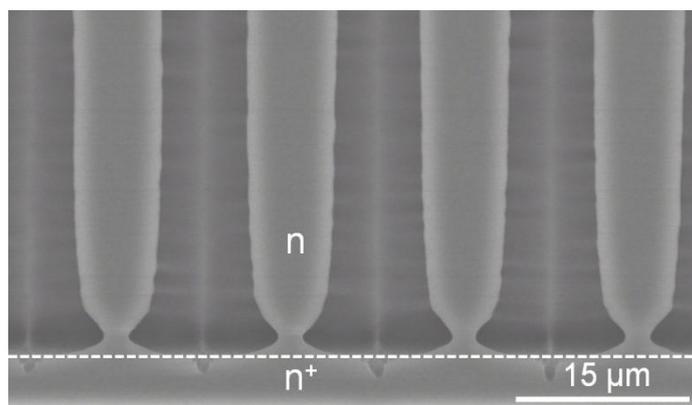


Figure 35 : Image MEB du fond des pores d'un échantillon type n (1,5 $\Omega\cdot\text{cm}$) anodisé 4h25 dans HF 5% - Ethanol 20% à 11,6 mA/cm^2 . Le phénomène d'écrasement des pores observé avant leur débouchage sur la face arrière est imputé à la présence d'une couche dopée n^+ .

Pour retirer la couche dopée sur la face arrière et ainsi permettre aux pores de traverser complètement le substrat, trois options s'offrent à nous :

- le retrait par voie physico-chimique sèche (Reactive Ion Etching ou RIE),
- la gravure électrochimique,
- la gravure humide en milieu alcalin.

Dans un premier temps, nous avons choisi de retirer l'opercule restant par plasma de SF_6 (RIE). Sur la Figure 36, nous pouvons constater que les macropores ne sont débouchés qu'en partie. Certaines zones n'ont pas été complètement ouvertes en raison de phénomènes de micro-masquages que nous imputons à des défauts créés sur la face arrière (cathodique) durant la gravure électrochimique. De plus, la gravure sèche étant relativement isotrope, nous avons observé un évasement conséquent des pores, les parois étant gravées au même titre que la couche à retirer.

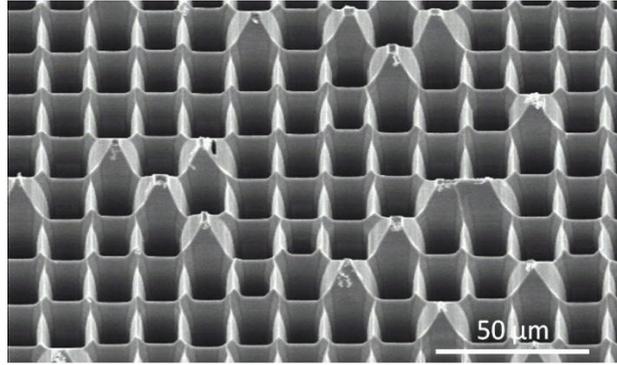


Figure 36 : Image MEB représentant la face arrière d'une matrice traversante après gravure RIE. Bien que l'opercule ait été retiré, tous les pores n'ont pas pu être débouchés probablement en raison de micro-masquages sur la face arrière de l'échantillon.

La seconde technique consiste à anodiser le socle conducteur avant de graver les macropores [103]. Pour cela, il suffit d'inverser la polarité du courant appliqué. La couche de silicium mésoporeux formée est facile à retirer en milieu alcalin. En revanche, cette couche poreuse limite l'efficacité du contact ohmique et donc l'homogénéité de la croissance des macropores.

La troisième technique employée est la gravure humide du socle à l'aide d'une solution alcaline. Les hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH) sont connus pour leur tendance à graver le silicium de manière anisotrope [4]. Nous avons donc eu recours à une solution faiblement concentrée en KOH (2% massique) à température ambiante. Néanmoins, pour que cette technique soit efficace, il faut que la couche n^+ face arrière soit suffisamment fine pour que son retrait n'affecte pas trop les parois des macropores. En d'autres termes, l'épaisseur des parois doit être plus de deux fois inférieure à celle de l'opercule (soit 1 à 2 μm maximum) sans quoi les parois des macropores seront, elles-aussi, gravées. Nous pouvons voir sur la Figure 37a que les parois des pores sont légèrement facettées par la gravure anisotrope. La Figure 37b illustre l'état de face arrière où les macropores ont totalement traversé. Nous n'observons pas les défauts de micro-masquage observés après RIE.

En conclusion, la technique de gravure des macropores par une solution alcaline faiblement concentrée à basse température semble la mieux indiquée pour le retrait de la couche dopée sur la face arrière du substrat.

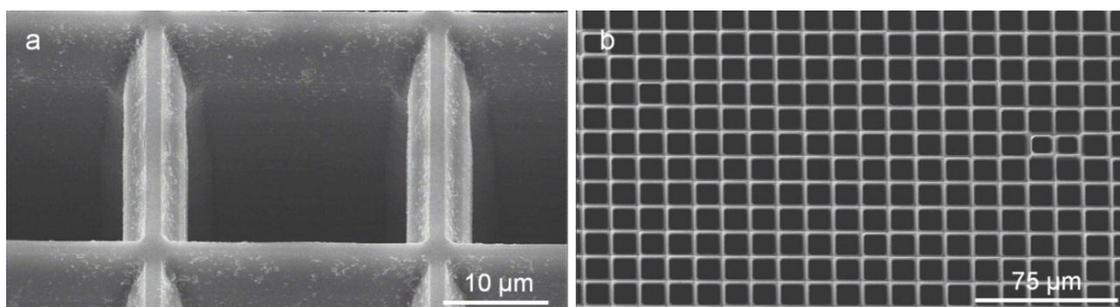


Figure 37 : Images MEB d'un échantillon après immersion dans une solution KOH (2% massique) durant 5 heures. (a) Vue des macropores face avant, les pores sont facettés par la gravure anisotrope. (b) Vue de la face arrière après retrait de la couche dopée n^+ et libération des macropores.

I.A.3.d. Problématique de la localisation des caissons poreux

Techniquement, durant l'anodisation, la croissance des pores n'est localisée que par le joint torique qui isole chaque demi-cellule électrochimique. Néanmoins, quelle que soit la morphologie des pores (du micro au macroporeux), bon nombre des applications énoncées précédemment ne requièrent pas la gravure de toute la surface du substrat. La localisation de caissons poreux est l'un des principaux facteurs limitant son transfert à l'échelle industrielle. Dans le cadre de la réalisation de TSV, la localisation d'un pore unitaire et/ ou d'un chemin de macropores est déterminante pour assurer la viabilité du procédé. Afin de localiser ces caissons poreux, de nombreux matériaux de masquages ont été expérimentés au cours de ces dernières années. Chacun présente ses spécificités et ne peut être employé que pour des conditions d'anodisations bien définies, principalement une durée d'immersion dans l'électrolyte relativement limitée.

Dans un second temps, nous décrivons un procédé de masquage innovant à base de fluoropolymère (FP), un matériau inerte en milieu HF. Du fait de son inertie chimique, mais aussi de sa facilité de dépôt et de retrait, le FP est le premier matériau qui peut être employé quelles que soient les conditions d'anodisations avec quelques précautions tout de même.

I.A.3.d.i. Masques utilisés dans la littérature.

Plusieurs stratégies de localisation des zones poreuses envisagées au cours de ces vingt dernières années ont été relatées dans la littérature. Il est possible de les classer en deux catégories :

- les masques qui influent sur les effets de désertions de porteurs dans le semi-conducteur (par dopage localisé),
- les masques déposés sur le silicium ou masques « durs » qui empêchent le contact entre électrolyte et semi-conducteur.

I.A.3.d.i.1. Masques par dopage localisé

L'objectif est de jouer sur les différents mécanismes de gravure électrochimique du silicium. Une sélectivité existe par exemple entre silicium de type n et p [27, 106, 107] ainsi qu'entre type p⁻ et p⁺ [108]. La localisation de caissons poreux dans le matériau s'effectue à partir de zones dopées à la surface de l'échantillon. Le masquage par dopage localisé a, par exemple, été utilisée pour la fabrication de tranchées traversantes un substrat de type n par la fabrication de chemins traversants p⁺ (par thermomigration d'aluminium) [109]. Cette technique n'a pas été retenue car les dimensionnels atteints ne sont pas adaptés à la formation d'une forte densité de via traversants [104].

I.A.3.d.i.2. Masques durs

La seconde option revient à déposer localement une couche permettant d'isoler physiquement l'électrolyte du silicium [53]. Pour être efficace, un masque dur doit répondre à trois critères :

- être inerte (ou à défaut quasi-inerte) chimiquement en milieu HF même à l'anode,
- ne pas endommager la couche poreuse après retrait,
- être facilement localisé par des procédés standards de gravure par photolithographie.

Dès lors que l'un de ces trois critères n'est pas respecté, la couche poreuse localement formée présente des défauts (état de surface de la couche poreuse, défauts de localisation...).

Le matériau de masquage peut être conducteur ou isolant. Dans l'hypothèse d'une couche conductrice, l'augmentation de la densité de courant locale en bord de masque (appelée « effet de bord ») est supposée limitée car les lignes de courant traversent aussi bien le masque que la couche poreuse [27]. Bon nombre de masques conducteurs ont été testés au cours d'une thèse précédente au sein du laboratoire [110]. Seuls les matériaux dotés d'une meilleure noblesse électrochimique (tels que l'or ou le platine) ne sont pas attaqués durant l'anodisation. Par contre, ces métaux catalysent la dissolution du silicium et par conséquent la formation de cratères sur les bordures de la zone à rendre poreuse [110]. De plus, ces masques présentent le défaut d'être contaminants pour le semi-conducteur.

Dans le cas de masques isolants, les lignes de courant passent obligatoirement par la zone ouverte, des effets de concentration des trous en bord de masque ainsi que des effets capacitifs plus ou moins importants sont donc observés [111, 112].

Au cours de ces vingt dernières années, une multitude de masques isolants ont été étudiés. Dès lors que nous souhaitons localiser une zone poreuse, il est indispensable de limiter le dépôt du masque sur les zones à protéger. Le matériau le plus simple en termes de localisation est la résine photosensible. C'est donc historiquement l'un des premiers masques utilisés pour la gravure de caissons poreux localisés [27]. Néanmoins, il n'est approprié qu'aux anodisations de courtes durées en raison de sa faible tenue en milieu HF (spécifiquement dans les solutions concentrées). Dans les faits, le problème de tenue du masque peut être contourné en changeant d'électrolyte. La cinétique de gravure des résines photosensibles traditionnelles est moindre dans une solution de HF tamponné (pH 7) que dans le HF [81].

Le masque en SiO_2 présente les mêmes défauts que la résine photosensible. Il est utilisé pour des gravures de très faibles durées en raison de sa rapide dissolution en milieu HF ($> 1 \mu\text{m}/\text{min}$ dans HF 50% massique) [113]. Néanmoins, le dépôt d'une couche de silicium polycristallin par voie chimique vapeur (ou CVD) sur le SiO_2 protège ce dernier contre l'attaque du HF [104, 114]. Des gravures électrochimiques de longues durées peuvent être ainsi réalisées. Néanmoins, la tenue du masque est assez limitée en bord de zone anodisée [115].

Le carbure de silicium (SiC) [116, 117] a également été testé en tant que masque protecteur. Ce masque doit être amorphe afin d'éviter sa dissolution dans le HF, le SiC monocristallin étant rendu poreux dans des conditions similaires au silicium [37]. Malgré tout, le retrait d'un tel masque n'est pas sélectif par rapport au silicium (le SiC , tout comme le silicium, est gravé par un plasma de CF_4). D'où la difficulté d'un retrait du masque sans endommager le caisson poreux.

Enfin, le masque le plus communément recensé dans la littérature est le nitrure de silicium (ou Si_xN_y) [116, 117, 118]. Malgré une bonne tenue dans le HF (notamment pour les Si_xN_y non-stœchiométriques fortement enrichis en azote déposés par voie chimique vapeur à basse pression (ou LPCVD) [110, 119]), les Si_xN_y présentent les mêmes défauts que le SiC , à savoir un retrait difficile sans détériorer la couche poreuse.

1.A.3.d.ii. Le masque fluoropolymère

Un nouveau matériau de masquage semblant satisfaire les trois critères mentionnés ci-dessus a été mis au point. Il s'agit d'un polymère fluorocarboné ou fluoropolymère (FP). Sa composition exacte n'a pas encore été déterminée. Il se dépose par plasma à température ambiante, les gaz précurseurs sont le C_2H_4 et le CHF_3 . Afin de faciliter son adhésion au

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

silicium, une première couche carbonée de quelques dizaines de nanomètres est déposée uniquement à partir de C_2H_4 . Sans cette couche d'accroche, le film n'adhère pas au substrat. De plus, l'épaisseur de la couche déposée influence également l'adhérence du masque sur le substrat. Une couche de FP d'épaisseur égale à 200 nm environ est considérée comme un bon compromis entre les défauts d'infiltrations observés sur des couches plus fines et le décollement du film observé sur des couches plus épaisses.

Le FP est un matériau complètement inerte chimiquement dans l'électrolyte, même à forte concentration en HF. Ce polymère est employé dans le domaine de la DRIE et notamment du procédé Bosch[®] où il sert de couche de passivation à la gravure d'espèces fluorées (par exemple SF_6) [83, 84]. Ce film protecteur présente également l'intérêt de se retirer de la même manière que la résine photosensible. En effet, ce polymère est gravé par un plasma d'oxygène à température ambiante, traitement qui ne détériore pas le silicium poreux.

Le procédé de localisation du silicium à partir du fluoropolymère est détaillé Figure 38. En raison de son retrait non-sélectif par rapport à la résine photosensible, le FP doit être protégé par un masque dur supplémentaire. Dans le cas présent, nous avons choisi une couche de SiO_2 déposée par PECVD à basse température (200°C). L'oxyde présente l'avantage de se retirer de lui-même durant l'anodisation (gravé par le HF). Néanmoins, en optimisant les paramètres de dépôt et de retrait de la résine, il est théoriquement possible de ne pas recourir au masque SiO_2 .

Enfin, notons que dans la cadre de la localisation d'une matrice de macropores ordonnés détaillée au cours du chapitre 2 (partie II.E), la matrice de sites d'initiation dans le silicium est gravée en milieu alcalin. Le masque FP présente également l'avantage d'être également résistant au KOH concentré (20 % massique) à haute température (80°C).

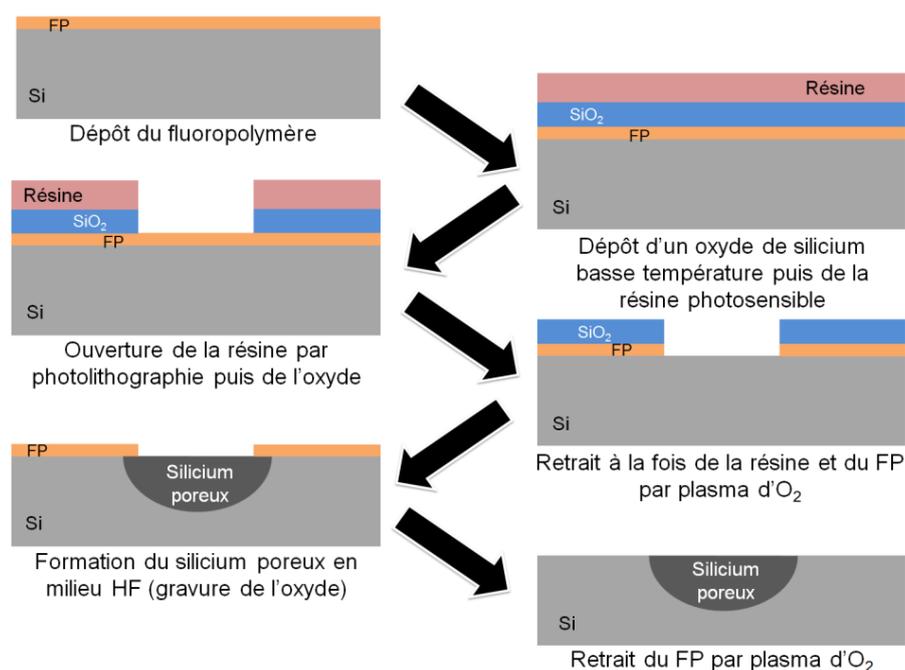


Figure 38 : Représentation schématique de la gravure localisée de silicium poreux à l'aide du masque fluoropolymère.

I.A.4. Conclusion sur la gravure électrochimique du silicium

Depuis sa découverte fortuite au cours des années 1950, le nombre d'études du silicium poreux n'a eu de cesse d'augmenter. Ce matériau, au coût de fabrication relativement limité [120], a attiré un grand nombre de scientifiques mais aussi – au cours de ces dernières années – d'industriels dans des domaines aussi différents que le bio-médical ou la microélectronique. Le silicium poreux se forme généralement par gravure électrochimique du silicium. Cette technique, la plus largement étudiée par la communauté scientifique, permet la formation rapide, et sur de grandes surfaces, d'une large gamme de morphologies de silicium poreux ; du micro- au macroporeux.

Dans un premier temps, nous avons décrit les grands principes théoriques de la gravure du silicium poreux : la présence de trous à l'interface électrolyte/silicium couplée à celle de l'acide fluorhydrique en solution assure la dissolution partielle du silicium. C'est l'optimisation des paramètres expérimentaux (composition de l'électrolyte, densité de courant et tension appliquées, éclairage, type de dopage et résistivité du substrat etc...) qui régit la morphologie de silicium poreux pour l'application souhaitée. Nous avons ensuite plus spécifiquement orienté notre étude sur la gravure de macropores, cette morphologie présentant les dimensionnels les mieux adaptés à la fabrication de TSV. Les caractéristiques

I.A Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

de formation du silicium poreux, depuis les conditions de gravure jusqu'aux applications du matériau sont récapitulées Figure 39.

D'un point de vue expérimental, nous avons énuméré les outils à notre disposition au sein du laboratoire pour la gravure électrochimique du silicium tels que le système d'éclairage la commande électrochimique et les cellules électrochimiques. Pour ces dernières, nous avons insisté sur l'intérêt des doubles cuves électrochimiques, spécifiquement pour la gravure de couches poreuses traversantes.

Enfin, nous nous sommes intéressés aux problématiques des macropores traversants en vue d'en faire des TSV. Deux principaux points ont été soulevés : la manière de faire traverser les macropores de manière homogène et les conditions de localisation de via unitaires et/ou chemins de via traversants. Nous avons choisi de faire déboucher les macropores par retrait du socle face arrière par gravure alcaline à basse température, cette option étant la moins dommageable pour le squelette macroporeux. Pour ce qui est de la localisation des caissons poreux, nous avons décrit la majorité des matériaux de masquages utilisés dans la littérature ainsi qu'un nouveau masque fluoropolymère complètement inerte en milieu HF. Son inertie chimique lui permet de protéger la surface du silicium même pour des anodisations de plusieurs heures. La croissance de macropores localisés sera expérimentée à l'aide de ce fluoropolymère au cours du chapitre 2 (partie II.E).

Durant la deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étape succédant à la formation de silicium poreux : le dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné en vue de rendre les macropores traversants conducteurs.

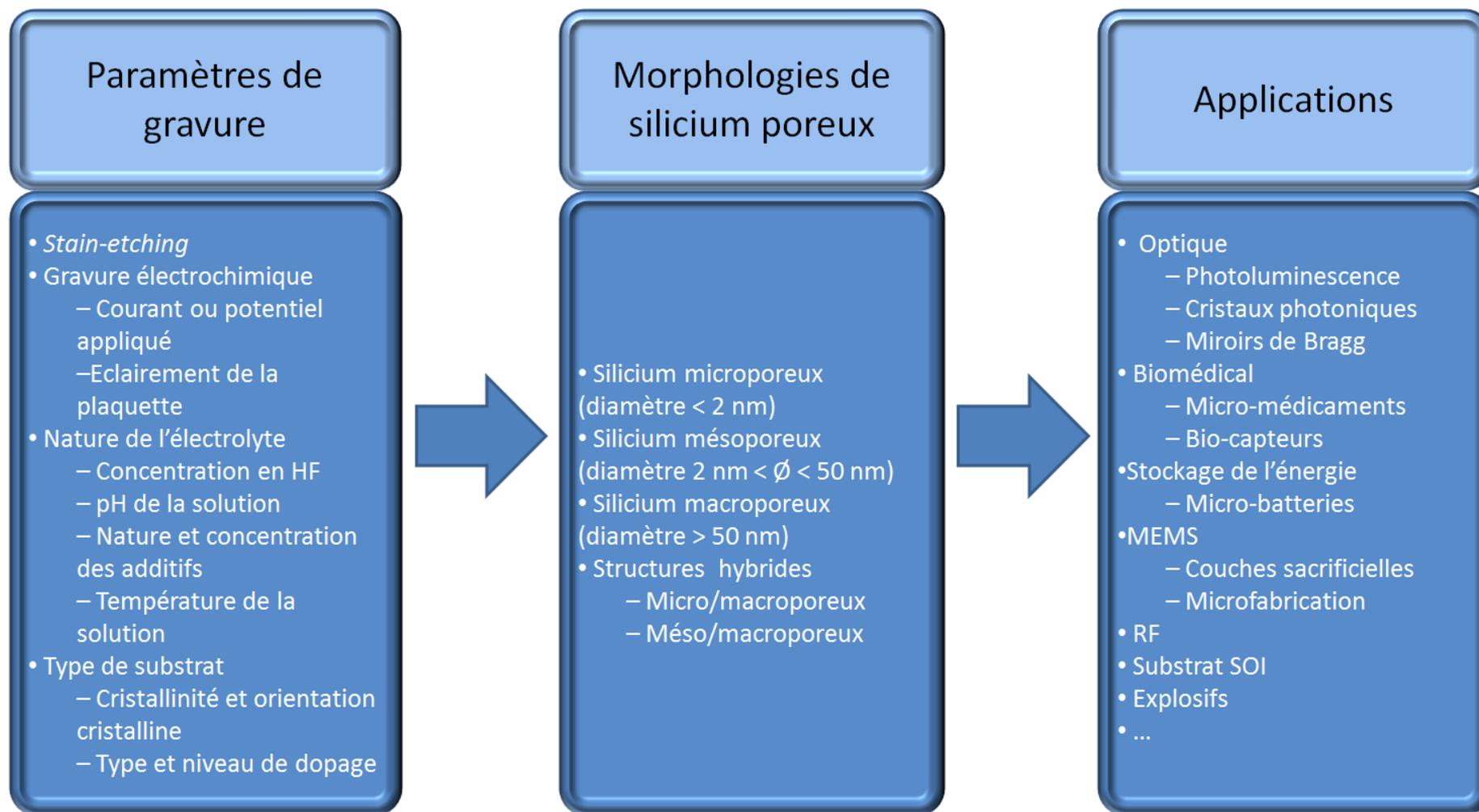


Figure 39 : Récapitulatif des caractéristiques de la formation de silicium poreux (paramètres de gravure et morphologies) puis certaines applications qui en découlent.

I.B. Principes de dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné pour application aux TSV

Pour répondre aux besoins grandissants du grand public en termes de performances des composants microélectroniques ainsi qu'à l'essoufflement de la réduction de leur dimensionnels (suivant la loi de Moore [121]), il est nécessaire de trouver de nouvelles voies de fabrication de ces composants. Depuis plus d'une décennie, une voie complémentaire à la loi de Moore est envisagée : la diversification des fonctions à l'échelle d'une puce (mémoires, microsystèmes électromécaniques, condensateurs etc.) ainsi que leur intégration non plus en 2 mais en 3 dimensions (cf. Figure 40) [122, 123]. Cette voie est connue sous l'appellation « More than Moore ». Bien que notre intérêt porte principalement sur les problématiques de l'intégration 3D, la diversification des composants sera développée en fin de chapitre 3 (III.D) à travers l'étude de la réalisation de condensateurs 3D à partir de matrices de macropores ordonnés.

L'intégration 3D résulte de l'utilisation du volume du substrat afin de limiter la surface des composants. De ce fait, il est possible d'en fabriquer un plus grand nombre par unité de surface. Grâce à cette architecture, les deux faces d'une même plaquette peuvent être fonctionnalisées. Les puces sont ensuite superposées et soudées (cf. Figure 40).

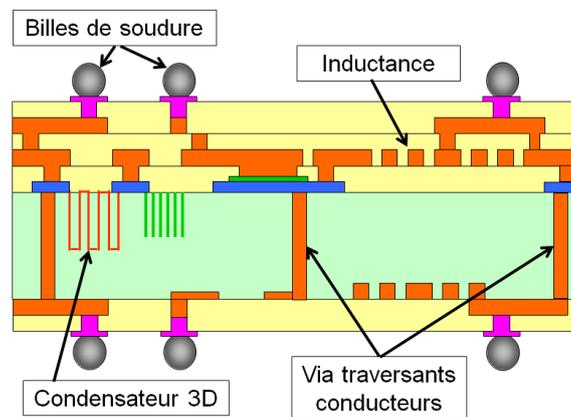


Figure 40 : Exemple d'un composant multifonctionnel intégré sur deux faces d'une même plaquette (en vert). Les inductances et autres condensateurs 3D sont connectés électriquement par les TSV.

Le principal challenge de cette architecture réside dans l'interconnexion électrique de chaque face d'une puce. La meilleure solution est la fabrication de chemins (ou via) conducteurs (apparentés à des micro-fils électriques) traversant la plaquette : les TSV. Cette option limite au maximum les pertes résistives car elle réduit les longueurs des chemins conducteurs (comparativement aux techniques de liaisons filaires (ou wire bonding) autour de

la puce). En définitive, la technologie TSV est la pierre angulaire de l'intégration 3D. Néanmoins, la gravure de ces via à travers une plaquette ainsi que leur remplissage demeurent les deux difficultés majeures de cette technologie. Depuis deux décennies, l'intégration 3D, de surcroît les TSV, font partie des objectifs majeurs des unités de fabrication de composants microélectroniques [124].

Les TSV sont, dans la grande majorité des cas, gravés par DRIE (cf. I.A.2.b.iv). Néanmoins, le silicium macroporeux ordonné se pose comme une alternative sérieuse à la gravure par voie sèche. Premièrement, contrairement à la DRIE, la gravure électrochimique du silicium est un procédé parallélisable ce qui diminue leur coût de fabrication dans l'optique d'une utilisation industrielle. De plus, la densité des via traversants qu'il est possible d'atteindre par voie électrochimique ($> 10^8/\text{cm}^2$ [66]) est nettement supérieure à la DRIE ($\approx 10^5/\text{cm}^2$ [125]). Par contre, le principal défaut de la gravure électrochimique vient de la difficulté à localiser ces via traversants sur la plaquette.

Une fois les via gravés dans le substrat, ces derniers sont remplis d'un conducteur électronique. Le meilleur candidat est le cuivre qui, du fait de ses conductivités électronique et thermique élevées a progressivement remplacé l'aluminium dans le domaine de la microélectronique. Outre ses caractéristiques physiques, le cuivre peut, contrairement à l'aluminium, être déposé par voie électrochimique : une technique également moins coûteuse. Cette partie est dédiée aux stratégies de remplissages des macropores traversants ainsi qu'aux conditions de dépôt de cuivre par voie électrochimique.

I.B.1. Stratégies de remplissage des via traversants

Le fort attrait de l'industrie pour la réalisation de TSV en microélectronique a poussé bon nombre de laboratoires et d'équipes de recherche et développement à l'étude des conditions optimales de remplissage de ces structures. Au cours de cette partie, nous étudions la faisabilité des deux principales stratégies de remplissage des macropores. La distinction entre ces deux méthodes provient uniquement de la zone de dépôt de la couche de nucléation du cuivre dans les via. La couche de nucléation, est un film mince métallique, qui contacté au circuit électrochimique, permet la croissance du cuivre. Il s'agit généralement d'une couche d'or [126] ou de cuivre [127, 128].

I.B.1.a. Remplissage à partir d'une couche de nucléation sur les parois

Cette stratégie est la plus largement étudiée dans la littérature. Il s'agit d'une adaptation de la technique de remplissage d'interconnexions sub-microniques investiguée dès le milieu des années 1990 et plus connue sous le nom de procédé « Damascene » [129].

Après gravure électrochimique du silicium (ou bien DRIE) (Figure 41a) ayant permis la formation de via non-traversants, l'échantillon est protégé par une couche isolante (SiO_2 ou Si_xN_y). Une couche de nucléation est ensuite déposée pour tapisser les pores (Figure 41b). Au cours de l'étape de remplissage ces pores sont remplis de cuivre (étape c). L'étape suivante consiste à les rendre traversants – par polissage mécanico-chimique de la face arrière (étape d). Ils sont enfin isolés les uns des autres par retrait du cuivre en excès sur la face avant (étape e), également par polissage.

Malgré des cinétiques de remplissage très intéressantes (du fait de la grande surface d'électrode), la grande difficulté de cette stratégie est la conformité du dépôt de la couche de nucléation sur les parois. En effet, plus le facteur de forme des via est élevé plus le dépôt conforme est rendu difficile et les équipements permettant un tel dépôt (comme l'*atomic layer deposition* (ALD) ou la *metalorganic chemical vapor deposition* (MOCVD)) ne sont pas disponibles au sein du laboratoire

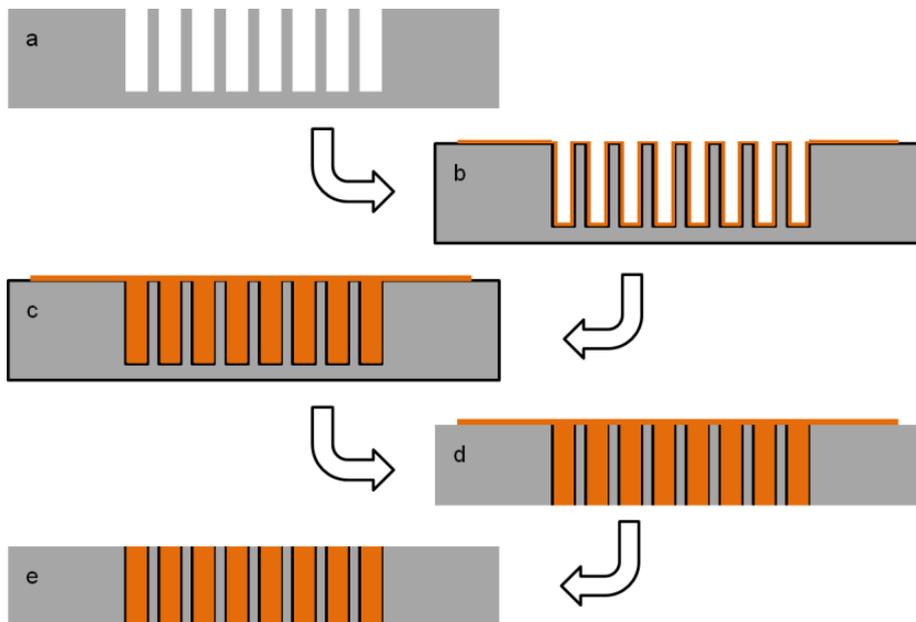


Figure 41 : Procédé de remplissage de via par dépôt électrochimique de cuivre à partir d'une couche de nucléation située sur les parois des pores (étape b).

I.B.1.b. Remplissage vertical

Nous nous sommes donc orientés vers une stratégie moins répandue : le remplissage vertical (ou *bottom-up*). Cette technique est destinée à la fabrication de TSV à très fort facteur de forme (> 10) [130]. Elle fait intervenir des via déjà traversants (Figure 42a). Après dépôt de la couche d'isolation, la couche de nucléation est uniquement déposée sur une face de l'échantillon afin de boucher les pores (étape b). Après remplissage par dépôt électrochimique de cuivre (étape c), le socle conducteur ayant limité la croissance du cuivre à partir du fond des pores est retiré (étape d). Cette stratégie de remplissage est appelée « *bottom-up* » car le dépôt s'effectue depuis le fond jusqu'à l'embouchure des pores.

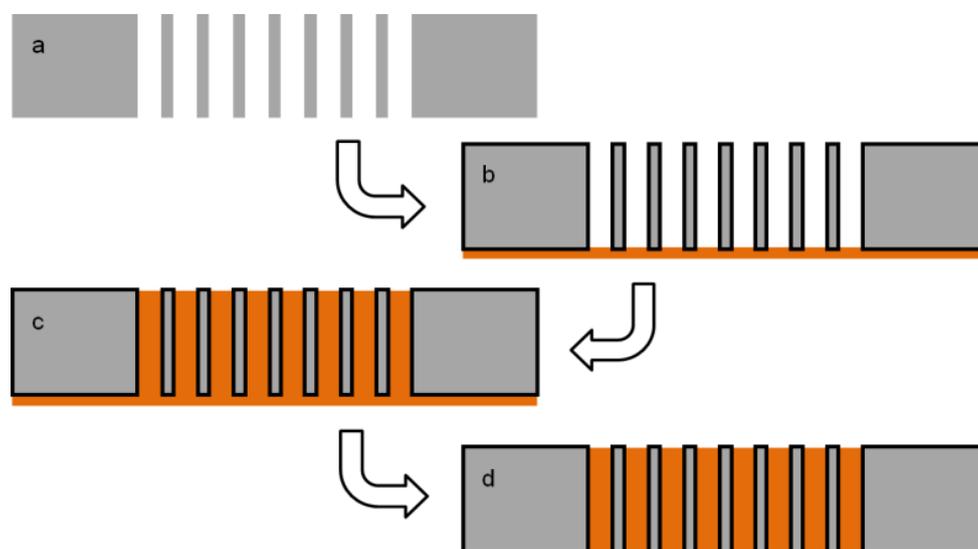


Figure 42 : Procédé de réalisation de TSV par remplissage vertical (ou *bottom-up*) des macropores.

Le principal défaut de cette stratégie vient de la limitation de la couche de nucléation au fond des pores. De ce fait, la cinétique de remplissage des pores est moindre qu'à partir d'une couche de nucléation située au fond des pores mais aussi sur les parois. En revanche, cette méthode ne requiert pas d'équipements de dépôts conformes, elle est donc plus simple à mettre en place. A noter que la préparation de l'échantillon sera détaillée étape par étape au cours du chapitre 3 (partie III.A).

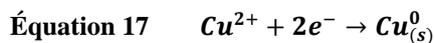
I.B.2. Généralités sur le dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné

Tout comme pour la gravure du silicium, le cuivre peut être déposé par voie purement chimique ou électrochimique. Dans la suite de cette partie, nous étudierons les caractéristiques de chacune des techniques et verrons que le dépôt électrochimique sous polarisation cathodique est la méthode la mieux adaptée au remplissage de via traversants.

Nous nous intéresserons ensuite plus spécifiquement aux difficultés engendrées par le dépôt électrochimique en milieu confiné.

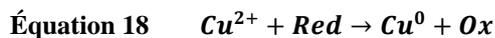
I.B.2.a. Méthodes de dépôts métalliques par voie électrochimique

Le dépôt électrochimique métallique est une technique de croissance de films (minces ou épais) connue depuis plus d'un siècle [131]. Le dépôt électrochimique est consécutif à la réduction d'un ion métallique (ici, l'ion cuivrique Cu^{2+}) en métal (cf. Équation 17) dans une solution aqueuse, organique ou ionique (liquide ionique ou sel ionique fondu). Cette réaction peut être accomplie selon deux voies : le dépôt auto-catalysé (ou *electroless*), où l'action d'un agent réducteur assure la formation du cuivre métallique, et le dépôt électrochimique, où les électrons sont fournis par un générateur de courant.



I.B.2.a.i. Dépôt sans polarisation du substrat : electroless

Le dépôt *electroless* est défini par l'action d'un agent réducteur (Red) qui fournit des électrons aux ions métalliques afin qu'ils se réduisent en cuivre (Équation 18). L'autre produit de réaction est la forme oxydée du réducteur (Ox).



L'agent réducteur peut être dissout en solution ou, insoluble, être immergé (dans le dernier cas, nous appelons cette technique : dépôt par déplacement d'électrons ou *immersion plating*). Pour fournir ses électrons aux ions cuivriques, l'agent réducteur doit avoir un potentiel standard électrochimique $E^\circ_{(\text{Red}/\text{Ox})}$ inférieur à celui du cuivre $E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$. Le potentiel électrochimique standard du cuivre est égal à +0,34 V/Electrode Standard à Hydrogène (ou ESH). Le potentiel d'équilibre de la réaction (E_{eq}) correspond au point où s'annulent les courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) comme illustré sur le diagramme de Wagner-Traud (Figure 43).

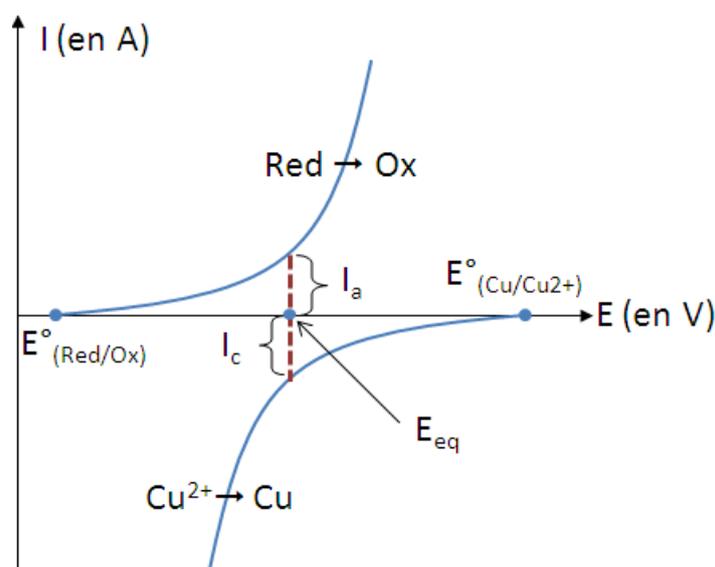


Figure 43 : Diagramme de Wagner-Traud représentant les vagues anodique et cathodique correspondant à l'immersion d'un agent réducteur dans une solution contenant des ions cuivriques.

Cette technique comporte certaines limitations pour l'application qui nous intéresse. Tout d'abord un film métallique ne peut croître que sur surface catalytique (surface favorisant la réduction des ions cuivriques généralement conductrice ou semi-conductrice). De plus, les cinétiques de croissance de cuivre *electroless* sont relativement faibles ($< 1 \mu\text{m/h}$ [132]) ce qui entraînerait des remplissages de macropores sur plusieurs jours. C'est la raison pour laquelle cette technique de remplissage de pore n'a pas été retenue.

I.B.2.a.ii. Dépôt électrochimique en régime cathodique

Le dépôt par voie électrochimique présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide (plusieurs $\mu\text{m/min}$). La Figure 44 représente un montage électrochimique permettant la croissance de cuivre sur une électrode métallique ou métallisée. Les ions cuivriques en solution (généralement issus de la dissolution de sulfate de cuivre (CuSO_4) dans l'eau) sont donc réduits en cuivre métallique grâce aux électrons fournis par le générateur de courant (voir Équation 17). A la surface de l'anode, la réaction dépend de l'électrode utilisée. Si l'électrode est inerte (par exemple en platine), l'eau s'oxyde en dioxygène suivant l'Équation 19. En revanche, lorsque l'électrode est consommable (comme une électrode de cuivre), le métal de l'électrode s'oxyde en ions métalliques (illustré avec l'exemple du cuivre Équation 20).

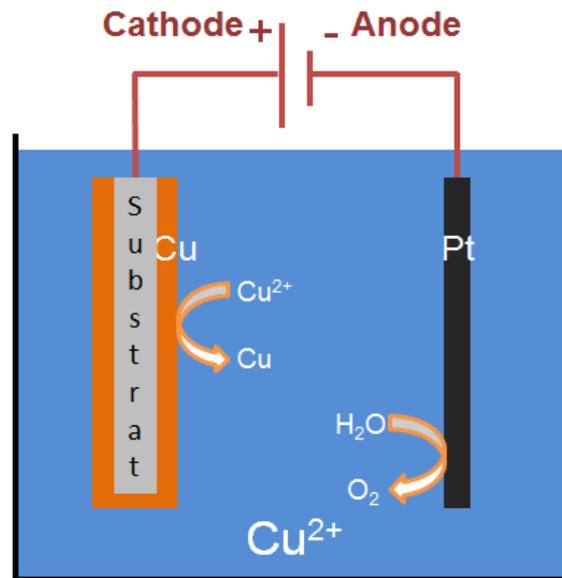
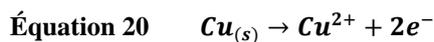
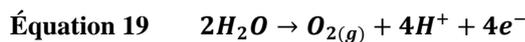


Figure 44 : Représentation schématique de la réduction d'ions cuivriques sur une surface métallisée (ici le substrat conducteur à recouvrir) par voie électrochimique. A l'anode, dans le cas d'une électrode inerte (électrode de platine), l'eau est oxydée en dioxygène.



Expérimentalement, les potentiels des vagues anodique et cathodique ont été déterminés par voltammétrie cyclique. La croissance du cuivre s'opère à un potentiel inférieur au potentiel standard du cuivre ($E_{appl} < E^{\circ}_{(Cu^{2+}/Cu)}$).

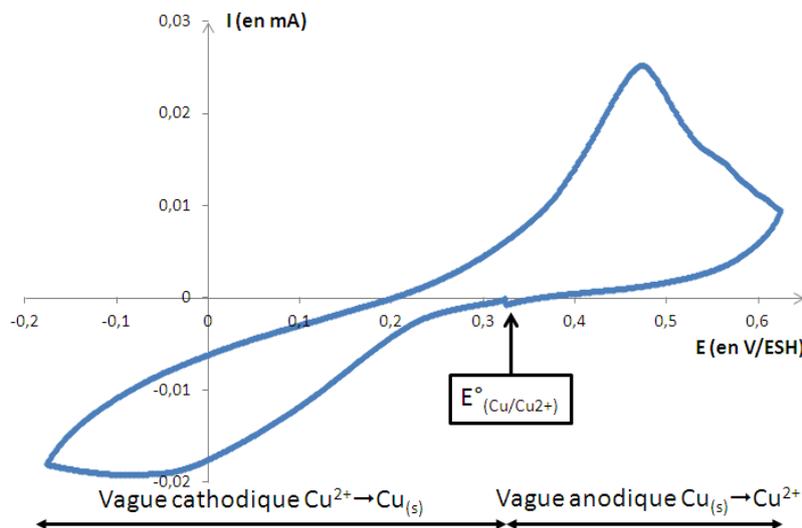


Figure 45 : Détermination des zones anodique et cathodique par voltammétrie cyclique dans une solution mélange d'acide sulfurique (0,5 mol/l) et de sulfate de cuivre (1 mol/l), $v = 10$ mV/s.

I.B.2.b. Particularité du dépôt électrochimique en milieu confiné

Lors d'un dépôt métallique sur une surface plane, le transport des espèces actives de la solution jusqu'à l'électrode peut se faire par convection, par diffusion et/ou par migration. Dans notre contexte, la migration des espèces chargées est négligeable devant leur diffusion en raison du faible nombre de transport des ions cuivriques en solution comparativement à l'électrolyte support utilisé (H₂SO₄ cf. III.B.1.a). De même, nous pouvons négliger le transport par convection, l'agitation étant quasiment inefficace en milieu confiné. Le flux de diffusion (J_i) de l'espèce active jusqu'à l'électrode répond alors à la loi de Fick (Équation 21) où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce (Cu²⁺) et c_i , la concentration de cette espèce.

Équation 21
$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

Nous avons expliqué précédemment les raisons de notre préférence pour un remplissage avec une couche de nucléation limitée au fond des pores plutôt que sur les parois. La croissance de cuivre à l'intérieur d'un pore peut donc, dans le cas présent, être modélisée par un dépôt métallique sur électrode encastrée. Le courant limite de diffusion (I_d) des espèces actives peut donc être calculé à partir de l'Équation 22 où n correspond au nombre d'électrons échangés, F au nombre de Faraday, A à la surface de l'électrode, L à la profondeur de l'électrode et δ à l'épaisseur de la couche de diffusion (cf. Figure 46).

Équation 22
$$I_d = \frac{n.F.A.D_i.c_i}{L+\delta}$$

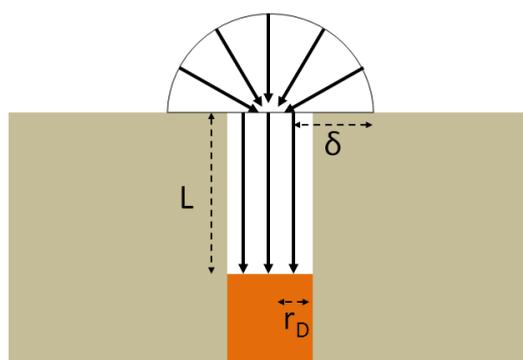


Figure 46 : Représentation schématique d'une électrode micro-disque encastrée (d'après [133]). L définit la profondeur de l'électrode, r_D : son rayon et δ : la longueur de diffusion des espèces actives.

Dans ces conditions, il est admis que la longueur de diffusion des espèces à la surface d'une microélectrode est de l'ordre de grandeur du rayon de cette dernière (cf. Équation 23) [133]. Dès lors, pour des pores aux dimensionnels micrométriques (dans notre cas $r_D \approx 5 \mu\text{m}$ et $L \approx 250\text{-}300 \mu\text{m}$), δ est donc très petit devant L (Équation 22). La diffusion des espèces

actives à l'intérieur d'un pore peut donc être modélisée en une seule dimension (comme c'est le cas dans l'Équation 21). Le remplissage d'une matrice de macropores ordonnés est assimilé à celui d'une matrice d'électrodes micro-disques encastrées où la longueur de diffusion δ est négligeable devant L : la profondeur des pores (sauf en fin de remplissage).

Équation 23
$$\delta = \frac{\pi \cdot r_D}{4} \sim r_D$$

La définition de la valeur du courant limite de diffusion est indispensable pour assurer la qualité du dépôt de cuivre. En effet, en régime galvanostatique, si le courant appliqué est supérieur (en valeur absolue) à I_d , le potentiel augmente jusqu'à celui de la réduction des ions H^+ en H_2 (Équation 24). Le potentiel standard de cette réaction est très proche celui du cuivre ($E^\circ_{H^+/H_2} = -0,07$ V/ESH à pH 1 soit $-0,41$ V/ $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$) d'où les précautions à prendre en termes de contrôle des paramètres de dépôt. Le H_2 dégagé est critique pour la qualité du dépôt de cuivre car il induit des micro-vides au cours du remplissage [134]. Expérimentalement, il est difficile de connaître avec exactitude la valeur de I_d en raison de croissances parasites du cuivre (sur la face arrière par exemple) qui peuvent survenir en cours de remplissage. C'est la raison pour laquelle, dans la majorité de nos études de remplissages décrites chapitre 3, le cuivre est déposé sous contrôle potentiostatique. Ainsi, il est impossible d'atteindre des potentiels critiques pour la qualité du dépôt. Enfin, au cours du chapitre 3, nous étudierons l'influence d'additifs ajoutés à l'électrolyte sur la qualité du dépôt et notamment l'élimination de l'inclusion de vides au cours du remplissage (cf. III.B.1).



I.B.3. Conclusion sur le dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné pour son application aux TSV

Dans la cadre de la réalisation de TSV pour l'intégration de composants 3D en microélectronique, les via traversants sont généralement remplis par dépôt électrochimique de cuivre. Cette technique offre une meilleure cinétique de dépôt que le *stain etching* et nécessite la polarisation du substrat à la cathode du circuit électrochimique pour permettre la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique.

Nous avons défini la stratégie de remplissage « *bottom-up* » comme la mieux adaptée au remplissage de via présentant un facteur de forme aussi élevé. Cette stratégie comprend l'encapsulation du silicium pour sa protection au cours du remplissage ultérieur ainsi que le dépôt de la couche de nucléation. Dans ce cas, la couche de nucléation est déposée sur une face du substrat poreux et bouche les pores. Au cours du remplissage, la croissance du cuivre

s'effectue depuis le fond des pores vers leur embouchure. Le principal inconvénient de cette stratégie est le confinement de l'électrode, ce qui ralentit le remplissage comparativement à une électrode tapissant les parois des pores. Cette stratégie, bien que plus lente, est plus prudente et limite l'inclusion de vides au cours du remplissage de cuivre. Enfin, nous avons souligné certaines difficultés inhérentes au dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné, et notamment la nécessité de contrôler le dépôt en régime potentiostatique afin de s'affranchir des réactions parasites telles que le bullage d'hydrogène. Ces réactions détériorant la couche déposée et favorisant l'inclusion de vides dans le dépôt.

I.C. Conclusion

Ce chapitre traite de la gravure partielle du silicium par polarisation anodique (ou anodisation) en milieu HF ainsi que du dépôt électrochimique de cuivre en milieu confiné. Il s'agit des deux étapes clés de la fabrication de TSV dont les conditions expérimentales seront décrites au cours des chapitres 2 et 3.

La première partie de ce chapitre a été dédiée à la gravure électrochimique du silicium en présence de HF permettant la formation de plusieurs morphologies de silicium poreux, du micro- ($\varnothing_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$) au macroporeux ($\varnothing_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$). Les différentes morphologies obtenues sont régies par les paramètres électrochimiques (la densité de courant et/ou la tension appliquée et la nature de l'électrolyte) ainsi que les caractéristiques du substrat (son type et sa résistivité). Pour leur application aux TSV, nous avons privilégié l'étude de la croissance de macropores dont le diamètre des pores (de l'ordre du micromètre) est le mieux adapté. Ce dimensionnel est obtenu après anodisation du silicium faiblement résistif de type n ou p. Nous nous sommes donc intéressés aux problématiques spécifiques de gravure de telles couches à travers le substrat (avec l'emploi d'une solution alcaline pour faire déboucher les pores) ainsi qu'aux moyens de localiser des zones macroporeuses sur une plaquette. Pour ce dernier point, nous avons décrit les étapes de localisation du silicium poreux à partir d'un nouveau matériau de masquage inerte en milieu HF, le fluoropolymère. Les résultats de localisation à l'aide du fluoropolymère seront largement développés au cours du chapitre 2 (partie II.E).

Nous verrons au cours des chapitres 2 et 3 qu'une fois les macropores traversant gravés, ils sont destinés à être remplis de cuivre, également par voie électrochimique pour former des TSV. Les conditions générales de dépôt électrochimique de cuivre ont été décrites dans la seconde partie du présent chapitre. Sommairement, il s'agit de la réduction d'un ion cuivrique en cuivre métallique sur une surface conductrice. La surface conductrice initiale,

appelée couche de nucléation est déposée sur une seule face des macropores pour les boucher. La croissance du cuivre est verticale et donc limitée au fond des pores, il s'agit de la stratégie de remplissage « bottom-up ». Malgré une cinétique de remplissage assez moyenne, cette technique limite le risque d'inclusion de vides dans le cuivre au cours du remplissage des macropores. Enfin, l'influence du confinement de la couche de nucléation a été étudiée dans le but de limiter certains défauts (inclusions de vide) pouvant survenir en cours de remplissage.

Ce chapitre assez généraliste à la fois sur la gravure électrochimique du silicium et sur le dépôt électrochimique de cuivre pose les jalons de la réalisation de via traversants conducteurs à partir d'une matrice de macropores ordonnés. Au cours du chapitre 2, nous décrirons les conditions de gravure de ces macropores ordonnés dans le silicium, tandis que le chapitre 3 sera dédié à l'étude du remplissage de ces structures par dépôt électrochimique de cuivre.

Chapitre Deux :
Gravure électrochimique de silicium
macroporeux ordonné

II. Chapitre 2 : Gravure électrochimique du silicium macroporeux ordonné

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu les règles générales d'anodisation du silicium permettant de le rendre poreux. Nous nous sommes principalement intéressé aux macropores, dont le dimensionnel est en concurrence directe avec la DRIE pour la formation de via traversants. En effet, la gravure électrochimique présente l'avantage d'être une technique parallélisable qui induit un faible coût de production à l'échelle industrielle par rapport à la gravure sèche. Nous avons précédemment abordé les conditions de croissance des macropores, sans pour autant détailler celles de leur croissance ordonnée. Dans l'optique d'une application industrielle des macropores réalisés par voie électrochimique, il semble raisonnable de penser qu'une configuration de pores ordonnés, dont l'espacement est constant, est plus favorable qu'une croissance aléatoire, ne serait-ce que pour des questions de fiabilité, d'optimisation ou de reproductibilité des performances. Par ailleurs, les structures ordonnées sont d'ores et déjà employées dans les domaines des micro-sources d'énergie [29] et de l'optoélectronique [72] par exemple. Au cours des chapitres 2 et 3, nous allons tenter de les adapter à la réalisation de TSV.

Nous distinguerons la croissance de pores ordonnés dans le silicium de type n de celle dans le type p. Les différents défauts de croissance qui peuvent être rencontrés ainsi que les moyens de les éviter seront développés au cours de cette partie. De plus, dans le cas particulier du silicium de type n, nous nous intéressons spécifiquement à la modulation des dimensionnels des macropores avec la profondeur.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous ouvrirons un volet « optimisation de la croissance des pores ». L'objectif étant l'amélioration de la qualité de la couche poreuse (notamment celle des parois) afin de faciliter son remplissage ultérieur par dépôt électrochimique de cuivre. Nous démontrerons que les additifs présents dans l'électrolyte jouent un rôle prépondérant sur la porosité du matériau mais aussi sur la qualité des couches poreuses. L'influence particulière des surfactants ioniques (cationique et anionique) sur l'interface avec le semi-conducteur sera également développée. Enfin, nous détaillerons les résultats de localisation des matrices de macropores à l'aide du masque fluoropolymère.

II.A. Principes généraux de la croissance de matrices de macropores ordonnés.

II.A.1. Préparation du substrat

Développée au début des années 1990 par Lehmann et Föll [25], la méthode de croissance de matrices de macropores ordonnés constitue aujourd'hui la grande majorité des champs applicatifs des substrats faiblement dopés. Il est ainsi possible de réaliser une matrice de pores de périodicité constante sur de grandes surfaces. Malgré des mécanismes de croissance différents, la technique de formation de macropores ordonnés par voie électrochimique est commune aux substrats type n et p.

Au cours du chapitre précédent, nous avons décrit le mécanisme de croissance des macropores à partir d'une surface plane. Le développement d'un cratère de nucléation est le préalable indispensable à l'initiation des défauts assurant la croissance des pores. L'objectif est ici de ne pas subir cette phase (donc l'étape d'érosion associée) mais de créer périodiquement à la surface du silicium des sites d'initiation.

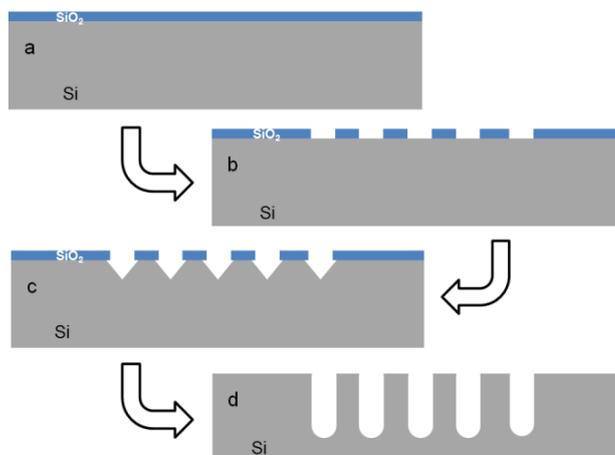


Figure 47 : Représentation schématique des étapes de préparation d'un échantillon pour la gravure de matrices de macropores ordonnés dans un substrat silicium faiblement dopé orienté (100). (a) Dépôt d'une couche de SiO₂ par PECVD. (b) Gravure locale du SiO₂ après photolithographie. (c) Gravure des sites d'initiation dans le silicium à travers le masque SiO₂. (d) Anodisation du silicium permettant la gravure de macropores ordonnés.

La Figure 47 illustre les étapes de préparation du substrat en vue de la gravure de macropores ordonnés. Dans un premier temps une couche de SiO₂ est déposée sur le substrat (étape a). Cet oxyde est localement retiré après une étape de photolithographie (étape b). Les sites d'initiation de croissance des pores sont ensuite gravés dans le silicium à travers le masque SiO₂ (étape c). Ces sites d'initiation sont obtenus par gravure alcaline du silicium.

Les solutions alcalines telles que l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de tétraméthylammonium (TMAH) sont connues pour leur gravure anisotrope du silicium, les plans (111) étant gravés plus lentement que les plans (100) [4]. Ceci explique leur forme pyramidale sur substrat orienté (100). Après gravure alcaline, une matrice de micro-pyramides inversées est ainsi formée à la surface du substrat (cf. Figure 48). La pointe de chaque pyramide agit comme un défaut où la ZCE est localement plus fine. La croissance des macropores est donc initiée à la pointe de chaque pyramide inversée (Figure 47 étape d).

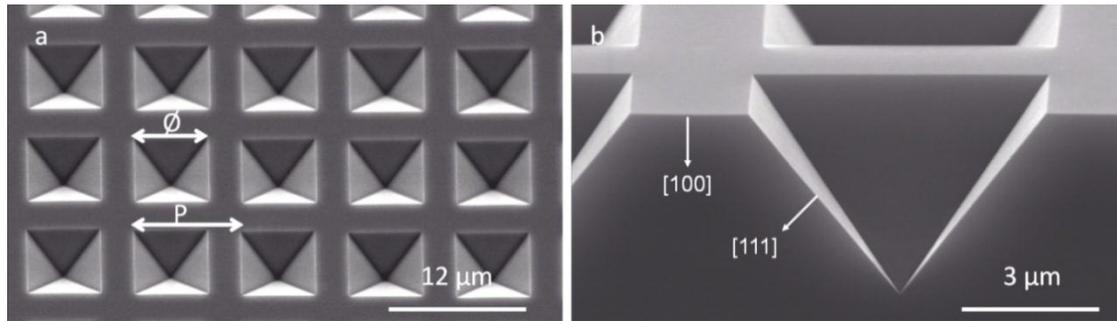


Figure 48 : Images MEB de sites d'initiation de croissance des macropores ordonnés. (a) Vue de dessus des sites d'initiation périodiquement espacés. Ø désigne la largeur des ouvertures et P leur période. (b) Vue illustrant la forme pyramidale des sites d'initiation dont la pointe est orientée selon la direction [100].

Après anodisation, les échantillons sont clivés et l'allure des pores en fonction de la profondeur est observée au MEB. La porosité des couches est déterminée à partir des clichés MEB comme étant le rapport entre le carré du diamètre des pores ($\varnothing_{\text{pore}}$) et celui de la période de la matrice (cf. Équation 25). Afin de faciliter le calcul, nous avons considéré en première approximation les pores comme étant carrés.

$$\text{Équation 25} \quad P\% = \frac{\varnothing_{\text{pore}}^2}{P^2} \times 100$$

II.A.2. Différentes géométries des motifs des sites d'initiation

Comme nous le verrons plus en détails dans les paragraphes suivant, les mécanismes de croissance des macropores, que ce soit dans le silicium de type n ou p, n'autorisent qu'une gamme limitée de densité et diamètre de pores. Nous avons vu précédemment que les sites d'initiation sont définis selon un paramètre fondamental : P, leur période (cf. Figure 48a). Les différents motifs étudiés sont répertoriés dans le Tableau 2. La croissance de macropores ordonnés a été étudiée dans une gamme de densité variant de 10^5 à 3.10^6 pores/cm². L'ouverture Ø peut parfois varier pour une même densité de motif mais ce paramètre importe peu car il n'impacte pas radicalement la croissance des macropores.

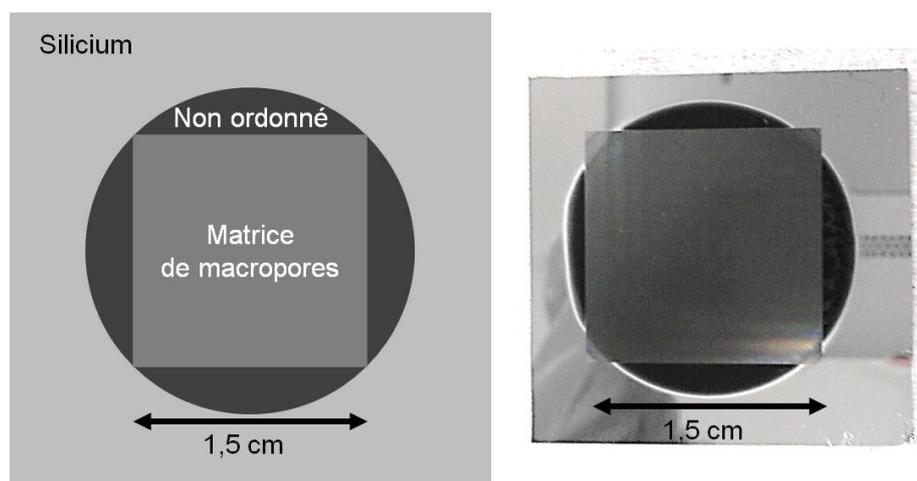


Figure 49 : Échantillons macroporeux après anodisation. A gauche, représentation schématique d'un échantillon macroporeux ordonné après anodisation à travers une ouverture 1 pouce de diamètre. A droite, photographie d'un échantillon après anodisation et séchage.

Expérimentalement, le masque utilisé mesure $2,25 \text{ cm}^2$ (un carré de 1,5 cm de coté). Sachant que la surface anodisée mesure $3,44 \text{ cm}^2$ (ouverture 1 pouce de diamètre), la zone matriciée est plus petite que la zone ouverte. Des macropores non-ordonnés croissent donc sur les contours de la zone ordonnée (cf. Figure 49).

Tableau 2 : Différents motifs anodisés pour la formation de matrices de macropores ordonnés à la fois dans le silicium de type n ou p.

Ouverture \varnothing (en μm)	Période P (en μm)	Densité de pores (cm^{-2})
3	6	$2,78 \cdot 10^6$
5	9	$1,23 \cdot 10^6$
5 ou 10	15	$4,44 \cdot 10^5$
10 ou 20	30	$1,11 \cdot 10^5$
Tranchées 2 x 200	6	$8,33 \cdot 10^4$

L'arrangement des sites d'initiation, alignés ou en quinconce, a lui aussi été étudié (cf. Figure 50). Les motifs en quinconce favorisent l'homogénéité de l'expansion de la ZCE, donc des pores, et arrondissent leur forme finale comme illustré Figure 51. Cependant, la densité de site d'initiation étant constante, pour une porosité visée, la densité de courant appliquée sera donc la même quel que soit l'arrangement du motif. Dans la suite de cette étude, les motifs seront désignés par leur ouverture suivie de leur période : \varnothing -P (par exemple 5-15 μm).

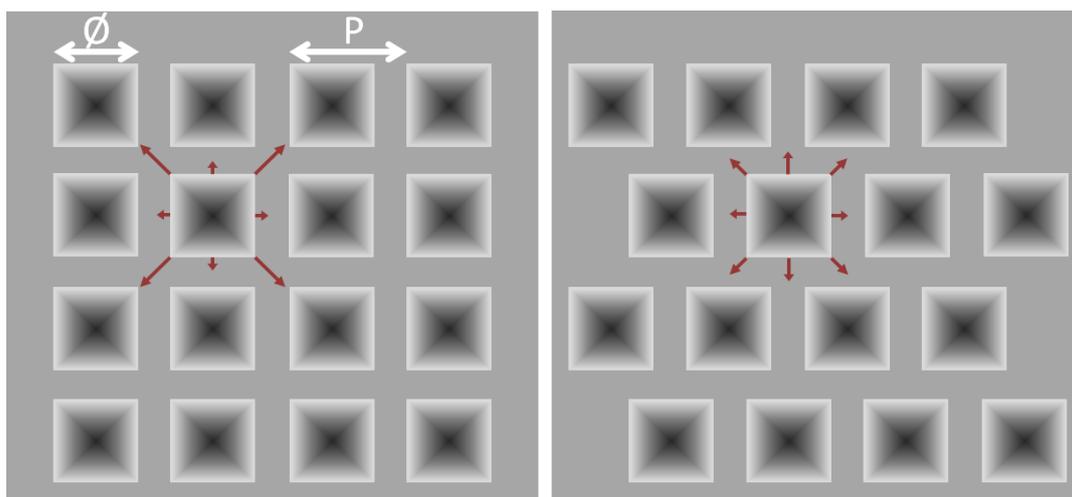


Figure 50 : Arrangements des sites d'initiation alignés (à gauche) et en quinconce (à droite).

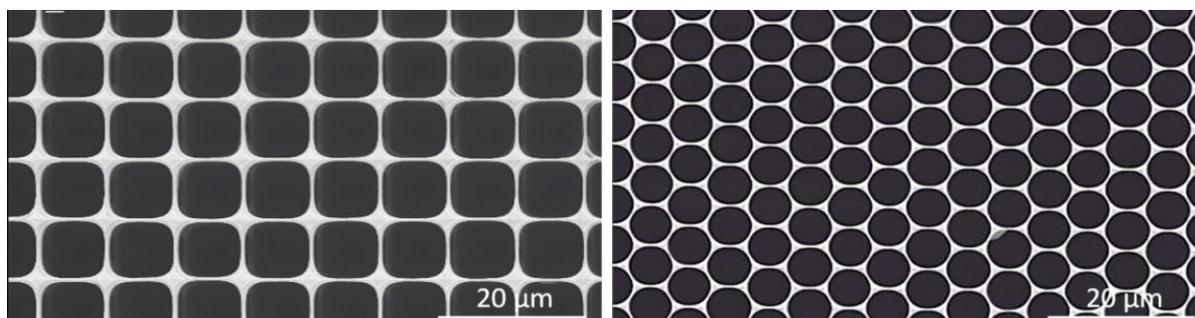


Figure 51 : Influence de l'arrangement de la matrice de sites d'initiation. L'anodisation a été réalisée dans une solution mélange de HF (5% massique) et de CTAC (120 ppm) sur un substrat de type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) de motifs respectif 5-9 μm (à gauche) et 3-6 μm (à droite) en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 20 \text{ mA/cm}^2$) durant 3 heures. A gauche, les sites d'initiation alignés favorisent la croissance macropores de forme carrée. En revanche, les sites d'initiation en quinconce (à droite) assurent la gravure de macropores de forme arrondie.

II.B. Gravure de matrices de macropores dans le silicium de type n

Depuis le premier rapport décrivant la formation de matrice de macropores ordonnés en 1990 [25], les conditions de gravure ont été largement approfondies. Au cours de cette partie, nous détaillerons les règles de croissance des macropores ordonnés en fonction de la densité des sites d'initiation, de la résistivité du substrat ainsi que des paramètres électrochimiques.

II.B.1. Règles de design et résistivités des substrats

Au cours de cette partie, nous démontrerons que la densité des motifs d'initiation est intimement liée au niveau de dopage du substrat de type n. En effet, sachant que la gamme de croissance stable des macropores ordonnés n'est pas infinie, il convient d'adapter le substrat à anodiser au motif choisi (ou *vice versa*) afin d'éviter tout défaut de croissance des pores.

II.B.1.a. Défauts rencontrés dans la croissance des macropores ordonnés

Nous dénombrons trois principaux types de défauts dans la croissance des macropores ordonnés dans le silicium de type n :

- Mésopores secondaires dus au claquage dans l'obscurité (voir I.A.2.b.iii.2).
- *Le pore dying* (arrêt prématuré de la croissance de certains pores).
- Profil quasi-isotrope et branchage des macropores.

Ces défauts de gravure des macropores sont tous trois fonction de la densité des sites d'initiation ainsi que de la résistivité du substrat. La croissance de macropores ordonnés sans défaut principalement est gouvernée par ces deux paramètres. Ce couple densité du motif/résistivité du substrat définit la notion d'épaisseur de la ZCE qui régit la croissance des pores. Intéressons-nous de plus près aux conditions de déploiement de la ZCE à l'interface entre l'électrolyte et le semi-conducteur.

Nous avons vu au cours du chapitre 1 que pour un semi-conducteur de type n, l'interface était assimilée à une diode Schottky polarisée en inverse. Dans ces conditions, W , l'épaisseur de la ZCE déployée dans le semi-conducteur à l'interface est fonction du taux de dopage de la plaquette (N_d) et de la tension appliquée au système (V_{appl}) (cf. Figure 17 et Équation 26). ϵ représente la permittivité relative du silicium, (V_d), la tension de diffusion (équivalent de la barrière de potentiel) à l'interface et e , la charge élémentaire de l'électron. Pour notre système, nous présumons que la somme $V_d + V_{appl}$ est égale à 3 V environ ($V_d \approx 1$ V [99] et $V_{appl} \approx 2$ V une fois les résistances aux différences interfaces du circuit électrochimique soustraites). L'évolution de l'épaisseur de la ZCE à l'interface en fonction de la résistivité du substrat (liée du dopage de la plaquette) est décrite Figure 52. Trois substrats aux résistivités différentes ont été choisis : 1.5, 30 et $> 5000 \Omega.cm$. Entre chaque substrat, l'épaisseur de la ZCE supposée varie d'une décade environ (de 1 à 100 μm d'épaisseur).

Équation 26
$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon(V_d + V_{appl})}{e.N_d}}$$

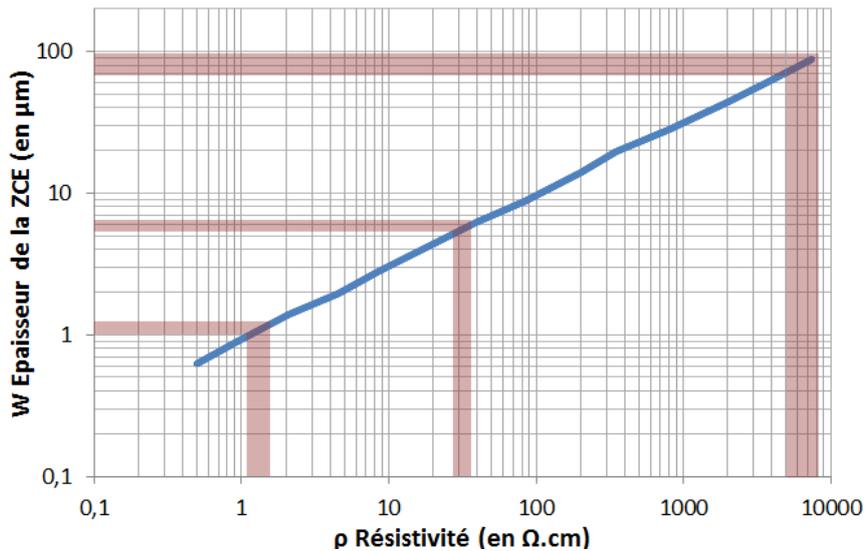


Figure 52 : Evolution de l'épaisseur de la ZCE (W , en μm) en fonction de la résistivité du substrat (en $\Omega\cdot\text{cm}$) pour une hauteur de barrière ($V_d + V_{\text{appl}} = 3\text{ V}$). Les zones colorées indiquent les résistivités respectives des plaquettes de silicium que nous avons anodisées ($\rho_1 \approx 1,5\ \Omega\cdot\text{cm}$, $\rho_2 \approx 30\ \Omega\cdot\text{cm}$, $\rho_3 > 5000\ \Omega\cdot\text{cm}$) et les épaisseurs de ZCE correspondantes.

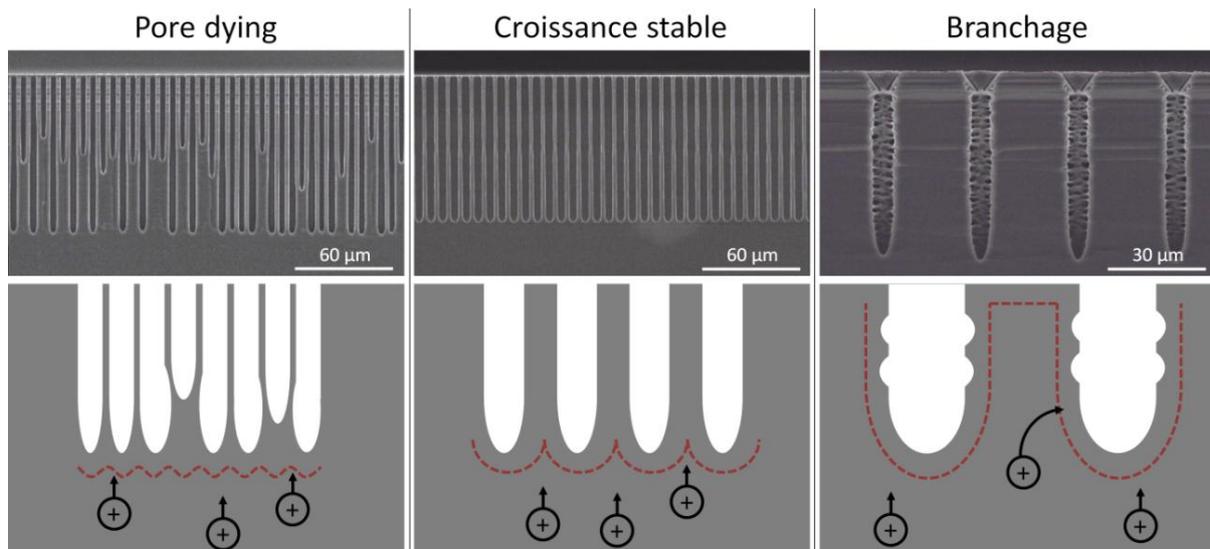


Figure 53 : Défauts de *pore dying* et de branchage des pores fréquemment observés lors de l'anodisation de matrices de silicium de type n. Les phénomènes responsables de ces défauts ont été décrits de même que ceux de la croissance stable des macropores ordonnés.

Chaque défaut dans la croissance des pores correspond à un désaccord entre la densité des motifs et la résistivité des substrats. Nous allons maintenant déterminer les conditions dans lesquelles ces défauts apparaissent et les ajustements nécessaires pour y remédier.

II.B.1.a.i. *Pore dying*

Le *pore dying* (Figure 53) s'opère lorsque la densité de courant locale (J_{pointe}), en fond de pores, est inférieure à J_{PS} [94, 118]. L'arrêt de la croissance de certains pores au profit de

leurs plus proches voisins est alors inévitable pour garantir l'égalité entre J_{pointe} et J_{PS} . Le *pore dying* résulte souvent d'une densité de courant appliquée (J_{appl}) trop faible par rapport à J_{PS} . Une augmentation de J_{appl} empêche dans la majorité des cas le *pore dying*. Cependant, elle s'opère au détriment d'une hausse de la porosité et donc de l'intégrité mécanique de la couche (si $P\% > 90-95\%$).

Si les sites d'initiation sont trop denses, typiquement si la période P est inférieure à $0,2.W$, nous observons du *pore dying* quel que soit J_{appl} (jusqu'à l'érosion). En effet, dans ces cas extrêmes, le ratio W/P est tellement faible que l'effet de pointe des sites d'initiation puis des pores n'affine pas assez la ZCE et ne suffit donc pas à garantir la croissance anisotrope de tous les pores (Figure 53). Le *pore dying* est alors inévitable.

II.B.1.a.ii. Gravure quasi-isotrope du silicium et branchage des macropores

A l'opposé du *pore dying*, nous assistons à des phénomènes de branchage des macropores lorsque la période des micro-pyramides (P) est nettement supérieure à W (cf. Figure 53) [65, 94]. La limite n'est pas clairement définie mais si P est supérieur à $10.W$, les trous photo-générés diffusent entre chaque pore et parviennent jusqu'à l'interface réactionnelle via les parois. Le courant n'est donc pas considéré comme nul sur les parois. Les morphologies résultantes sont des pores aux flancs ondulés plutôt que droits et lisses (Figure 53). En outre, vus de dessus, les pores sont déformés selon l'arrangement de la matrice de macropores (cf. Figure 50). La baisse de la tension d'anodisation V_{appl} (liée à J_{appl}) est susceptible de limiter ce phénomène car elle épaissit la ZCE et favorise donc la passivation des parois.

La gravure quasi-isotrope est un cas extrême du branchage dans le sens où les sites d'initiation sont tellement éloignés les uns des autres ($P \gg W$) que les parois ne sont pas passivées. Elles sont gravées au même titre que la pointe des pores (Figure 54). Les micro-pyramides puis la pointe des pores ne remplissent donc pas leur rôle de sites d'initiation.

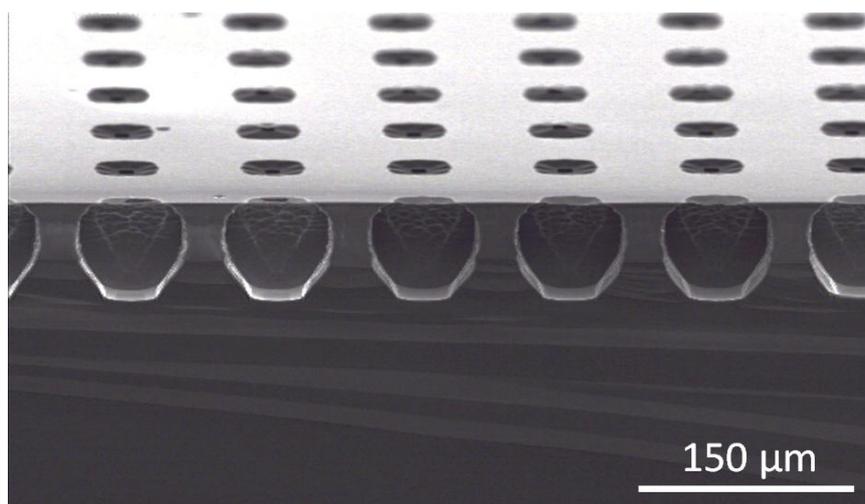


Figure 54 : Croissance de macropores avec un motif trop peu dense ($d = 10 \mu\text{m} - P = 100 \mu\text{m}$) pour la résistivité du substrat ($\rho \approx 30 \Omega.\text{cm}$, $W \approx 6 \text{ à } 7 \mu\text{m}$). Il en résulte la gravure de caissons quasiment isotropes.

II.B.1.b. Conditions de croissance stable des macropores

Entre les gammes de *pore dying* ($P > 0,2.W$) et celle de branchage ($P < 10.W$) ainsi qu'à tension raisonnablement faible (pour éviter les phénomènes de claquage), il est possible de faire croître des macropores ordonnés aux parois rectilignes et homogènes. L'étalement de la ZCE est donc le principal garant de la croissance anisotrope des macropores. Théoriquement, pour une résistivité fixée, il existe un rapport de 50 environ ($0,2.W/10.W$) entre les conditions limites de croissance stable des macropores. La densité des sites d'initiation peut donc varier d'un facteur 2500 (50^2) entre ces extremums. La gamme de motifs des matrices anodisées durant cette étude ne nous a pas permis de définir expérimentalement ces limites inférieure et supérieure pour une résistivité donnée. Cependant, pour un substrat $30 \Omega.\text{cm}$ ($W \approx 6 \mu\text{m}$), il a été possible de faire croître n'importe quel motif ($6 < P < 30 \mu\text{m}$) comme l'illustre la Figure 55. La densité de courant de croissance stable a été ajustée dans chacun des cas pour éviter tout *pore dying* ou branchage. La densité de courant minimale de croissance stable des pores (quand J_{appl} est suffisant pour que $J_{\text{pointe}} = J_{\text{PS}}$), est fonction de la période. Par exemple, l'augmentation de la densité de sites d'initiation nécessite une augmentation de J_{appl} pour éviter le *pore dying*. A l'opposé, une baisse de cette densité nécessite l'ajustement inverse pour éviter (ou de limiter) le branchage des macropores. Ces conditions ont été étudiées en détails, notamment au cours de précédents travaux effectués au sein du laboratoire [110].

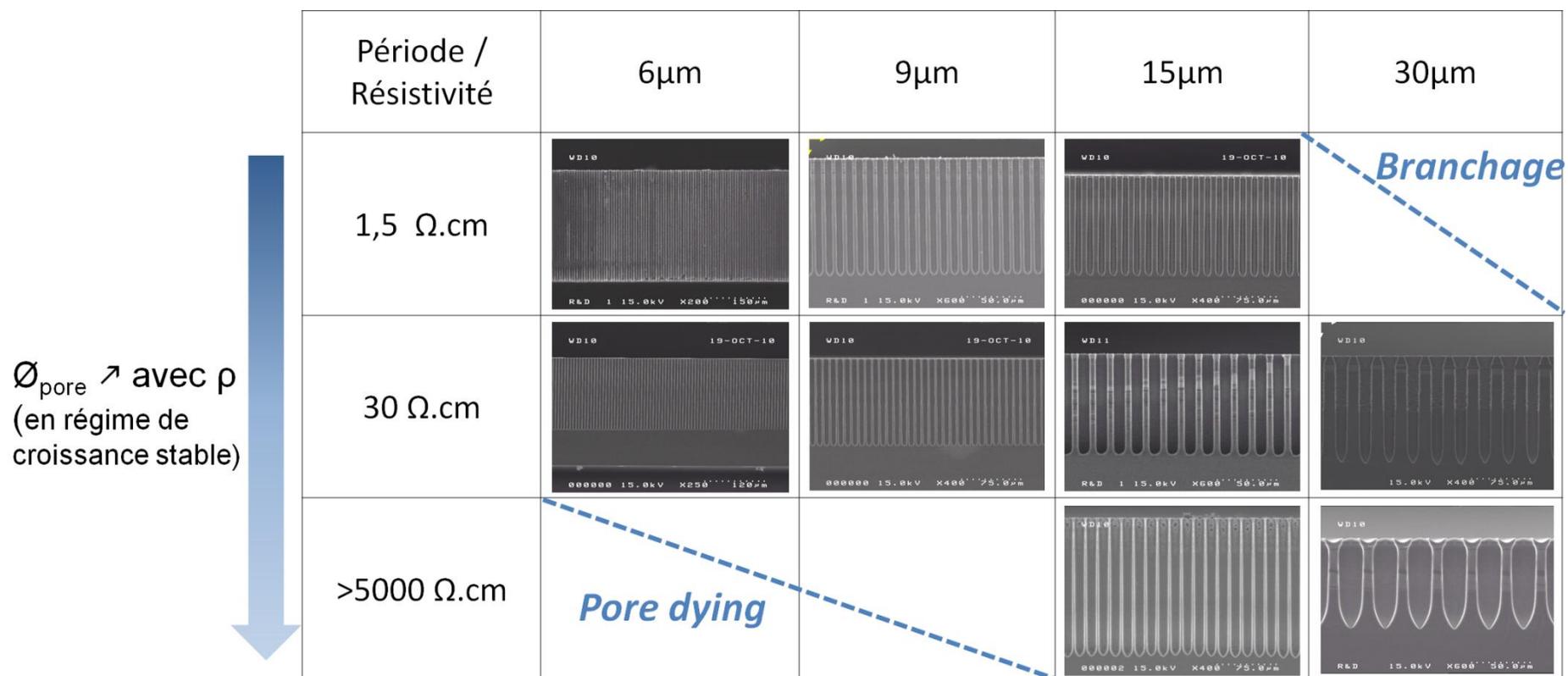


Figure 55 : Section de matrices de macropores ordonnés après anodisation de substrats de type n. Les images MEB des pores représentent les conditions où les pores ont crû sans défaut de *pore dying* ni de *branchage*.

II.B.1.c. Cas particulier de la croissance de tranchées

En utilisant des procédés similaires à la gravure de macropores ordonnés, il est possible d'anodiser le silicium pour former des matrices de tranchées ordonnées [33, 91]. Néanmoins, les conditions d'anodisations sont plus strictes.

La croissance des tranchées (et des pores) a été modélisée en détails par Barillaro *et al.* (cf. Figure 56). Il s'agit de la coalescence unidirectionnelle des macropores à la pointe des sites d'initiation qui, dans ce cas, sont des micro-pyramides allongées [80, 135]. Après préparation des matrices de micro-pyramides (Figure 56 étape a), des sites de nucléation apparaissent aléatoirement au fond des pyramides (étape b). Au cours de l'anodisation, ces sites grossissent, deviennent des macropores et coalescent le long de l'arête de la pyramide (étapes c et d). Enfin, en régime de croissance stable, les macropores ont totalement coalescés et les tranchées se développent (étape e). Hors de ces sites d'initiation, les parois sont passivées par le déploiement de la ZCE.

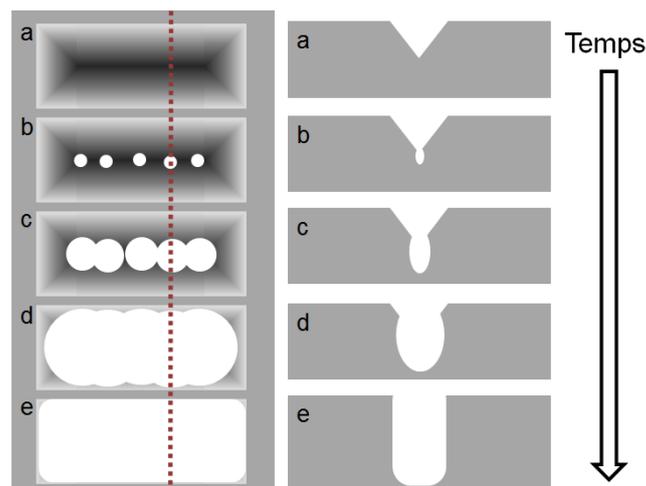


Figure 56 : Etapes de croissance de tranchées ordonnées par gravure électrochimique. Vue de dessus (à gauche) et en coupe (à droite) d'une tranchée.

Le *pore dying* est le principal défaut rencontré lors de la gravure de matrice de tranchées ordonnées. En effet, la coalescence unidirectionnelle des pores dans les sites d'initiation requiert l'application d'une densité de courant supérieure au courant de croissance stable pour des macropores (circulaires). Dans le cas contraire, le fond des tranchées ressemble plus à une succession de pores non-ordonnés (cf. Figure 57a). Tout comme pour la gravure des macropores, la densité de courant de croissance stable dépend aussi de la densité du motif et de la résistivité du substrat [71, 80]. Le motif étudié ici est relativement dense ($P = 6 \mu\text{m}$), il est donc indispensable d'appliquer J_{appl} supérieur à $0,6-0,7 J_{\text{PS}}$ pour éviter le *pore dying*. Enfin, il est préférable que les ZCE sur chaque paroi ne se

recouvrent pas pour limiter la sur-gravure des parois et donc l'érosion de la couche (Figure 57b). La condition limite inférieure $P > 0,2.W$, vraie pour les macropores doit donc être revue à la hausse pour les tranchées ($P > 2.W$). Le substrat de résistivité $1,5 \Omega.cm$ ($W \approx 1 \mu m$) a donc été privilégié.

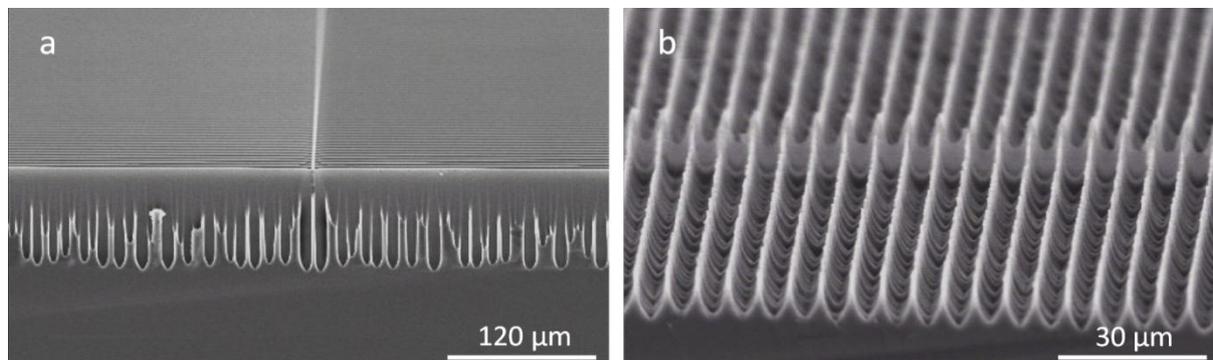


Figure 57 : Images MEB représentant les défauts de croissance de tranchées ordonnées. (a) Coupe longitudinale décrivant un défaut de coalescence unidirectionnelle des macropores à l'intérieur de la tranchée (apparenté à du *pore dying*) dans un substrat $1,5 \Omega.cm$ ($P = 6 \mu m$) lorsque $J_{appl} = 0,55 J_{PS}$. (b) Coupe transversale des tranchées représentant la sur-gravure des parois lors de l'anodisation d'un substrat $30 \Omega.cm$.

La Figure 58 illustre la croissance de tranchées ordonnées sans défaut de coalescence ni érosion de la couche. Les parois des tranchées mesurent $1,5 \mu m$ d'épaisseur (donc les tranchées, $4,5 \mu m$) ce qui indique que la porosité de la couche est de 75% environ. Cette valeur est en accord avec la densité de courant appliquée (égale à $0,8 J_{PS}$) d'après la formule de Lehmann (cf. Équation 13). Au fond des tranchées (Figure 58b), il est possible de voir la qualité de la coalescence des macropores. La coalescence est presque parfaite jusqu'à la pointe des tranchées où l'on distingue la pointe de chaque pore.

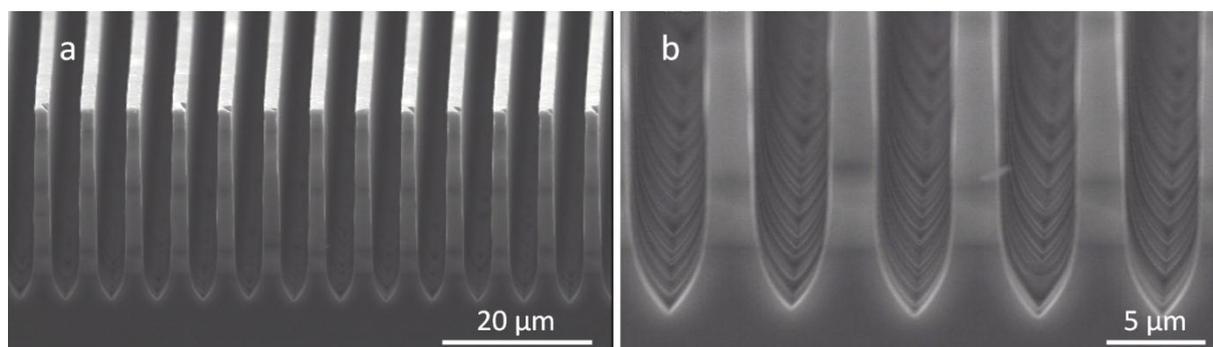


Figure 58 : Images MEB inclinées des sections transversales de tranchées gravées dans des conditions d'anodisation optimisées (substrat type n $1,5 \Omega.cm$, $P = 6 \mu m$, $J_{appl} = 0,8 J_{PS}$). (a) Vue globale des tranchées ordonnées. (b) Grossissement en fond de pores pour vérifier la coalescence des macropores en fond de tranchées.

La gravure de tranchées ordonnées élargit encore la gamme de motifs qu'il est possible de réaliser par voie électrochimique. Ainsi, d'autres motifs, (micro-piliers, tranchées concentriques etc...) peuvent être gravées dans le silicium [81, 86, 136]. Ce type de structure peut par exemple être utilisé en vue d'un remplissage de cuivre pour la fabrication de TSV ou bien pour des applications de stockage de l'énergie comme des condensateurs 3D.

II.B.2. Forme des pores

Au cours de nos différentes expériences d'anodisation, nous avons également cherché à lier la forme des macropores aux paramètres électrochimiques. En modulant les conditions d'anodisation (J_{appl} principalement), il est donc possible de faire varier la forme des macropores anodisés durant leur croissance. L'évolution du diamètre des pores ainsi que la forme du fond des pores nous offrent d'importantes indications quant aux régimes de gravure du silicium. De plus, ces informations seront très utiles par la réalisation de condensateurs en trois dimensions à partir de macropores ordonnés dont l'étude sera détaillée en fin de chapitre 3 (cf. partie III.D).

II.B.2.a. Evolution de la forme des macropores au cours de l'anodisation

En cours d'anodisation, la densité de courant appliquée ainsi que la tension correspondante régissent les mécanismes de gravure du silicium (érosion, claquage ou formation de silicium poreux) et ainsi les morphologies correspondantes. Cette partie récapitule l'étude de la réponse du matériau aux variations de ces paramètres électrochimiques.

II.B.2.a.i. Régime de très faible densité de courant

Durant la gravure électrochimique du silicium, il existe une densité de courant minimale régissant la croissance de macropores selon les axes cristallographiques. En deçà de cette valeur ($J_{\text{appl}} < 1\% J_{\text{PS}}$ environ), la gravure des pores n'est pas rectiligne mais suit les lignes de courant (Figure 59). Il en résulte des pores branchés et orientés de manière aléatoire, l'égalité $J_{\text{pointe}} = J_{\text{PS}}$ n'étant pas vérifiée. Ces conditions d'anodisation sont marginales et ne sont que très rarement relatées dans la littérature [65, 118].

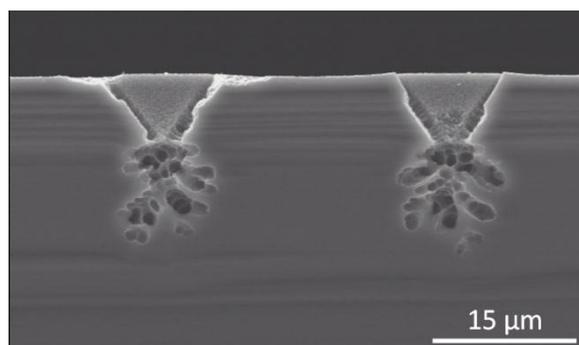


Figure 59 : Anodisation à très faible J_{appl} ($J_{\text{appl}} = 0,29 \text{ mA/cm}^2$) dans une solution HF 5% massique ($J_{\text{PS}} \approx 43,5 \text{ mA/cm}^2$). La gravure du silicium suit les lignes de courant dans le matériau plutôt que sa cristallographie.

II.B.2.a.ii. Régimes de formation de silicium poreux

Nous avons déjà démontré que l'évolution de la densité de courant anodique influençait directement la porosité de la couche de manière linéaire (cf. Équation 13). Donc en modulant ce courant durant la gravure, il est possible de moduler le diamètre des macropores lors de leur croissance. Ce phénomène, rapporté par Lehmann [94], a été optimisé par la suite [137] et appliqué à la micro-fluidique [85] et la photonique 3D [74].

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la fréquence de modulation sur l'amplitude du diamètre des macropores (cf. Figure 60). Nous pouvons voir qu'en termes de fréquence, les macropores répondent exactement au courant appliqué. Pour les fréquences de modulation les plus élevées, l'amplitude de modulation entre diamètres minimal et maximal n'est pas maximisée. En revanche, elle est supérieure pour des fréquences de modulations moins élevées (13 à 15 minutes de période). Il faut néanmoins rester vigilant quant aux phénomènes de *pore dying* qui apparaissent si J_{appl} est appliqué sur un temps trop long (fréquence de modulation trop faible).

Par la suite, nous avons optimisé la valeur du courant d'anodisation pour une amplitude de modulation maximisée. Gardons à l'esprit que si J_{appl} est trop élevé, il favorise une forte augmentation de la tension correspondante et l'apparition de marques de claquages sur les parois des pores. En optimisant les conditions de croissance des macropores modulés pour une amplitude maximale couplée à un phénomène de *pores dying* limité, nous avons réussi à graver des macropores modulés sur 10 périodes (cf. Figure 61). L'amplitude maximale de modulation du diamètre des macropores est de $0,8 \mu\text{m}$ environ pour une période de modulation moyenne égale à $8 \mu\text{m}$. Ces valeurs permettent d'augmenter le gain surfacique par pore de 16% environ par rapport à des macropores rectilignes de même profondeur. Ce

gain surfacique non négligeable pourrait par exemple être exploité dans le domaine du stockage de l'énergie tel que les condensateurs 3D ou super-condensateurs.

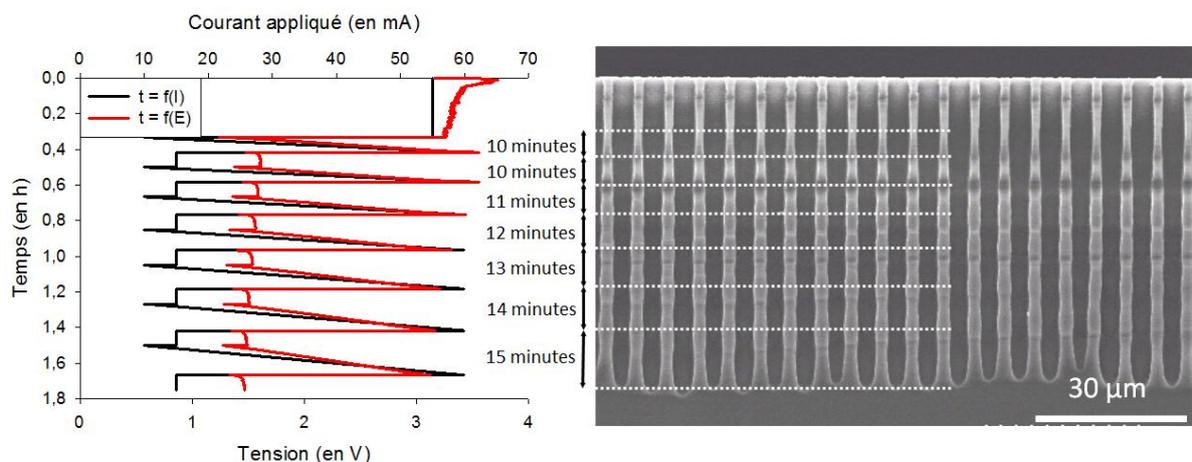


Figure 60 : Modulation du diamètre des macropores en fonction de la durée d'anodisation. A gauche, commande de la variation du courant anodique appliqué ainsi que de la tension correspondante en fonction du temps. A droite, image MEB de la section des macropores ordonnés au diamètre modulé (échantillon 3-6 µm, 1,5 Ω.cm) dans une solution HF (3,7% – Ethanol 10% massique).

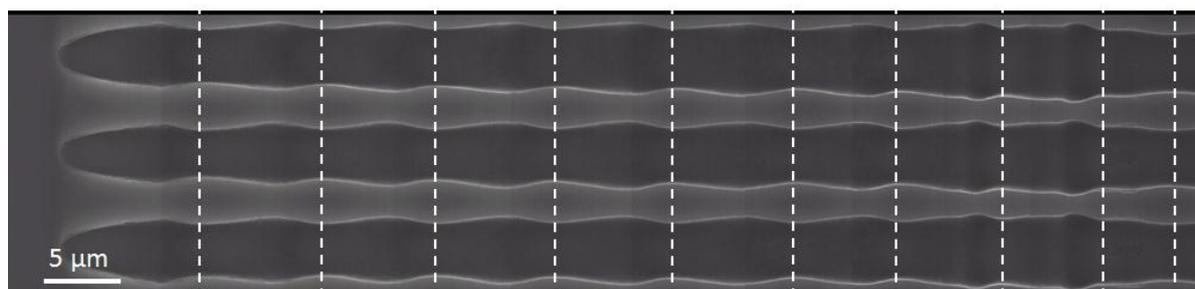


Figure 61 : Image MEB en rotation à 90° de macropores ordonnés au diamètre modulé (10 fois) avec une amplitude de modulation maximale (motif 3-6, substrat 1,5 Ω.cm, $J_{\text{appl.min}} \approx 0,15 J_{\text{PS}}$, $J_{\text{appl.max}} \approx J_{\text{PS}}$, période 13 minutes).

Il est possible d'augmenter encore l'amplitude de la modulation en fixant à la fois les paramètres de tension et de courant. En effet, en plus de la commande en tension, il est également possible de contrôler le courant via l'intensité de l'éclairement reçue par le substrat [9, 137]. Un gain surfacique supérieur à 20-25% peut alors être envisageable.

II.B.2.b. Formes du fond des pores

Tout comme pour la modulation de leur diamètre, il est envisageable de modifier la forme de l'extrémité des macropores. Ce paramètre est indispensable en vue d'optimiser le dépôt conforme d'un matériau dans des macropores non-traversants pour la réalisation de condensateurs 3D (cf. III.D). L'extrémité des macropores étant généralement pointue, il est plus difficile de garantir une couche active d'épaisseur constante dans ces zones. Dans cette

optique, nous avons fait varier les paramètres électrochimiques afin de limiter les angles en fond de pores.

Il a déjà été fait état dans la littérature de la forte dépendance de la croissance des macropores à la cristallinité en régime de fort courant (J_{appl} proche de J_{PS}) [67, 99]. Nous avons observé le même phénomène lors de la croissance de tranchées ordonnées sous fortes densités de courant appliquée ($J_{\text{appl}} \approx 0,95 J_{\text{PS}}$) comme illustré Figure 62. Désirant parvenir au résultat inverse, nous avons plutôt cherché à abaisser J_{appl} en fin de gravure.

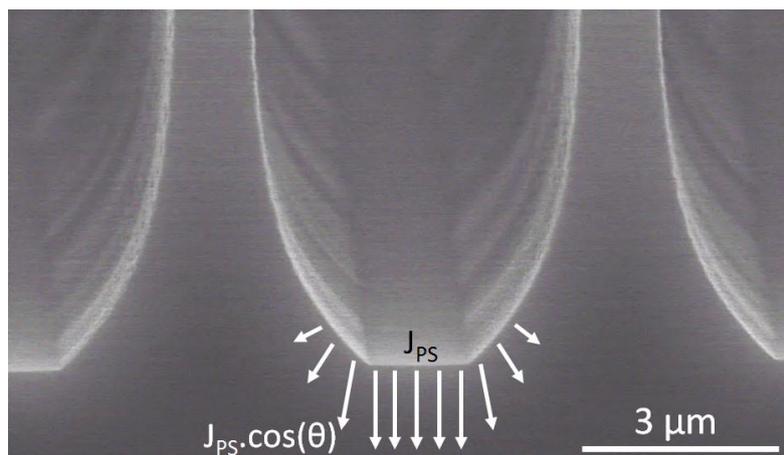


Figure 62 : Image MEB illustrant le fond d'une tranchée anodisée à forte densité de courant ($J_{\text{appl}} \approx 0,95 J_{\text{PS}}$). Le fond de pore est plat et orienté selon la direction [100].

Pour ce faire, nous avons anodisé un substrat 30 $\Omega \cdot \text{cm}$, de motif 10-15 μm dans une solution à base de HF 5% et d'Ethanol 10% massique ($J_{\text{PS}} \approx 43,5 \text{ mA/cm}^2$). Les échantillons ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl-1}} = 14,5 \text{ mA/cm}^2$). L'échantillon de référence, qui n'a pas subi de post-traitement, est représenté par la Figure 63a. Le fond des pores est très pointu, ce qui prouve que la valeur du J_{PS} est atteinte sur une très faible surface (quelques nm^2). L'ajout d'une seconde étape d'anodisation à densité de courant inférieure ($J_{\text{appl-2}} = 5,8 \text{ mA/cm}^2$) a favorisé un arrondissement sensible du fond des macropores qui sont néanmoins déformés (Figure 63b). Par contre, comme attendu, la même étape mais avec une densité de courant plus élevée ($J_{\text{appl-2}} = 23,3 \text{ mA/cm}^2$) a rendu le fond des pores encore plus pointu et facetté (Figure 63c).

Ceci valide l'hypothèse selon laquelle que la forme du fond des pores est induite par la quantité de trous consommés (donc J_{appl}) par rapport au régime d'érosion. Comme représenté Figure 62, plus J_{appl} est proche de J_{PS} , plus la forme du fond des pores est soumise à la cristallinité du matériau. A l'opposée, la baisse de J_{appl} limite cette dépendance (le cas extrême étant représenté Figure 59). Le fond des pores devient donc plus isotrope.

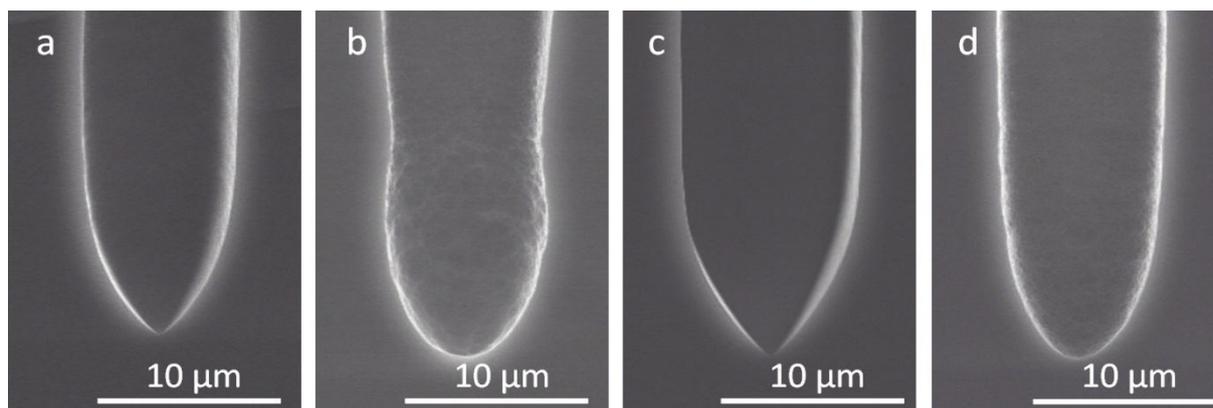


Figure 63 : Comparaison de la pointe des macropores anodisés à partir d'un substrat type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) de motif 10-15 μm (électrolyte : HF 5%– Ethanol 10% massique). (a) : échantillon de référence $J_{\text{appl-1}} = 14,5 \text{ mA/cm}^2$ durant 90 min. (b) mêmes conditions que (a) suivie d'une seconde étape d'anodisation de 30 min ($J_{\text{appl-2}} = 5,8 \text{ mA/cm}^2$). (c) seconde étape d'anodisation de 30 min ($J_{\text{appl-2}} = 23,3 \text{ mA/cm}^2$). (d) seconde étape d'anodisation : rampe de courant décroissant ($-0,43 \text{ mA/cm}^2/\text{min}$ soit le passage de 14,5 à 1,5 mA/cm^2 en 30 min).

Pour parvenir à un fond de pore arrondi sans pour autant créer de rupture brutale du diamètre des pores par une chute nette de $J_{\text{appl-2}}$ par rapport à $J_{\text{appl-1}}$ (Figure 63b), une rampe décroissante de courant de 0,43 $\text{mA/cm}^2/\text{min}$ a été appliquée durant les 30 dernières minutes d'anodisation (Figure 63d). Le fond des macropores est alors quasiment circulaire (Figure 63d). Il est à noter que nous n'observons pas de *pore dying*, l'étape de faible densité de courant étant appliquée sur un laps de temps trop faible. Malgré tout, les parois proches du fond des pores ne semblent pas totalement lisses et sont parfois recouverte d'une fine couche de silicium microporeux [9].

L'étude de l'évolution du diamètre et du fond des macropores nous permet une meilleure compréhension des phénomènes qui régissent leur croissance. La modulation du diamètre ouvre également la porte à de nombreuses applications. Par exemple, le gain surfacique, induit par la modulation du diamètre des pores, pourrait se révéler intéressant pour la réalisation de condensateurs de filtres à forte capacité. En outre, d'un point de vue technique, l'étude de la forme du fond des pores répond à certains problèmes techniques rencontrés lors du dépôt conforme par voie humide des couches sur les parois des macropores. Des problèmes de conformité de dépôts ont notamment été rencontrés dans le cadre du projet ANR 3DCAP pour la réalisation de condensateurs 3D. Projet dont nous évoquerons les tenants et aboutissants à la fin du chapitre 3 (voir partie III.D).

II.B.3. Conclusion sur la croissance de matrices de macropores ordonnés dans le silicium de type n

La gravure électrochimique du silicium de type n faiblement dopé favorise le développement de couches macroporeuses. Il est possible d'initier localement la croissance de ces pores à la surface du substrat afin d'ordonner la structure poreuse. Ces sites d'initiation évitent le développement d'un cratère de nucléation préalable à la croissance des macropores. Durant l'anodisation, des défauts (branchage, *pore dying*, érosion ...) de croissance des macropores peuvent survenir si les paramètres de gravure ne sont pas adaptés. Les conditions de croissance stable des macropores ordonnés peuvent être décomposées selon 5 paramètres (J_{appl} , concentration en HF, résistivité du substrat, densité du motif et illumination) présentés Figure 64. Il est indispensable de fixer précisément ces paramètres afin d'assurer une matrice de macropores sans défaut. La difficulté supplémentaire vient des interactions plus ou moins directes qui existent entre chacun de ces paramètres (les interactions prédominantes étant représentées par des flèches noires). Par exemple, nous avons vu que J_{appl} est directement lié à la teneur en HF de l'électrolyte ainsi qu'à la puissance de l'illumination. De même, la résistivité du substrat est fortement corrélée avec la densité des sites d'initiation. Ces données nous serviront de points de comparaisons pour l'étude de la gravure de macropores ordonnés dans le silicium de type p que nous détaillerons dans la prochaine partie.

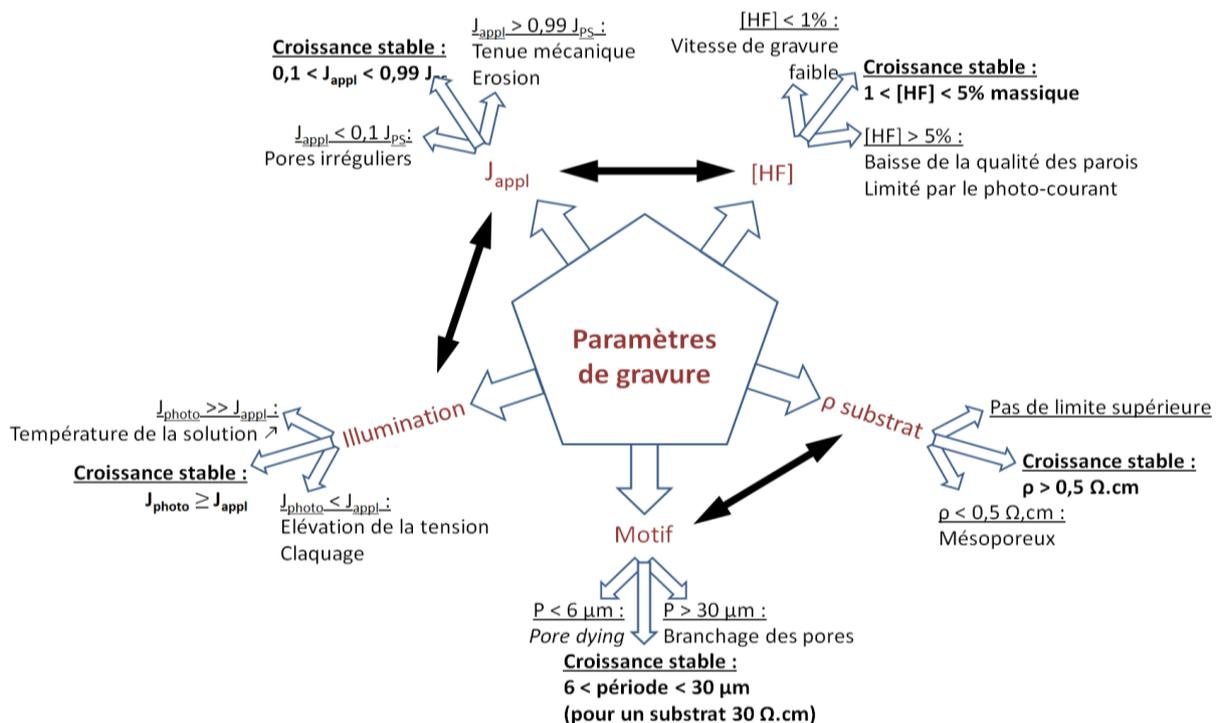


Figure 64 : Schéma récapitulatif des différents paramètres de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type n.

Par la suite, nous avons élargi notre étude à la croissance de motifs différents des macropores. Des tranchées de fort facteur de forme ont aussi été gravées par voie électrochimique. Ce type de structure résulte de la coalescence unidirectionnelle des macropores à l'intérieur d'un site d'initiation. La gravure de tranchées élargit la gamme d'applications de la gravure électrochimique du silicium de type n faiblement dopé.

Enfin, nous nous sommes spécifiquement intéressés à la forme des parois et du fond des macropores. En suivant la loi de Lehmann liant la porosité de la couche à J_{appl} , il est possible de moduler le diamètre des pores durant leur croissance en modulant les paramètres électrochimiques. Ces structures dites « 3D » (les macropores rectilignes étant définis comme des structures « 2D ») sont actuellement utilisées dans le domaine de la photonique mais pourraient également être testées comme condensateurs 3D.

II.C. Matrices dans le silicium de type p

Du fait de sa découverte récente, la croissance de macropores ordonnés dans le silicium de type p n'est pleinement étudiée « que » depuis 15 ans à peine [32]. La préparation de l'échantillon, en particulier la fabrication de la matrice de sites d'initiation est la même que pour un substrat de type n. Rappelons que, d'un point de vue pratique et de reproductibilité, ce type de substrat présente comme principal avantage de ne pas nécessiter l'illumination de l'échantillon. Dans le silicium de type p faiblement dopé, outre les additifs dont nous décrirons l'influence sur la morphologie de la couche poreuse au cours de la partie suivante, 4 paramètres principaux définissent la croissance des macropores ordonnés :

- La résistivité du substrat influe sur la porosité de la couche ainsi que sur sa morphologie.
- La teneur en HF de l'électrolyte, définit la vitesse de croissance des pores mais aussi leurs morphologies (macro ou microporeux).
- La densité de courant appliquée (J_{appl}), liée à la concentration de HF nous donne également des indications sur la porosité mais aussi la qualité des pores.
- Enfin, la densité des motifs définit la croissance stable des pores entre les phénomènes de *pore dying* et de branchage.

II.C.1. Choix de la résistivité du substrat

La croissance stable de macropores dans le silicium de type p n'est possible que pour des résistivités supérieures à 10 Ω .cm. En deçà de cette valeur, la ZCE est trop fine pour que les parois ne soient pas également dissoutes (cf. Figure 65) [95]. Au mieux, des nano-fils de

silicium sont donc gravés au détriment des macropores (cf. Figure 66). A l’opposé, dans la littérature ont été développées des structures macroporeuses de faible porosité (< 50%), mais il s’agit de substrats quasi-intrinsèques ($\rho > 1000 \Omega.cm$) [89]. Pour notre part, nous avons étudié un substrat de résistivité intermédiaire ($\rho \approx 40 \Omega.cm$) et n’avons donc pas pu déterminer expérimentalement l’influence de la résistivité du substrat.

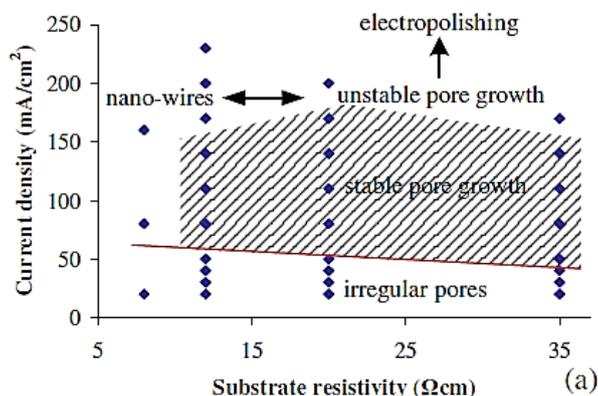


Figure 65 : Conditions de croissance stable de macropores en fonction de la résistivité du substrat et de J_{appl} dans une solution de HF 15% – Ethanol 30% massique (d’après [95]).

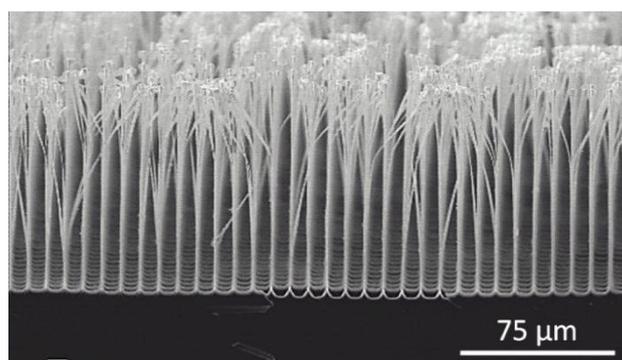


Figure 66 : Nano-fils de silicium ordonnés après anodisation d’un substrat de type p ($40 \Omega.cm$), de motif $5-9 \mu m$ à $20 mA/cm^2$ durant 3 heures. L’électrolyte utilisé est une solution mélange de HF 5% massique et de polyéthylène glycol (PEG) 120 ppm.

II.C.2. Densité de courant appliquée et teneur en HF

Tout d’abord, notons que la règle de Lehmann liant J_{appl} à J_{PS} (indirectement à [HF] cf. Équation 13) ne s’applique pas au cas des macropores dans le silicium type p (Figure 67) [138]. A faible densité de courant ($J_{appl} < 0,25 J_{PS}$), nous observons des pores aux parois légèrement ondulés, preuve de leur croissance irrégulière (Figure 67d). A l’opposé, lorsque J_{appl} est élevé ($J_{appl} < 0,60 J_{PS}$), la couche est très poreuse et parfois inhomogène (Figure 67b). Bien que ces conditions ne nous intéressent pas pour l’application aux TSV, ce type de substrat permet la croissance de fils de quelques centaines de nanomètres de diamètre sur de fortes épaisseurs [139, 140, 141].

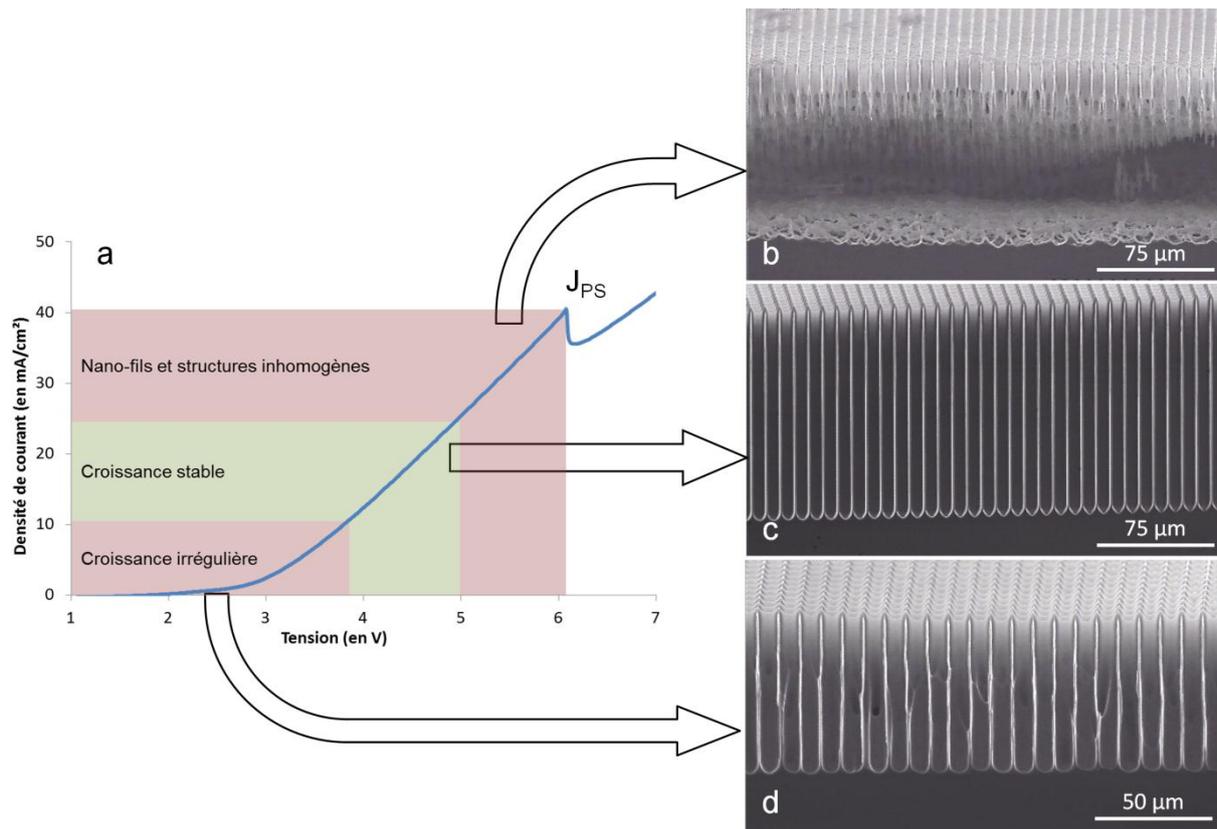


Figure 67 : Etude de l'influence de la densité de courant appliquée sur la morphologie de macropores. (a) Courbe voltampérométrique d'une solution de HF 5% massique - CTAC 120 ppm pouvant être découpée en trois zones : croissance de pores irréguliers, croissance stable et croissance de nano-fils. Les images MEB illustrent les morphologies correspondant à chacune de ces trois zones. Des substrats type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$), de motif 5-9 μm ont été anodisés durant 3 heures. (b) $J_{\text{appl}} = 25 \text{ mA/cm}^2$, (c) 20 mA/cm^2 et (d) 10 mA/cm^2 .

Entre ces deux régions, peuvent se développer des macropores ordonnés rectilignes et aux parois lisses. La porosité en régime de croissance stable ne varie que de très peu pour un substrat $40 \Omega \cdot \text{cm}$ (entre 80 et 95%). Cette faible variation s'explique par la faible variation de l'épaisseur de la ZCE induite par l'augmentation de la tension d'anodisation ($\Delta V_{\text{appl}} < 1,5 \text{ V}$ entre les valeurs extrêmes de croissance stable).

L'augmentation de la teneur en HF de l'électrolyte engendre un changement radical de la morphologie de la couche poreuse. Les macropores se remplissent de silicium microporeux. Des tentatives d'explications de ce phénomène ont été rapportées dans la littérature notamment par Chazalviel *et al.* [142, 143, 144]. Nous verrons par la suite que, outre la teneur en HF, la nature des additifs présents en solution influe fortement sur la morphologie des couches poreuses (II.D.3).

II.C.3. Motifs anodisés

Comme pour le silicium de type n, le diamètre des pores stables pour une résistivité donnée est limité. Il n'est pas possible de faire croître des pores sur un motif trop ou pas assez dense. Nous avons donc défini ces limites en termes de design de matrices. La Figure 68 illustre les matrices gravées en fonction de la densité du motif initial dans des conditions optimales d'anodisation. Pour les motifs de 6, 9 et 15 μm de période, en optimisant les paramètres de gravure, il est possible de faire croître des macropores droits et sans défaut majeur. Si la densité de motifs est trop élevée (période de 4 μm) les pores se réarrangent suivant un mécanisme apparenté au *pore dying* et se regroupent peu après leur initiation. Pour parvenir à une croissance stable des macropores, il est indispensable d'augmenter J_{appl} mais ce dernier étant déjà très élevé, la porosité serait supérieure à 95%. Enfin, dans le cas d'un motif trop lâche (période de 30 μm) les pores se subdivisent pour se stabiliser.

Pour une résistivité donnée, la gamme de motifs qu'il est possible d'anodiser en régime de croissance stable semble plus restreinte que dans le silicium de type p que dans le type n. En effet, le rapport entre les périodes minimale ($P = 6 \mu\text{m}$) et maximale ($P = 15 \mu\text{m}$) qu'il est possible de graver sans défaut majeur est égale à 3 environ dans le silicium de type p contre près de 10 dans le type n (cf. Figure 55). Et ce, malgré des gammes de diamètre de macropores quasiment identiques (un rapport de 3 à 4 entre le diamètre minimal et le diamètre maximal dans chacun des cas). La moins grande flexibilité du design dans le silicium de type p s'explique par le mécanisme de gravure qui limite l'épaisseur maximale des parois à $2.W$. De ce fait, la flexibilité du motif est uniquement commandée par celle du diamètre des pores. A l'opposé, dans le silicium de type n l'épaisseur des parois est moins figée (jusqu'à $10.W$) ce qui explique sa plus large gamme de motifs qu'il est possible d'anodiser.

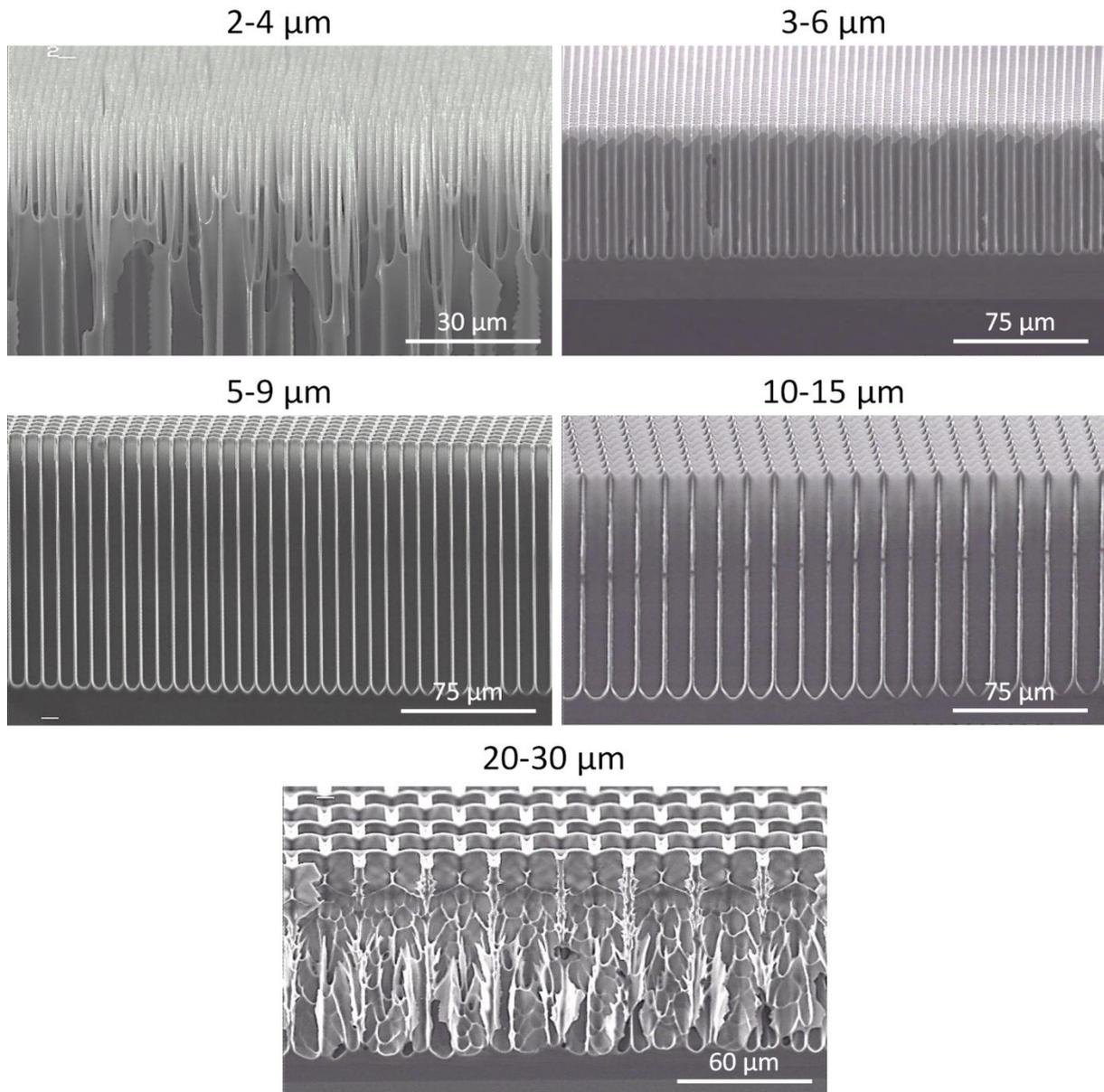


Figure 68 : Croissance de macropores ordonnés à partir d'un substrat type p ($\rho \approx 40 \Omega.cm$) de motifs variant de 2-4 à 20-30 μm dans une solution mélange de HF (5% massique) et de CTAC (120 ppm). J_{appl} a été optimisé pour garantir la croissance (si possible) stable des macropores pour chaque densité de pores.

II.C.4. Conclusion sur la croissance de matrices de macropores ordonnés dans le silicium de type p

Nous avons réalisé une étude comparative de la croissance de macropores dans le silicium de type p par rapport au type n, plus connu et mieux maîtrisé. Les conditions de croissance stable des pores sont plus limitées, notamment la gamme de porosité qui ne s'étend que de 75 à 100% dans un substrat de 40 $\Omega.cm$. De plus, la gamme de motifs qu'il est possible de graver en régime de croissance stable est plus restreinte que dans le silicium de

type n. Dans le substrat type p ($40 \Omega \cdot \text{cm}$), la période entre chaque pore ne s'étend que de 6 à $15 \mu\text{m}$.

Nous avons défini les quatre paramètres principaux favorisant la croissance stable de macropores sans défaut, c'est-à-dire avec une porosité supérieure à 95% avec des macropores rectilignes et homogènes. Ces paramètres sont récapitulés Figure 69. A noter que le schéma récapitulatif souligne la forte corrélation entre la teneur en HF et la densité de courant appliquée (J_{appl}) ainsi qu'entre la résistivité du substrat et la densité des motifs.

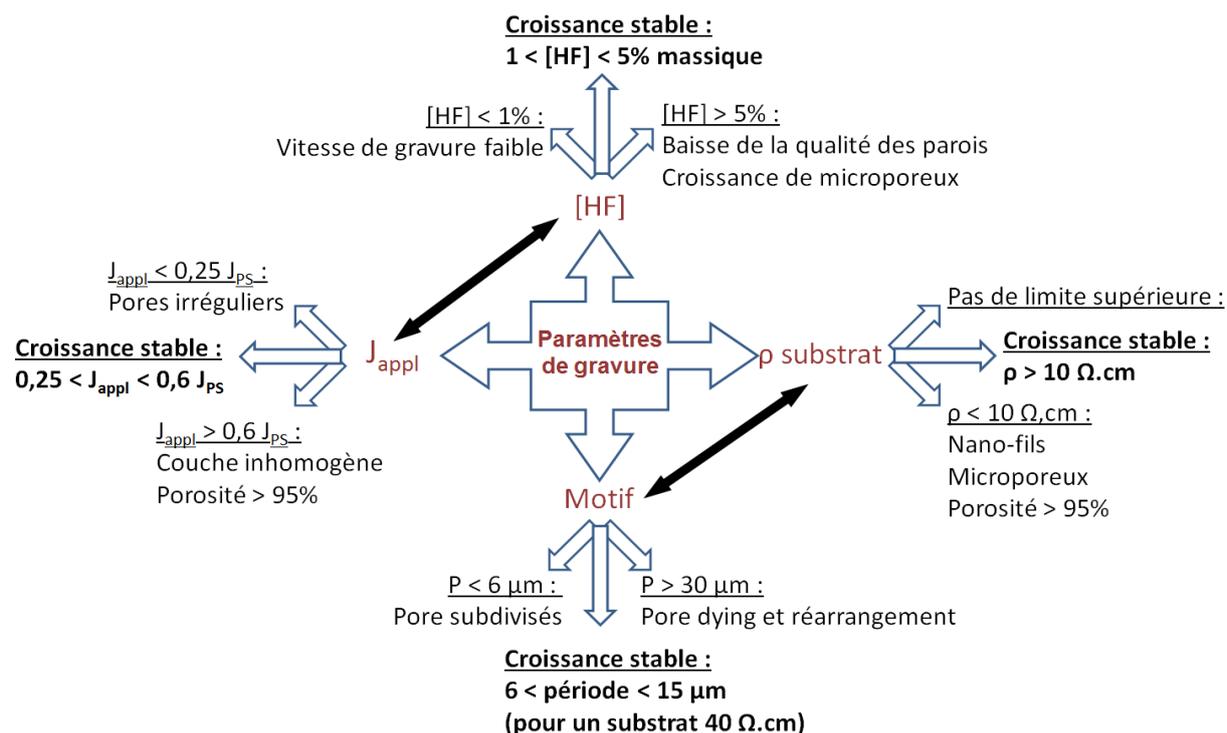


Figure 69 : Schéma récapitulatif des différents paramètres de croissance stable de macropores ordonnés dans le silicium de type p. D'importantes interactions existent entre la densité de courant appliquée (J_{appl}) et la concentration en HF ainsi qu'entre la résistivité du substrat et le motif de la matrice.

Même en régime de croissance stable, la porosité très élevée des couches les rend plus fragiles mécaniquement que les macropores à partir de substrat de type n. C'est la raison pour laquelle, ce substrat n'a pas été appliqué aux technologies 3D telles que les TSV développés au cours du chapitre 3.

II.D. Influence des additifs sur la formation de macropores ordonnés

Les études de gravures électrochimiques de substrats faiblement dopés (qu'ils soient de type n ou p), nous ont permis de définir les conditions de croissance des macropores

ordonnés. Néanmoins, un paramètre n'a pas encore été pleinement étudié : la composition de l'électrolyte. Nous avons évoqué l'importance de la teneur en HF sur la morphologie de la couche et principalement son influence sur J_{appl} . Reste que le HF, bien qu'indispensable à la croissance des pores, est minoritaire en solution : 95% de la solution est composée d'autres molécules que l'acide fluorhydrique. L'eau, qui représente 50% massique de la solution mère de HF, est une molécule naturellement présente dans l'électrolyte. Néanmoins, le mélange binaire HF/H₂O seul souffre de certains défauts, à commencer par la tension de surface de l'électrolyte (γ_L) qui est élevée et limite la pénétration des espèces actives dans le milieu poreux.

Par conséquent, des solvants sont généralement ajoutés au mélange HF/H₂O pour abaisser γ_L [145]. Ils facilitent également le « décrochage » des bulles d'hydrogène induites par la gravure du silicium. Les additifs les plus communément employés sont l'éthanol (EtOH) [63], le diméthylformamide [88] puis de manière plus anecdotique l'acide acétique (AA) [103], et le diméthylsulfoxyde [146]. Ajoutés en grande quantité à la solution, ces additifs abaissent significativement γ_L , mais ils influent également sur les propriétés de l'électrolyte telles que sa viscosité, sa conductivité ou son pH.

Pour abaisser γ_L , il est également envisageable de recourir aux agents tensio-actifs (ou surfactants). Ces molécules amphiphiles, ajoutées en faible quantité à l'électrolyte, présentent l'avantage de ne pas modifier ses propriétés en dehors de sa mouillabilité. Il est communément admis que ces molécules s'adsorbent à la surface du silicium par leur partie hydrophobe (généralement une chaîne alkyle) et que leur tête hydrophile est dirigée vers l'électrolyte [147].

Dans le cadre de la gravure des macropores dans le type n, les surfactants ont été souvent utilisés pour améliorer l'uniformité des couches et la qualité des parois. Lors de la première expérience de gravure de macropores ordonnés, Lehmann a utilisé un surfactant non-ionique commercial : le Mirasol[®] [25] sans pour autant s'intéresser à son rôle. Mais c'est dans le silicium de type p que l'influence des agents tensio-actifs est la plus remarquable : le caractère ionique ou non de la molécule influe très fortement sur la qualité des macropores [147]. Au cours de cette partie, nous nous proposons de comparer l'influence de certains de ces additifs (solvants et surfactants) sur la croissance des macropores ordonnés à la fois dans des substrats type n et p.

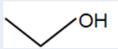
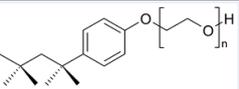
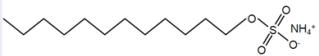
II.D.1. Choix des additifs

Pour cette étude, nous avons eu recours à 7 additifs différents : 2 solvants et 5 agents tensio-actifs. Les solvants choisis sont l'éthanol (EtOH) et l'acide acétique (AA), historiquement utilisés au sein du laboratoire pour la gravure de couches poreuses [100, 104, 110]. Pour les surfactants, nous avons cherché à faire varier la nature de la molécule :

- anionique (molécule ionique dont la tête hydrophile est chargée négativement), le dodécylsulfate d'ammonium (ou ADS)
- cationique (molécule ionique dont la tête est chargée positivement), le chlorure de cetyltriméthylammonium (ou CTAC)
- non ioniques : le polyéthylène glycol (ou PEG), le Brij35[®] et enfin le Triton X-100[®].

Les additifs ainsi que la formule simplifiée des molécules sont récapitulés Tableau 3. Les solvants n'ont d'action qu'en grande quantité en solution. Pour la présente étude, nous avons arbitrairement choisi d'ajouter 10% massique de solvant (EtOH ou AA). A l'opposé, bien qu'ajoutés en très faible quantité à l'électrolyte, les surfactants ont une action radicale sur ses propriétés tensio-actives. La concentration micellaire critique (CMC), solubilité limite des surfactants, varie selon leur caractère hydrophobe mais aussi selon la nature de la solution à laquelle ils sont ajoutés. De ce fait, la CMC de chaque surfactant est difficilement calculable. Nous avons donc fixé la teneur de chacun des surfactants à 120 ppm.

Tableau 3 : Récapitulatif des différents additifs étudiés pour la croissance de macropores ordonnés.

Additif	Nature	Molécule
Acide acétique (ou AA)	Solvant	
Ethanol (ou EtOH)		
Polyéthylène Glycol (ou PEG)	Surfactants non ioniques	$H-[O-CH_2-CH_2]_n-O-H$
Brij35 [®]		$C_{18}H_{35}-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$
Triton X-100 [®]		
Dodécylsulfate d'ammonium (ou ADS)	Surfactant anionique	
Chlorure de cetyltriméthylammonium (ou CTAC)	Surfactant cationique	

En comptant le mélange HF-H₂O (référence), 8 électrolytes différents ont été testés. Pour les substrats de type p, l'anodisation a été réalisée dans une solution mélange de HF (5% massique) et d'eau. Tandis que pour des substrats de type n, nous avons choisi d'abaisser la teneur en HF à 2,5% massique ($J_{PS} \approx 19 \text{ mA/cm}^2$) afin de nous affranchir d'éventuels problèmes liés à une photo-génération de trous insuffisante.

II.D.2. Influence des additifs sur la croissance des macropores ordonnés dans le silicium de type n

II.D.2.a. Porosité des couches

Des substrats de résistivité 30 $\Omega \cdot \text{cm}$ et de motif 5-9 μm ont été anodisés. Les gravures électrochimiques se sont déroulées sous contrôle galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$ soit environ 0,62 J_{PS}) durant 90 minutes. Les morphologies des couches poreuses obtenues dans chacun des électrolytes sont répertoriées Figure 70.

Sans additif (mélange HF – H₂O), la porosité de la couche gravée est très élevée : environ 97% d'après la mesure du diamètre des pores au MEB. Pour preuve, les parois sont partiellement gravées et seules les jonctions entre 4 pores subsistent. L'ajout de solvants traditionnels, tels que l'AA ou l'EtOH, abaisse la porosité des couches macroporeuses même si ces dernières demeurent encore relativement élevées (respectivement 84 et 73%). Les surfactants non-ioniques tels que le PEG, le Triton X-100[®] et le Brij35[®] favorisent une baisse de la porosité des macropores (respectivement 84, 72 et 66% de porosité). Enfin, les surfactants ioniques ont présentés des comportements radicalement opposés. L'ADS (surfactant anionique) favorise la gravure de couches de forte porosité (du même ordre de grandeur que la solution de référence) avec le développement d'une fine couche de silicium microporeux sur les parois des macropores. Tandis qu'en présence de CTAC (surfactant cationique), des pores de faibles diamètres ont été observés ($P\% \approx 49\%$).

Soulignons à nouveau que les expériences récapitulées Figure 70 ont été réalisées à la même densité de courant appliquée (égale à 0,62. J_{PS}). Or, les porosités des couches varient, de 49 à 97% selon la nature de la solution. Ces différences manifestes entre additifs nous indiquent que la formule de Lehmann liant $P\%$ à J_{appl} (cf. Équation 13) ne s'applique donc qu'à une solution donnée. Enfin, notons que les études voltamérométriques n'ont pas révélé de variations sensibles du J_{PS} selon la nature de la solution (à teneur en HF constante). Ceci peut s'expliquer par la configuration à deux électrodes de nos cellules électrochimiques.

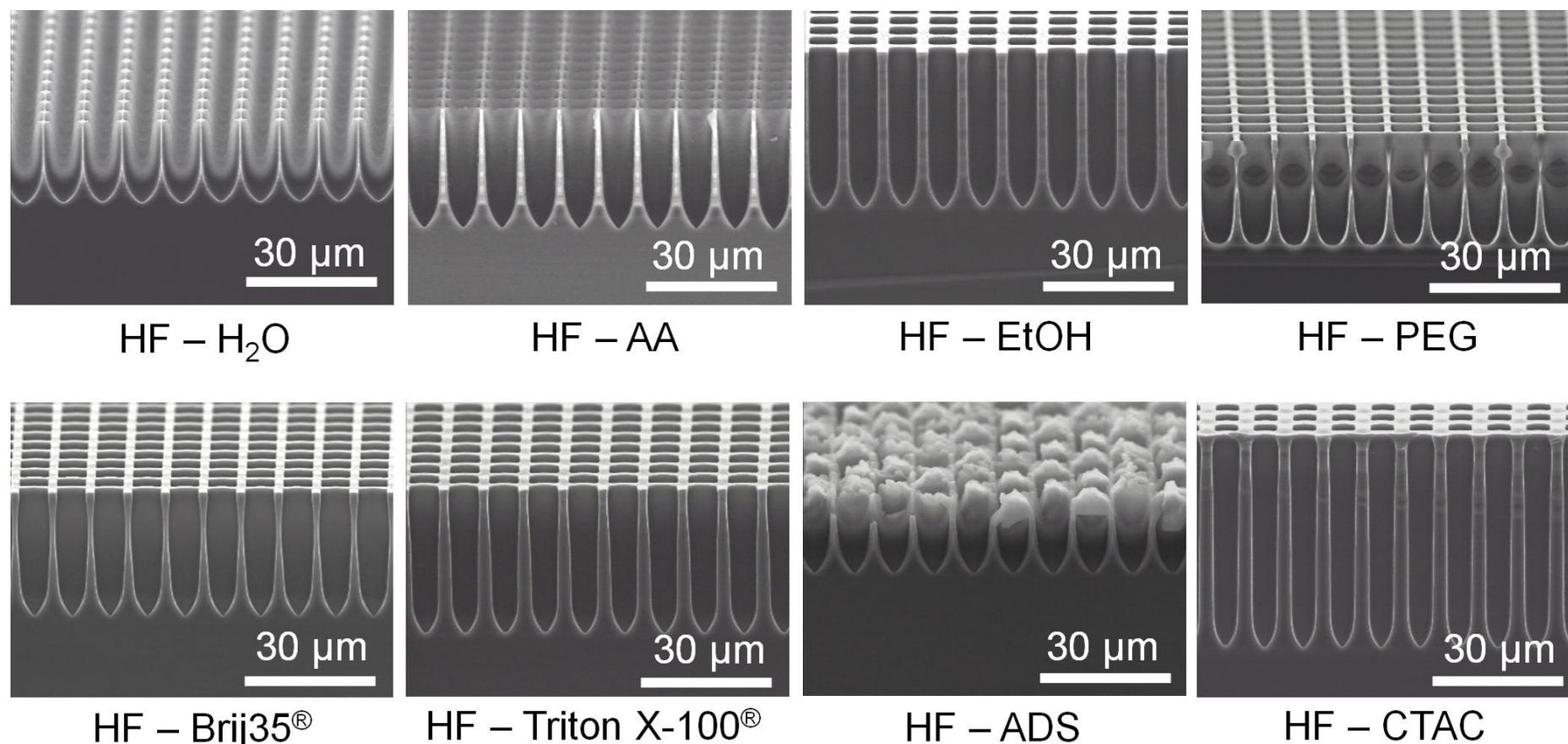


Figure 70 : Images MEB représentant l'influence des additifs sur la morphologie ainsi que la porosité des macropores ordonnés dans un substrat de type n. Les échantillons ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) de motif 5-9 µm ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$) durant 90 minutes dans une solution à base de HF (2,5% massique).

II.D Influence des additifs sur la formation de macropores ordonnés

Pour trouver l'explication physique des différences observées précédemment, nous avons déterminé les propriétés tensio-actives des électrolytes. Pour ce faire, nous avons mesuré la tension de surface (γ_L) des différentes solutions (sans HF pour des raisons de sécurité) grâce à la technique de la goutte pendante. Les résultats sont récapitulés Figure 71. Une baisse de la tension de surface favorise la gravure de macropores de moindre porosité. Ceci peut s'expliquer par une meilleure pénétration de l'électrolyte dans le milieu poreux ainsi qu'un départ facilité des bulles d'hydrogène de la surface du silicium. La surface d'électrode en contact avec la solution est maximisée, la densité de courant réellement appliquée à l'électrode est donc abaissée. Il en résulte une plus grande anisotropie de gravure et donc une baisse de la porosité.

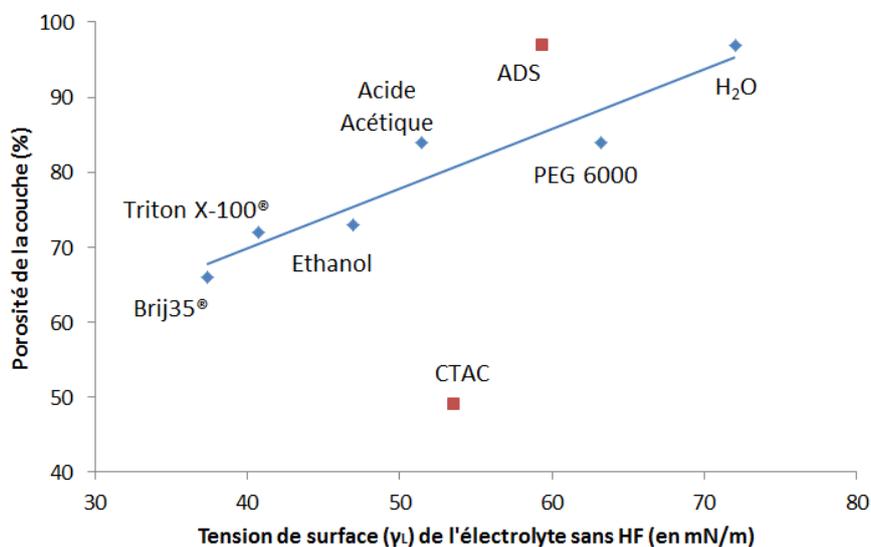


Figure 71 : Evolution de la porosité des macropores ordonnés en fonction de la tension de surface de l'électrolyte, γ_L (sans HF).

Cette hypothèse n'est vraie que pour les additifs se dissociant peu en solution à savoir les surfactants non-ioniques (PEG, Brij35® et Triton X-100®) et l'EtOH. La constante de dissociation de ce dernier est très faible ($K_a = 10^{-15,5}$ [10]) donc la quantité d'ions éthanolates en milieu aqueux est considérée comme non significative. Les surfactants ioniques (le CTAC et l'ADS) ne semblent pas suivre la même évolution que les autres additifs (cf. Figure 71). Malgré un γ_L moyen, le surfactant anionique (l'ADS) provoque une porosité très élevée. A l'opposé, l'addition de CTAC, qui est cationique, favorise la formation d'une couche faiblement poreuse.

Pour expliquer ces observations, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la charge des molécules ioniques adsorbées à l'interface électrolyte/semi-conducteur modifie la hauteur de barrière de la réaction. Par exemple, sur un substrat de type n, le surfactant cationique

(CTAC) semble abaisser la hauteur de barrière à l'interface facilitant ainsi le passage des trous et limitant W , l'épaisseur de la ZCE (cf. Figure 72). Le silicium se comporte alors comme un substrat de moindre résistivité. La diminution du diamètre des macropores observée après ajout du CTAC confirme cette hypothèse. En effet, en régime de croissance stable et pour une densité de sites d'initiation constante (P fixée), le diamètre des macropores diminue avec la résistivité du substrat (cf. Figure 73) [94].

En revanche, l'ajout de surfactant anionique (ADS) produit l'effet inverse. Son adsorption à l'interface a pour effet d'augmenter encore la hauteur de barrière à l'interface et, par suite d'épaissir W . Les couches à forte porosité telle que celle observée Figure 70 sont le fruit d'une résistivité trop élevée par rapport au motif. Une étude parallèle à la nôtre conduite par Schweitzer et Wehrspohn est arrivée une conclusion similaire [148]. En revanche, en raison d'une matrice de sites d'initiation peu dense par rapport à la résistivité de leur substrat, l'addition du tensio-actif cationique a provoqué le branchage des macropores tandis que l'anionique a entraîné leur croissance stable.

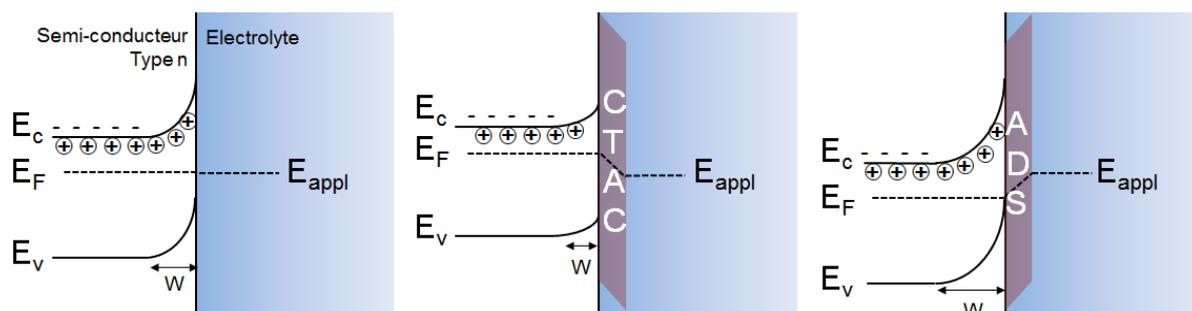


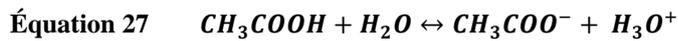
Figure 72 : Influence présumée des additifs ioniques sur l'interface semi-conducteur/électrolyte en régime de polarisation anodique dans le silicium de type n faiblement dopé.



Figure 73 : Evolution du diamètre des macropores ($\varnothing_{\text{pore}}$) en régime de croissance stable pour une période (P) donnée en fonction de leur résistivité.

II.D Influence des additifs sur la formation de macropores ordonnés

Enfin, le cas de l'AA est assez particulier. Il se dissocie beaucoup plus dans l'eau que l'EtOH, sa constante d'acidité (K_a) est égale à $10^{-4.8}$ [10]. Malgré la forte acidité de l'électrolyte ($\text{pH} \approx 1$), le nombre de moles d'ions acétates issus de la dissociation de l'acide acétique (cf. Équation 27) n'est pas négligeable ($3 \cdot 10^{-4}$ mol/l environ). Le cas de l'acide acétique est donc supposé comme étant intermédiaire entre les additifs anioniques et non ioniques. D'où une porosité assez élevée au regard de sa tension de surface (Figure 71).



L'hypothèse de l'influence des molécules chargées sur l'interface avec le semi-conducteur a déjà été émise dans la littérature [110, 149] sans jamais avoir été adaptée aux matrices de macropores ordonnés. Elle permet, pour un même motif et pour des conditions d'anodisation comparables de faire significativement varier la porosité d'une couche. Ainsi, les additifs permettent de repousser les limites inférieures (par l'ajout de surfactant cationique) et supérieures (anionique) de diamètres de pores pour un substrat donné.

II.D.2.b. Qualité des parois

La qualité des parois des macropores dépend essentiellement de γ_L . Sans additif, les parois des macropores sont relativement rugueuses (cf. Figure 74). Comme attendu, les images MEB nous indiquent que l'addition de certains agents tensio-actifs limite la rugosité des parois. Malgré tout, d'après ces observations quantitatives, l'ajout de EtOH ou de Triton X-100[®] n'améliore pas radicalement la qualité des parois. L'effet lissant est plus marqué dans les solutions contenant du PEG, du Brij35[®] ou du CTAC. L'action du surfactant anionique est, une nouvelle fois, assez particulière. Ce dernier semble favoriser le développement de micropores sur les parois des macropores. Cette faible épaisseur (une centaine de nanomètres) de silicium microporeux est parfois observée sur les parois des macropores, même sous éclairage de la face arrière. Elle est généralement le fruit d'une trop faible polarisation de l'échantillon [9, 93, 148] (Figure 75). En effet, plus la densité de courant est faible, plus l'épaisseur de microporeux sur les parois est élevée. Dans le silicium de type n, il est impossible de remplir les macropores de silicium microporeux, la pointe des pores étant toujours en régime d'érosion ($J_{\text{pointe}} = J_{\text{PS}}$). Seules les parois ; qui sont en régime de formation de silicium poreux ($J_{\text{parois}} < J_{\text{PS}}$) peuvent en être tapissées.

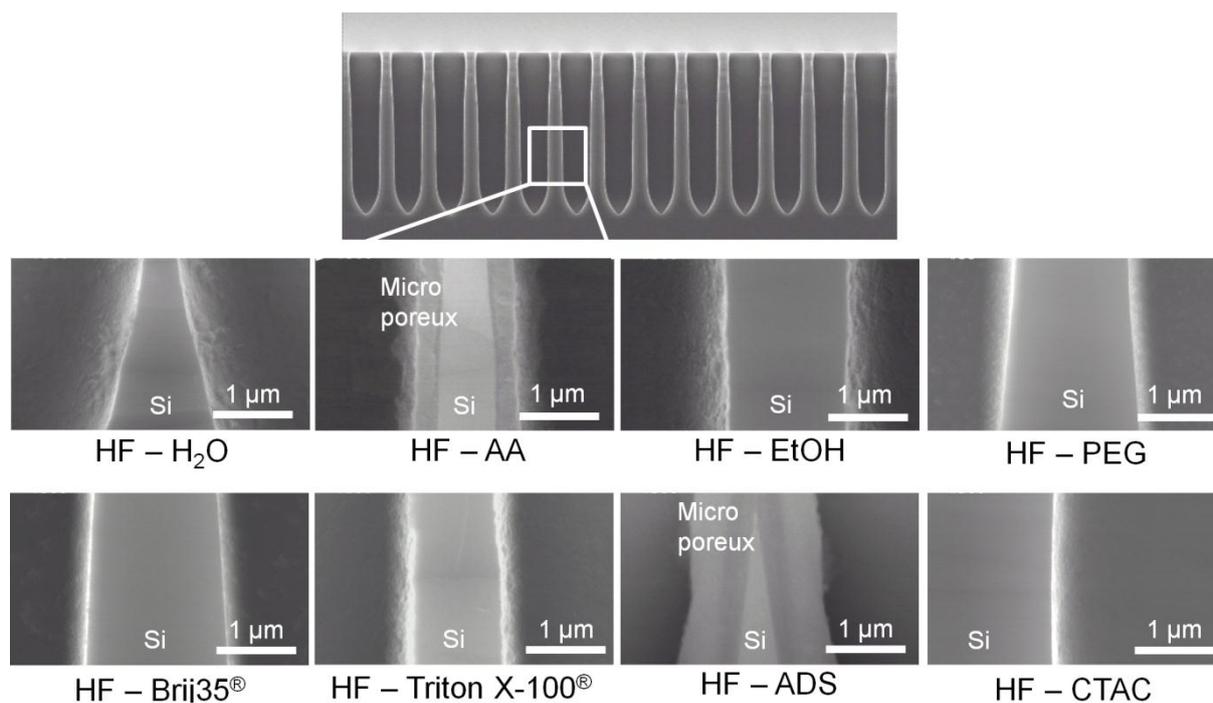


Figure 74 : Images MEB représentant l'influence des additifs présents en solution sur la qualité des parois des macropores ordonnés dans le silicium de type n faiblement dopé. Les substrats ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) de motif 5-9 μm ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10,2 \text{ mA/cm}^2$) durant 90 minutes dans une solution à base de HF 5% massique. Les parois des macropores sont rugueuses dans les solutions HF – H₂O, EtOH et Triton X-100[®]. L'effet lissant des additifs est plus visible après ajout de PEG, de Brij35[®] ou de CTAC. Enfin, les parois des macropores immergés dans HF – AA ou HF – ADS sont recouvertes de silicium microporeux.

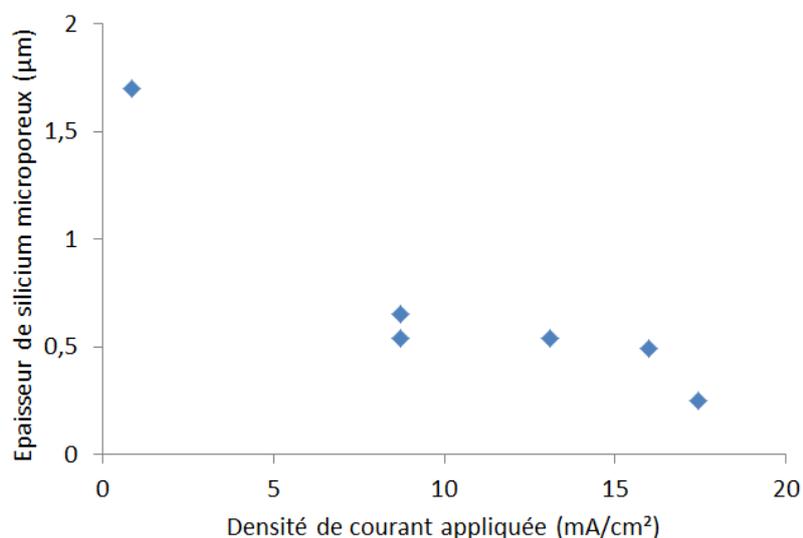


Figure 75 : Evolution de l'épaisseur de silicium microporeux sur les parois des macropores en fonction de J_{appl} . Les gravures électrochimiques ont été réalisées sur substrat de type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution mélange HF 2,5% massique – AA 10% massique ($J_{\text{PS}} = 19 \text{ mA/cm}^2$).

Cette couche de silicium microporeux n'est pas forcément réhibitoire pour la qualité des parois des macropores. En raison de sa forte surface développée, cette couche peut être aisément retirée en milieu alcalin (par exemple KOH dilué à température ambiante) sans pour autant détériorer le squelette macroporeux [150]. Néanmoins, ce phénomène est symptomatique de l'importance des additifs – notamment ioniques – sur la morphologie des couches poreuses.

II.D.3. Influence des additifs sur la croissance des macropores ordonnés dans le silicium de type p

Dans le silicium de type p faiblement dopé, les additifs sont très influents sur la qualité des macropores ordonnés. Nous avons décrit précédemment la forte sensibilité de la croissance stable des macropores aux conditions d'anodisation (paramètres du substrat et électrochimiques). Nous allons voir que la nature de l'additif présent en solution peut également radicalement modifier la morphologie de la couche poreuse.

Contrairement aux expériences sur substrats de type n, nous avons choisi, dans un premier temps, de graver non pas des matrices de pores ordonnés mais des substrats plans, favorisant le développement de pores aléatoires. L'objectif étant de définir les additifs susceptibles de former des macropores et non des structures hybrides (micro/macroporeuses).

La Figure 76 illustre le changement radical de morphologie observé entre la solution de référence (HF 5% massique – H₂O) et celles contenant des additifs. Sans additif, le silicium est complètement érodé malgré un J_{appl} nettement inférieur à J_{ps} . Nous supposons que la porosité de la couche est telle, que le bullage d'hydrogène en cours d'anodisation l'a progressivement décollée de la surface du silicium. En revanche, des macropores ont été gravés en ajoutant des tensio-actifs non ioniques (PEG, Brij35[®] ou Triton X-100[®] 120 ppm) ou bien cationique (CTAC). Après ajout d'EtOH (10% massique), nous avons obtenu une structure intermédiaire : des micro/nano-fils de silicium, vestiges de parois inter-pores (porosité \approx 99%).

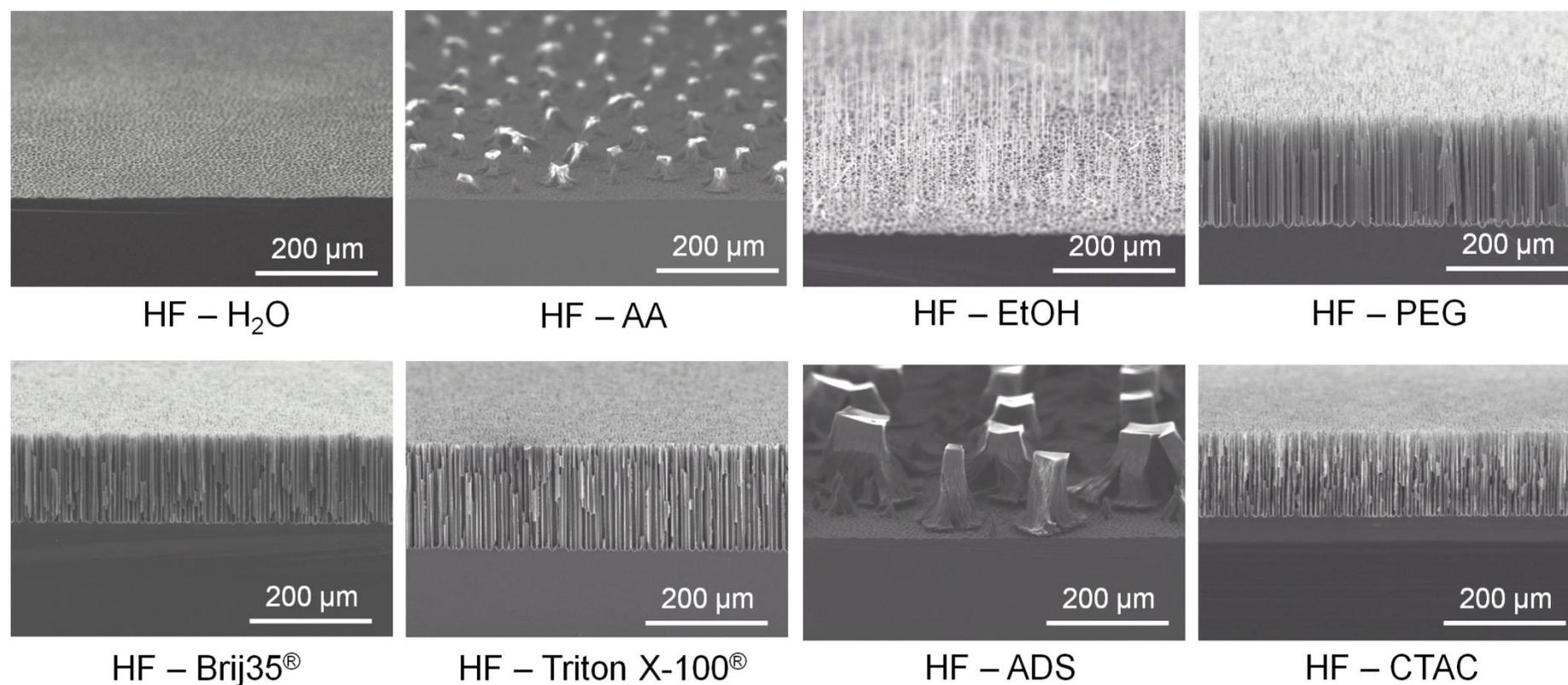


Figure 76 : Images MEB représentant l'influence des additifs (solvants ou surfactants) sur la morphologie des couches poreuses dans le silicium de type p. Les substrats ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) sans sites d'initiation ont été anodisés en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10 \text{ mA/cm}^2$) durant 600 minutes dans une solution à base de HF 5% massique.

II.D Influence des additifs sur la formation de macropores ordonnés

Pour chacun des échantillons, nous avons également calculé la vitesse de gravure du silicium, c'est-à-dire profondeur des macropores additionnée à la hauteur du cratère de nucléation (cf. Figure 77). Nous pouvons observer certaines disparités dans les vitesses de gravure du silicium. La vitesse moyenne mesurée est de l'ordre de 21 $\mu\text{m/h}$, mais cette valeur peut varier de plus ou moins 20% selon l'additif utilisé. Aucune tendance nette, permettant de lier la nature des additifs à ces disparités, ne se dégage. Pour les additifs ayant favorisé la croissance des macropores, nous avons mesuré leur diamètre. Pour le PEG, le Brij35[®] et le Triton X-100[®], des macropores de diamètre moyen égal à 9 μm environ ont été gravés. Par contre, en ajoutant du CTAC, le diamètre des pores a été mesuré à 7,1 μm environ. Ceci nous donne une nouvelle indication sur les propriétés uniques du surfactant cationique par rapport aux autres additifs.

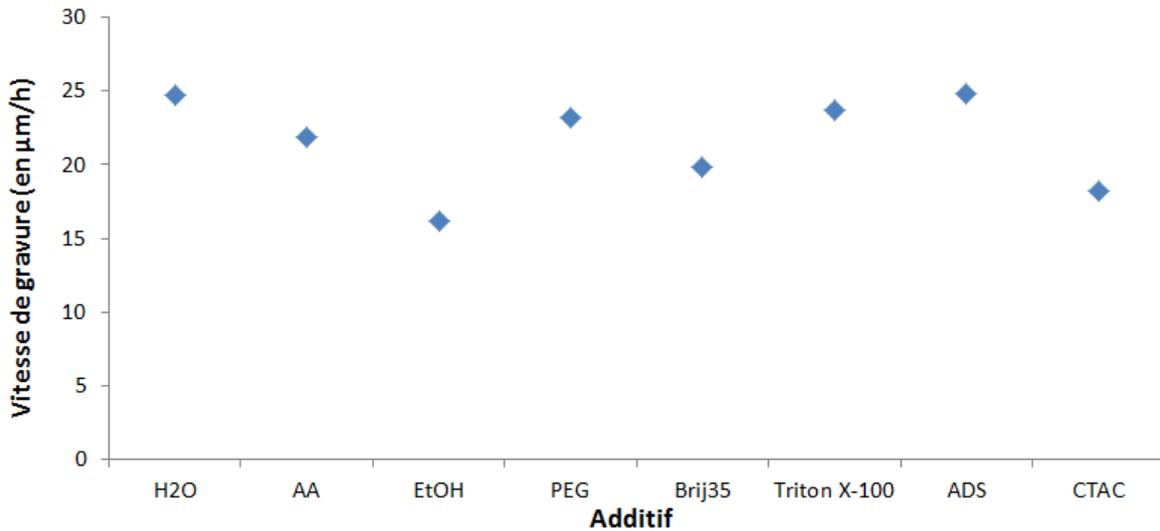


Figure 77 : Vitesse de gravure du silicium de type p ($\rho \approx 40 \Omega.\text{cm}$) en fonction de l'additif présent dans l'électrolyte. La gravure électrochimique a été réalisée en régime galvanostatique ($J_{\text{appl}} = 10 \text{ mA/cm}^2$) durant 10 heures.

Au cours de l'étude de la croissance de macropores ordonnés, nous avons donc limité notre étude aux additifs ayant permis le développement de macropores c'est-à-dire : les surfactants non ioniques et le CTAC (cf. Figure 78).

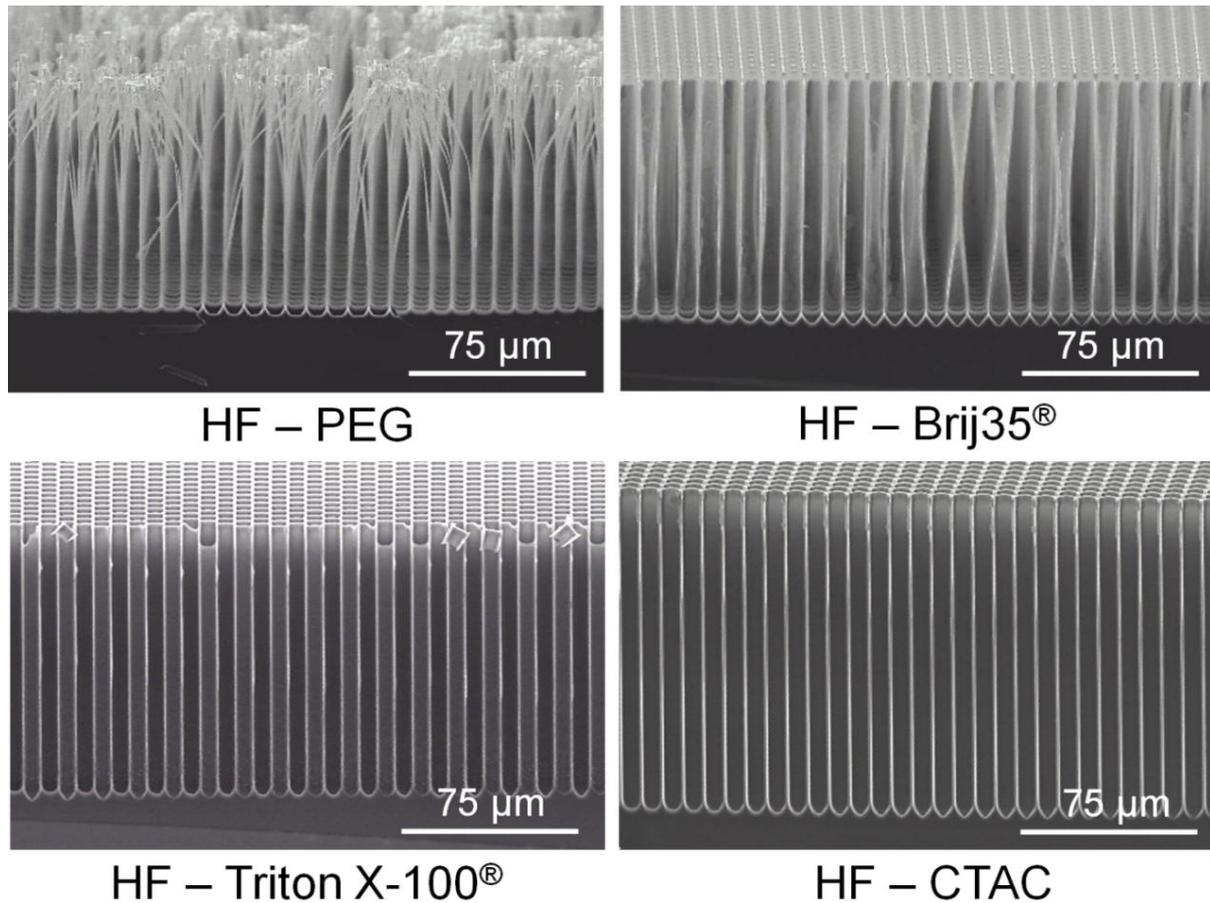


Figure 78 : Croissance de macropores ordonnés dans le silicium de type p faiblement dopé ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution à base de HF (5% massique) - 120 ppm d'additif. Les motifs 5-9 μm ont été anodisés durant 180 minutes avec $J_{\text{appl}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ ($0,45 \cdot J_{\text{PS}}$).

La limite est très fine entre les conditions de formation de macropores et de micro-fils de silicium. La Figure 79 illustre ce phénomène. Lorsque le diamètre des pores ($\varnothing_{\text{pore}}$) est supérieur à la période du motif (P), une matrice de micro-fils ordonnés se développe. Par contre, si $\varnothing_{\text{pore}}$ est inférieur à P , nous observons des macropores dont l'épaisseur des parois est égale à la différence entre P et $\varnothing_{\text{pore}}$. L'ajout de PEG ou Brij35[®] provoque la croissance de sub-microfils (diamètre $\approx 500 \text{ nm}$) de silicium ordonnés qui se regroupent après anodisation du fait du séchage. En revanche, l'ajout de Triton X-100[®] ou de CTAC favorise le développement de macropores ordonnés (Figure 78). Dans les deux cas, de très faibles épaisseurs de parois ont été mesurées (950 nm et 300 nm respectivement pour le CTAC et le Triton X-100[®]). La couche présentant la plus faible porosité est une nouvelle fois obtenue dans une solution à base de CTAC.

Au contraire du silicium de type n, nous estimons l'addition de surfactant cationique entraîne une augmentation de la courbure des bandes de valence et de conduction dans le semi-conducteur (cf. Figure 80). L'adsorption de CTAC à l'interface est supposée augmenter

la hauteur de barrière ayant pour effet un épaissement de la ZCE ($W \nearrow$). Le CTAC a donc un effet polarisant sur l'électrode. Nous avons vu dans la partie destinée à la croissance de macropores dans le silicium de type p qu'il est communément admis que l'épaisseur des parois est égale à $2.W$ [32]. La différence d'épaisseur de parois observée dans les macropores issus de solutions à base de CTAC et de Triton X-100[®] corrobore l'hypothèse de l'influence de la charge des surfactants sur W .

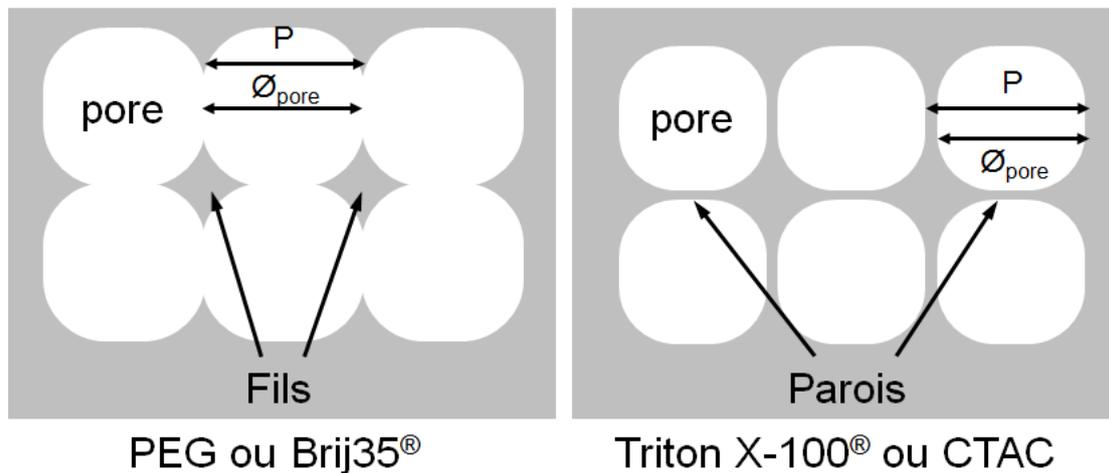


Figure 79 : Représentation schématique du dessus des pores en fonction de la porosité du matériau. A gauche, avec l'ajout de PEG ou de Brij35[®], des pores trop larges favorise la formation de micro-fils de silicium. A droite (après ajout de Triton X-100[®] ou CTAC), le diamètre des pores est inférieur à leur période. Il en résulte la gravure de macropores ordonnés.

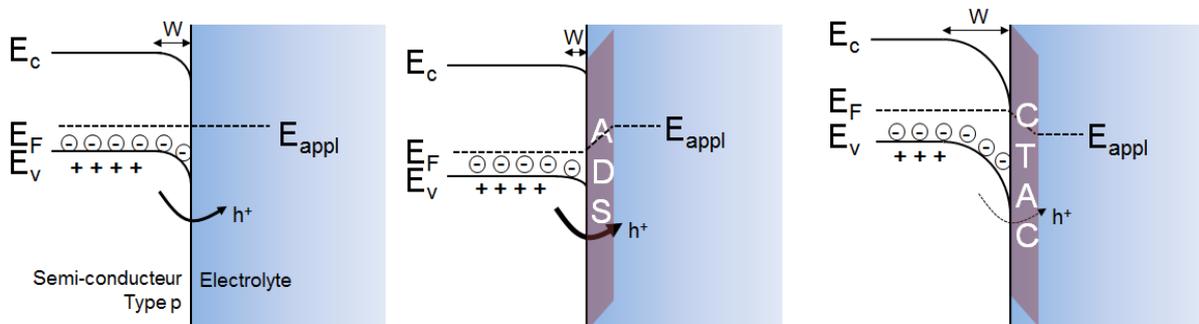


Figure 80 : Influence présumée des additifs ioniques sur l'interface semi-conducteur/électrolyte en régime de polarisation anodique dans le silicium de type p faiblement dopé.

II.D.4. Conclusion sur l'influence des additifs sur la morphologie et la porosité de macropores ordonnés

La nature de l'électrolyte est un paramètre clé pour la maîtrise de la qualité des macropores (pores droits aux parois lisses). Ainsi, 7 additifs en tout ont été étudiés et comparés : 2 solvants et 5 agents tensio-actifs.

Nous avons validé l'hypothèse selon laquelle les additifs facilitent la pénétration de l'électrolyte dans le milieu poreux. Une tendance très claire s'est dégagée entre la porosité des couches macroporeuses dans le silicium de type n et la tension de surface (γ_L) de l'électrolyte, la diminution du γ_L favorisant un abaissement de la porosité de la couche. De même dans le silicium de type p où les paramètres de croissance stable sont plus limités, seules les solutions présentant un faible γ_L ont assuré la croissance de macropores. Dans le cas contraire, nous avons assisté à la gravure de miro-fils de silicium, de structures hybrides micro-macroporeuses voire à l'érosion complète de la couche.

Par ailleurs, nous avons également déterminé un second paramètre très influant sur la porosité de la couche formée : le signe de la charge de l'additif. Les changements observés après adsorption d'une molécule ionique (cationique ou anionique) sont radicaux. Nous avons émis l'hypothèse selon laquelle ces changements morphologiques sont le fruit d'une baisse ou d'une hausse de la hauteur de barrière à l'interface électrolyte/semi-conducteur (selon la charge de la molécule et le type de silicium anodisé). En d'autres termes, comme illustré Tableau 4, ces molécules sont susceptibles soit de polariser, soit de dépolariiser l'électrode de silicium au cours de l'anodisation.

Tableau 4 : Récapitulatif de l'effet de la charge des additifs sur l'électrode de silicium en fonction de son type de dopage.

	Type n	Type p
Cationique (CTAC)	W \searrow - Dépolariisant	W \nearrow - Polarissant
Anionique (ADS)	W \nearrow - Polarissant	W \searrow - Dépolariisant

II.E. Localisation de la croissance de macropores à l'aide d'un masque fluoropolymère

Tout d'abord, notons que, quel que soit le type de silicium, la croissance anisotrope d'un macropore est régie par celle de ses plus proches voisins. Grâce à la proximité (ou au recouvrement) de leur ZCE, les parois des macropores se trouvent passivées. Il devient donc difficile de limiter leur croissance à un pore unique voire à un faisceau de pores anisotropes.

Néanmoins, la localisation des macropores ordonnés a été étudiée à l'aide du masque fluoropolymère dont le procédé de fabrication est décrit dans le chapitre 1 partie I.A.3.d.ii. Pour ce faire, nous avons déposé 300 nm environ de FP à la surface de l'échantillon. Nous avons ensuite localisé les zones à graver en ouvrant le masque par plasma d'oxygène à travers une couche de SiO₂. Enfin, les micro-pyramides inversées ont été gravées dans le silicium à

II.E Localisation de la croissance de macropores à l'aide d'un masque fluoropolymère

travers les ouvertures dans le masque FP. Pour nous affranchir de la surface d'électrode, l'anodisation a été contrôlée en régime potentiostatique. Les échantillons ont tous été gravés dans une solution à base de HF 2,5% massique - 120 ppm de CTAC ou de Triton X-100®.

Avant de décrire les conditions garantissant une localisation optimale, nous proposons de décrire les défauts observés dans les zones ouvertes du masque, leurs origines et leurs conséquences sur un remplissage postérieur de cuivre. La Figure 81 illustre les défauts qu'il est possible d'observer quel que soit le matériau de masquage utilisé. Malgré une évolution graduelle de ces défauts à l'approche du bord de masque, il est possible de classer cette variation de morphologie observée selon 3 ou 4 zones :

- Zone 1 : zone centrale représentant généralement la majorité de la zone anodisée. Il s'agit de la région de croissance stable des pores. Ici, la croissance des pores n'est pas impactée par un quelconque effet de bord de matrice. Si l'anodisation est maîtrisée, nous obtenons dans cette zone une croissance stable et homogène des macropores sans défaut majeur.
- Zone 2a : zone de croissance stable de macropores mais dont la profondeur augmente légèrement à l'approche du bord de masque. De la même manière, le diamètre des pores tend à augmenter sans pour autant entrer en régime d'érosion. Ces défauts sont peu problématiques dans l'optique d'un remplissage par le cuivre dès lors que les pores sont isolés les uns des autres.
- Zone 2b : Zone dans laquelle la profondeur et le diamètre des pores augmentent encore. Les parois des fonds de pores puis les macropores entiers sont complètement érodés. Dans les zones 2a et b, l'augmentation à la fois de la profondeur et du diamètre des macropores est imputée à une hausse du nombre de trous disponibles par unité de surface. Du fait d'un éclairage homogène de l'échantillon, la quantité de trous photo-générés est constante sur la face arrière. Les macropores situés aux extrémités des zones matricées sont donc susceptibles de réagir avec plus de trous (cf. Figure 82). Il en découle une augmentation de la densité de courant locale aux extrémités (phénomène appelé « effet de bord ») qui induit une augmentation de la vitesse de gravure du silicium et de la porosité locale de la couche [9]. Pour atténuer cet effet de bord, il serait envisageable de limiter également la surface éclairée en face des zones matricées à l'aide d'un masque opaque [117, 118]. En définitive, la zone 2b est

problématique dans l'optique d'un remplissage par le cuivre, en raison de l'érosion partielle ou totale du silicium, et doit donc être limitée au maximum.

- Zone 3 : Zone de sur-gravure (érosion). Cette zone située en dehors de la matrice originale se trouve donc sous le masque FP. La gravure ne suit plus l'orientation cristalline du fait d'une densité de courant locale nettement inférieure à J_{PS} . Comme énoncé précédemment, la croissance anisotrope des macropores est commandée par l'établissement d'une ZCE dans le semi-conducteur qui permet l'isolation des parois. Les pores situés à l'extrémité de la matrice ne sont donc pas protégés par d'éventuels voisins et de ce fait se gravent de manière quasi-isotrope.

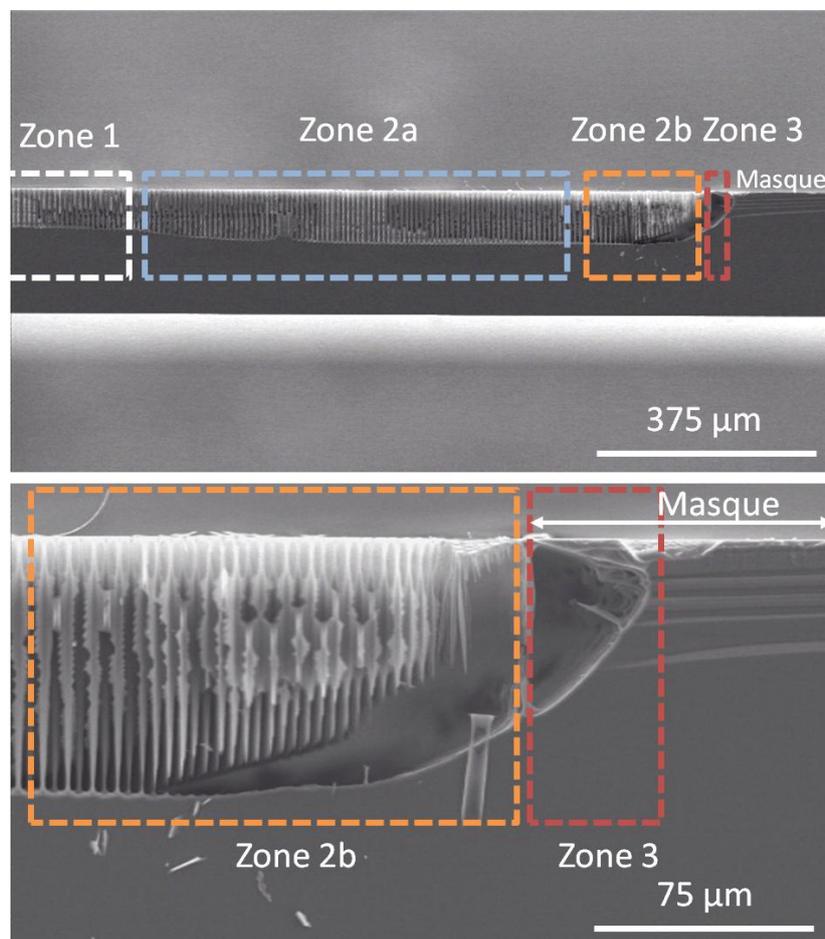


Figure 81 : Illustrations des défauts observés dans les zones ouvertes après la gravure électrochimique en régime potentiostatique (4 V) d'un échantillon de type n ($30 \Omega \cdot \text{cm}$) de motif 5-9 μm . En haut, vue à faible grossissement d'un bord de matrice permettant de classer l'évolution des macropores en 3 ou 4 zones. En bas, vue plus fort grossissement du bord de matrice permettant d'apprécier les zones 2b et 3.

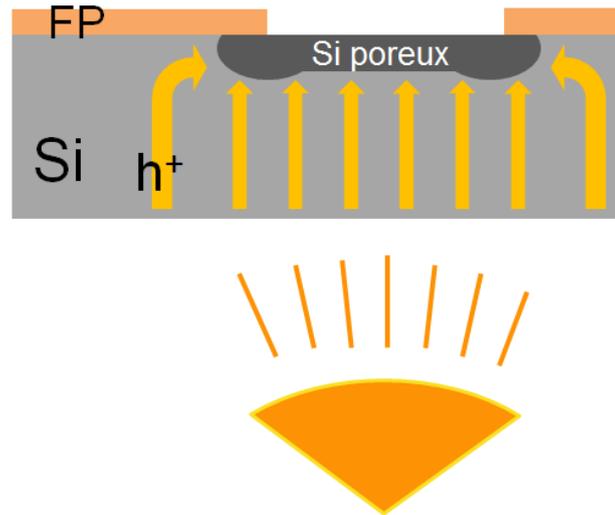


Figure 82 : Illustration schématique de la surgravure en bord de masque FP en raison d'une photo-génération de porteurs homogène sur la face arrière.

Pour parvenir à limiter les défauts en bord de masque, nous avons donc adapté les paramètres électrochimiques (tension/courant appliqué et puissance de la lampe halogène) tout en conservant une croissance stable des macropores dans la zone 1. Dans un premier temps, nous avons anodisé les échantillons à tension élevée et faible densité de courant (c'est-à-dire faible puissance d'éclairage) comme illustré Figure 83 conditions (1). La tension a été fixée au-delà du E_{ps} tandis que le photo-courant a été fortement abaissé en limitant la puissance d'éclairage. Cette configuration stabilise la croissance des macropores car, tous les paramètres électrochimiques sont fixés. La tension appliquée est commandée par le générateur tandis que le photo-courant est fixé par l'intensité de l'éclairage face arrière [9].

Ces conditions de gravure n'ont pas permis de localiser efficacement les macropores. Comme illustré par la Figure 84, la zone 2b est très large et complètement érodée. Un cratère de 150 à 200 μm a été gravé tout autour de la zone poreuse. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au milieu de l'échantillon, le faible photo-courant soit tout juste assez élevé pour éviter le *pore dying*. Par contre, en raison d'une photo-génération de trous homogène sur toute la surface de l'échantillon, la quantité de trous par macropore augmente de manière drastique sur les bords de masque donc la densité de courant locale en fait de même (cf. Figure 82). Etant donné que la tension appliquée est supérieure à E_{ps} , si la quantité de porteurs par macropore est localement très élevée, la densité de courant peut atteindre voire dépasser J_{ps} . D'où le risque d'érosion accrût en bord de masque.

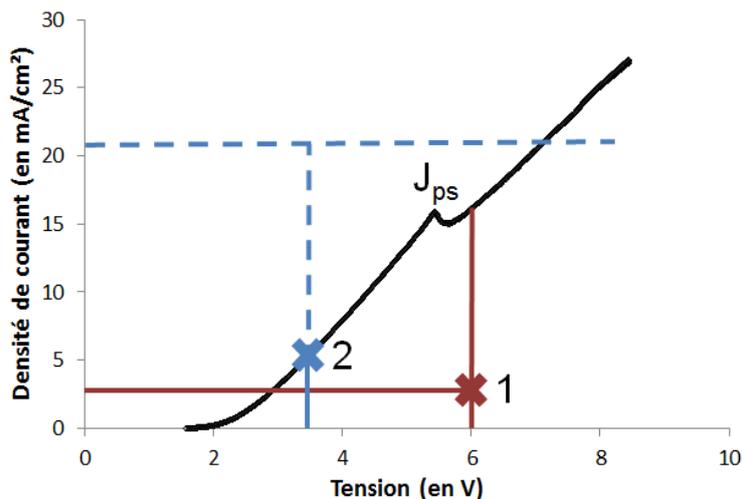


Figure 83 : Courbe voltampérométrique d'un échantillon de type n anodisé dans HF 2,5% - CTAC 120 ppm (obtenue sous 140 W d'éclairement face arrière). L'échantillon a été étudié de 0 à 9 V avec $v = 0,5$ V/s. Deux options ont été envisagées pour la gravure de macropores localisés (définies par les croix colorées) : (1) forte tension - faible photo-courant (60 W d'éclairement) ou (2) faible tension – fort photo-courant (140 W d'éclairement).

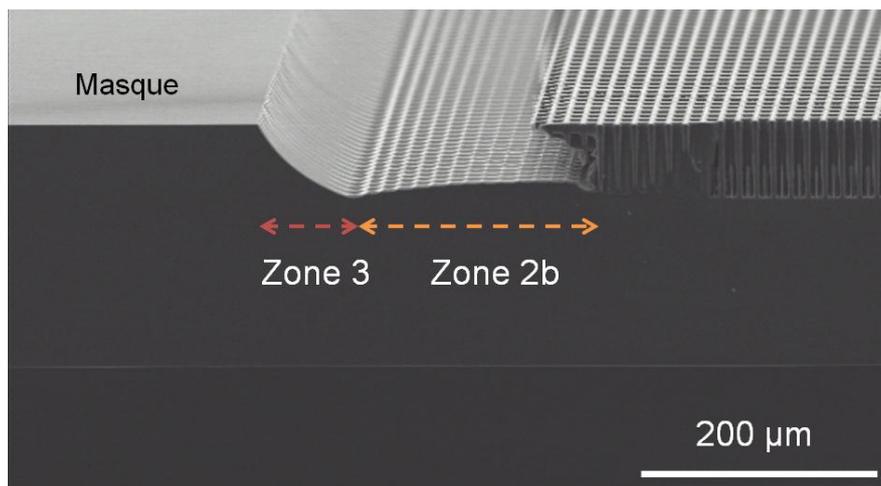


Figure 84 : Image MEB représentant le bord de matrice de macropores après anodisation d'un échantillon 30 Ω .cm à 6 V sous 60 W d'éclairement face arrière.

Dans un second temps, nous avons testé les conditions inverses, à savoir une photo-génération élevée et une tension moyenne. Cette tension a été déterminée comme la valeur minimale permettant la croissance de macropores sans *pore dying* dans des conditions de forte photo-génération (c'est-à-dire 140 W d'éclairement). Dans ce cas, le courant s'adapte à la tension, il n'est pas fixé comme précédemment. Le courant ne peut donc pas augmenter si la tension reste fixe (cf. conditions (2) Figure 83). Ces conditions permettent de diminuer les effets de bords imputés à la diffusion des trous en bordure de masque (zones 2a et b Figure 81). La Figure 85 illustre un bord de matrice de macropores gravé selon les conditions (2). L'effet de bord est, en effet, fortement atténué. Seule une zone où les macropores sont plus

II.E Localisation de la croissance de macropores à l'aide d'un masque fluoropolymère

profonds (zone 2a) a été observée en bord de masque. La profondeur maximale atteinte à l'extrême bord de la matrice est 163 μm (contre 149 μm dans la zone 1). De plus la porosité de la couche ne varie qu'assez peu (passant de 22 à 30%). En revanche, le branchage du dernier pore, bien qu'atténué lui aussi, ne pourrait être évité (zone 3) qu'en localisant également la photo-génération des trous sur la face arrière par un masque opaque [118, 151].

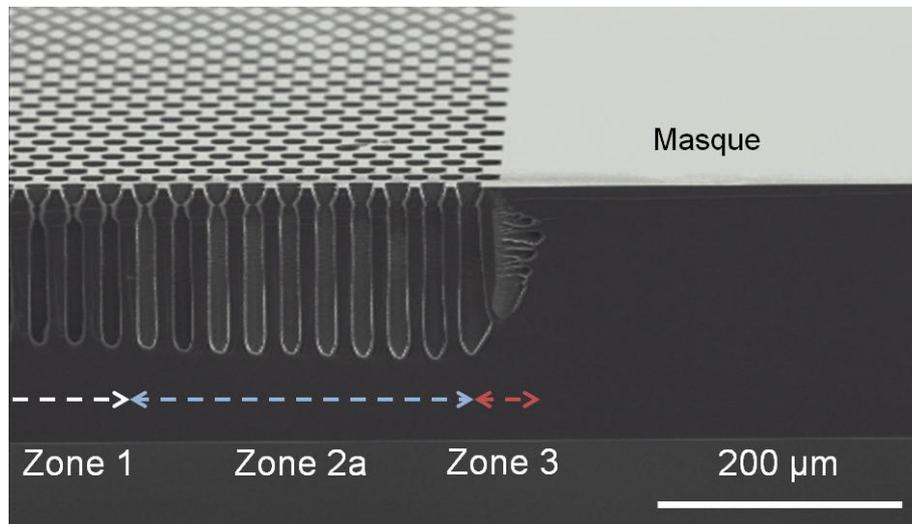


Figure 85 : Image MEB en coupe inclinée d'un bord de matrice de macropores anodisé durant 4 heures à 3,25 V sous 140 W d'éclairage face arrière. L'effet de bord est fortement atténué (notamment grâce à la disparition de la zone 2b).

La localisation de la croissance du silicium poreux est la condition *sine qua non* à son transfert industriel pour la majorité des applications. Bon nombre de masques ont été étudiés au cours de ces dernières années (et présentés partie I.A.3.d.i) sans pour autant répondre aux quelques critères précis garantissant l'efficacité de la localisation d'une couche poreuse. La mise au point d'un nouveau masque fluoropolymère complètement inerte en milieu HF et facile à retirer nous permet pour la première fois de définir localement des caissons macroporeux ordonnés traversants le substrat. Hors de cette zone, aucun macropore ne peut croître à travers le masque. Enfin, en optimisant les conditions d'anodisation, nous avons pu limiter les défauts de sur-gravure en bords de zone anodisée. Il est important de noter que ce matériau de masquage est adaptable à tous les types de substrats et toutes les morphologies de silicium poreux. Il est d'ailleurs à l'étude pour la localisation de silicium mésoporeux pour applications RF.

II.F. Conclusion

Ce chapitre s'inscrit comme la transition entre la théorie de la croissance du silicium poreux et son application aux via traversants conducteurs (TSV) par remplissage électrochimique de cuivre.

Tout d'abord, nous avons statué sur l'intérêt d'une couche poreuse ordonnée pour garantir la qualité des TSV. Nous avons décrit les conditions de croissance de macropores ordonnés à partir de sites d'initiation périodiques dans le silicium de type n ou p faiblement dopé. Pour ce faire, les principaux critères de croissance des macropores sans défaut (de *pore dying* ou de branchage essentiellement) ont été définis à la fois dans le silicium de type n et type p. Les règles de design des macropores ordonnés, déjà étudiées au cours d'une précédente thèse au laboratoire [110], ont été affinées et complétées. Pour l'application qui nous intéresse, nous avons privilégié le substrat de type n en raison de la plus faible porosité des macropores formées et donc de leur meilleure tenue mécanique. Enfin, l'optimisation des conditions de gravure a été complétée par l'étude de la composition de la solution électrolytique. Nous avons démontré une forte corrélation entre la tension de surface de l'électrolyte (γ_L) et la porosité des macropores dans le silicium de type n. De plus, nous avons émis l'hypothèse d'un effet polarisant des molécules ioniques adsorbées à l'interface électrolyte/semi-conducteur. Cet effet entraîne une variation significative de la porosité des macropores ainsi que de leur morphologie, dans le silicium de type n et plus encore dans le type p. Ce phénomène met en exergue l'importance de la nature de la solution électrolytique au cours de la gravure électrochimique du silicium.

Enfin, nous avons étudié la faisabilité de la localisation de ces matrices de macropores à certaines zones d'un échantillon. Un nouveau matériau de masquage, répondant à tous les critères pour la localisation de macropores traversants, a été mis au point. Le polymère fluoropolymère, qui a été étudié pour la première fois dans le cadre de cette application, est inerte en milieu HF et se retire sous plasma d'oxygène sans détériorer le silicium poreux sous-jacent. Nous avons réussi à localiser une matrice de macropores en limitant au maximum les défauts en bord de masque. Cette avancée pourrait déclencher un intérêt industriel pour ce matériau à la fois pour l'intégration 3D, mais aussi dans tous les domaines où le silicium macroporeux est présenté comme une alternative crédible et à faible coût de la gravure plasma.

Chapitre Trois :

Dépôt électrochimique de cuivre pour la
fabrication de TSV et la réalisation de
condensateurs 3D

III. Chapitre Trois : Dépôt électrochimique de cuivre pour la fabrication de TSV et la réalisation de condensateurs 3D

Ce troisième et dernier chapitre poursuit l'étude de la fabrication de via traversants conducteurs à partir de matrices de macropores ordonnés. Après les études de l'anodisation du silicium (chapitres 1 et 2) et du dépôt de cuivre par voie électrochimique (chapitre 1), ce chapitre décrit le remplissage des matrices de macropores ordonnés traversants par le cuivre. En outre, les différentes étapes de préparation de l'échantillon post-anodisation seront également détaillées. Ces étapes de préparation du substrat permettent :

- l'isolation du silicium par rapport au cuivre (oxydation des parois des macropores),
- une bonne pénétration de l'électrolyte au cours du remplissage (traitement de surface des parois des macropores),
- le dépôt du socle conducteur sur une face du substrat en vue d'un remplissage de type « *bottom-up* ».

Dans un second temps, nous étudierons l'importance de la nature de l'électrolyte, mais aussi sur les conditions du dépôt électrochimique sur la qualité du remplissage. La problématique des vides se développant au cours du remplissage et augmentant la résistance des TSV sera largement développée. Les TSV ainsi réalisés sont ensuite caractérisés physiquement (par diffraction des rayons X) et électriquement. Nous avons ainsi pu déterminer la conductivité des TSV et la comparer aux valeurs de la littérature.

Dans une démarche comparative vis-à-vis de la fabrication de via traversants par DRIE, nous nous intéresserons ensuite aux stratégies de remplissage localisé des macropores ordonnés. Le principal avantage de la DRIE par rapport à la gravure électrochimique est sa grande flexibilité dans le choix des motifs. L'objectif est de tenter de combler cette lacune de la gravure électrochimique et de fabriquer des via unitaires ou faisceaux de TSV à l'échelle de la plaquette à partir des matrices de macropores. Pour ce faire, deux options ont été envisagées : la localisation de la croissance des pores à l'aide du masque FP (technique détaillée dans les chapitres précédents) et le remplissage localisé d'une matrice de macropores de grande surface.

Enfin, en marge du cadre de la réalisation des TSV mais toujours dans le domaine de l'intégration des composants en trois dimensions, nous évoquerons l'étude de la réalisation de condensateurs en trois dimensions (3D) à partir de matrices de macropores. Cette étude, réalisée dans le cadre du projet P3N ANR 3DCAP, a pour objectif la fabrication de condensateurs à forte densité capacitive en utilisant un matériau texturé (tel qu'une matrice de macropores ordonnés) pour augmenter artificiellement la capacité surfacique du composant. Nous verrons que cette étude reprend certaines conditions d'anodisation évoquées au cours des précédents chapitres.

III.A. Préparation des échantillons macroporeux traversants

Au cours des deux premiers chapitres, nous avons détaillé les conditions d'anodisation du silicium permettant de fabriquer des matrices de macropores traversants ordonnés. Nous nous sommes restreints à la gravure électrochimique de macropores dans le silicium de type n faiblement dopé en raison de la moindre porosité et donc de la meilleure tenue mécanique des couches ainsi formées. Des pores de périodes allant de 6 à 30 μm ont ainsi pu être gravés à travers le silicium (cf. Figure 86). La densité des pores définit, comme détaillé dans le chapitre précédent, le diamètre de croissance stable des pores. Ce diamètre de croissance stable ($\varnothing_{\text{pore}}$) couplé à la longueur des pores (L_{pore} , dans ce cas, l'épaisseur de la plaquette) permet le calcul du facteur de forme (FF) des macropores (cf. Équation 28). Expérimentalement, nous avons fait varier le facteur de forme de 15 (pour les pores les plus larges : Figure 86d) à 75 (pour les pores les plus fins donc les motifs les plus denses : Figure 86a). Pour chaque motif, la densité de courant permettant la croissance stable des pores a été déterminée selon les études relatées dans le chapitre 2 (II.B.1.b).

Équation 28 $FF = \frac{L_{\text{pore}}}{\varnothing_{\text{pore}}}$

Dans cet état, les matrices de macropores ne sont pas prêtes à être remplies de cuivre pour former des TSV. De nombreux traitements de la couche poreuse sont indispensables à la fabrication de telles structures, à commencer par l'oxydation des parois de la structure poreuse.

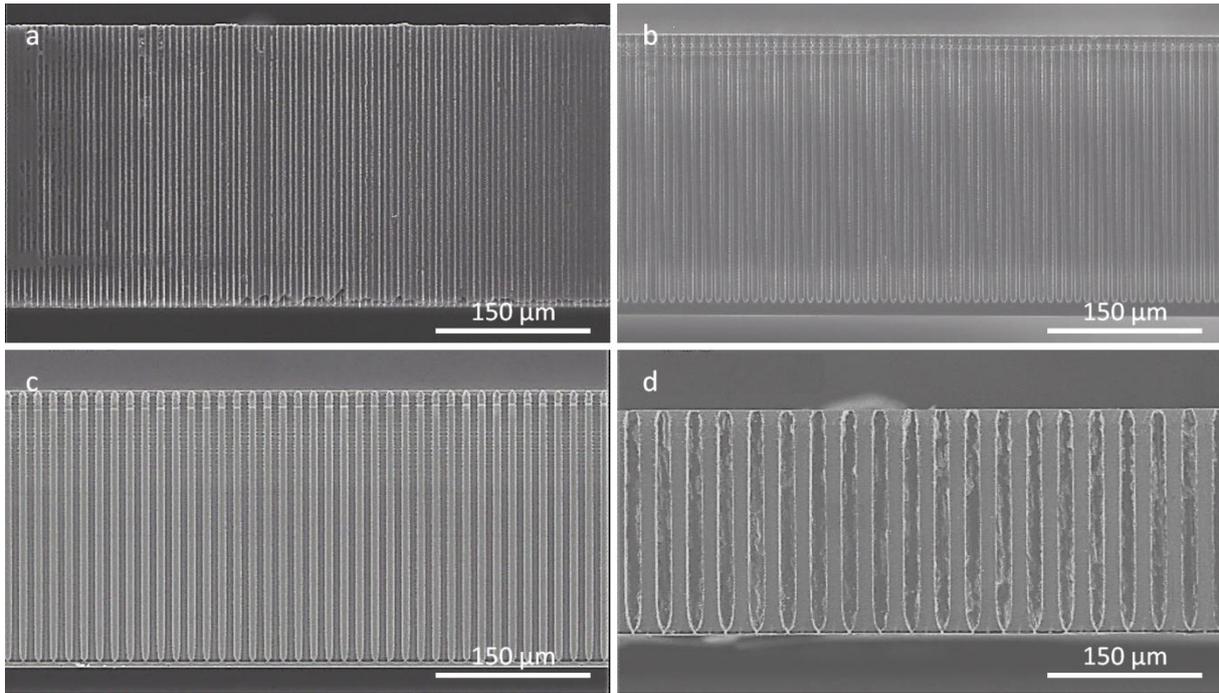


Figure 86 : Images MEB représentant la gravure électrochimique de macropores ordonnés traversant le silicium de type n sous illumination face arrière. Les échantillons ont été anodisés dans une solution mélange de HF (5% massique) et d'additifs (Ethanol 10% massique (a et c) ou CTAC 120 ppm (b et d)) durant 4 heures environ. Des motifs de période (a) 6 μm ($\text{O}_{\text{pore}} \approx 4,5 \mu\text{m}$), (b) 9 μm ($\text{O}_{\text{pore}} \approx 7 \mu\text{m}$), (c) 15 μm ($\text{O}_{\text{pore}} \approx 11 \mu\text{m}$), (d) 30 μm ($\text{O}_{\text{pore}} \approx 15 \mu\text{m}$) ont ainsi été gravés.

III.A.1. Oxydation

Après anodisation, les échantillons sont recuits sous oxygène afin de faire croître une couche de SiO_2 de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. Cette étape présente trois intérêts. Premièrement, elle permet d'isoler électriquement le silicium de l'électrolyte dans lequel il sera immergé durant le dépôt de cuivre. En effet, malgré la résistivité du substrat, les électrons nécessaires à la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique sont présents en quantité non négligeable dans le silicium de type n. La Figure 87 illustre une expérience de voltamétrie cyclique dans une solution mélange acide sulfurique (0,5 mol/l) / sulfate de cuivre (1 mol/l) sur une surface de substrat de type n (40 $\Omega\cdot\text{cm}$). Cet échantillon a été clivé en deux et une partie a été oxydée thermiquement. Une couche de 80 nm de SiO_2 a donc été formée à sa surface. Dans le second cas, seul un oxyde d'origine « natif » est présent à la surface du silicium. Il s'agit d'une couche de 1 à 2 nm d'épaisseur qui croît naturellement à la surface du silicium à température ambiante. Sous polarisation cathodique, la densité de courant passant dans l'échantillon recouvert de l'oxyde natif est non nulle (cf. Figure 87). Ceci corrobore l'existence d'un transfert d'électrons à l'interface entre électrolyte et semi-conducteur et ainsi la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique à la surface du silicium. En revanche, si

le substrat est oxydé thermiquement, la couche d'oxyde « épais » empêche les électrons de parvenir à l'interface avec l'électrolyte d'où un courant quasi-nul même sous forte polarisation cathodique ($E_{\text{appl}} < -1$ V/ECS). La Figure 87 nous indique donc qu'en l'absence d'une couche isolante telle qu'un oxyde thermique « épais », des zones de nucléation de cuivre peuvent se former à la surface du substrat ou sur les parois des pores. Plus la couche est épaisse, plus la protection du silicium contre la croissance parasite de cuivre est efficace. Pour la suite de notre étude, nous avons choisi de faire croître une couche de SiO_2 de 250 à 300 nm d'épaisseur. Ceci correspond à une oxydation de 7 heures environ à 1050°C sous 120 sccm oxygène.

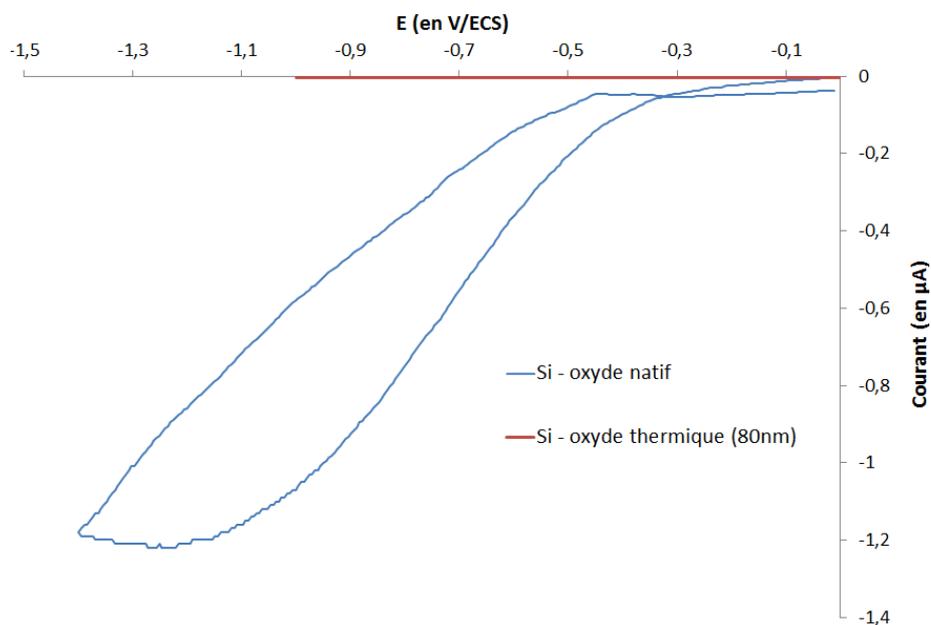


Figure 87 : Courbes de voltammétrie cyclique ($v = 10$ mV/s) sur électrode de silicium immergée dans une solution acide sulfurique (0,5 mol/l)/sulfate de cuivre (1 mol/l). La courbe en bleu représente un dépôt sur oxyde natif tandis que la courbe en rouge représente un dépôt sur oxyde thermique (épaisseur = 80 nm).

La seconde raison de la présence d'un oxyde sur les parois des pores est l'isolation du silicium vis-à-vis la diffusion du cuivre. En effet, le cuivre est un élément qui diffuse rapidement dans le silicium [152], dégradant ses propriétés semi-conductrices. L'oxyde thermique n'est pas la meilleure barrière de diffusion du cuivre mais il présente l'avantage d'être conforme (d'épaisseur homogène) sur des structures à fort facteur de forme. Des nitrures de silicium [130] font généralement office d'isolants et sont parfois recouverts de nitrure de titane [153] ou de tantale [154] pour la barrière de diffusion. L'étude des matériaux et conditions de dépôts de la couche d'isolation et de la barrière de diffusion n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie car ces couches ne peuvent pas être déposées de manière conforme (MOCVD, ALD) au sein du laboratoire.

Enfin, la présence d'une couche de SiO₂ à la surface du silicium rend la surface plus hydrophile. Ainsi, la pénétration de l'électrolyte à l'intérieur des pores est facilitée.

Toutes ces raisons rendent la croissance d'une couche de SiO₂ à la surface du silicium indispensable à la réussite d'un remplissage de ces structures par le cuivre généré par voie électrochimique. Néanmoins, après oxydation thermique, l'échantillon n'est pas encore prêt à être rempli. Pour améliorer encore la pénétration de l'électrolyte dans le média poreux, il convient d'effectuer un traitement de surface de l'échantillon.

III.A.2. Traitement de surface de l'échantillon

La pénétration de l'électrolyte est un paramètre qui limite le risque de développement de vides au cours de la croissance du cuivre. En effet, si l'électrolyte ne parvient pas à pénétrer jusqu'à la couche de nucléation, la croissance de cuivre devient inhomogène et de moindre qualité. Il est fréquent d'observer dans la littérature des vides, qui sont la signature de la difficile pénétration de l'électrolyte à l'intérieur des via [155, 156].

La pénétration d'un électrolyte à l'intérieur d'un matériau poreux est régie par les tensions de surface respectives de l'électrolyte et de cet échantillon [157]. Ainsi, il est possible d'améliorer ces deux paramètres afin d'optimiser la pénétration de l'électrolyte. La tension de surface de l'électrolyte peut être modifiée par l'ajout d'additifs tels que des agents tensio-actifs, comme nous l'avons vu durant le chapitre précédent dans le cadre de la gravure de macropores. En parallèle, la valeur de la tension de surface du solide, en l'occurrence du SiO₂ peut être modifiée par un traitement de surface qui a pour but de fonctionnaliser la surface du silicium par l'adsorption d'éléments hydrophiles. Ce traitement de surface peut être réalisé par voie physique (plasma d'oxygène, azote ou argon) [158] ou chimique (par des solutions standards de nettoyage en microélectronique telles que le RCA) [158, 159]. Un traitement par voie chimique humide est plus couramment employé dans l'industrie microélectronique car plus rapide et parallélisable.

La solution SC1, issue du cycle de nettoyage RCA [160] a donc été testée afin de vérifier l'intérêt d'un traitement de surface chimique sur la mouillabilité du SiO₂. La solution SC1 est composée d'eau oxygénée (H₂O₂), d'ammoniaque (NH₄OH) et d'eau dans des proportions volumiques (1 : 1 : 20). Les échantillons ont été immergés durant 10 minutes dans ce mélange chauffé à 80°C. La mouillabilité de la surface a été déterminée par mesure de l'angle de contact de l'eau desionisée sur une surface plane, oxydée, avant et après traitement de surface (cf. Figure 88). Les résultats nous indiquent que l'angle de contact, assez élevé avant traitement de surface est significativement réduit après un nettoyage SC1 (passant de

55,7 à 2,3°). Nous avons également testé l'efficacité de ce traitement dans le temps, les résultats sont illustrés Figure 89. L'angle de contact reste très faible (10 fois moindre que sans traitement), même après 6 jours de stockage sous air, à l'abri des particules. D'autres solutions de nettoyages auraient pu être étudiées (comme un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à 120°C), cependant les résultats obtenus avec la solution SC1 sont suffisants pour ne pas poursuivre l'étude de la mouillabilité.

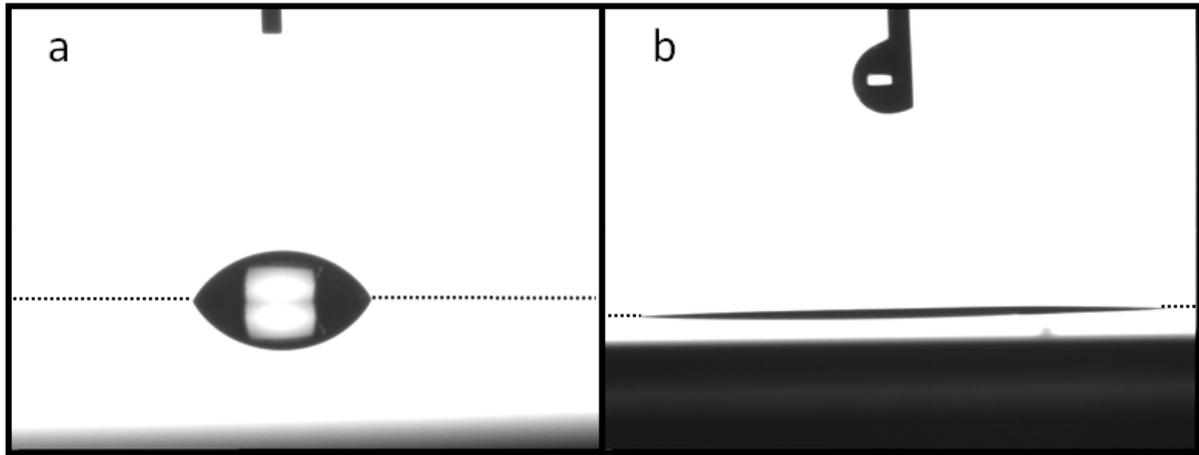


Figure 88 : Mesures d'angle de contact de l'eau desionisée sur une plaquette de silicium plane recouverte d'une couche oxyde de silicium ($e = 300$ nm) (a) avant et (b) après traitement SC1 à 80°C durant 10 minutes. L'angle de contact est égal à 55,7° avant et 2,3° environ après traitement de surface. La surface du matériau est indiquée par les traits pointillés.

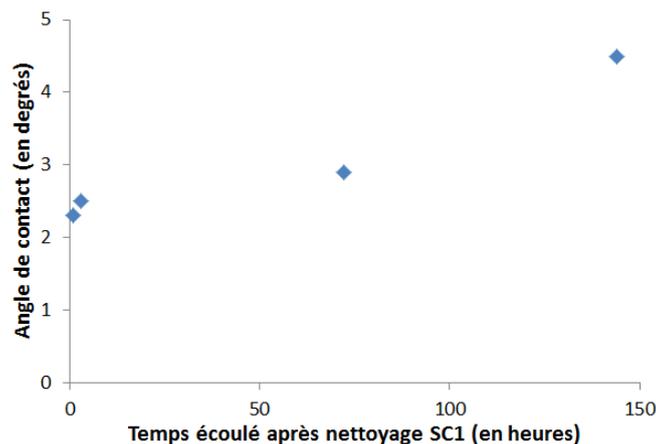


Figure 89 : Evolution de l'angle de contact en fonction du temps écoulé après traitement SC1 d'une plaquette oxydée ($e = 300$ nm). Après traitement de surface, l'échantillon a été conservé à l'abri des particules sous air ambiant.

L'action du SC1 rend donc la surface durablement hydrophile et garantit ainsi une pénétration optimale de l'électrolyte dans les pores. Une fois le traitement de surface finalisé,

les matrices de macropores sont prêtes au dépôt de la couche de nucléation, étape préalable au remplissage.

III.A.3. Dépôt de la couche de nucléation

La couche de nucléation est indispensable à la croissance du cuivre sur une seule face de la plaquette. Conductrice, elle est le relais entre le circuit électrochimique et l'électrolyte. C'est à sa surface que les ions cuivriques se réduisent en cuivre métallique. Cette couche de nucléation est composée de métaux présentant une conductivité électronique élevée ainsi qu'une résistance chimique vis-à-vis de l'électrolyte (notamment composé d'acide sulfurique). Le cuivre est intrinsèquement la meilleure couche de nucléation [161] en raison de sa conductivité électronique très élevée, mais l'or peut également être employé comme tel.

Dans l'hypothèse du remplissage de via non-traversants, cette couche revêt une importance considérable (cf. Figure 41). En effet, cette dernière se doit d'être déposée de manière uniforme sur les parois et au fond des pores [162, 163]. Dans le cas contraire, des vides sont susceptibles de se développer lors du remplissage des via par le cuivre. Les techniques de dépôts conformes de ces couches sont peu répandues dans l'industrie, il s'agit de techniques telles que la MOCVD ou l'ALD [164]. Dans le cas présent, les macropores étant traversants, la couche de nucléation peut être uniquement déposée sur la face arrière des via et non sur les parois (cf. Figure 42). Une technique de dépôt plus conventionnelle et moins conforme, comme la pulvérisation cathodique (PVD) peut ainsi être envisagée.

Dans le cas présent, l'or (250 nm) a été employé comme couche de nucléation. Pour faciliter son adhésion sur le SiO_2 , il a été nécessaire de déposer préalablement une couche dite d'accroche en titane également par PVD (25 à 50 nm). Une fois la bicouche Ti/Au déposée sur la face arrière du substrat, un premier dépôt électrochimique de cuivre visant à boucher les macropores est effectué. Cette étape permet aussi l'obtention d'un socle conducteur plus épais, limitant ainsi les inhomogénéités de croissance ultérieures dues à des résistances localement plus élevées. L'électrolyte utilisé au cours de la formation du socle est le même que celui utilisé pour le remplissage des macropores, c'est-à-dire un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$. Pour des raisons de temps, une densité de courant cathodique relativement élevée (de l'ordre de 20 mA/cm^2) est appliquée afin d'accélérer l'obstruction des pores. Pour boucher un pore, il faut faire croître une couche de cuivre d'épaisseur au moins égale à son rayon [127]. Une couche de quelques micromètres d'épaisseur (dépendant du diamètre des macropores) est donc déposée sur une face du substrat. L'échantillon est ensuite prêt au remplissage. La Figure 90 illustre ce socle conducteur après obstruction des pores : la PVD étant une

technique de dépôt légèrement conforme, le socle conducteur peut pénétrer assez profondément dans les pores (pour des facteurs de forme inférieurs à 3) [165]. Ce phénomène n'aurait pas été observé si la couche de nucléation avait été déposée par une technique d'évaporation [127].

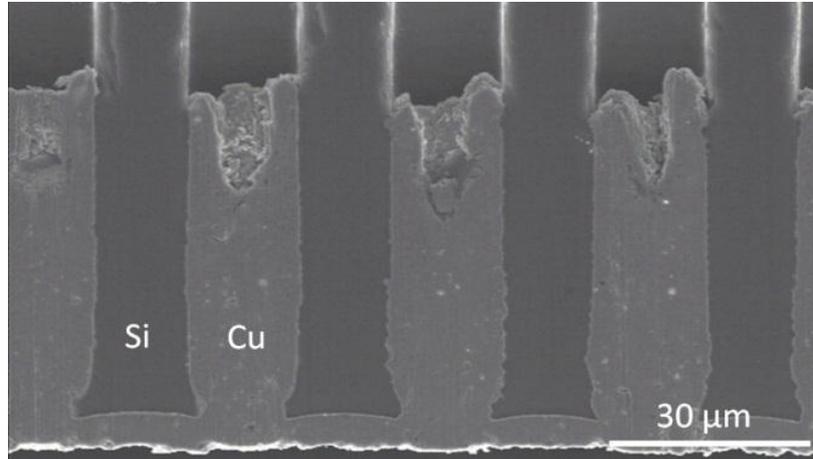


Figure 90 : Image MEB en coupe du socle de nucléation (après polissage sur tapis alumine). Les macropores ont été bouchés après croissance de cuivre par voie électrochimique ($J = 20 \text{ mA/cm}^2$ dans une solution mélange H_2SO_4 (0,5 mol/l) – CuSO_4 (1 mol/l)) sur la couche de nucléation en Ti/Au déposée par PVD.

Dans le cadre de la réalisation de TSV, les macropores remplis de cuivre sont destinés à être, par la suite, isolés les uns des autres, après remplissage des pores, le socle face arrière doit alors être retiré. Ce retrait s'effectue généralement par polissage mécano-chimique ou CMP [166, 167]. Par conséquent, il est nécessaire de limiter son épaisseur au cours du remplissage. Une fois l'épaississement de la couche de nucléation finalisé, la face arrière de la couche conductrice est isolée de l'électrolyte à l'aide d'un film. Nous avons opté pour un film résistant chimiquement à électrolyte et présentant des propriétés d'adhérence suffisantes pour limiter l'infiltration de la solution durant plusieurs heures : le Kapton[®]. Ce film empêche la croissance parasite du cuivre sur la face arrière du socle et restreint ainsi le dépôt de cuivre uniquement à l'intérieur des pores. Après avoir apposé le film sur le socle conducteur, l'échantillon est immergé dans la solution électrolytique en vue du remplissage des pores.

III.B. Conditions de remplissage des via

Une fois que toutes les étapes de préparation de l'échantillon sont finalisées, vient le dépôt électrochimique de cuivre à l'intérieur des macropores. Il s'agit de l'étape la plus importante et la plus complexe de la formation des TSV. Elle détermine la qualité du remplissage et donc la résistance des via. Nous avons vu au cours du chapitre 1 que le dépôt

électrochimique en milieu confiné est rendu plus complexe en raison du compromis à trouver entre la cinétique et la qualité du dépôt (cf. I.B.2.b). Lorsque la consommation des espèces à l'électrode est trop élevée par rapport à leur diffusion jusqu'à la couche de nucléation, des vides et inhomogénéités de croissance sont susceptibles d'apparaître.

La qualité du remplissage des macropores est déterminée à la fois par la nature de l'électrolyte et par les conditions de dépôt. Un remplissage ne peut être de qualité (pas de vide durant la croissance, bonne conductivité électrique du dépôt) qu'en optimisant ces deux paramètres.

III.B.1. Chimie de l'électrolyte

La qualité d'un dépôt métallique dépend fortement de la nature de l'électrolyte [168]. Ce fait est connu depuis des décennies notamment dans le domaine de la joaillerie où l'ajout d'agent dît « brillanteur » donne, comme son nom l'indique, de la brillance aux dépôts métalliques.

Depuis une vingtaine d'année, le cuivre remplace progressivement l'aluminium dans le domaine de la microélectronique. Ce remplacement est dicté par les meilleures propriétés de conductivité électrique et thermique du cuivre par rapport à son concurrent. De plus, le dépôt électrochimique de cuivre est une technique moins coûteuse (du fait du traitement en parallèle des plaques) par rapport à l'aluminium généralement déposé par PVD. Cette nouvelle application du cuivre déposé par voie électrochimique a provoqué un grand intérêt de la communauté scientifique à ce sujet [129, 169].

Dans le cadre de notre étude, le dépôt électrochimique en milieu confiné pose des problèmes de conformité du remplissage avec un risque accru de développement de vides [170, 171]. Ce risque est exacerbé lorsque la couche de nucléation tapisse les parois des pores (cf. Figure 91). Deux types de défauts sont habituellement observés :

- un vide micrométrique (b) : facilement décelable au MEB ou au microscope optique.
- un filon de vide (c) imputé à la jonction de la croissance des parois au centre du pore. Ce type de défaut se développe uniquement lorsque la couche de nucléation est située sur les parois des macropores.

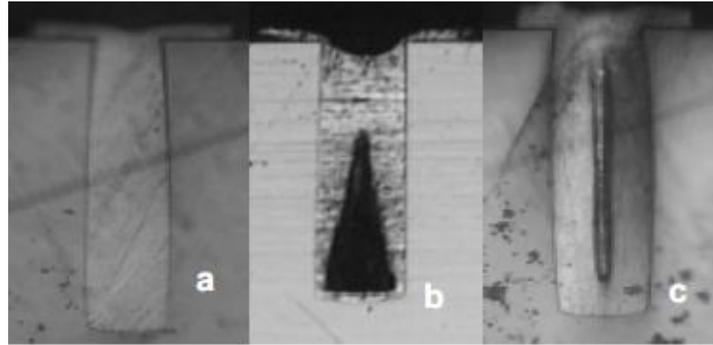


Figure 91 : Récapitulatif des différents défauts de remplissage observés lors du dépôt de cuivre dans les via d'après une stratégie de remplissage de type « Damascene ». (a) Via parfaitement rempli, sans vide. (b) Vide micrométrique observé au fond du pore. (c) Filon de vide observé sur la longueur du pore (d'après [172]).

Même si le risque de formation de vides au cours du remplissage est atténué en optant pour la stratégie de remplissage « *bottom-up* » (justement du fait de la verticalité du remplissage), nous verrons par la suite qu'il n'est pas pour autant complètement écarté. Afin de garantir un remplissage sans inclusions de vides, de nombreux additifs ont été étudiés dans la littérature. Nous dénombrons trois familles d'additifs aux actions différentes mais complémentaires : les accélérateurs, les supprimeurs ainsi que les niveleurs. Dans l'industrie microélectronique, l'action simultanée de ces trois additifs a été, dans un premier temps, étudiée dans le cadre du remplissage de tranchées d'interconnexions submicroniques [129, 169, 173]. Elle a ensuite été adaptée aux TSV [130, 174]. Nous allons maintenant détailler la nature des molécules ainsi que leur concentration optimale en solution afin d'assurer un remplissage sans inclusions de vides.

III.B.1.a. Le sulfate de cuivre et l'acide sulfurique

Il s'agit du mélange couramment employé pour le dépôt électrochimique de cuivre. Les ions cuivriques (Cu^{2+}) sont fournis par la dissolution du sulfate de cuivre II (CuSO_4) dans l'eau. Ces ions Cu^{2+} sont ensuite réduits à la cathode en cuivre métallique (Cu) permettant le remplissage des macropores. Le CuSO_4 étant relativement soluble en milieu aqueux (220 g/l à 293 K [10]), sa teneur en solution peut varier dans de larges proportions. Mais sa concentration est régie par celle de l'électrolyte support utilisé. Cet électrolyte est l'acide sulfurique (H_2SO_4). Les ions hydronium issus de cet acide fort augmentent la conductivité de la solution électrolytique car la conductivité molaire ionique des ions hydronium ($\lambda_{\text{H}^+} = 349,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) étant nettement supérieure à celle des ions cuivriques ($\lambda_{\text{Cu}^{2+}} = 107,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) [10]. Cette augmentation favorise l'uniformité de la polarisation de l'électrode au cours de la croissance de cuivre [175]. Un problème subsiste

cependant : pour garantir des conditions optimales de remplissage, il est préférable d'utiliser un électrolyte fortement concentré en CuSO_4 mais aussi en H_2SO_4 . La solubilité du sulfate de cuivre en solution aqueuse est régie par l'Équation 29.

Équation 29 $K_{s_{\text{CuSO}_4}} = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$

Avec $K_{s_{\text{CuSO}_4}}$, le produit de solubilité du sulfate de cuivre dans l'eau, $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ les concentrations respectives des ions cuivriques et sulfates en solution ($K_{s_{\text{CuSO}_4}} \approx 1,9$ [10]). Si le sulfate de cuivre est seul en solution, la solubilité limite (S_{lim}) s'écrit selon l'Équation 30.

Équation 30 $S_{\text{lim}} = \sqrt{K_{s_{\text{CuSO}_4}}} = [\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$

Après ajout de l'acide sulfurique, la teneur en SO_4^{2-} augmente en solution et abaisse « mécaniquement » la concentration des ions Cu^{2+} en solution, le produit de solubilité demeurant constant (cf. Équation 29). Il s'agit de l'effet d'ion commun.

C'est la raison pour laquelle deux tendances s'imposent à nous :

- soit nous utilisons une solution fortement concentrée en sulfate de cuivre et à pH relativement élevé (concentration en H_2SO_4 faible),
- soit nous maintenons un pH de solution faible (aux alentours de 1), donc une teneur en H_2SO_4 élevée mais avec une concentration en ions cuivriques plus faible.

Dans l'industrie, de nombreuses solutions électrolytiques regroupant additifs et électrolyte ont été mises au point (par exemple CuBath[®], Viaform[®] ou InterVia-Viafill[®]). La teneur en CuSO_4 et H_2SO_4 varie d'une solution commerciale à l'autre (cf. Figure 92). En réalité, ces solutions ne sont exactement pas destinées aux mêmes applications. La solution Cubath[®] est faiblement concentrée en Cu^{2+} mais très acide, elle permet des dépôts de bonne qualité en milieux faiblement texturés. A l'opposé, la solution InterVia[®] est employée pour un dépôt en milieu confiné car la teneur en CuSO_4 a été privilégiée au détriment de l'acidité de la solution. A titre comparatif, la solubilité limite du CuSO_4 en solution en fonction de la concentration en H_2SO_4 a été calculée d'après l'Équation 29.

Pour parvenir à décrypter les phénomènes mis en jeu durant le remplissage ainsi que le rôle de chacun des composants de l'électrolyte, nous avons décidé de ne pas utiliser ces solutions commerciales mais de nous baser sur les données de la littérature pour parvenir à optimiser un électrolyte adapté à nos conditions de dépôt. Sachant que le cuivre est déposé en milieu confiné où les phénomènes de diffusions des espèces sont prédominants, il est plus avantageux, pour la cinétique du remplissage, de recourir à une solution à forte teneur en ions

Chapitre Trois : Dépôt électrochimique de cuivre pour la fabrication de TSV et la réalisation de condensateurs 3D

Cu^{2+} . Malgré tout, nous devons maintenir une certaine acidité de l'électrolyte pour garantir une conductivité élevée, une baisse de la polarisation des électrodes et par conséquent une homogénéité de dépôt acceptable [175, 176]. Bien que nous soyons loin des recommandations garantissant l'homogénéité du dépôt [176], nous avons décidé de privilégier la cinétique du dépôt et avons donc arbitrairement fixé une concentration élevée en CuSO_4 (1 mol/l) au détriment du H_2SO_4 (0,5 mol/l). A cette solution, nous avons ajouté certains additifs assurant la qualité du dépôt et dont le rôle et l'action sont représentées Figure 93 et Figure 94.

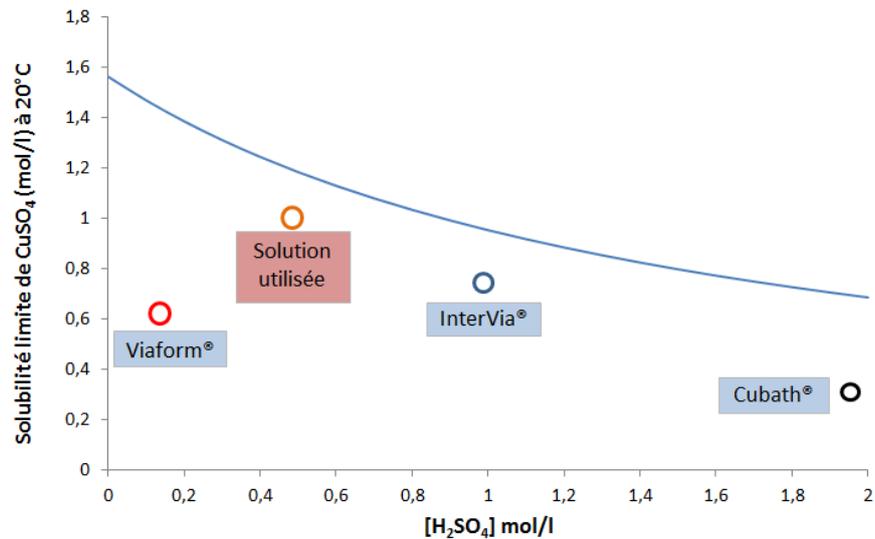


Figure 92 : Graphique décrivant la solubilité limite du sulfate de cuivre en solution à 20°C en fonction de la concentration en acide sulfurique. Les concentrations respectives de certaines solutions commerciales dédiées aux dépôts en milieu confiné ont été ajoutées au graphique à titre comparatif aux côtés de celle utilisée dans la présente étude.

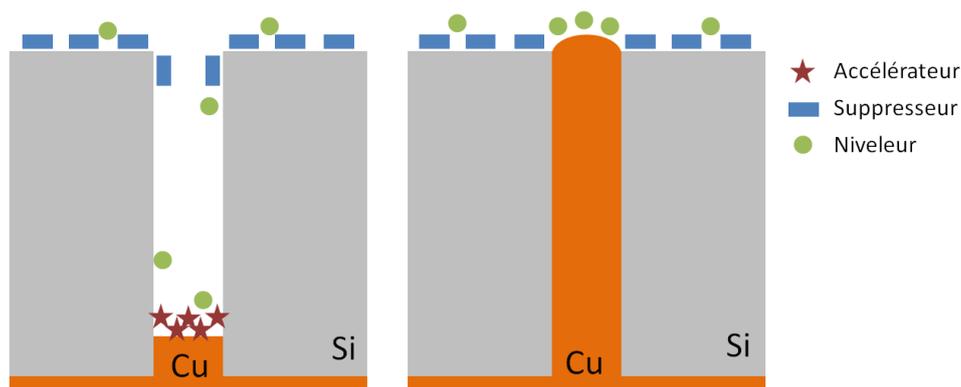


Figure 93 : Représentation schématique de l'influence localisée des additifs (accélérateur, suppresseur et niveleur) sur le remplissage de matériaux poreux.

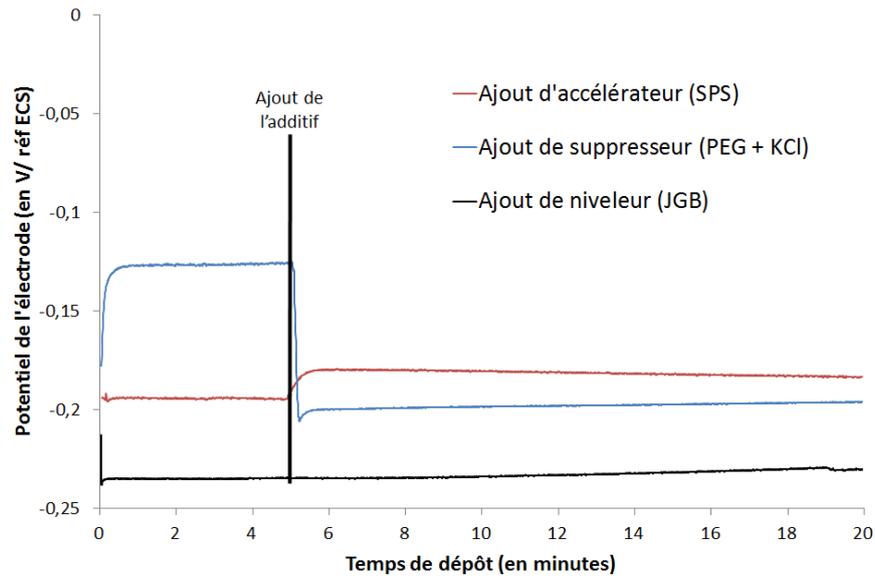


Figure 94 : Courbes chronopotentiométriques du dépôt de cuivre sur surface plane avec application d'un courant cathodique de 9 mA. Après 5 minutes de dépôt, un additif a été ajouté à la solution : 10 ppm de bis(3-sulfopropyl) disulfite de sodium (SPS), 600 ppm de polyéthylène glycol (PEG) (+ 80 ppm de KCl) ou 5 ppm de Vert de Janus B (JGB selon l'acronyme anglais).

III.B.1.b. Les accélérateurs

Leur action est limitée au fond des macropores où ils permettent d'améliorer la cinétique de croissance du cuivre [177, 178]. Il s'agit généralement de molécules à base de soufre comme le bis(3-sulfopropyl) disulfite de sodium (SPS) ou le 3-mercaptopropanesulfonate de sodium (MPS) (illustrées Figure 95). Les accélérateurs sont historiquement connus comme brillanters dans la joaillerie.

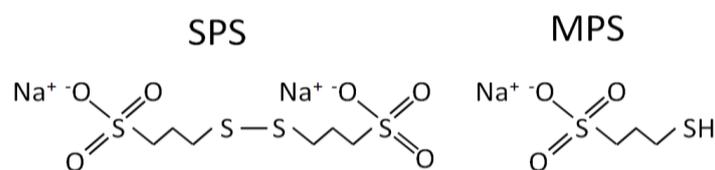


Figure 95 : Structures chimiques des molécules de bis(3-sulfopropyl) disulfite de sodium (SPS) et de 3-mercaptopropanesulfonate de sodium (MPS) employés comme accélérateurs pour le dépôt électrochimique de cuivre.

L'adsorption du soufre sur l'électrode au fond des pores facilite la cinétique de remplissage (cf. Figure 93) [179, 180]. Ils ont un effet dépolarisant sur l'électrode comme indiqué sur la Figure 94. En effet, une baisse de tension (en valeur absolue) de l'ordre de 20 mV a été observée après ajout d'accélérateur in situ au cours d'un dépôt en régime galvanostatique. Leur action est limitée au fond des pores car en surface en se retrouvent en compétition avec les suppresseurs notamment. L'adsorption de l'accélérateur semble très

rapide car son ajout entraîne une dépolarisation quasi-immédiate de la cathode et donc une augmentation de la cinétique de dépôt. D'après la littérature, une teneur en SPS située entre 5 et 10 ppm est considérée comme optimale [181]. Nous avons choisi une valeur de 10 ppm de SPS pour la suite de notre étude.

III.B.1.c. Les supprimeurs

Cet additif, comme son nom l'indique, inhibe ou du moins limite le dépôt de cuivre. Il s'agit généralement de molécules à base de polyoxyéthylène (la plus communément utilisée étant le polyéthylène glycol ou PEG). Il s'adsorbe en surface, faisant barrière à la réduction du Cu^{2+} en cuivre métallique (cf. Figure 93). Néanmoins, il convient de noter que le PEG seul présente un effet supprimeur très limité [182]. Il est nécessaire d'adjoindre des ions chlorures (qui, seuls, ont un effet accélérateur [182]). Les ions chlorures facilitent l'adsorption du supprimeur à la surface de la cathode de cuivre [183]. La surface est alors presque totalement recouverte d'une monocouche de polyoxyéthylène [184]. En revanche, son action est limitée en surface et non à l'intérieur des pores. Le supprimeur bloque les sites de transfert de charge et ainsi la réduction des ions cuivriques en cuivre métallique. La surtension (η) varie selon la nature et la masse molaire du supprimeur [185]. Dans notre cas, l'ajout de 600 ppm de PEG (6000 g.mol^{-1}) ainsi que 80 ppm d'ions chlorures a un effet polarisant immédiat supérieur à 75 mV comme illustré Figure 94. Dans la littérature, plusieurs polyoxyéthylènes ont ainsi été étudiés et comparés (dont le PEG) en fonction de leur masse molaire et de la nature de leur terminaison [186]. Selon la taille et la nature de la molécule, la surtension au dépôt de cuivre peut varier de 90 à plus de 230 mV. Parmi les supprimeurs les plus efficaces, nous trouvons le polyoxyéthylène lauryl éther plus connu sous le terme « Brij35[®] » (cf. Figure 96).

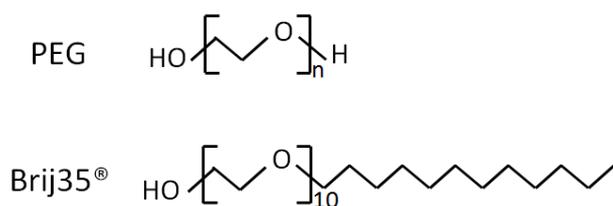


Figure 96 : Structures chimiques des molécules polyéthylène glycol (ou PEG) 6000 g.mol^{-1} ($n = 125$ environ) et de polyoxyéthylène lauryl éther (Brij35[®]) employés comme supprimeurs durant le dépôt électrochimique de cuivre.

La Figure 97 illustre l'influence des supprimeurs. L'analyse par voltammetrie cyclique permet de déterminer l'effet polarisant du PEG ainsi que du Brij35[®]. Sans additif, il n'y a pas de surtension que ce soit en régime cathodique (dépôt de cuivre) ou anodique (oxydation du cuivre). Par contre, lorsque le PEG et, *a fortiori*, le Brij35[®] est ajouté à

l'électrolyte, la surtension à appliquer pour observer un courant cathodique est très élevée. Nous remarquons également que, comme attendu, le Brij35[®] présente un meilleur effet supprimeur que le PEG. Pour la suite de notre étude, l'ajout de Brij35[®] sera donc privilégié.

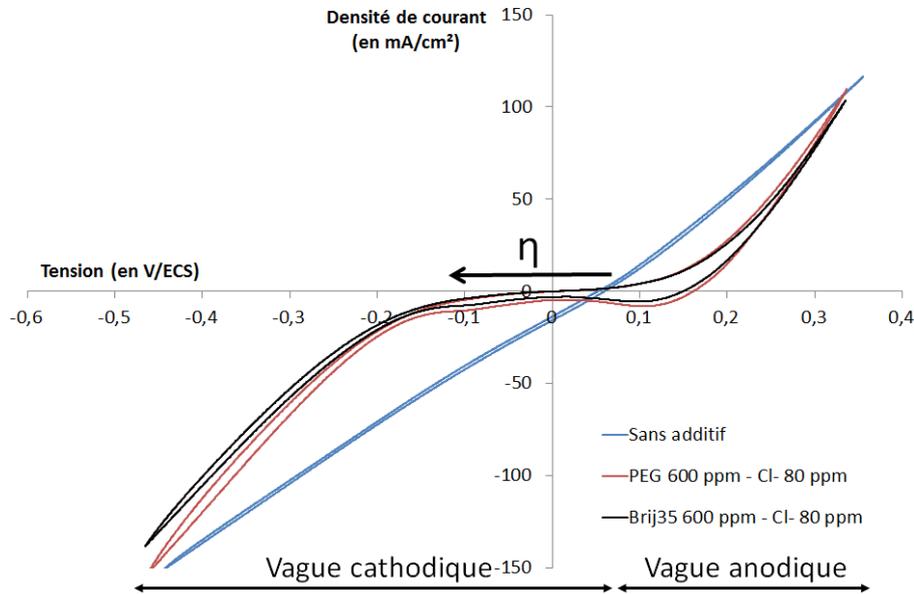
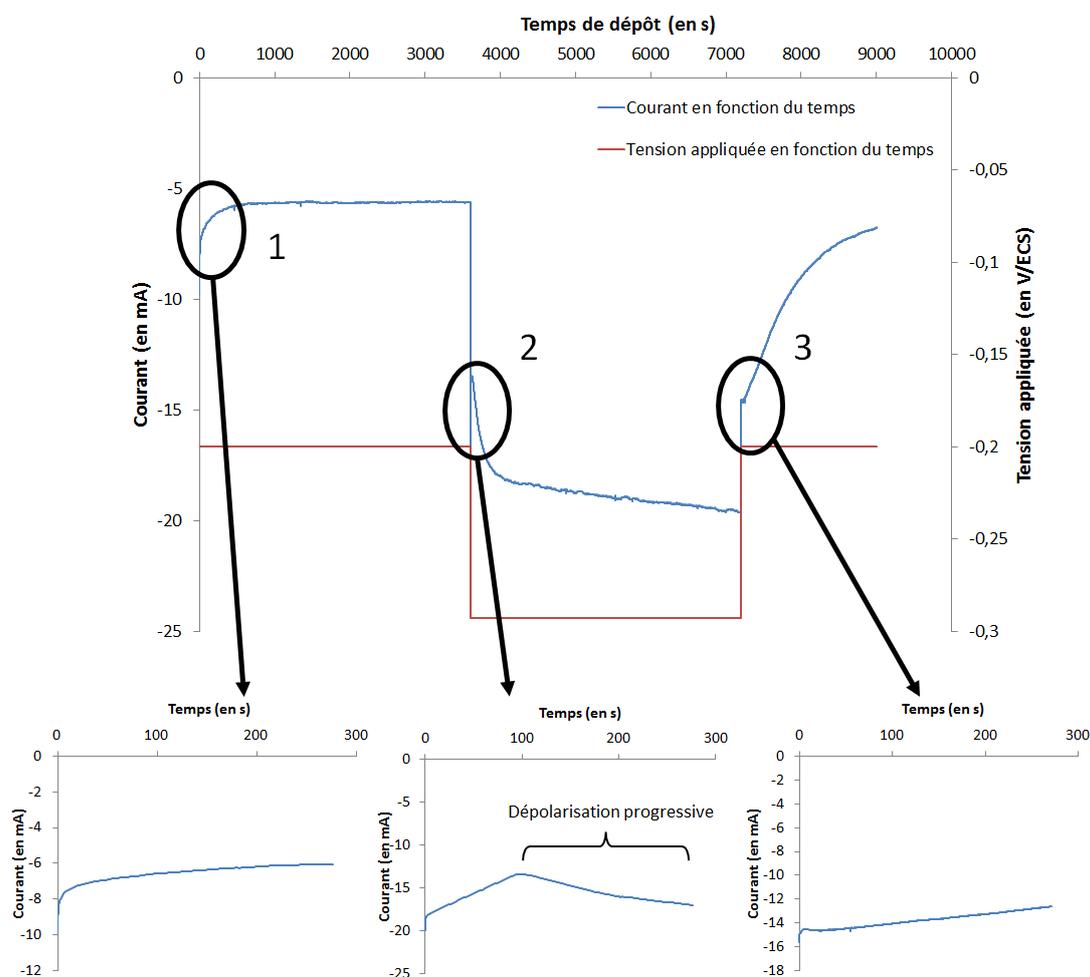


Figure 97 : Courbes de voltamétrie cyclique ($v = 10 \text{ mV/s}$) sur électrodes de cuivre, dans une solution mélange de CuSO_4 (1 mol/l) et de H_2SO_4 (0,5 mol/l) sans additif ou en présence de supprimeur : du PEG (600 ppm) ou du Brij35[®] mélangé avec des ions chlorures (80 ppm).

En plus de leur action inhibitrice, les polyoxyéthylènes présentent également l'avantage d'abaisser la tension superficielle de l'électrolyte [187]. Par exemple, ajouté à l'eau desionisée, le Brij35[®] (120 ppm) abaisse la tension superficielle d'environ 35 mN/m, tandis que le PEG (6000 g.mol⁻¹) ne l'abaisse « que » de 10 mN/m. Nous avons donc choisi le Brij35[®] pour ses meilleures propriétés tensioactives ainsi que son action inhibitrice supérieure à celle du PEG.

Nous avons également remarqué au cours des remplissages (en régime statique et non dynamique comme sur la Figure 97) que l'action du supprimeur était intimement liée au potentiel (respectivement densité de courant) initialement appliqué. Plus la tension appliquée est élevée (en valeur absolue), moins l'effet inhibiteur est marqué. Ce phénomène est illustré Figure 98. Lors d'une première étape de dépôt à - 0,2 V/ECS (étape 1), l'évolution du courant correspondant est typique d'un dépôt électrochimique sur électrode plane. Après polarisation cathodique de l'électrode, le courant diminue brusquement puis il augmente progressivement pour se stabiliser. En revanche, après application d'un potentiel plus élevé en valeur absolue (- 0,3 V/ECS), au lieu de se stabiliser, le courant correspondant diminue (étape 2). Nous assistons alors à un effet de dépolarisation progressif de l'électrode (en d'autres termes, à une baisse de l'efficacité du supprimeur). Enfin, si nous appliquons à nouveau un potentiel égal à

-0,2V/ECS, le courant, très élevé (en valeur absolue) dans un premier temps, s'abaisse progressivement pour revenir à son niveau d'origine (quasiment le même que durant l'étape 1). Nous présumons que cet effet est dû à une compétition entre l'adsorption du suppresseur et de l'accélérateur à la surface de l'échantillon [185, 188]. Pour de faibles surtensions cathodiques, le couple Brij35[®] – Cl⁻ s'adsorbe à la surface de l'échantillon et inhibe la réduction du Cu²⁺. En revanche, dès lors que la polarisation augmente, l'action du SPS devient prédominante par rapport à celle du suppresseur. Cet effet semble rétroactif car si une tension plus faible est à nouveau appliquée (cf. étape 3), l'électrode se polarise à nouveau de manière progressive. Cette étude nous renseigne sur le potentiel limite que nous pouvons appliquer tout en maintenant des propriétés inhibitrices du suppresseur acceptables. Une tension supérieure (en valeur absolue) à -0,2 V/ECS est donc déconseillée pour garantir une cinétique de dépôt différentielle entre le fond des pores et la surface de l'échantillon.



Pour conclure sur les supresseurs, ces additifs présentent deux avantages : ils limitent les dépôts de cuivre à la surface de l'échantillon en s'adsorbant sur les sites de transfert de charges, en parallèle, ils améliorent la mouillabilité de l'électrolyte. Cependant, notons que l'efficacité de leur action inhibitrice est liée à la tension appliquée à l'électrode.

III.B.1.d. Les niveleurs

L'action du niveleur intervient assez tard dans le processus de remplissage des via. Cette molécule généralement aminée veille à ce que le cuivre ne « déborde » pas des pores en fin de remplissage (cf. Figure 93). Cette molécule s'adsorbe à la surface de l'électrode et inhibe la diffusion latérale des adatoms de cuivre favorisant la croissance de couches 2D [189]. L'intérêt de cet additif est de limiter la quantité de cuivre à retirer en surface par polissage pour isoler les via les uns des autres une fois le remplissage finalisé. En s'adsorbant à la surface de l'électrode, le niveleur présente un comportement supresseur et désactive l'effet catalyseur de l'accélérateur limitant ainsi son influence lorsque le dépôt n'est plus confiné à l'intérieur du via [190, 191]. Sa concentration étant plus faible en fond de pore qu'en surface, l'action de l'accélérateur est de plus en plus inhibée au cours du remplissage [192]. L'additif le plus communément utilisé est la benzotriazole (BTA) [193, 194, 195] mais nous trouvons également de nombreux électrolytes contenant du vert de Janus B (ou JGB) comme niveleur [196, 197]. Les structures chimiques de ces deux molécules sont illustrées Figure 99.

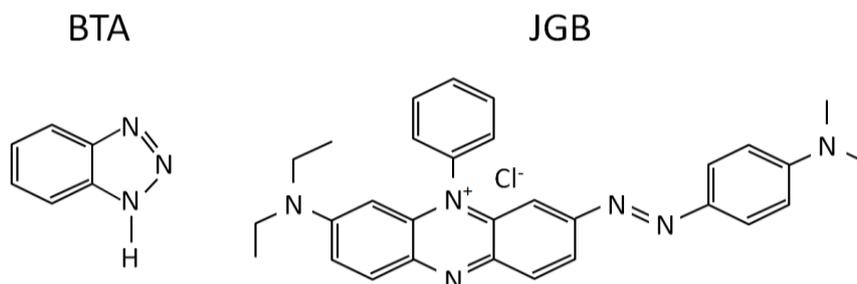


Figure 99 : Structures chimiques des molécules de Benzotriazole (ou BTA) et Vert de Janus B (ou JGB) employés comme niveleurs lors d'un dépôt électrochimique de cuivre.

Lors de l'ajout du niveleur (que ce soit la BTA ou le JGB), nous n'avons pas observé rupture majeure dans l'évolution du potentiel en régime galvanostatique (cf. Figure 94). Afin de comparer l'efficacité des niveleurs, nous avons fait varier la teneur de chacun d'entre eux et vérifié la qualité du dépôt obtenu par imagerie MEB. Ces expériences ont été réalisées sur électrode plane en régime potentiostatique en présence d'accélérateur (SPS) et de supresseur (PEG + Cl⁻). Les concentrations respectives des niveleurs ont été définies à partir de valeurs standards de la littérature [170, 192]. Les résultats nous ont indiqués qu'une variation de la

Chapitre Trois : Dépôt électrochimique de cuivre pour la fabrication de TSV et la réalisation de condensateurs 3D

concentration en niveleur influence fortement la rugosité du dépôt (cf. Figure 100). C'est le cas du BTA avec une surface qui semble plus rugueuse avec 20 ppm de niveleur qu'avec 10 ppm (cf. Figure 100a et b) et a un degré moindre avec le JGB. Le changement d'état de surface observé au MEB est également visible à l'échelle macroscopique où un dépôt de mauvaise qualité se caractérise par une surface mate et d'aspect poudreux. A l'opposé, dans les meilleures conditions de dépôt, le cuivre est d'aspect miroir. Enfin, nous avons comparé l'influence de la nature du niveleur en comparant le BTA et la JGB. 5 ppm de JGB offrent un dépôt très peu rugueux. Il est d'ailleurs difficile d'observer les grains de cuivre au MEB (cf. Figure 100c et d). Nous avons donc opté pour l'utilisation de JGB (5 ppm) comme niveleur dans la solution électrolytique.

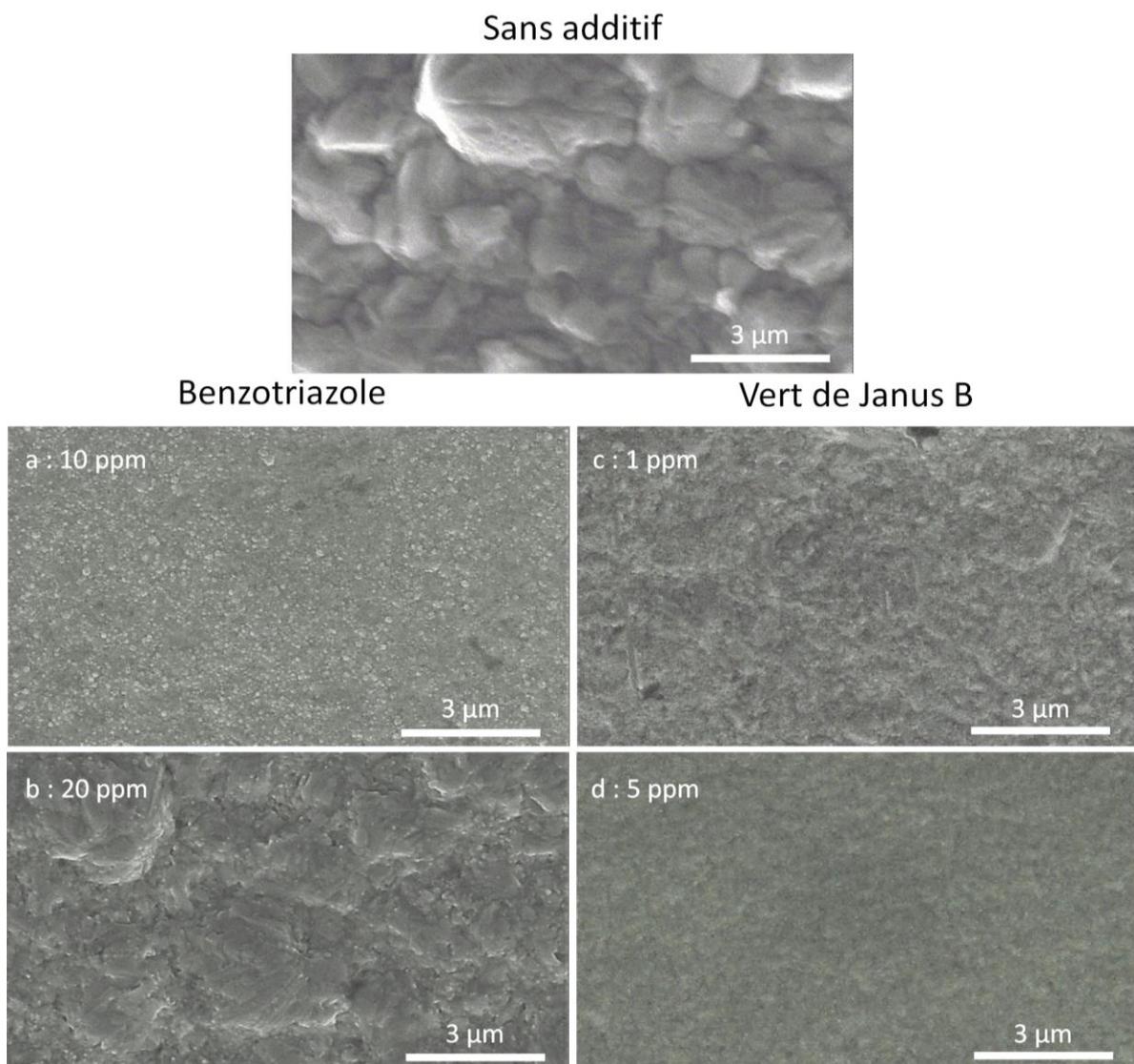


Figure 100 : Images MEB représentant des dépôts électrochimiques de cuivre sur surface plane à partir d'une solution mélange d'H₂SO₄ (0,5 mol/l), de CuSO₄ (1 mol/l), de PEG (600 ppm + 70 ppm de KCl) et de SPS (10 ppm). Les dépôts ont été réalisés en régime potentiostatique.

III.B.1.e. Conclusion sur la chimie de l'électrolyte

Trois catégories d'additifs sont nécessaires au remplissage de via pour éviter les inclusions de vides. L'accélérateur (SPS), dont l'action est localisée au fond des pores, améliore la cinétique de dépôt du cuivre. D'après les données de la littérature ainsi que nos mesures en régime galvanostatique, nous avons fixé une teneur en SPS égale à 10 ppm. Le suppresseur, lui est en compétition avec l'accélérateur. Du fait de ses dimensions, son action est restreinte à la surface de l'échantillon où il limite l'action de l'accélérateur et ainsi la cinétique de dépôt. 600 ppm de Brij35[®] ainsi que 70 ppm de KCl ont offert les meilleurs résultats en termes d'inhibition de dépôt. Enfin, le niveleur limite un dépôt trop important lorsque le cuivre « déborde » des pores. 5 ppm JGB ont semblé produire un dépôt moins rugueux. Une fois la chimie de l'électrolyte fixée, les remplissages électrochimiques des macropores ordonnés ont pu être réalisés.

III.B.2. Remplissage de matrices de macropores

De la même manière que la gravure du silicium, le dépôt électrochimique de cuivre nécessite une source de courant. Dans le cas présent, nous avons opté pour un Biologic[®] de type SP-150 ($I_{\max} = 400 \text{ mA} - V_{\max} = 20 \text{ V}$).

Comme énoncé précédemment (I.B.2.b), le régime potentiostatique a été privilégié pour le remplissage des macropores. En effet, il est très difficile de déterminer avec exactitude la surface de l'électrode car la couche de nucléation pénètre à l'intérieur des pores. De plus, nous avons connu de nombreux problèmes de croissances parasites voire d'infiltration de l'électrolyte malgré la protection de la face arrière de la couche de nucléation. Ces défauts entraînent une augmentation non prédictible de la surface de l'électrode d'où notre impossibilité de travailler à courant constant. En revanche, en régime potentiostatique, il est possible de s'affranchir de l'évolution de la surface de l'électrode au cours du dépôt. Ainsi, une augmentation de la surface de l'électrode est accompagnée d'une évolution du courant injecté.

Au cours du remplissage, la solution électrolytique n'a pas été agitée car le transport des ions Cu^{2+} jusqu'à la cathode en milieu confiné ne peut pas être contrôlé par des phénomènes de convection, mais plutôt par des phénomènes de diffusion [133] (cf. I.B.2.b).

La Figure 101 illustre les tests de remplissage sur substrats poreux non-ordonnés, sans couche d'oxyde protecteur. Nous pouvons constater à quel point la couche isolante de SiO_2 est importante afin d'éviter la croissance parasite de cuivre sur les parois des macropores. La nucléation du cuivre (en clair) est aléatoire et n'est pas obligatoirement liée au socle

conducteur (en bas de la figure). De plus, les substrats poreux non-ordonnés se sont révélés plus difficiles à remplir que des substrats ordonnés du fait de leur tortuosité. Dans ce cas, la diffusion des espèces jusqu'à l'électrode ainsi que la pénétration de l'électrolyte sont rendus plus difficiles. Les macropores ordonnés sont donc systématiquement privilégiés par rapport aux macropores ayant crû de manière aléatoire.

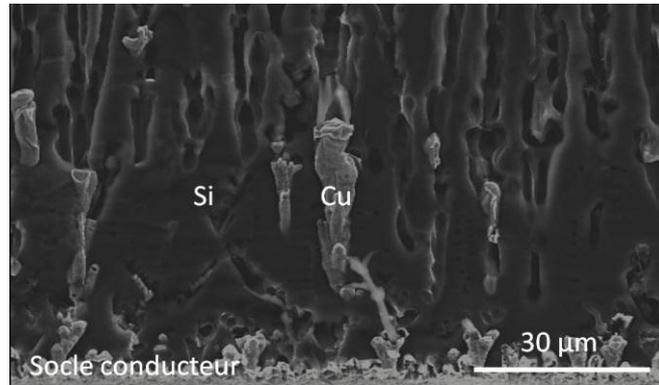


Figure 101 : Image MEB en coupe d'un échantillon macroporeux non-ordonné non-oxydé thermiquement et partiellement rempli de cuivre après dépôt électrochimique dans une solution mélange de CuSO_4 (1 mol/l) et de H_2SO_4 (0,5 mol/l). Les zones claires représentent la croissance de cuivre tandis que les zones plus sombres représentent le silicium macroporeux. Le socle conducteur censé permettre la croissance de cuivre est indiqué en bas de l'image.

La principale difficulté du remplissage des macropores est l'adaptation des paramètres expérimentaux de remplissage (paramètres électrochimiques et nature de l'électrolyte) afin d'éviter le développement de vides durant la croissance du cuivre. Nous avons remarqué que le développement de ces vides n'était pas aléatoire le long d'un pore, et se répétait d'un pore à l'autre. En effet, ces vides surviennent dans les premiers instants du remplissage et sont visibles dans la majorité des pores (cf. Figure 102a et c). Notons que les images MEB ont été réalisées après polissage de la coupe des échantillons sur tapis alumine. Un polissage parallèle à l'agencement des macropores est assez difficile à réaliser. C'est la raison pour laquelle, les vides ne sont pas toujours visibles. Les images MEB (Figure 102b et c) comparent la position de la couche de nucléation avant remplissage (b) et la position des vides une fois les vides complètement remplis (c). Ces deux images ont comme point de repère la couche de nucléation située en bas. La position des vides semble coïncider avec la limite de la couche de nucléation (à environ 30 µm de l'embouchure). Notons que cette couche de nucléation n'est pas complètement plane. En effet, le front de la couche de nucléation semble présenter une forme incurvée, naturellement propice à la formation de vides [198]. Il convient donc de trouver le moyen d'éliminer ou à défaut de limiter l'influence de ces protubérances de cuivre présentes sur les parois des macropores.

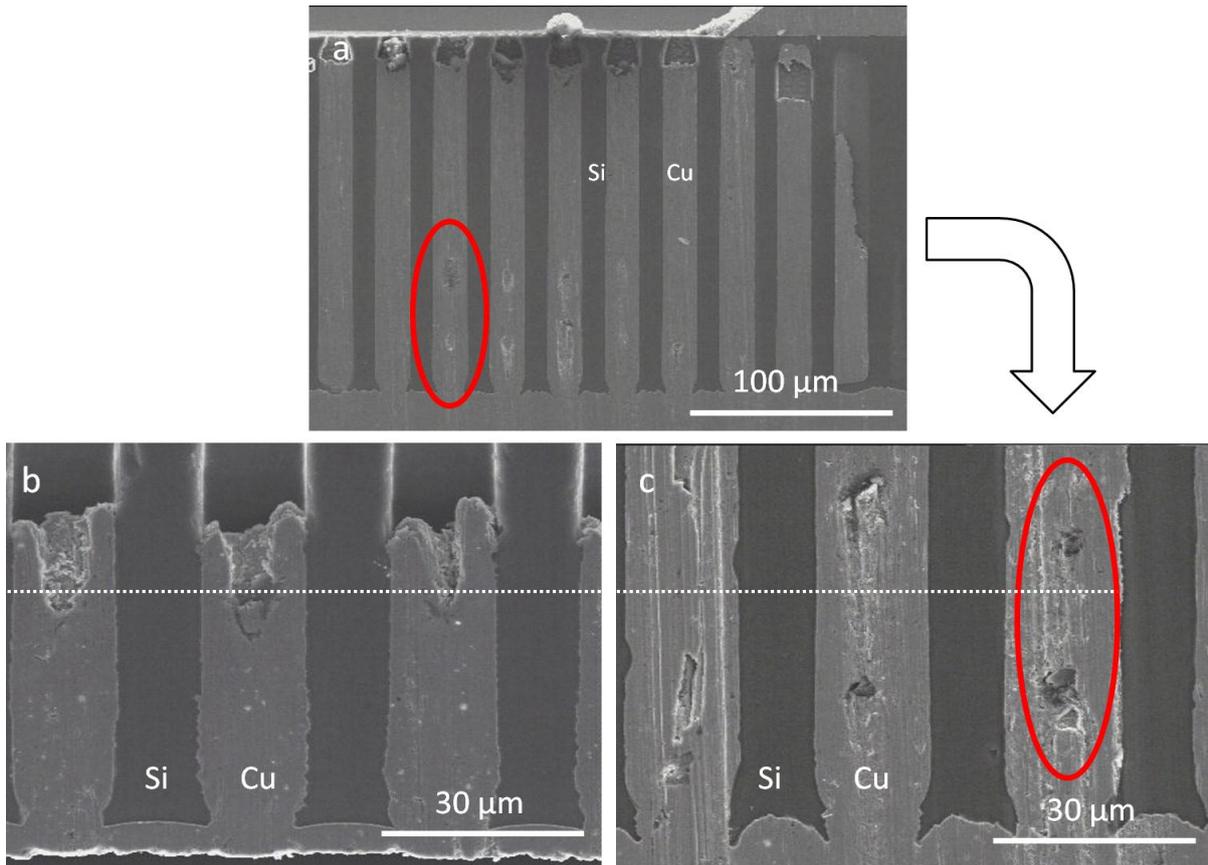


Figure 102 : Images MEB en coupe de macropores ordonnés remplis de cuivre. (a) Vue complète des macropores remplis de cuivre après 6h de dépôt en régime potentiostatique ($E = -0,2$ V/ECS). (b) Vue de la couche de nucléation, première étape de dépôt de cuivre visant à boucher les pores et localiser la croissance au fond des pores. (c) Grossissement de l'image (a) au niveau des vides.

Afin d'éviter la formation de ces vides, plusieurs options ont été envisagées dont la dissolution partielle de la couche de nucléation avant remplissage (cf. Figure 103). L'application d'un courant anodique sur l'échantillon a permis cette dissolution partielle. Cependant, il semble que la période de dissolution partielle ait favorisé la dissolution du fond de la zone incurvée plutôt que les excroissances de cuivre sur les parois des pores. En définitive cette étape a eu l'effet opposé de celui escompté. En général, l'électropolissage du cuivre s'effectue plutôt en solution visqueuse (acide phosphorique 85% massique) [199], la viscosité plus élevée de l'électrolyte ayant un effet nivelant.

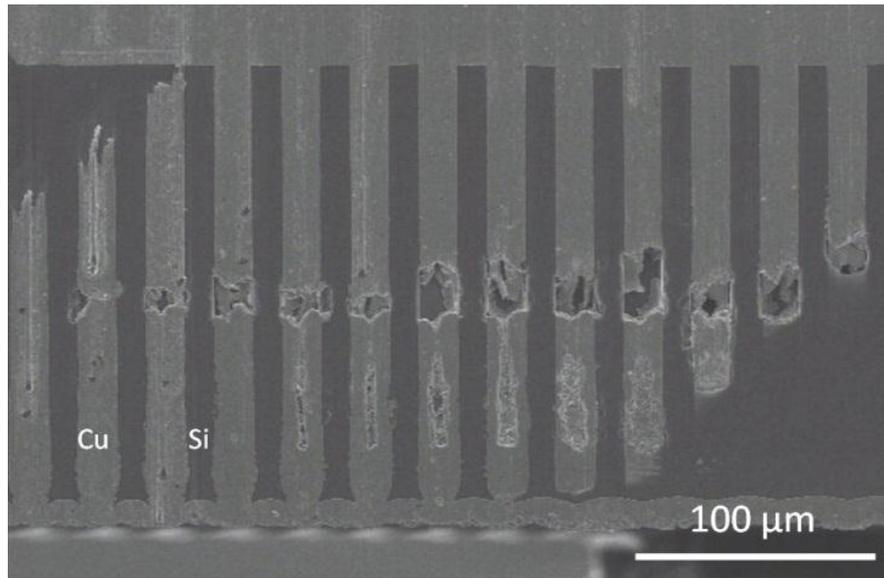


Figure 103 : Image MEB de la coupe d'un échantillon macroporeux ordonné rempli de cuivre (en clair) après polissage. Après la première étape de dépôt permettant l'obturation des pores, un courant anodique (1 mA durant 5 minutes puis 0,25 mA durant 30 minutes) a été appliqué en vue d'aplanir la couche de nucléation. Une polarisation cathodique a ensuite permis de finaliser le remplissage.

Dans un second temps, nous avons choisi d'appliquer une succession de plages de potentiels cathodiques croissants plutôt que d'appliquer un potentiel constant sur la totalité du dépôt. Comme déjà évoqué précédemment, le risque de développement de vides est prédominant durant la première heure du remplissage. L'application d'une plage de courant plus faible peut permettre de niveler la croissance du cuivre dans les pores et ainsi de limiter le développement des vides. En contrepartie, la cinétique de remplissage se trouve abaissée. Pour éviter cela, le potentiel cathodique appliqué a été graduellement augmenté afin de garantir un temps de dépôt le plus faible possible (cf. Figure 104).

La troisième option envisagée est une légère modification de la composition de l'électrolyte. D'après Lühn *et al.*, la formation de vide est directement liée aux concentrations respectives en accélérateur (SPS) et surtout en niveleur (JGB) de l'électrolyte [200, 201]. Si le cuivre est déposé en présence d'une solution faiblement concentrée en niveleur, des vides se forment au pied des pores. La concentration de JGB a donc été augmentée de 5 à 10 ppm.

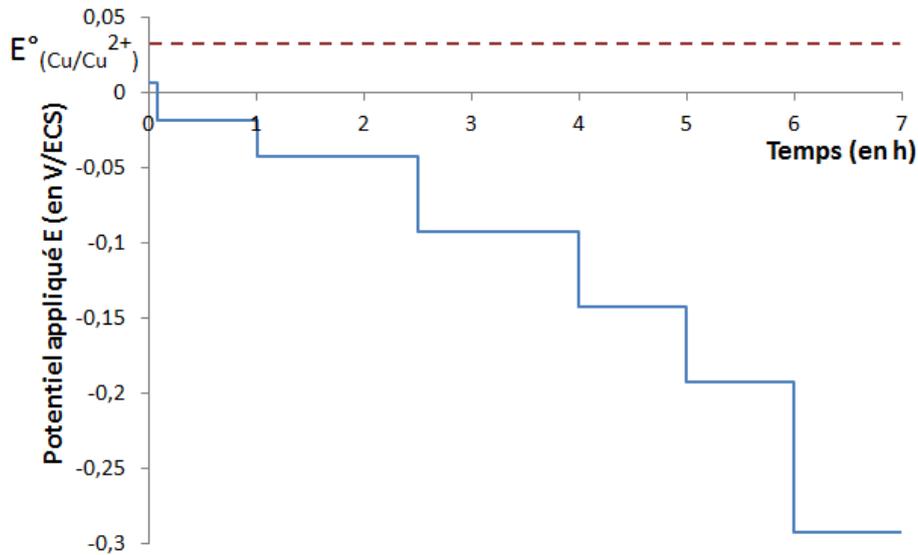


Figure 104 : Courbe décrivant l'évolution de l'application de plages de potentiel croissantes au fur et à mesure des 7 heures de dépôt.

La Figure 105 illustre l'influence des deux dernières options envisagées qui sont l'abaissement du potentiel de dépôt en début d'expérience couplée à l'augmentation de la teneur en niveauur de l'électrolyte. Après 7 heures de remplissage en régime potentiostatique, plus aucun vide n'est observé.

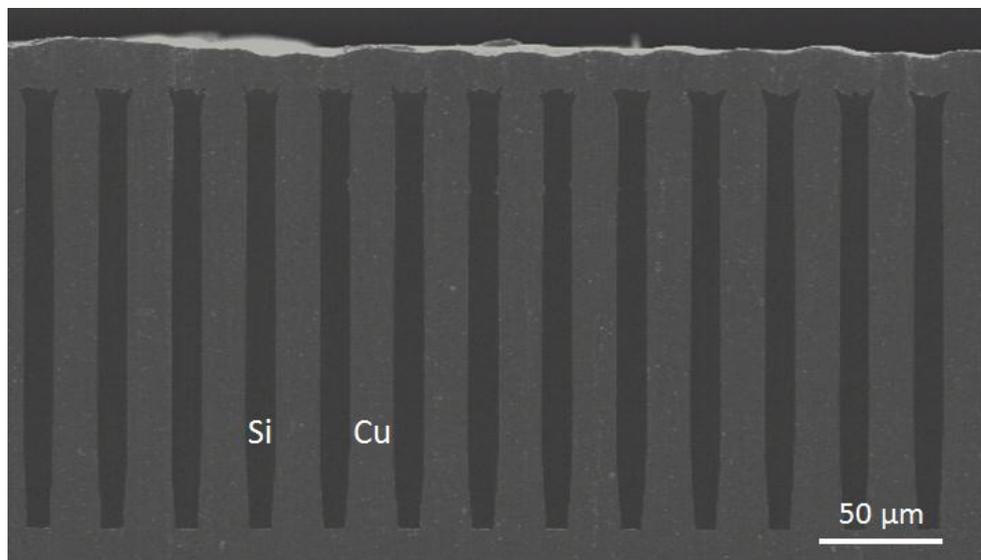


Figure 105 : Image MEB, vue en coupe (après polissage) de macropores ordonnés remplis par dépôt électrochimique de cuivre durant 7 heures. L'application de plages de potentiels croissants ainsi que l'augmentation de la teneur en niveauur (JGB) de 5 à 10 ppm ont permis un remplissage sans aucun vide.

Une fois la qualité du remplissage validée, il est nécessaire de déterminer l'homogénéité de la croissance à l'échelle de l'échantillon, soit dans notre cas, sur 1 cm² environ. Une fois le remplissage finalisé, le silicium de certains échantillons a donc été gravé

afin de vérifier l'homogénéité de la croissance du cuivre d'un pore à l'autre. Les échantillons ont été immergés dans une solution de KOH concentré (20% massique) à haute température (80°C). La gravure sélective du silicium par rapport au cuivre dans cette solution assure le retrait complet de la matrice de silicium sans endommager le cuivre. Les échantillons sont retirés de la solution alcaline une fois que le bullage d'hydrogène induit par la dissolution du silicium est terminé. Une matrice micro-piliers de cuivre ordonnés est ainsi obtenue (cf. Figure 106). Le facteur de forme de ces piliers est directement fonction de celui de la matrice de macropores. Par exemple, sur la Figure 106, les piliers mesurent 200 μm de long pour 17 μm de diamètre c'est-à-dire un facteur de forme de 12 environ. Cette technique a déjà été employée dans la littérature pour déterminer la qualité du cuivre dans des via obtenus par DRIE [126, 202]. Par ailleurs, cette technique est également utilisée pour des applications en micro-batteries notamment. Dans ce cas, le silicium poreux sert uniquement de moule inverse pour la croissance des micro-piliers métalliques [203, 204, 205, 206].

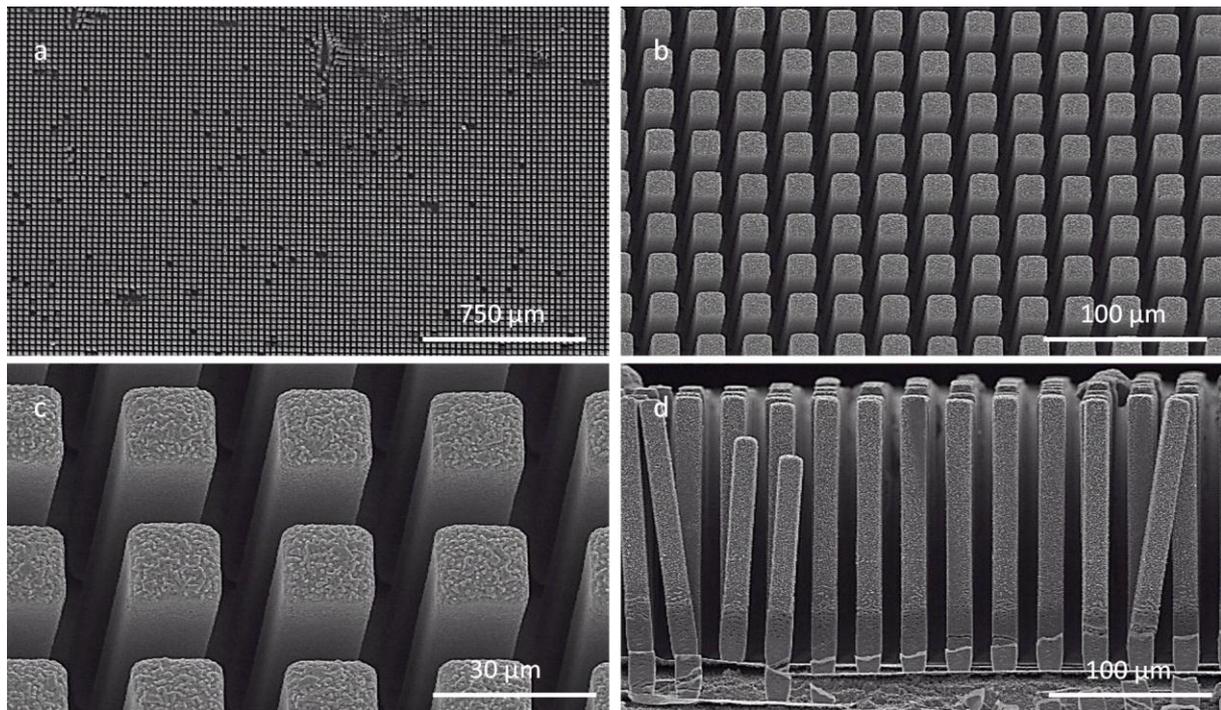


Figure 106 : Images MEB de micro-piliers de cuivre révélés après retrait sélectif de la matrice de silicium macroporeux par gravure alcaline (KOH 20% massique) à 80°C. Les images (a), (b) et (c) sont des vues de dessus de cette matrice de micro-piliers prises à différents grossissements. L'image (d) est une vue de profil des piliers.

La Figure 106a, nous renseigne tout d'abord sur l'homogénéité du remplissage à « grande échelle » (millimétrique). Nous pouvons constater qu'il manque certains piliers preuve que le remplissage ne s'est pas déroulé correctement dans tous les pores. Ces défauts de remplissage, *a priori* aléatoires pourraient être imputés à une mauvaise uniformité de la

couche de nucléation ou bien à un débouchage incomplet de certains macropores sur la face arrière. Les images MEB prises à plus fort grossissement (Figure 106b et c) témoignent de la grande homogénéité de la forme des macropores, comme le prouve l'uniformité des piliers de cuivre. Enfin, la Figure 106d permet de déterminer l'uniformité de la vitesse de croissance du cuivre à l'intérieur des pores. Les piliers ont une hauteur quasi-équivalente d'un via à l'autre preuve de l'uniformité de la densité de courant appliquée dans chaque via.

III.B.3. Caractérisation des via conducteurs

Une fois le dépôt électrochimique achevé, les échantillons ont été caractérisés afin de déterminer la qualité du cuivre. Dans un premier temps, la microstructure du dépôt a été analysée par DRX, le but étant de déterminer les orientations cristallines préférentielles ainsi que la taille des grains de ce dépôt polycristallin. Dans un second temps, les TSV ont été caractérisés électriquement afin de définir la résistivité du cuivre et donc la résistance des via unitaires.

III.B.3.a. Analyse structurelle (Diffraction des rayons X)

Les dépôts de cuivre par voie électrochimique donnent lieu à la croissance de couches polycristallines. La taille et l'orientation préférentielle des grains ainsi déposés donnent une bonne indication des propriétés électriques du matériau.

La Figure 107 représente le spectre DRX d'un échantillon après remplissage, complet et sans vide, des pores par le cuivre (cf. Figure 105). Comme attendu, le nombre de pics associés à la présence de cuivre prouve qu'il s'agit d'un dépôt polycristallin. En revanche, certains pics ont été référencés comme étant ceux de l'or. Nous attribuons ces pics au dépôt de la couche de nucléation permettant le contact métallique face arrière.

L'intensité des pics de diffraction nous indique l'orientation préférentielle du dépôt de cuivre qui semble être, dans le cas présent, la direction [111]. Cette observation est en accord avec des résultats obtenus dans la littérature sur des dépôts de cuivre réalisés en milieu confiné (réf. [207]). De plus, le rapport d'intensité des pics [111] et [200] est relativement faible (2,5). Ce rapport donne une indication sur le stress du dépôt de cuivre. Plus ce rapport est faible, plus le stress résiduel dans le film est réduit (réf. [208]). Un stress limité est bénéfique pour la conductivité et la résistance à l'électromigration des dépôts de cuivre (réf. [208, 209]). L'électromigration étant le déplacement d'atomes sous l'effet d'un flux d'électrons dans un matériau conducteur. L'électromigration induit un vieillissement

prématuré des connexions électriques (telles que les TSV) dans les composants microélectroniques (réf. [210]).

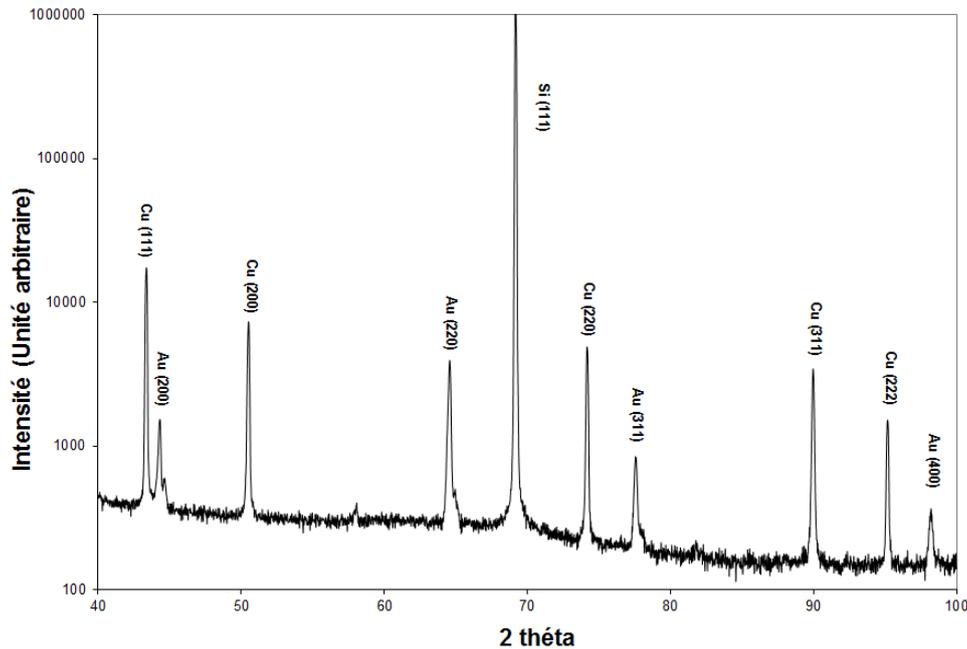


Figure 107 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon macroporeux ordonné rempli de cuivre par dépôt électrochimique.

La taille des cristallites a ensuite été calculée à partir de l'équation de Scherrer (Équation 31) (réf. [211]). La taille des cristallites (t en nm) a été calculée sur les pics de diffractions indexés cuivre [200], [220], [311] et [222] en fonction de λ la longueur d'onde de l'onde incidente (ici $\lambda=0,15406$ nm), β la largeur du pic à mi-hauteur (en rad.), θ la demi-position du pic de diffraction (en rad.). Une taille moyenne des cristallites de 74 nm environ a ainsi été calculée. Cette valeur est deux fois plus élevée que celles déterminées dans la littérature dans des conditions équivalentes (réf. [207]). La taille des grains d'un dépôt polycristallin est connue pour jouer un rôle sur sa résistivité. Plus la taille des grains est élevée, plus le dépôt est conducteur [208]. Donc, dans le cas présent, une taille moyenne de cristallites plus élevée ne peut être que bénéfique pour la qualité du dépôt.

$$\text{Équation 31} \quad t = 0,94 \times \frac{\lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

III.B.3.b. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique du cuivre permet de déterminer la viabilité du procédé étudié jusque-là, à savoir la réalisation de via conducteurs à fort facteur de forme à partir de silicium macroporeux. La réalisation des interconnexions traversantes répond théoriquement

à la demande d'une résistance la plus faible possible pour augmenter les temps de réponse et abaisser la consommation énergétique des composants [123].

La caractérisation des TSV a été menée par une mesure 4 pointes. Pour cela, nous avons utilisé 2 fois 2 pointes Kelvin avec $25\ \mu\text{m}$ d'écartement – $5\ \mu\text{m}$ de rayon à son extrémité. La résistance des via a été déterminée par mesure V/I à l'aide d'une source courant-tension Keithley. Grâce à la mesure 4 pointes, il est possible de s'affranchir de la résistance du circuit de mesure (notamment des fils) et donc de limiter les résistances parasites. Ce paramètre est très important dans le cas présent où, du fait de la conductivité élevée du cuivre, les résistances mesurées sont très faibles.

La Figure 108 illustre schématiquement la mesure 4 pointes effectuée durant cette étude. Chaque pointe est apposée sur une série de via conducteurs car les via sont trop étroits et denses pour que deux pointes contactent un seul pore rempli. Le courant est injecté dans deux pointes et la tension est mesurée entre les deux autres. Les via conducteurs sont connectés les uns aux autres par le socle conducteur en face arrière. En mesurant la résistivité avec des éloignements variables entre les pointes, il est possible de déterminer la résistance moyenne de cette couche conductrice sur la face arrière et donc de la retirer de l'équation.

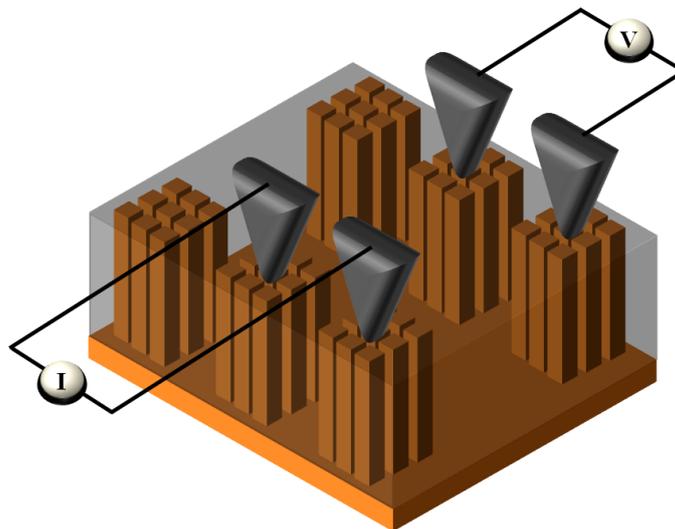


Figure 108 : Représentation schématique de la caractérisation de via conducteurs dans une matrice de TSV. Chaque pointe contacte une série de via, la mesure de la résistance est obtenue par un V/I .

La Figure 109 illustre la mesure de résistance des TSV. Pour cette expérience, nous avons utilisé une matrice de macropores de diamètre $12\ \mu\text{m}$ et de longueur $200\ \mu\text{m}$ environ. Cette mesure a été réalisée 4 fois et a été moyennée. Un balayage en courant de 0 à 100 mA a été réalisé et l'évolution de la tension correspondante a été mesurée. Nous avons ainsi déterminé une résistance de $0,98\ \text{m}\Omega$ sur 32 via en parallèle. En effet, en posant la pointe sur

la surface de l'échantillon, cette dernière s'écrase et contacte 8 via. 32 pores sont ainsi contactés au courant de la mesure. Ramené à un seul via conducteur, la résistance atteint 32 mΩ environ. Selon les dimensionnels des via conducteurs ($L_{\text{pore}} = 200 \mu\text{m}$ et $\varnothing_{\text{pore}} = 12 \mu\text{m}$), nous avons calculé une résistivité électrique du cuivre égale à 1,78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Sachant que la résistivité électrique du cuivre pur est égale à 1,67 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 20°C [10], nos résultats sont très proches de cette valeur (1,06 fois supérieur).

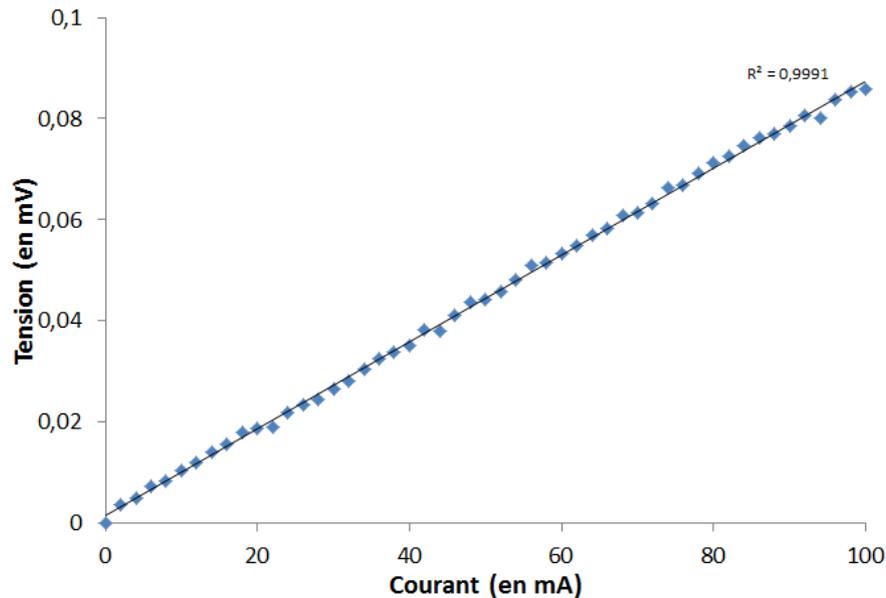


Figure 109 : Caractérisation électrique (V/I) des TSV, valeurs moyennées sur 4 mesures après soustraction de la résistance de la face arrière.

Si nous comparons ces résultats à la fabrication de TSV à partir de silicium polycristallin dopé (faisant office de matériau conducteur), les TSV cuivre sont environ 1000 fois plus conducteurs [212]. Enfin, par rapport aux résultats obtenus par remplissage cuivre, la résistivité obtenue est légèrement inférieure ($\rho_{(\text{Cu})} \approx 2,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour Dixit *et al.* [207] ou 1,89 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour Nagai *et al.* [213]). Ces différences peuvent s'expliquer par le temps qu'il a fallu pour remplir ces via traversants par rapport aux techniques de remplissage à partir d'une couche de nucléation située les parois.

Une fois la faisabilité de la réalisation de TSV à partir de matrice de macropores établie, il convient désormais de déterminer les conditions de localisation des via unitaires (très éloignés les uns des autres) ou des chemins de via sur une plaquette de silicium.

III.C. Localisation du remplissage

III.C.1. Différentes stratégies de localisation du remplissage

Nous avons déjà vu que l'intégration de la 3^{ème} dimension pour les composants microélectroniques requiert la formation de TSV pour interconnecter les composants situés sur chaque face d'une plaquette. Néanmoins, dans la pratique, ces via conducteurs doivent être localisés ponctuellement sur la puce et non pas sur la totalité de sa surface. Afin de localiser les TSV, deux solutions s'offrent à nous :

- Localiser la couche poreuse puis la remplir de cuivre (Figure 110). Dans ces conditions, la difficulté revient à trouver les matériaux de masquage et les conditions menant à la formation ponctuelle de macropores traversants. Ceci met à nouveau en lumière l'un des plus gros défauts de la gravure électrochimique du silicium (comparativement à la DRIE) : la difficulté de localiser ces via traversants.
- Graver une matrice de macropores sur de grandes surfaces puis restreindre la croissance du cuivre à certaines zones de cette matrice (Figure 111). Une fois le dépôt de cuivre finalisé, les macropores non-remplis sont destinés à être bouchés par un matériau isolant.

L'objectif de cette partie est de définir les différentes stratégies qui s'offrent à nous quant à la réalisation de via conducteurs localisés. Nous verrons dans un premier temps les conditions permettant la formation de macropores localisés sur un substrat silicium. Ensuite, nous étudierons la possibilité de graver des pores sur toute la surface d'un substrat silicium puis de n'en remplir qu'une partie.

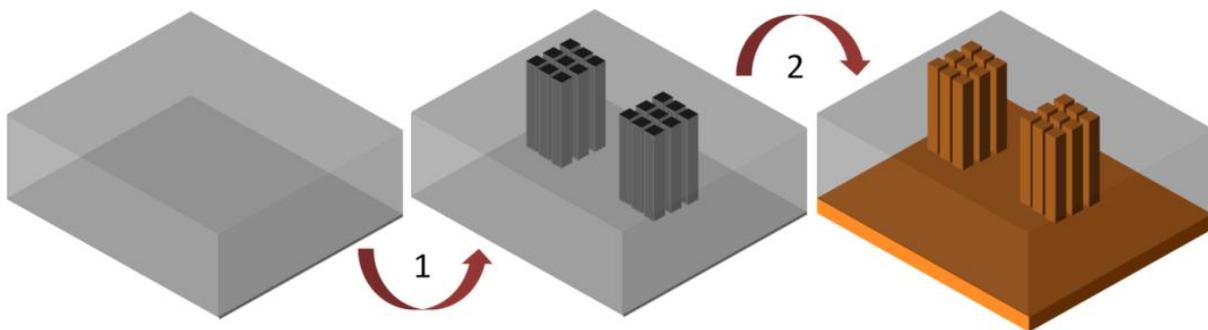


Figure 110 : Représentation schématique de la formation locale de TSV à partir de caissons macroporeux localisés. La première étape revient à former les matrices de macropores traversants localisés. Puis ces pores sont remplis de cuivre par dépôt électrochimique (étape 2).

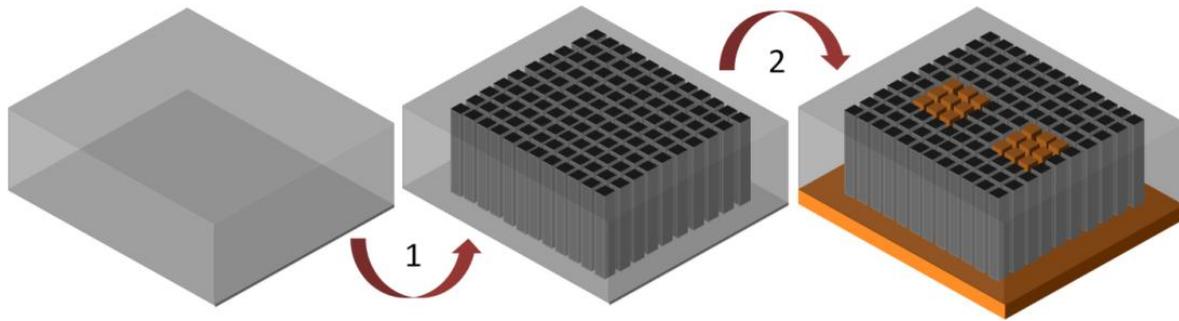


Figure 111 : Représentation schématique de remplissage local de macropores gravés sur une grande surface de l'échantillon. Dans un premier temps, les macropores traversants sont gravés sur toute la surface de l'échantillon. Puis, certains pores de la matrice sont localement remplis de cuivre (étape 2).

III.C.1.a. Localisation de la matrice de macropores

Les conditions de localisation de la matrice ont été définies dans le chapitre 2. Le masque fluoropolymère nous a permis d'améliorer de manière conséquente la localisation des matrices de macropores. Cependant, la densité de défauts en bord de masque et les inhomogénéités de profondeur des macropores (cf. Figure 81) n'ont pas permis le test de matrices de via conducteurs localisés. C'est la raison pour laquelle cette stratégie n'a pas été étudiée plus en détails.

III.C.1.b. Localisation du remplissage cuivre

Au cours du dépôt de cuivre, l'électrode constituée de la couche de nucléation peut également être localisée. Pour cela, plusieurs pistes ont été étudiées :

- le remplissage localisé par la pénétration sélective de l'électrolyte dans certains macropores jusqu'à la couche de nucléation,
- la localisation de la couche de nucléation (ou socle conducteur),
- le débouchage sélectif de macropores non-traversants.

III.C.1.b.i. Pénétration localisée de l'électrolyte dans les macropores.

Ce procédé a été développé par Föll et son équipe comme preuve de principe de la localisation de remplissage de macropores [214, 215]. Il se décompose en 4 étapes (illustrées Figure 112). Après la gravure de macropores ordonnés non-traversants (étape a), certains pores sont sélectivement bouchés (par dépôt de film sec photosensible ou résine déposée par jet d'encre) afin de localiser la pénétration de l'électrolyte dans les pores ouverts (b). Ces macropores sont ensuite remplis de cuivre par dépôt électrochimique (c) puis la face arrière de l'échantillon est gravée pour faire traverser les via conducteurs (d). Le principal défaut de

cette stratégie de remplissage vient de la technique de masquage qui ne peut pas se faire par photolithographie classique en raison de la texturation de la surface [214]. De plus, le cuivre croît directement sur le substrat silicium sans aucune couche protectrice déposée au préalable [216, 217, 218]. Ceci favorise les croissances parasites du cuivre sur les parois - donc le développement de vides - ainsi que la contamination du semi-conducteur par le cuivre. Ce procédé n'est donc pas directement adapté à l'application qui nous intéresse.

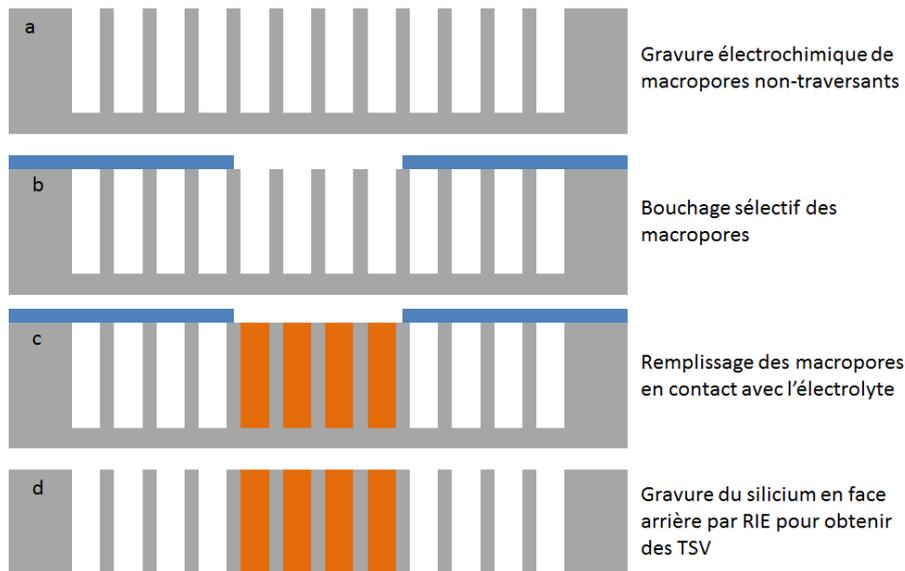


Figure 112 : Représentation schématique du procédé assurant la formation de macropores localement remplis de cuivre par la pénétration localisée de l'électrolyte dans les pores.

III.C.1.b.ii. Localisation de la couche de nucléation

La seconde option envisagée est la localisation du dépôt du socle conducteur sur la face arrière. En effet, le dépôt électrochimique ne peut se faire que sur une surface conductrice, seule zone où le transfert de charges est possible. Les étapes du procédé sont décrites Figure 113. Après la gravure de macropores traversants (étape a), la localisation de la couche de nucléation sur surface texturée (étape b) peut être réalisée par dépôt jet d'encre, ou bien de la même manière que la localisation du bouchage des pores dans le procédé précédent. En aucun cas, un procédé de photolithographie conventionnel ne peut être adapté à cette stratégie. La raison est la suivante : la résine photosensible est déposée par enduction centrifuge, technique qui nécessite le maintien de l'échantillon par aspiration. Si les pores traversent le substrat, l'aspiration est déficiente et donc l'enduction de la résine impossible. Outre une méthode de localisation de la couche de nucléation non-conventionnelle, ce procédé présente un autre défaut : l'uniformité de cette couche conductrice face arrière. La totalité de la couche de nucléation doit être connectée au circuit électrochimique pour que le cuivre s'y réduise. Si des îlots de socle métallique ne sont pas connectés au circuit le

remplissage ne peut pas se faire dans ces zones-là. Donc l'aspect « localisation » perd une partie de son sens.

Une option alternative à cette technique revient à accoler un support « sacrificiel », localement métallisé, à la face arrière de l'échantillon pour remplir localement les pores [126, 219]. Le motif inscrit sur le support est alors retranscrit dans la matrice de macropores au cours du remplissage. Mais les conditions de décollement du support sans endommager le remplissage ainsi que les éventuels risques d'infiltration de l'électrolyte entre la plaquette et son support nous ont encouragés à écarter cette option.

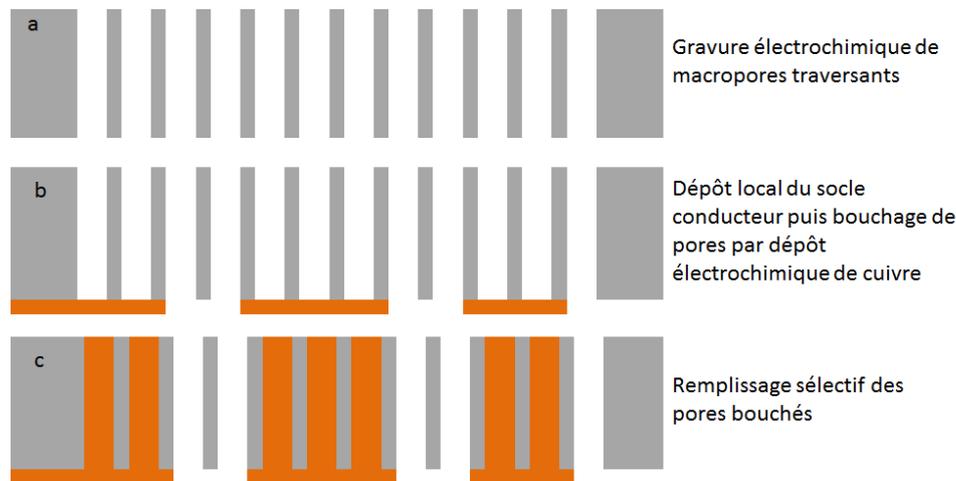


Figure 113 : Représentation schématique des étapes du remplissage localisé par dépôt sélectif de la couche de nucléation.

III.C.1.b.iii. Débouchage sélectif des macropores.

Des îlots isolés de via conducteurs voire des via unitaires peuvent être obtenus sans pour autant solliciter des équipements peu conventionnels en microélectronique. Pour cela, il est nécessaire que les macropores ne traversent pas complètement le substrat pour assurer l'étape de photolithographie.

La Figure 114 illustre schématiquement le procédé de débouchage sélectif des macropores. Ce procédé a déjà été employé dans la littérature pour d'autres applications telles que le remplissage de pores par l'or [220] ou la formation de micro-aiguilles de SiO₂ [221]. Contrairement à la stratégie précédente, la gravure électrochimique du silicium est arrêtée avant que les pores ne traversent la plaquette (étape a). Après la gravure électrochimique, la face arrière de l'échantillon est sélectivement attaquée à travers un masque SiO₂ pour faire déboucher une partie des macropores (étape b). La couche de nucléation est déposée sur toute

la face arrière de l'échantillon (étape c). Les via traversants sont ensuite localement remplis de cuivre par dépôt électrochimique (étape d).

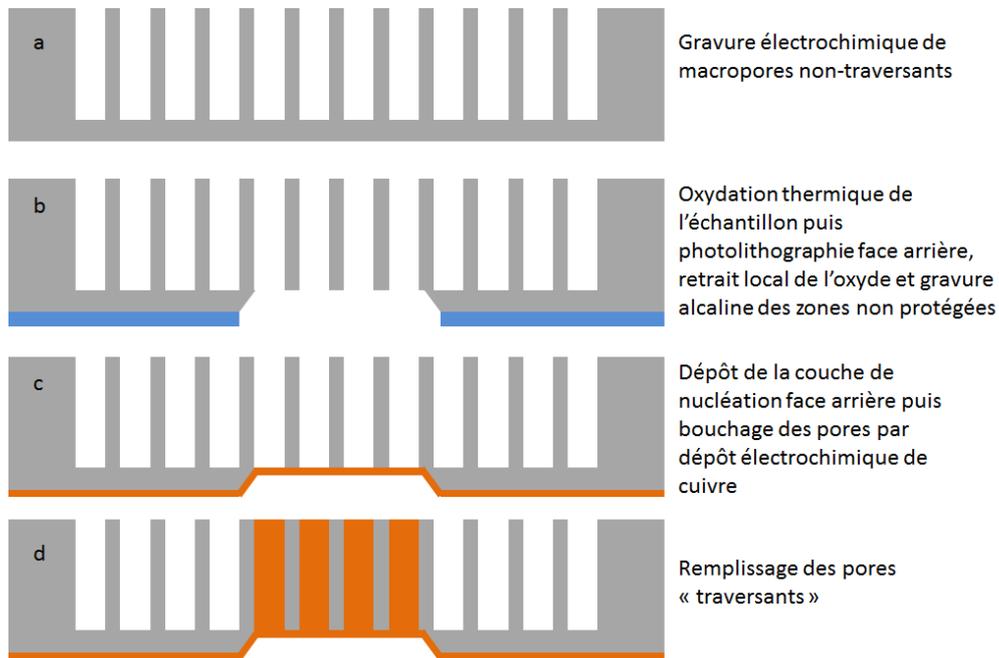


Figure 114 : Illustration schématique du débouchage sélectif des macropores et leur remplissage localisé par dépôt électrochimique de cuivre.

Du fait de ses nombreux avantages comparativement aux autres stratégies de localisation de remplissage, notamment sa facilité de mise en œuvre, ce procédé a été choisi pour la formation de TSV localisés dans une matrice de silicium macroporeux.

III.C.2. Résultats de localisation du remplissage

La gravure électrochimique du silicium a été réalisée sur substrat de type n ($30 \Omega \cdot \text{cm}$) dans une solution mélange de HF (5 % massique) et d'additif (20 % massique d'éthanol ou 120 ppm de surfactants (CTAC ou Triton X-100[®])). Des macropores ordonnés avec une période de $15 \mu\text{m}$ (motif $10\text{-}15 \mu\text{m}$) ou $30 \mu\text{m}$ (motif $20\text{-}30 \mu\text{m}$) ont ainsi été gravés. Après 3h30 à 4h d'anodisation (en fonction de la densité de courant appliquée comprise entre $11,6$ et $17,5 \text{ mA/cm}^2$) des macropores de 200 à $220 \mu\text{m}$ de profondeur ont été gravés. Compte tenu de l'épaisseur de la plaquette égale à $240 \mu\text{m}$ environ, il reste une couche non-poreuse de 20 à $40 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ensuite, les échantillons sont oxydés à 1050°C durant plusieurs heures pour faire croître une première couche de SiO_2 supérieure à 100 nm . Cette couche d'oxyde protège les parois des macropores durant la gravure alcaline du silicium visant à faire déboucher une partie des pores face arrière. Une étape de photolithographie sur la face arrière de l'échantillon est destinée à localement retirer la couche de SiO_2 par voie sèche (RIE). Les ouvertures dans l'oxyde mesurent $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ et sont espacées de 3 mm les unes des

autres. L'échantillon est ensuite immergé dans une solution alcaline (KOH 20 % massique à 80°C) afin de graver les zones non protégées par le SiO₂. Les images de microscopie optique (Figure 115) illustrent la face arrière d'un échantillon dont les macropores ont localement traversé la plaquette après gravure alcaline. Nous pouvons constater que tous les macropores ont été débouchés dans la zone désirée et qu'aucun n'a traversé hors de cette zone. De plus, ces macropores ont un diamètre et une forme homogène d'un pore à l'autre. Cette technique nous permet d'éviter les phénomènes d'évasement des pores au contact avec la couche dopée en face arrière, problème relaté au cours du chapitre 1 (I.A.3.c.ii). Notons enfin que les ouvertures ne mesurent plus que 450 x 450 μm² en raison de l'évasement imputé à la gravure anisotrope du silicium par le KOH (schématisé sur la Figure 114b).

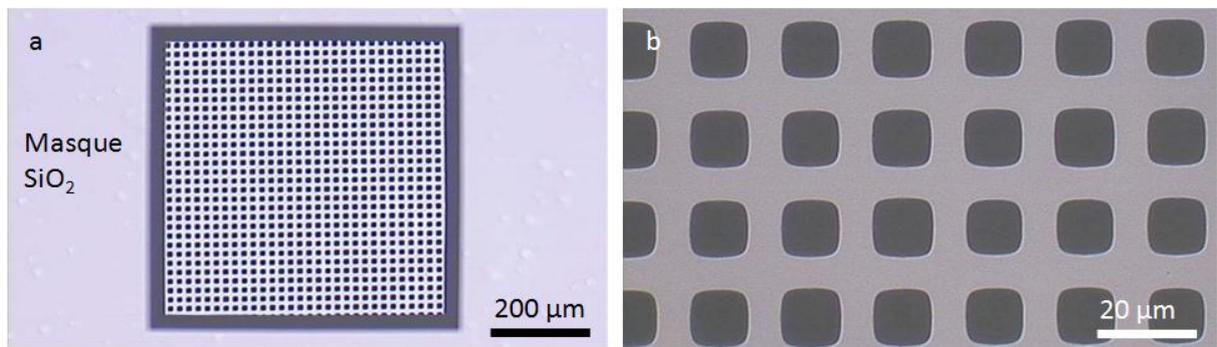


Figure 115 : Image (microscopie optique) de la face arrière d'une matrice de macropores ordonnés (30 μm de période) localement traversants après gravure du silicium par le KOH à travers un masque SiO₂. (a) A faible grossissement pour observer la délimitation de la zone traversante. (b) A fort grossissement pour observer l'homogénéité du diamètre des pores.

Après gravure alcaline, les macropores sont immergés dans une solution de HF (50 % massique) pour retirer l'oxyde de silicium sur les parois et surtout le SiO₂ demeurant à la pointe des pores. Ce film, invisible au microscope optique, empêche les pores de traverser complètement. Les échantillons sont ensuite, une nouvelle fois oxydés par voie thermique afin d'isoler le silicium du cuivre (cf. III.A.1). Le procédé de remplissage employé ensuite est le même que pour des macropores non localisés.

Les résultats du remplissage localisé sont illustrés Figure 116. La vue en coupe – après polissage – d'un échantillon partiellement rempli de cuivre (Figure 116a) permet d'évaluer l'efficacité de la localisation. Nous constatons qu'il est impossible pour les pores non-traversants d'être remplis de cuivre. La vue de dessus à faible grossissement (Figure 116b) nous renseigne également sur la qualité de la localisation. En effet, entre les 3 mm séparant chaque chemin conducteur (groupe de pores localement remplis de cuivre) aucun pore rempli

de cuivre n'est observé. Enfin, la Figure 116c nous indique que la croissance du cuivre à l'échelle d'un chemin conducteur est également assez homogène et bien localisée.

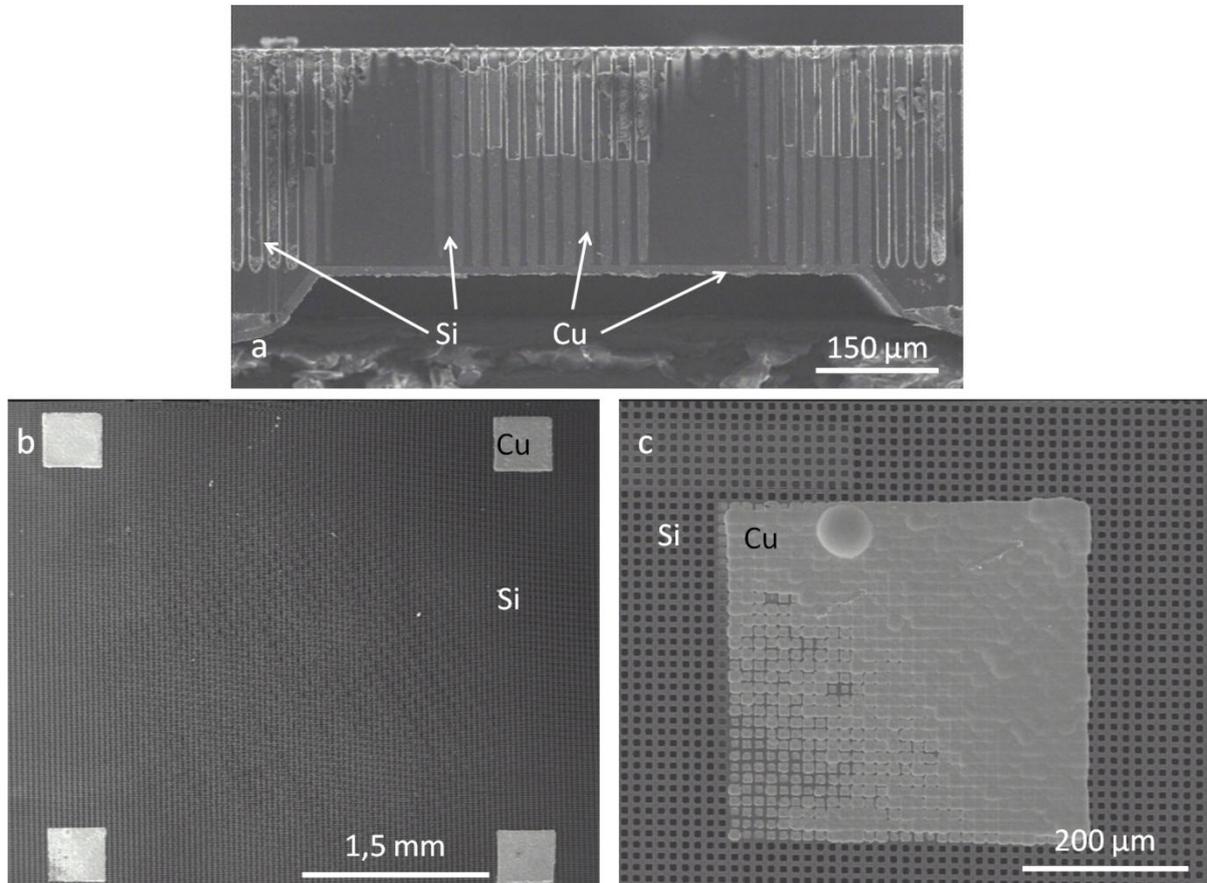


Figure 116 : Illustration de la sélectivité du remplissage ainsi que de l'homogénéité de la croissance du cuivre dans les macropores. (a) Image MEB en coupe après polissage d'un échantillon partiellement rempli de cuivre après dépôt électrochimique en mode potentiostatique durant 4h30. (b) et (c) Images MEB de la face avant des macropores localement remplis de cuivre après remplissage de 6h.

Enfin, après retrait complet du moule en silicium poreux par une solution de KOH concentré, il est une nouvelle fois possible d'observer la netteté de la localisation (Figure 117). Hors de la zone localement remplie, la surface est complètement plane.

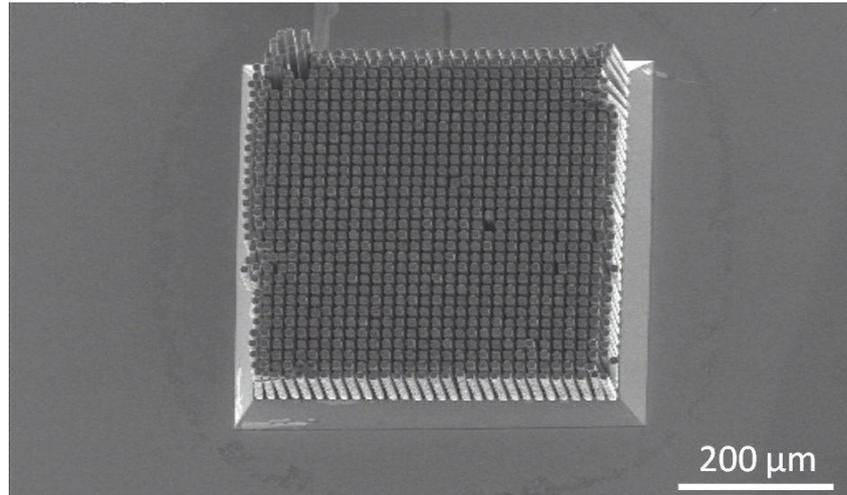


Figure 117 : Image MEB représentant la formation sélective de micro-piliers de cuivre dans un échantillon poreux ordonné. Après dépôt électrochimique de cuivre, le silicium a été sélectivement gravé dans une solution de KOH concentré (20 % massique) à 80°C permettant le développement de piliers de cuivre.

III.D. Application alternative aux macropores ordonnés : réalisation de condensateurs en trois dimensions

Toujours dans le cadre de l'intégration 3D des composants microélectroniques mais en vue d'en augmenter les performances et la diversification, nous avons étudié la faisabilité de la fabrication de condensateurs 3D, pour des applications de filtrage du signal, à partir de matrices de macropores ordonnés (cf. Figure 118). Dans la littérature, il a déjà été fait mention de l'emploi de matrices de macropores ordonnés comme substrat pour la réalisation de condensateurs 3D [29, 87, 115, 222]. Mais l'originalité de la présente étude, réalisée dans le cadre du projet P3N ANR 3DCAP, vient à la fois du diélectrique utilisé et de la méthode de dépôt des couches actives du condensateur. Ce projet, toujours en cours à l'heure actuelle, vise une capacité supérieure à 1 $\mu\text{F}/\text{mm}^2$. Cette valeur de condensateur est comparable aux meilleurs résultats décrits dans la littérature récente [87, 223, 224] ($C_{\text{max.}} = 1 \mu\text{F}/\text{mm}^2$ réalisé dans une matrice d'alumine poreuse [224]). La texturation du substrat alliée à une forte permittivité diélectrique de l'isolant doit nous permettre d'atteindre cette valeur. Enfin, contrairement aux études précédemment menées, le dépôt des trois couches actives (métal/isolant/métal) est réalisé par enduction capillaire (trempage-retrait ou enduction centrifuge).

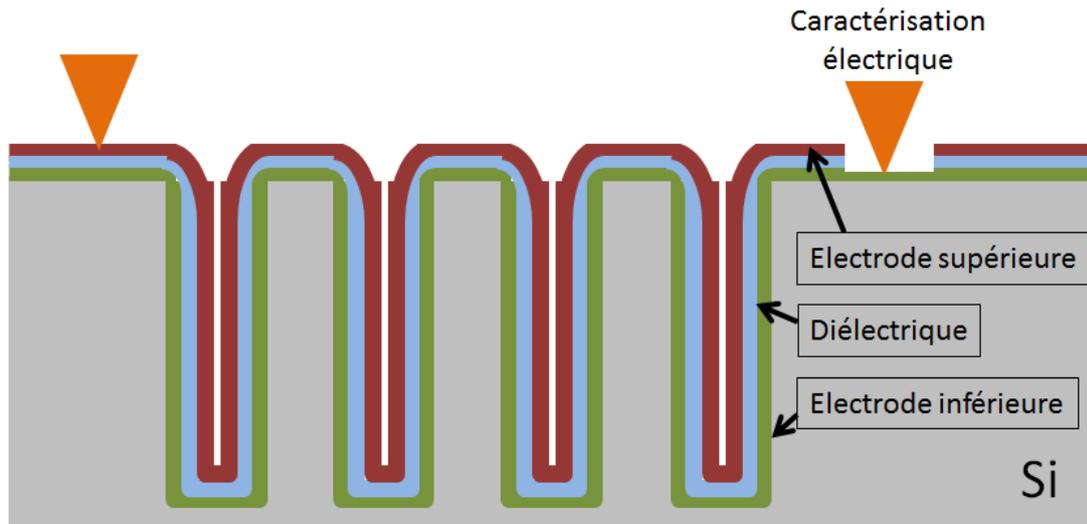


Figure 118 : Schéma de principe d'un condensateur 3D tel que proposé dans le projet ANR 3DCAP.

Les couches actives du condensateur sont composées d'oxydes complexes. Il s'agit d'un dispositif de type métal – isolant – métal. Les électrodes (inférieure et supérieure) du condensateur sont donc composées de nickélate de lanthane (LaNiO_3) tandis que l'isolant à forte permittivité diélectrique est le titanate de baryum dopé strontium (BaSrTiO_3). La conductivité des électrodes ainsi que la permittivité du diélectrique ont, dans un premier temps été mesurées sur surface plane (condensateurs 2D) avant que les dépôts ne soient réalisés en 3D. Cette étude est réalisée par une autre équipe du laboratoire GREMAN. Nous avons pour objectif de leur fournir des matrices de macropores ordonnés afin qu'ils expérimentent leur conditions de dépôt de couches actives.

Grâce au retour d'expérience suite aux dépôts de couches actives sur les parois des pores, nous nous sommes rendus compte que la forme des macropores, et notamment leur pointe, est un facteur déterminant pour assurer la conformité et l'homogénéité du dépôt. En effet, une fois déposées puis recuites (pour fixer leurs propriétés), les couches ont tendance à se décoller lorsque le fond de pores est trop pointu (cf. Figure 119). C'est la raison pour laquelle nous avons étudié l'influence des paramètres d'anodisation sur la forme du fond des macropores, étude détaillée au cours du chapitre 2. Nous avons également mis au point un outil permettant le calcul du gain surfacique (et donc capacitif) entre un matériau macroporeux ordonné et une surface plane.

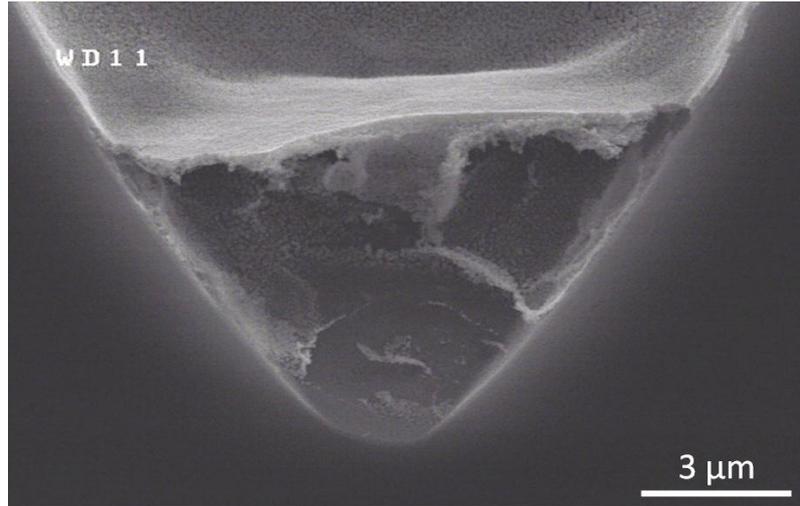


Figure 119 : Image MEB représentant la pointe d'un macropore après dépôt de l'électrode inférieure (LaNiO_3) par enduction. La couche enduite se décolle après recuit *a priori* en raison de la forme pointue du fond des macropores.

Nous avons également défini les étapes de réalisation du condensateur 3D ainsi que les masques permettant la localisation des couches actives (cf. Figure 120). Notons que la surface de l'électrode supérieure définit la surface du condensateur mesuré. Après le dépôt des couches actives, un film photosensible est déposé à la surface de l'échantillon par laminage. Après ouverture du masque (de la même manière qu'une résine photosensible traditionnelle), l'électrode supérieure ainsi que le diélectrique sont ouverts par gravure physique (*Ion Beam Etching* ou IBE) pour découvrir l'électrode inférieure. L'arrêt de gravure est détecté à l'aide d'un spectromètre de masse connecté à l'IBE qui nous indique à tout instant les espèces gravées dans le bâti.

Enfin, la localisation de la matrice à l'aide du masque FP décrite au cours du chapitre 2 (partie II.E) nous a également servi à éviter tout défaut surfacique hors de la zone ordonnée. De ce fait, nous avons pu réaliser un masque où les contacts électriques (pour la mesure de la capacité) sont déportés de la zone texturée vers la zone plane. Les contacts déportés facilitent la caractérisation électrique, les pointes étant apposées sur surface plane et non directement sur les macropores.

Le dépôt des couches actives, leur caractérisation en deux dimensions ainsi que leur localisation sur substrat texturés sont, à l'heure actuelle, toujours en cours d'investigation.

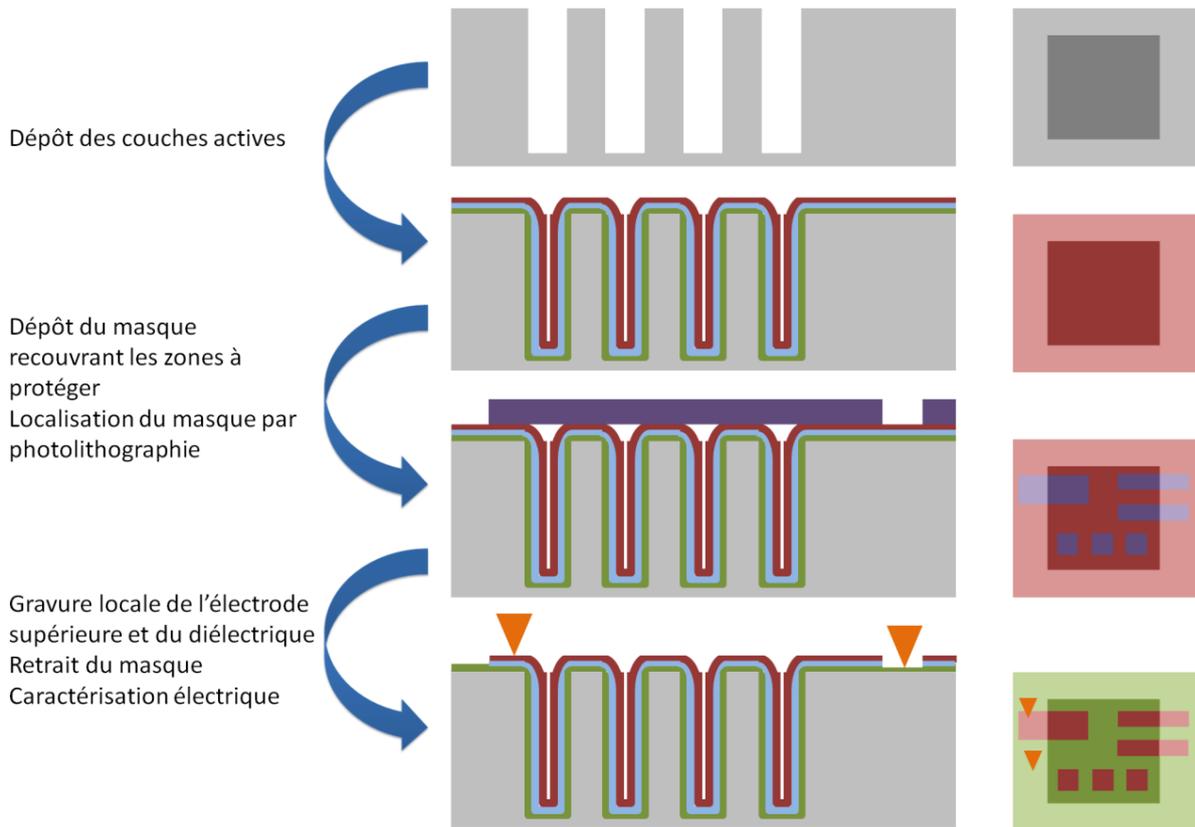


Figure 120 : Représentation schématique du procédé permettant la formation de condensateur 3D à partir d'une matrice de macropores ordonnés (au centre vue de la section des pores, à droite vue de dessus).

III.E. Conclusions et perspectives

Durant ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire en détails les conditions du remplissage du silicium macroporeux ordonné par le cuivre. A partir d'une matrice de macropores traversants (dont la fabrication a été détaillée chapitre 2), nous avons décrit chaque étape de préparation de l'échantillon (oxydation, traitement de surface, dépôt de la couche de nucléation puis remplissage) jusqu'à la structure finale des TSV. Par la suite nous nous sommes intéressés aux additifs présents en solution et permettant un remplissage des via sans aucun vide grâce à l'action simultanée de l'accélérateur (SPS - 10 ppm), du suppresseur (Brij35[®] - 600 ppm + Cl⁻ - 80 ppm) et du niveleur (JGB - 10 ppm). Après 6 à 7 heures de dépôt par plages potentiostatiques croissantes, les TSV ont été remplis de cuivre sans inclusion de vides.

Le pari d'un procédé « tout électrochimique » (à faible coût de production car parallélisable) à la fois pour la gravure des pores et pour leur remplissage, a ensuite été validé par la caractérisation électrique du cuivre. Une résistivité du dépôt proche de celle du cuivre pur a été déterminée (1,78 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ soit 1,06 fois supérieure à celle cuivre pur), preuve de la qualité du remplissage. Ces résultats obtenus sont comparables aux mesures effectuées dans

Chapitre Trois : Dépôt électrochimique de cuivre pour la fabrication de TSV et la réalisation de condensateurs 3D

des conditions similaires et décrites dans la littérature. Il convient désormais d'améliorer la cinétique de remplissage de ces macropores. Pour ce faire, la chimie de l'électrolyte (les concentrations en accélérateur et niveleur notamment) ainsi que les conditions de dépôt (maximiser la densité de courant appliquée pour un dépôt tout en évitant le développement de vides) doivent être améliorées pour abaisser le temps de remplissage, inconvénient majeur à son application industrielle.

Reste alors la localisation des TSV, talon d'Achille de la gravure électrochimique que nous sommes parvenus à contourner par le débouchage localisé de macropores puis leur remplissage. Cependant, nous concédons que cette stratégie est bien moins intéressante que la localisation initiale de la croissance des macropores. Le nouveau masque fluoropolymère complètement inerte, dont l'intérêt a été vérifié au cours du chapitre 2 permet d'envisager, à terme, une amélioration sensible des conditions de localisation du silicium poreux. La maturation des études de localisation des macropores pourrait permettre, à terme, la réalisation de via conducteurs, sinon unitaires, du moins localisés à la surface d'une plaquette de silicium.

Enfin, nous avons vu que les matrices de macropores ordonnés peuvent être appliquées à la réalisation de condensateurs 3D à forte capacité surfacique pour application au filtrage de signal. Ce projet, et notamment la faisabilité du dépôt d'un diélectrique à forte permittivité (BST) dans les macropores est toujours en cours d'investigation à l'heure actuelle.

Conclusion et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour objectif l'étude de la faisabilité de réalisation de via traversants conducteurs (ou TSV) par un procédé « tout-électrochimique ». Ces TSV, chemins conducteurs formés à travers la plaquette de silicium, sont la pierre angulaire de l'intégration 3D des composants microélectroniques selon concept « More than Moore ». Les deux grandes étapes de préparation de ces TSV ont ainsi été réalisées par gravure électrochimique du silicium (ou anodisation), permettant la croissance d'une matrice de macropores traversants, puis leur remplissage par dépôt électrochimique de cuivre.

Le premier chapitre nous a permis d'appréhender, à travers une étude bibliographique, les bases de l'électrochimie en milieu confiné, à savoir l'anodisation du silicium en présence d'acide fluorhydrique assurant la croissance de silicium poreux et le dépôt électrochimique de cuivre.

La gravure électrochimique du silicium est le produit de la rencontre à l'interface électrolyte/semi-conducteur entre des molécules d'acide fluorhydrique et des trous provenant du semi-conducteur sous polarisation anodique. Cette technique permet la formation de différents dimensionnels et morphologies de silicium poreux : du silicium microporeux au macroporeux. Chacune de ces morphologies étant dictée par des conditions expérimentales (type et dopage du substrat, nature de l'électrolyte, densité de courant injectée etc...) et mécanistiques (réactions chimiques de dissolution du silicium et interface électrolyte/semi-conducteur) bien précises. Le silicium macroporeux – dont diamètre des pores est généralement supérieur à 1 μm – a par la suite été défini comme le dimensionnel le mieux adapté à une application aux via traversants conducteurs. Ce matériau est obtenu dans le silicium faiblement dopé ($\rho > 1 \Omega.\text{cm}$ environ) de type n (sous illumination) ou de type p (pas d'illumination nécessaire). Certaines problématiques de la gravure électrochimique de macropores ont également été détaillées, notamment la méthode pour faire traverser les macropores de façon homogène en fin d'anodisation ou la localisation du silicium poreux à certaines zones de la plaquette. Pour ce dernier point, nous avons décrit un protocole expérimental permettant l'utilisation d'un nouveau matériau de masquage fluoropolymère (FP) disposant d'une grande inertie chimique durant l'anodisation.

La seconde partie du chapitre 1 a été dévolue à l'étape suivant de fabrication des TSV : le dépôt électrochimique de cuivre. Ce dernier s'opère généralement en milieu aqueux acide en présence de sulfate de cuivre. Sous polarisation cathodique, les ions cuivriques se réduisent de cuivre métallique sur la surface électrolysée. La densité de courant injectée (respectivement potentiel appliqué) est un paramètre primordial pour assurer un dépôt électrochimique de qualité et un remplissage des macropores dont la conductivité est

optimisée. Par ailleurs, nous avons déterminé plusieurs stratégies de remplissage des macropores traversants en vue de les rendre conducteurs. La stratégie de remplissage « *bottom-up* » - croissance du cuivre à partir d'une couche de nucléation située sur une face de la plaquette poreuse - a été choisie en raison d'un risque de défauts (notamment d'inclusions de vides) limité au cours du remplissage. Par contre, comparativement à l'autre stratégie, le remplissage *bottom-up* est assez lent du fait de la limitation de la couche de nucléation au fond des pores.

Le second chapitre a été entièrement dédié à la gravure électrochimique des matrices de macropores ordonnés par anodisation du silicium. La formation d'une matrice de micro-pyramides à la surface du silicium induit des défauts à partir desquels croissent les macropores. La densité et l'arrangement de ces sites d'initiation ainsi que le type et la résistivité du substrat sont deux paramètres à maîtriser pour garantir une croissance stable des macropores sans défaut de « *pores dying* » ou de « branchage ». Dans le silicium de type n ($\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{cm}$), des macropores ordonnés traversants (espacés de 6 à 30 μm selon le motif) ont été gravés sans défaut dans des plaquettes de 240 μm d'épaisseur en optimisant les paramètres de gravure (résistivité du substrat, densité de courant appliquée et puissance de l'illumination). Par contre, malgré l'optimisation des paramètres expérimentaux, l'anodisation du silicium de type p ($\rho \approx 40 \Omega \cdot \text{cm}$) a favorisé la croissance de couches très poreuses (> 80-85%) et donc trop fragiles pour être appliquées aux TSV. La nature de l'électrolyte a également été largement développée au cours de ce chapitre. L'influence d'additifs, notamment des agents tensio-actifs présents en solution et améliorant la mouillabilité de l'électrolyte, a permis d'optimiser la qualité des macropores gravés à la fois dans le silicium de type n et p. Le rôle des agents tensio-actifs ioniques a été plus spécifiquement étudié. Ces derniers semblent avoir des comportements opposés selon la charge de l'ion. L'addition de chlorure de cetyltriméthylammonium (ou CTAC) a eu un effet dépolarisant sur l'électrode de silicium dans le silicium de type n. A l'opposé, le sulfate de dodécylammonium (ADS) a plutôt eu tendance à polariser le silicium. De plus, cet effet polarisant a semblé être inversé dans le silicium de type p. Enfin, la localisation des matrices de macropores a été détaillée en fin de chapitre. Dans le but de proposer une alternative viable à la gravure sèche (DRIE) pour la formation de via traversant, il est indispensable de limiter la gravure à un via unitaire ou un chemin de via selon le motif désiré. Pour ce faire, nous avons expérimenté le masque FP qui, bien que complètement inerte en milieu HF, n'empêche pas certains défauts rencontrés en bords de masque (érosion, gravure isotrope etc...). Néanmoins, le masque FP est un matériau de masquage très prometteur pour la localisation des caissons poreux.

Pour clore cette étude, le troisième chapitre a porté sur l'étude du remplissage des macropores ordonnés par dépôt électrochimique de cuivre. Après les traitements préparatifs de la matrice de macropores traversants (oxydation et traitement de surface) ainsi que le dépôt de la couche de nucléation sur une face de l'échantillon, nous avons commenté l'influence de la nature de l'électrolyte sur la qualité du dépôt. Trois additifs ont été ajoutés afin de garantir un dépôt sans aucune inclusion de vide : un accélérateur (SPS), un supprimeur (Brij35[®] + Cl⁻) et un niveleur (JGB). En optimisant les concentrations respectives de ces additifs ainsi que le potentiel appliqué (sous forme de plages de potentiels croissants), nous avons pu remplir des macropores ordonnés de facteur de forme égal à 15 environ après 6 heures de dépôt. Les propriétés structurelles (par DRX) et électriques des TSV ont ensuite été caractérisés. A partir d'une mesure 4 pointes, nous avons déterminé une résistance par via égale à 32 mΩ. Cette valeur correspond à une résistivité du cuivre égale à 1,78 μΩ.cm soit 1,06 fois supérieure à celle du cuivre pur. Nous nous sommes également intéressé à la localisation de ces TSV. A défaut de pouvoir utiliser, pour l'instant, un système de localisation de la gravure des macropores pleinement efficace, nous avons choisi de faire localement déboucher des macropores non-traversants et de les remplir. Cette technique nous a permis de localement rendre conducteurs des chemins de 450 x 450 μm² espacés de 3 mm. Aucun défaut de croissance parasite de cuivre hors de la zone ouverte n'a été détecté.

Enfin, dans le cadre du projet P3N ANR 3DCAP, nous avons étudié la faisabilité de la réalisation de condensateurs 3D à forte capacité surfacique pour application au filtrage du signal. L'objectif du projet est le dépôt par enduction des couches actives du condensateur (réalisé par une autre entité du GREMAN) à l'intérieur d'une matrice de macropores ordonnés. Ces travaux nous ont permis d'optimiser la qualité des macropores anodisés en fonction des attentes de nos collègues, notamment la forme générale des pores. Ce projet est toujours en cours d'investigations à l'heure actuelle.

En conclusion, ces travaux de thèse nous ont permis d'améliorer notre compréhension tant des phénomènes de gravure des macropores ordonnés que de leur remplissage par le cuivre. Nous sommes parvenus à localement réaliser des TSV de faible résistance, ce qui était l'objectif principal de cette thèse. L'intérêt des additifs, évoqué à la fois dans le cadre de l'optimisation de la croissance des macropores et de leur remplissage par le cuivre, montre l'influence de l'électrolyte sur la qualité du résultat (qu'il s'agisse d'un dépôt ou d'une gravure). Dans ce domaine, de nombreuses pistes restent à explorer, notamment l'amélioration la qualité des macropores et la reproductibilité des procédés de fabrication. Par ailleurs, l'emploi d'un matériau de masquage innovant a permis de poser les bases d'une

Conclusion et perspectives

étude d'ampleur sur la localisation de caissons poreux. Ce masque FP est, pour l'heure, optimisé dans le cadre d'une thèse CIFRE au sein du laboratoire sur la réalisation de substrats mixtes silicium/silicium mésoporeux pour applications RF et ouvre la voie à de nombreuses applications prometteuses.

Bibliographie

- [1] S. Tedesco, «Scaling limits: The Top Down approach,» IEEE International Interconnect Technology Conference, Dresden, 2011.
- [2] H. Robbins et B. Schwartz, «Chemical Etching of Silicon I,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 106, p. 505, 1959.
- [3] H. Robbins et B. Schwartz, «Chemical Etching of Silicon II,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 107, p. 108, 1960.
- [4] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger et H. Baumgärtel, «Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions: Part I: Orientation dependence and behaviour of passivation layers,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, p. 3616, 1990.
- [5] K. Kolasinski, «Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, p. 73, 2005.
- [6] Y. Ogata, K. Kobayashi et M. Motoyama, «Electrochemical metal deposition on silicon,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, p. 163, 2006.
- [7] D. Turner, «On the mechanism of chemically etching germanium and silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 107, p. 810, 1960.
- [8] C. Chartier, S. Bastide et C. Levy-Clement, «Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 5509, 2008.
- [9] V. Lehmann, «The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, p. 2836, 1993.
- [10] D. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. Lide, Éd., Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [11] J. Chazalviel, M. Etman et F. Ozanam, «A voltammetric study of the anodic dissolution of p-Si in fluoride electrolytes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 297, p. 533, 1991.
- [12] W. Lang, P. Steiner et H. Sandmaier, «Porous silicon: a novel material for microsystems,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 51, p. 31, 1995.
- [13] A. Uhler, «Electrolytic shaping of germanium and silicon,» *Bell System Technical Journal*, vol. 35, p. 333, 1956.
- [14] D. Turner, «Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions,» *Journal of the*

Bibliographie

- Electrochemical Society*, vol. 105, p. 402, 1958.
- [15] R. Memming et G. Schwandt, «Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions,» *Surface Science*, vol. 4, p. 109, 1966.
- [16] M. Theunissen, «Etch Channel Formation during Anodic Dissolution of N-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, p. 351, 1972.
- [17] G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Herino, «Porous silicon: the material and its applications to SOI technologies,» *Microelectronic Engineering*, vol. 8, p. 293, 1988.
- [18] K. Imai et H. Unno, «FIPOS (full isolation by porous oxidized silicon) technology and its application to LSI's,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 31, p. 297, 1984.
- [19] L. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,» *Applied Physics Letters*, vol. 57, p. 1046, 1990.
- [20] V. Lehmann et U. Gosele, «Porous silicon formation: A quantum wire effect,» *Applied Physics Letters*, vol. 58, p. 856, 1991.
- [21] K. Hirschman, L. Tsybeskov, S. Dutttagupta et P. Fauchet, «Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits,» *Nature*, vol. 384, p. 338, 1996.
- [22] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama et Y. Igarashi, «Formation and properties of porous silicon and its application,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, p. 1351, 1975.
- [23] Y. Arita et Y. Sunohara, «Formation and properties of porous silicon film,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, p. 285, 1977.
- [24] S. Chuang, S. Collins et R. Smith, «Preferential propagation of pores during the formation of porous silicon: A transmission electron microscopy study,» *Applied Physics Letters*, vol. 55, p. 675, 1989.
- [25] V. Lehmann et H. Föll, «Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, p. 653, 1990.
- [26] M. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Vescan, H. Luth, H. Munder, W. Theiss, M. Wernke et P. Grosse, «Porosity superlattices: a new class of Si heterostructures,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, p. 1333, 1994.
- [27] P. Steiner et W. Lang, «Micromachining applications of porous silicon,» *Thin Solid*

- Films*, vol. 255, p. 52, 1995.
- [28] U. Grüning, V. Lehmann et C. Engelhardt, «Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 66, p. 3254, 1995.
- [29] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt et J. Willer, «A novel capacitor technology based on porous silicon,» *Thin Solid Films*, vol. 276, p. 138, 1996.
- [30] V. Lin, K. Motesharei, K. Dancil, M. Sailor et M. Ghadiri, «A porous silicon-based optical interferometric biosensor,» *Science*, vol. 278, p. 840, 1997.
- [31] C. Nam et Y. Kwon, «High-performance planar inductor on thick oxidized porous silicon (OPS) substrate,» *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*, vol. 7, p. 236, 1997.
- [32] V. Lehmann et S. Rönnebeck, «The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, p. 2968, 1999.
- [33] H. Ohji, P. Trimp et P. French, «Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 73, p. 95, 1999.
- [34] F. Müller, A. Birner, J. Schilling, U. Gösele, C. Kettner et P. Hänggi, «Membranes for micropumps from macroporous silicon,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 182, p. 585, 2000.
- [35] P. Kleimann, J. Linnros et R. Juhasz, «Formation of three-dimensional microstructures by electrochemical etching of silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 1727, 2001.
- [36] H. Shin, J. Corno, J. Gole et M. Liu, «Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 139, p. 314, 2005.
- [37] J. Shor et A. Kurtz, «Photoelectrochemical Etching of 6H-SiC,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, p. 778, 1994.
- [38] J. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer et P. Schmuki, «TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, p. 3, 2007.
- [39] P. Roy, S. Berger et P. Schmuki, «TiO₂ nanotubes: synthesis and applications,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, p. 2904, 2011.
- [40] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, «Reporting physisorption data for gas/solid systems,» *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, p. 603, 1985.

Bibliographie

- [41] V. Lehmann, R. Stengl et A. Luigart, «On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, p. 11, 2000.
- [42] M. Beale, N. Chew, M. Uren, A. Cullis et J. Benjamin, «Microstructure and formation mechanism of porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 46, p. 86, 1985.
- [43] A. Cullis, L. Canham et P. Calcott, «The structural and luminescence properties of porous silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 909, 1997.
- [44] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon et F. Muller, «Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films,» *Applied Physics Letters*, vol. 59, p. 304, 1991.
- [45] N. Koshida et H. Koyama, «Visible electroluminescence from porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 60, p. 347, 1992.
- [46] M. Plessis, «Properties of porous silicon nano-explosive devices,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 135, p. 666, 2007.
- [47] G. Gautier, P. Leduc, J. Semai et L. Ventura, «Thick microporous silicon isolation layers for integrated RF inductors,» *Physica Status Solidi (c)*, vol. 5, p. 3667, 2008.
- [48] H. Contopanagos, F. Zacharatos et A. Nassiopoulou, «RF characterization and isolation properties of mesoporous Si by on-chip coplanar waveguide measurements,» *Solid-State Electronics*, vol. 52, p. 1730, 2008.
- [49] T. Teng, «An Investigation of the Application of Porous Silicon Layers to the Dielectric Isolation of Integrated Circuits,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, p. 870, 1979.
- [50] G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Herino, «Porous silicon: The material and its applications in silicon-on-insulator technologies,» *Applied Surface Science*, vol. 41, p. 604, 1989.
- [51] J. Billoué, G. Gautier et L. Ventura, «Integration of RF inductors and filters on mesoporous silicon isolation layers,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 208, p. 1449, 2011.
- [52] M. Capelle, J. Billoué, P. Poveda et G. Gautier, «N-Type Porous Silicon Substrates for Integrated RF Inductors,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, p. 4111, 2011.
- [53] T. Bell, P. Gennissen, D. DeMunter et M. Kuhl, «Porous silicon as a sacrificial material,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, p. 361, 1996.

- [54] G. Lammel et P. Renaud, «Free-standing, mobile 3D porous silicon microstructures,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 85, p. 356, 2000.
- [55] Y. Ding, Z. Liu, L. Liu et Z. Li, «A surface micromachining process for suspended RF-MEMS applications using porous silicon,» *Microsystem Technologies*, vol. 9, p. 470, 2003.
- [56] L. Canham, J. Newey, C. Reeves, M. Houlton, A. Loni, A. Simons et T. Cox, «The effects of DC electric currents on the in-vitro calcification of bioactive silicon wafers,» *Advanced Materials*, vol. 8, p. 847, 1996.
- [57] F. Cunin, T. Schmedake, J. Link, Y. Li, J. Koh, S. Bhatia et M. Sailor, «Biomolecular screening with encoded porous-silicon photonic crystals,» *Nature Materials*, vol. 1, p. 39, 2002.
- [58] E. Anglin, L. Cheng, W. Freeman et M. Sailor, «Porous silicon in drug delivery devices and materials,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, p. 1266, 2008.
- [59] L. Gu, J. Park, K. Duong, E. Ruoslahti et M. Sailor, «Magnetic Luminescent Porous Silicon Microparticles for Localized Delivery of Molecular Drug Payloads,» *Small*, vol. 6, p. 2546, 2010.
- [60] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger et H. Föll, «Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, p. E267, 2001.
- [61] X. Bao, J. Jiao, Y. Wang, Y. Zhang, D. Ge, K. Na et H. Choi, «One-dimensional mesopore-array formation on low doped N-type silicon,» *Electrochemistry Communications*, vol. 9, p. 1491, 2007.
- [62] X. Zhang, «Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, p. 3750, 1991.
- [63] P. Searson, J. Macaulay et F. Ross, «Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 72, p. 253, 1992.
- [64] M. Al Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen et H. Föll, «Dependence of Macropore Formation in n-Si on Potential, Temperature, and Doping,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 627, 2000.
- [65] G. Barillaro et L. Strambini, «Controlling macropore formation in patterned n-type silicon: Existence of a pitch-dependent etching current density lower bound,» *Electrochemistry Communications*, vol. 12, p. 1314, 2010.
- [66] G. Laffite, M. Roumanie, C. Gourgon, C. Perret, J. Boussey et P. Kleimann,

- «Formation of Submicrometer Pore Arrays by Electrochemical Etching of Silicon and Nanoimprint Lithography,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, p. D10, 2011.
- [67] P. Kleimann, J. Linnros et S. Petersson, «Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, p. 29, 2000.
- [68] E. Ossei-Wusu, A. Cojocaru, J. Carstensen, M. Leisner et H. Föll, «Etching deep macropores in n-type silicon in short times,» *ECS Transactions*, vol. 16, p. 109, 2008.
- [69] V. Lehmann, «The physics of macroporous silicon formation,» *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 1, 1995.
- [70] G. Barillaro, S. Merlo et L. Strambini, «Bandgap tuning of silicon micromachined 1-D photonic crystals by thermal oxidation,» *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 14, p. 1074, 2008.
- [71] E. Astrova, V. Tolmachev, G. Fedulova, V. Melnikov, A. Ankudinov et T. Perova, «Optical properties of one-dimensional photonic crystals fabricated by photoelectrochemical etching of silicon,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 98, p. 571, 2010.
- [72] S. Leonard, H. Van Driel, A. Birner, U. Gösele et P. Villeneuve, «Single-mode transmission in two-dimensional macroporous silicon photonic crystal waveguides,» *Optics Letters*, vol. 25, p. 1550, 2000.
- [73] E. Astrova, G. Fedulova et E. Guschina, «Formation of 2D photonic crystal bars by simultaneous photoelectrochemical etching of trenches and macropores in silicon,» *Semiconductors*, vol. 44, p. 1617, 2010.
- [74] J. Schilling, F. Müller, S. Matthias, R. Wehrspohn, U. Gösele et K. Busch, «Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore diameter,» *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 1180, 2001.
- [75] S. Matthias, F. Müller, C. Jamois, R. Wehrspohn et U. Gösele, «Large-Area Three-Dimensional Structuring by Electrochemical Etching and Lithography,» *Advanced Materials*, vol. 16, p. 2166, 2004.
- [76] S. Desplombain, G. Gautier, L. Ventura et P. Bouillon, «Macroporous silicon hydrogen diffusion layers for micro-fuel cells,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 206, p. 1282, 2009.
- [77] S. Kouassi, G. Gautier, J. They, S. Desplombain, M. Borella, L. Ventura et J. Laurent, «Proton exchange membrane micro fuel cells on 3D porous silicon gas diffusion layers,» *Journal of Power Sources*, vol. 216, p. 15, 2012.

- [78] H. Föll, J. Carstensen, E. Ossei-Wusu, A. Cojocar, E. Quiroga-Gonzalez et G. Neumann, «Optimized Cu-Contacted Si Nanowire Anodes for Li Ion Batteries Made in a Production Near Process,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, p. A580, 2011.
- [79] M. Thakur, M. Isaacson, S. Sinsabaugh, M. Wong et S. Biswal, «Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 205, p. 426, 2012.
- [80] G. Barillaro, A. Nannini et F. Pieri, «Dimensional constraints on high aspect ratio silicon microstructures fabricated by HF photoelectrochemical etching,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, p. C180, 2002.
- [81] P. Kleimann, X. Badel et J. Linnros, «Toward the formation of three-dimensional nanostructures by electrochemical etching of silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 183108, 2005.
- [82] B. Wu, A. Kumar et S. Pamarthy, «High aspect ratio silicon etch: A review,» *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 051101, 2010.
- [83] F. Laermer et A. Schilp, «Method of anisotropically etching silicon». World Brevet WO94/14187, 26 Mars 1996.
- [84] F. Laermer, S. Franssila, L. Sainiemi et K. Kolari, «Deep Reactive Ion Etching,» chez *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, First edition éd., Boston, William Andrew Publishing, 2010, p. 349.
- [85] S. Matthias et F. Müller, «Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets,» *Nature*, vol. 424, p. 53, 2003.
- [86] M. Bassu, S. Surdo, L. Strambini et G. Barillaro, «Silicon Micromachining: Electrochemical Micromachining as an Enabling Technology for Advanced Silicon Microstructuring,» *Advanced Functional Materials*, vol. 22, p. 1319, 2012.
- [87] F. Roozeboom, R. Elfrink, J. Verhoeven, J. van den Meerakher et F. Holthuysen, «High-value MOS capacitor arrays in ultradeep trenches in silicon,» *Microelectronic Engineering*, vol. 53, p. 581, 2000.
- [88] E. Propst et P. Kohl, «The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, p. 1006, 1994.
- [89] A. Vyatkin, V. Starkov, V. Tzeitlin, H. Presting, J. Konle et U. Köhlig, «Random and ordered macropore formation in p-type silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, p. G70, 2002.

Bibliographie

- [90] H. Jang, B. Oh, H. Choi, S. Baek, S. Kim et J. Kim, «Optimization of Wire Array Formation in p-type Silicon for Solar Cell Application,» *Current Applied Physics*, vol. 11, p. S34, 2011.
- [91] H. Ohji, P. French et K. Tsutsumi, «Fabrication of mechanical structures in p-type silicon using electrochemical etching,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, p. 254, 2000.
- [92] J. Van Den Meerakker, R. Elfrink, F. Roozeboom et J. Verhoeven, «Etching of deep macropores in 6 in. Si wafers,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 2757, 2000.
- [93] V. Lehmann, *Electrochemistry of silicon*, Weinheim: Wiley Online Library, 2002.
- [94] V. Lehmann et U. Grüning, «The limits of macropore array fabrication,» *Thin Solid Films*, vol. 297, p. 13, 1997.
- [95] J. Zheng, M. Christophersen et P. Bergstrom, «Thick macroporous membranes made of p-type silicon,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, p. 1402, 2005.
- [96] S. Setzu, G. Lerondel et R. Romestain, «Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 3129, 1998.
- [97] T. Osaka, K. Ogasawara et S. Nakahara, «Classification of the Pore Structure of n-Type Silicon and Its Microstructure,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, n° %19, pp. 3226-3237, 1997.
- [98] X. Badel, J. Linnros et P. Kleimann, «Electrochemical etching of n-type silicon based on carrier injection from a back side pn junction,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, p. C79, 2003.
- [99] X. Badel, «Electrochemically etched pore arrays in silicon for X-ray imaging detectors,» Mémoire de thèse, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005.
- [100] G. Gautier, «Etude de procédés d'élaboration de substrats mixtes Silicium/Silicium poreux pour l'intégration de systèmes microélectroniques,» Mémoire d'Habilitation à diriger les recherches, université de Tours, Tours, 2010.
- [101] T. Pichonat et B. Gauthier-Manuel, «A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes,» *Journal of Membrane Science*, vol. 280, p. 494, 2006.
- [102] T. Pichonat et B. Gauthier-Manuel, «Realization of porous silicon based miniature fuel cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 154, p. 198, 2006.

- [103] S. Desplobain, G. Gautier, N. Gharbage, L. Ventura et M. Roy, «Gas management through thick macroporous and mesoporous macroporous membranes,» *Physica Status Solidi (c)*, vol. 5, p. 3843, 2008.
- [104] S. Desplobain, «Etude et réalisation de couches de diffusion de gaz en silicium poreux appliquées à la fabrication de micropiles à hydrogène,» Mémoire de thèse, Université de Tours, Tours, 2009.
- [105] G. Barillaro et F. Pieri, «A self-consistent theoretical model for macropore growth in n-type silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 116105, 2005.
- [106] C. Dücsö, E. Vazsonyi, M. Adam, I. Szabo, I. Barsony, J. Gardeniers et A. Van den Berg, «Porous silicon bulk micromachining for thermally isolated membrane formation,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 60, p. 235, 1997.
- [107] A. Splinter, O. Bartels et W. Benecke, «Thick porous silicon formation using implanted mask technology,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 76, p. 354, 2001.
- [108] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, A. Halimaoui et G. Bomchil, «Application of porous silicon formation selectivity to impurity profiling in p-type silicon substrates,» *Journal of Applied Physics*, vol. 66, p. 3814, 1989.
- [109] G. Gautier, L. Ventura, R. Jerisian, S. Kouassi, C. Leborgne, B. Morillon et M. Roy, «Deep trench etching combining aluminum thermomigration and electrochemical silicon dissolution,» *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 212501, 2006.
- [110] L. Coudron, «Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion,» Mémoire de thèse, Université de Tours, Tours, 2011.
- [111] M. Christophersen, P. Merz, J. Quenzer, J. Carstensen et H. Föll, «Deep electrochemical trench etching with organic hydrofluoric electrolytes,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 88, p. 241, 2001.
- [112] G. Gautier, L. Ventura, T. Pordié, R. Rogel et R. Jerisian, «Fabrication of deep single trenches from N-type macroporous silicon,» *Thin Solid Films*, vol. 487, p. 283, 2005.
- [113] A. Nassiopoulos, S. Grigoropoulos, L. Canham, A. Halimaoui, I. Berbezier, E. Gogolides et D. Papadimitriou, «Sub-micrometre luminescent porous silicon structures using lithographically patterned substrates,» *Thin Solid Films*, vol. 255, p. 329, 1995.
- [114] G. Kaltsas et A. Nassiopoulou, «Frontside bulk silicon micromachining using porous-silicon technology,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 65, p. 175, 1998.
- [115] A. Sancho, F. Arizti et F. Gracia, «Porous silicon for the development of capacitive

Bibliographie

- microstructures,» *Microelectronic Engineering*, vol. 86, p. 2144, 2009.
- [116] H. Wang, B. Welker, Y. Gao, J. Federici et R. Levy, «Photolithographic patterning of porous silicon using silicon nitride and silicon carbide masks,» *Materials Letters*, vol. 23, p. 209, 1995.
- [117] Y. Tao et M. Esashi, «Local formation of macroporous silicon through a mask,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, p. 1411, 2004.
- [118] T. Homma, H. Sato, K. Mori, T. Osaka et S. Shoji, «Area-selective formation of macropore array by anisotropic electrochemical etching on an n-Si (100) surface in aqueous HF solution,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 5724, 2005.
- [119] S. Izuo, H. Ohji, P. French et K. Tsutsumi, «A novel electrochemical etching technique for n-type silicon,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 97, p. 720, 2002.
- [120] T. Yonehara, S. Timilmani, K. Kramer, J. Ashjaee, M. Moslehi, Y. Miyaji, H. T. et T. Inahara, «High throughput batch porous silicon manufacturing equipment design and processing methods». World Brevet WO 2012/040688, 29 Mars 2012.
- [121] G. Moore, «Cramming more components onto integrated circuits,» *Electronics*, vol. 38, p. 114, 1965.
- [122] P. Ramm, A. Klumpp, R. Merkel, J. Weber, R. Wieland, A. Ostmann et J. Wolf, «3D system integration technologies,» chez *Materials Research Society Symposium Proceedings*, San Francisco, 2003.
- [123] J. Knickerbocker, P. Andry, B. Dang, R. Horton, M. Interrante, C. Patel, R. Polastre, K. Sakuma, R. Sirdeshmukh et E. Sprogis, «Three-dimensional silicon integration,» *IBM Journal of Research and Development*, vol. 52, p. 553, 2008.
- [124] W. Arden, M. Brillouët, P. Coge, M. Graef, B. Huizing et R. Mahnkopf, «“More-than-Moore” White Paper,» International Technical Roadmap for Semiconductors, 2010.
- [125] P. Dixit et J. Miao, «High aspect ratio vertical through-vias for 3D MEMS packaging applications by optimized three-step deep RIE,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, p. H85, 2008.
- [126] P. Dixit et J. Miao, «Aspect-ratio-dependent copper electrodeposition technique for very high aspect-ratio through-hole plating,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, p. G552, 2006.
- [127] N. Nguyen, E. Boellaard, N. Pham, V. Kutchoukov, G. Craciun et P. Sarro, «Through-wafer copper electroplating for three-dimensional interconnects,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 12, p. 395, 2002.

- [128] R. Beica, C. Sharbono et T. Ritzdorf, «Through silicon via copper electrodeposition for 3D integration,» chez *58th Electronic Components and Technology Conference*, Lake Buena Vista, 2008.
- [129] P. Andricacos, C. Uzoh, J. Dukovic, J. Horkans et H. Deligianni, «Damascene copper electroplating for chip interconnections,» *IBM Journal of Research and Development*, vol. 42, p. 567, 1998.
- [130] J. Wu, J. Scholvin et J. Del Alamo, «A through-wafer interconnect in silicon for RFICs,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 51, p. 1765, 2004.
- [131] J. Tafel, «Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 50, p. 641, 1905.
- [132] F. Inoue, Y. Harada, M. Koyanagi, T. Fukushima, K. Yamamoto, S. Tanaka, Z. Wang et S. Shingubara, «Perfect Conformal Deposition of Electroless Cu for High Aspect Ratio Through-Si Vias,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, p. H381, 2009.
- [133] H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Lausanne: Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2007.
- [134] S. Roy et D. Landolt, «Determination of the practical range of parameters during reverse-pulse current plating,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, p. 299, 1997.
- [135] G. Barillaro, A. Nannini et M. Piotto, «Electrochemical etching in HF solution for silicon micromachining,» *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 102, p. 195, 2002.
- [136] J. Linnros, X. Badel et P. Kleimann, «Macro pore and pillar array formation in silicon by electrochemical etching,» *Physica Scripta*, vol. 2006, p. 72, 2006.
- [137] S. Matthias, F. Müller, J. Schilling et U. Gösele, «Pushing the limits of macroporous silicon etching,» *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 80, p. 1391, 2005.
- [138] C. Van Kats, P. Johnson, J. van den Meerakker et A. van Blaaderen, «Synthesis of monodisperse high-aspect-ratio colloidal silicon and silica rods,» *Langmuir*, vol. 20, p. 11201, 2004.
- [139] J. Van Den Meerakker, R. Elfrink, W. Weeda et F. Roozeboom, «Anodic silicon etching; the formation of uniform arrays of macropores or nanowires,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 197, p. 57, 2003.
- [140] H. Okayama, K. Fukami, R. Plugaru, T. Sakka et Y. Ogata, «Ordering and Disordering

Bibliographie

- of Macropores Formed in Prepatterned p-Type Silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 157, p. D54, 2010.
- [141] G. Gautier, T. Defforge, S. Kouassi et L. Coudron, «Metal-Free Disordered Vertical Sub-Micron Silicon Wires Produced from Electrochemical p-Type Porous Silicon Layers,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, p. D81, 2011.
- [142] R. Wehrspohn, F. Ozanam et J. Chazalviel, «Nano-and macropore formation in p-type silicon,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, p. 3309, 1999.
- [143] J. Chazalviel, R. Wehrspohn et F. Ozanam, «Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, p. 1, 2000.
- [144] J. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze, S. Fellah et R. Wehrspohn, «{Quantitative analysis of the morphology of macropores on low-doped p-Si},» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, p. C511, 2002.
- [145] A. Halimaoui, «Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 63, p. 1264, 1993.
- [146] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen et G. Hasse, «Formation and application of porous silicon,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 39, p. 93, 2002.
- [147] K. Chao, S. Kao, C. Yang, M. Hseu et T. Tsai, «Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3, p. 489, 2000.
- [148] S. Schweizer et R. Wehrspohn, «The influence of surfactants on the electrochemical pore etching of silicon,» chez *Porous Semiconductors - Science and Technology*, Malaga, 2012.
- [149] T. Tsuboi, T. Sakka et Y. Ogata, «Polarization behavior during porous silicon formation: effect of surfactant,» *Electrochimica Acta*, vol. 46, p. 1013, 2001.
- [150] V. Lehmann, «Alkaline etching of macroporous silicon,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, p. 1318, 2007.
- [151] Y. Tao et M. Esashi, «Macroporous silicon-based deep anisotropic etching,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, p. 764, 2005.
- [152] R. Hall et J. Racette, «Diffusion and solubility of copper in extrinsic and intrinsic germanium, silicon, and gallium arsenide,» *Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 379, 1964.

- [153] S. Rha, W. Lee, S. Lee, Y. Hwang, Y. Lee, D. Kim, D. Kim, S. Chun et C. Park, «Improved TiN film as a diffusion barrier between copper and silicon,» *Thin Solid Films*, vol. 320, p. 134, 1998.
- [154] H. Kizil, G. Kim, C. Steinbrüchel et B. Zhao, «TiN and TaN diffusion barriers in copper interconnect technology: Towards a consistent testing methodology,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 30, p. 345, 2001.
- [155] R. Beica, C. Sharbono et T. Ritzdorf, «Copper electrodeposition for 3D integration,» chez *Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*, Nice, 2008.
- [156] D. Malta, C. Gregory, D. Temple, C. Wang, T. Richardson et Y. Zhang, «Optimization of chemistry and process parameters for void-free copper electroplating of high aspect ratio through-silicon vias for 3D integration,» chez *59th IEEE Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, 2009.
- [157] T. Young, «An essay on the cohesion of fluids,» *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 95, p. 65, 1805.
- [158] P. Dixit, X. Chen, J. Miao, S. Divakaran et R. Preisser, «Study of surface treatment processes for improvement in the wettability of silicon-based materials used in high aspect ratio through-via copper electroplating,» *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 8637, 2007.
- [159] P. Dixit, X. Chen, J. Miao et R. Preisser, «Effect of improved wettability of silicon-based materials with electrolyte for void free copper deposition in high aspect ratio through-vias,» *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 5194, 2008.
- [160] T. Ohmi, T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano et M. Kogure, «Segregation and removal of metallic impurity at interface of silicon and fluorine etchant,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, p. 811, 1993.
- [161] J. Wu, J. Del Alamo et K. Jenkins, «A high aspect-ratio silicon substrate-via technology and applications: Through-wafer interconnects for power and ground and faraday cages for SOC isolation,» chez *International Electron Devices Meeting*, San Francisco, 2000.
- [162] M. Wolf, T. Dretschkow, B. Wunderle, N. Jurgensen, G. Engelmann, O. Ehrmann, A. Uhlig, B. Michel et H. Reichl, «High aspect ratio TSV copper filling with different seed layers,» chez *58th Electronic Components and Technology Conference*, Lake Buena Vista, 2008.
- [163] S. Armini, Z. El-Mekki, K. Vandersmissen, H. Philipsen, S. Rodet, M. Honore, A.

Bibliographie

- Radisic, Y. Civale, E. Beyne et L. Leunissen, «Void-Free Filling of HAR TSVs Using a Wet Alkaline Cu Seed on CVD Co as a Replacement for PVD Cu Seed,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, p. H160, 2011.
- [164] O. Luhn, C. Van Hoof, W. Ruythooren et J. Celis, «Barrier and seed layer coverage in 3D structures with different aspect ratios using sputtering and ALD processes,» *Microelectronic Engineering*, vol. 85, n° 110, pp. 1947-1951, 2008.
- [165] M. Saadaoui, W. Wien, H. Zeijl, H. Schellevis, M. Laros et P. Sarro, «Local sealing of high aspect ratio vias for single step bottom-up copper electroplating of through wafer interconnects,» chez *IEEE Sensors*, Atlanta, 2007.
- [166] S. Burkett, X. Qiao, D. Temple, B. Stoner et G. McGuire, «Advanced processing techniques for through-wafer interconnects,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 22, p. 248, 2004.
- [167] W. Lee, N. Khan, L. Ebin, S. Yoon et V. Kripesh, «Cu via Exposure by Backgrinding for TSV Applications,» chez *9th IEEE Electronics Packaging Technology Conference*, Singapour, 2007.
- [168] A. Vincenzo et P. Cavallotti, «Copper electrodeposition from a pH 3 sulfate electrolyte,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, p. 743, 2002.
- [169] D. Josell, D. Wheeler, W. Huber et T. Moffat, «Superconformal electrodeposition in submicron features,» *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 16102, 2001.
- [170] M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino, K. Takahashi, T. Okamura, J. Sun et K. Kondo, «Electroplating Cu fillings for through-vias for three-dimensional chip stacking,» chez *52nd Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, 2002.
- [171] J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino et K. Takahashi, «High-aspect-ratio copper via filling used for three-dimensional chip stacking,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, p. G355, 2003.
- [172] Y. Zhang, T. Richardson, S. Chung, C. Wang et B. Kim, «Fast copper plating process for TSV fill,» chez *International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology*, Taipei, 2008.
- [173] Y. Cao, P. Taephaisitphongse, R. Chalupa et A. West, «Three-additive model of superfilling of copper,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, p. C466, 2001.
- [174] F. Finkbeiner, C. Adams, E. Apodaca, J. Chervenak, J. Fischer, N. Doan, M. Li, C.

- Stahle, R. Brekosky et S. Bandler, «Development of ultra-low impedance Through-wafer Micro-vias,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, vol. 520, p. 463, 2004.
- [175] J. Reid, «Copper electrodeposition: principles and recent progress,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. 2650, 2001.
- [176] A. Sato et R. Barauskas, «Copper plating,» *Metal Finishing*, vol. 97, p. 239, 1999.
- [177] J. Kim, S. Kim et Y. Kim, «Catalytic behavior of 3-mercapto-1-propane sulfonic acid on Cu electrodeposition and its effect on Cu film properties for CMOS device metallization,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 542, p. 61, 2003.
- [178] E. Delbos, L. Omnès et A. Etcheberry, «Bottom-up filling optimization for efficient TSV metallization,» *Microelectronic Engineering*, vol. 87, p. 514, 2010.
- [179] T. Moffat, D. Wheeler, S. Kim et D. Josell, «Curvature enhanced adsorbate coverage model for electrodeposition,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. C127, 2006.
- [180] T. Moffat, D. Wheeler, S. Kim et D. Josell, «Curvature enhanced adsorbate coverage mechanism for bottom-up superfilling and bump control in damascene processing,» *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 145, 2007.
- [181] K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka et K. Hayashi, «Copper damascene electrodeposition and additives,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 559, p. 137, 2003.
- [182] J. Kelly et A. West, «Copper deposition in the presence of polyethylene glycol I. Quartz Crystal Microbalance Study,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, p. 3472, 1998.
- [183] K. Hebert, «Role of chloride ions in suppression of copper electrodeposition by polyethylene glycol,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, p. C283, 2005.
- [184] J. Kelly et A. West, «Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol II. Electrochemical Impedance Spectroscopy,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, p. 3477, 1998.
- [185] W. Dow, M. Yen, W. Lin et S. Ho, «Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, p. C769, 2005.
- [186] J. Mendez, R. Akolkar et U. Landau, «Polyether Suppressors Enabling Copper Metallization of High Aspect Ratio Interconnects,» *Journal of The Electrochemical*

Bibliographie

- Society*, vol. 156, p. D474, 2009.
- [187] S. Chang, J. Shieh, K. Lin, B. Dai, T. Wang, C. Chen, M. Feng, Y. Li et C. Lu, «Wetting effect on gap filling submicron damascene by an electrolyte free of levelers,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 20, p. 1311, 2002.
- [188] M. Willey et A. West, «SPS adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, p. D156, 2007.
- [189] W. Schmidt, R. Alkire et A. Gewirth, «Mechanic study of copper deposition onto gold surfaces by scaling and spectral analysis of in situ atomic force microscopic images,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, p. 3122, 1996.
- [190] T. Moffat, D. Wheeler, M. Edelstein et D. Josell, «Superconformal film growth: Mechanism and quantification,» *IBM Journal of Research and Development*, vol. 49, p. 19, 2005.
- [191] H. Ling, H. Cao, Y. Guo, H. Yu, M. Li et D. Mao, «Influence of leveler concentration on copper electrodeposition for through silicon via filling,» chez *International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, Pekin, 2009.
- [192] O. Luhn, J. Celis, C. Van Hoof, K. Baert et W. Ruythooren, «Leveling of microvias by electroplating for wafer level packaging,» chez *211th ECS Meeting*, Chicago, 2007.
- [193] T. Leung, M. Kang, B. Corry et A. Gewirth, «Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition influence of triazole ring substitution,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, p. 3326, 2000.
- [194] M. Biggin et A. Gewirth, «Infrared studies of benzotriazole on copper electrode surfaces: role of chloride in promoting reversibility,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, p. C339, 2001.
- [195] N. Tantavichet et M. Pritzker, «Copper electrodeposition in sulphate solutions in the presence of benzotriazole,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 36, p. 49, 2006.
- [196] J. Kelly, C. Tian et A. West, «Leveling and microstructural effects of additives for copper electrodeposition,» vol. 146, p. 2540, 1999.
- [197] W. Dow, C. Li, M. Lin, G. Su et C. Huang, «Copper Fill of Microvia Using a Thiol-Modified Cu Seed Layer and Various Levelers,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, p. D314, 2009.
- [198] K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi et D.

- Barkey, «High-aspect-ratio copper-via-filling for three-dimensional chip stacking,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, p. H173, 2005.
- [199] S. Lee et J. Lee, «Electropolishing of overplated Cu on the via for 3D SiP Planarization,» chez *215th ECS Meeting*, San Francisco, 2009.
- [200] O. Lühn, A. Radisic, P. Vereecken, B. Swinnen, C. Van Hoof, W. Ruythooren et J. Celis, «Reducing the electrodeposition time for filling microvias with copper for 3D technology,» chez *58th Electronic Components and Technology Conference*, Lake Buena Vista, 2008.
- [201] A. Radisic, O. Lühn, H. Philipsen, Z. El-Mekki, M. Honore, S. Rodet, S. Armini, C. Drijbooms, H. Bender et W. Ruythooren, «Copper plating for 3D interconnects,» *Microelectronic Engineering*, vol. 88, p. 701, 2011.
- [202] P. Dixit et J. Miao, «Fabrication of high aspect ratio 35 μm pitch interconnects for next generation 3-D wafer level packaging by through-wafer copper electroplating,» chez *56th IEEE International Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, 2006.
- [203] J. Long, B. Dunn, D. Rolison et H. White, «Three-dimensional battery architectures,» *Chemical Reviews*, vol. 104, p. 4463, 2004.
- [204] G. Sun, J. Hur, X. Zhao et C. Kim, «High yield dense array of very-high-aspect-ratio micro metal posts by photo-electrochemical etching of silicon and electroplating with vacuum degassing,» chez *IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, Hong Kong, 2010.
- [205] G. Sun, J. Hur, X. Zhao et C. Kim, «Fabrication of Very-High-Aspect-Ratio Micro Metal Posts and Gratings by Photoelectrochemical Etching and Electroplating,» *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 20, p. 876, August 2011.
- [206] D. Hernandez, D. Lange, T. Trifonov, M. Garín, M. Garcia, A. Rodriguez et R. Alcubilla, «3D metallo-dielectric structures combining electrochemical and electroplating techniques,» *Microelectronic Engineering*, vol. 87, p. 1458, 2010.
- [207] P. Dixit, L. Xu, J. Miao, J. Pang et R. Preisser, «Mechanical and microstructural characterization of high aspect ratio through-wafer electroplated copper interconnects,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, p. 1749, 2007.
- [208] A. Burnett et J. Cech, «Relationship of crystallographic orientation and impurities to stress, resistivity, and morphology for sputtered copper films,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 11, p. 2970, 1993.
- [209] J. Harper, C. Cabral Jr, P. Andricacos, L. Gignac, I. Noyan, K. Rodbell et C. Hu,

Bibliographie

- «Mechanisms for microstructure evolution in electroplated copper thin films near room temperature,» *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 2516, 1999.
- [210] E. Ogawa, K. Lee, V. Blaschke et P. Ho, «Electromigration reliability issues in dual-damascene Cu interconnections,» *IEEE Transactions on Reliability*, vol. 51, p. 403, 2002.
- [211] J. Langford et A. Wilson, «Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, p. 102, 1978.
- [212] P. Dixit, T. Vehmas, S. Vahanen, P. Monnoyer et K. Henttinen, «Fabrication and electrical characterization of high aspect ratio poly-silicon filled through-silicon vias,» *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, p. 055021, 2012.
- [213] M. Nagai, Y. Tamari, N. Saito, F. Kuriyama, A. Fukunaga, A. Owatari, M. Shimoyama et C. Moore, «Electroplating copper filling for 3D packaging,» chez *59th IEEE Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, 2009.
- [214] H. Föll, M. Gerngross, A. Cojocar, M. Leisner, J. Bahr et J. Carstensen, «How to make single small holes with large aspect ratios,» *Physica Status Solidi RRL*, vol. 3, p. 55, 2009.
- [215] M. Gerngross, H. Föll, A. Cojocar et J. Carstensen, «Production of High Aspect Ratio Single Holes in Semiconductors,» *ECS Transactions*, vol. 19, p. 347, 2009.
- [216] C. Fang, E. Foca, S. Xu, J. Carstensen et H. Föll, «Deep silicon macropores filled with copper by electrodeposition,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 154, p. D45, 2007.
- [217] C. Fang, E. Foca, L. Sirbu, J. Carstensen, H. Föll et I. Tiginyanu, «Formation of metal wire arrays via electrodeposition in pores of Si, Ge and III--V semiconductors,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, p. 1388, 2007.
- [218] F. Zacharatos et A. Nassiopoulou, «Copper-filled macroporous Si and cavity underneath for microchannel heat sink technology,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205, p. 2513, 2008.
- [219] C. Lin, M. Lin, S. Wu et F. Tseng, «High density and through wafer copper interconnections and solder bumps for MEMS wafer-level packaging,» *Microsystem Technologies*, vol. 10, p. 517, 2004.
- [220] S. Matthias, J. Schilling, K. Nielsch, F. Müller, R. Wehrspohn et U. Gösele, «Monodisperse Diameter-Modulated Gold Microwires,» *Advanced Materials*, vol. 14,

- p. 1618, 2002.
- [221] A. Rodriguez, D. Molinero, E. Valera, T. Trifonov, L. Marsal, J. Pallares et R. Alcubilla, «Fabrication of silicon oxide microneedles from macroporous silicon,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 109, p. 135, 2005.
- [222] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen et H. Föll, «Si/Al₂O₃/ZnO: Al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous Si by atomic layer deposition,» *Microelectronic Engineering*, vol. 84, p. 313, 2007.
- [223] K. Shelimov, D. Davydov et M. Moskovits, «Template-grown high-density nanocapacitor arrays,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 1722, 2000.
- [224] P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S. Lee et G. Rubloff, «Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage,» *Nature Nanotechnology*, vol. 4, p. 292, 2009.
- [225] T. Yasufuku, K. Ishida, S. Miyamoto, H. Nakai, M. Takamiya, T. Sakurai et K. Takeuchi, «Effect of resistance of TSV's on performance of boost converter for low power 3D SSD with NAND flash memories,» chez *IEEE International Conference on 3D System Integration*, San Francisco, 2009.

Liste des publications

Articles de revues internationales avec comité de lecture

[1] L. Coudron, G. Gautier, B. Morillon, S. Kouassi, **T. Defforge**, et L. Ventura, “Thick porous silicon layer etching involving P+N backside hole injection in highly resistive N-type substrate”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol.14, p. H24, 2011.

[2] **T. Defforge**, L. Coudron, G. Gautier, S. Kouassi, W. Vervisch, F. Tran Van et L. Ventura, “Effect of low temperature and low concentration KOH etching on high aspect ratio silicon structures”, *Physica Status Solidi C*, vol. 8, p. 1815, 2011.

[3] G. Gautier, **T. Defforge**, S. Kouassi et L. Coudron, “Metal-Free Disordered Vertical Sub-Micron Silicon Wires Produced from Electrochemical p-Type Porous Silicon Layers”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, p. D81, 2011.

[4] **T. Defforge**, X. Song, G. Gautier, T. Tillocher, R. Dussart, S. Kouassi et F. Tran-Van, “Scalloping removal on DRIE via using low concentrated alkaline solutions at low temperature”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 170, p. 114, 2011.

[5] **T. Defforge**, G. Gautier, T. Tillocher, R. Dussart et F. Tran-Van, “Elaboration of high aspect ratio monocrystalline silicon suspended nanobridges by low temperature alkaline treatment of dry etched trenches”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, p. 010601, 2012.

[6] **T. Defforge**, M. Capelle, F. Tran-Van et G. Gautier, “Plasma deposited fluoropolymer film mask for local porous silicon formation”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 344, p. 1, 2012.

[7] **T. Defforge**, J. Billoué, M. Diatta, F. Tran-Van et G. Gautier, “Copper selective electrochemical filling of macropore arrays for through silicon via applications”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 375, p. 1, 2012.

Présentations en conférences internationales avec comité de lecture

[1] **T. Defforge**, L. Coudron, G. Gautier, S. Kouassi, W. Vervisch, F. Tran Van et L. Ventura, “Effect of low temperature and low concentration KOH etching on high aspect ratio silicon structures”, Proceedings of PSST 2010, Valence, Mars 2010.

Liste des publications

[2] L. Coudron, G. Gautier, B. Morillon, S. Kouassi, **T. Defforge** et L. Ventura, “Thick porous silicon layer etching involving P+N backside hole injection in high resistive N-type substrate”, Proceedings of PSST 2010, Valence, Mars 2010.

[3] **T. Defforge**, L. Coudron, G. Gautier, L. Ventura et F. Tran Van, “Copper Electrochemical Deposition in Macroporous Silicon Arrays for Through Silicon Via Applications”, Proceedings of IITC – MAM, Dresden, Mai 2011.

[4] **T. Defforge**, M. Diatta, F. Tran-Van, L. Ventura et G. Gautier, “Role of electrolyte additives during electrochemical etching of macropore arrays in low-doped n-type silicon”, Proceedings of PSST 2012, Malaga, Mars 2012.

[5] **T. Defforge**, F. Tran-Van et G. Gautier, “Selective copper electrochemical filling of macroporous arrays for through silicon via applications”, Proceedings of PSST 2012, Malaga, Mars 2012.

[6] **T. Defforge**, M. Capelle, F. Tran-Van et G. Gautier, “Novel fluorine-based protective thin film mask for porous silicon anodization”, Proceedings of PSST 2012, Malaga, Mars 2012.

[7] G. Gautier, M. Capelle, J. Billoué, **T. Defforge**, P. Leduc et P. Poveda, “Porous silicon technology: application to RF microelectronic devices”, Exmatec 2012, Porquerolles, Mai 2012 (Invited).

Présentations en conférences nationales avec comité de lecture

[1] **T. Defforge**, G. Gautier et F. Tran Van, « Dépôts électrochimiques de cuivre dans des matrices de macropores de silicium pour la réalisation de via traversants conducteurs », Recueil d’articles des JNRDM 2011, Paris, Mai 2011.

OPTIMISATION DE LA GRAVURE DE MACROPORES ORDONNES DANS LE SILICIUM ET DE LEUR REMPLISSAGE DE CUIVRE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE : APPLICATION AUX VIA TRAVERSANTS CONDUCTEURS

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur la fabrication de via traversants conducteurs, brique technologique indispensable pour l'intégration des composants microélectroniques en 3 dimensions. Pour ce faire, une voie « tout-électrochimique » a été explorée en raison de son faible coût de fabrication par rapport aux techniques par voie chimique sèche. Ainsi, la gravure de macropores ordonnés traversants a été réalisée par anodisation du silicium en présence d'acide fluorhydrique puis leur remplissage de cuivre par dépôt électrochimique. L'objectif est de faire du silicium macroporeux une alternative crédible à la gravure sèche (DRIE) pour la structuration du silicium.

Les conditions de gravure de matrices de macropores ordonnés traversants ont été étudiées à la fois dans des substrats silicium de type n et p faiblement dopés. La composition de l'électrolyte ainsi que le motif des matrices ont été optimisés afin de garantir la gravure de via traversants de forte densité et à facteur de forme élevé. Une fois gravés, les via traversant ont été remplis de cuivre. En optimisant ces paramètres une résistance minimale égale à 32 mΩ/via (soit 1,06 fois la résistivité théorique du cuivre à 20°C) a été mesurée.

Mots clés : silicium poreux, anodisation, gravure électrochimique du silicium, via traversants conducteurs, dépôt électrochimique de cuivre.

Résumé en anglais

These thesis works deal with the achievement of Through Silicon Via (TSV) essential technological issue for microelectronic device 3D integration. For this purpose, we opted for a “full-electrochemical” way of TSV production because of lower fabrication costs as compared to dry etching and deposition techniques. Indeed, ordered through silicon macropores were carried out by silicon anodization in hydrofluoric acid-containing solution and then filled by copper electrochemical deposition. The main objective is to determine if the macroporous silicon arrays can be a viable alternative as Deep Reactive Ion Etching (DRIE).

The etching parameters of through silicon macropore arrays were studied both in low-doped n- and p-type silicon. The electrolyte composition as well as the density of the initiation sites was optimized to enable the growth of high aspect ratio, high density through silicon ordered macropores. After silicon anodization, through via were filled with copper. By optimizing the copper deposition parameters (bath composition and applied potential), the resistance per via was measured equal to 32 mΩ (i.e. 1.06 times higher than the theoretical copper bulk resistivity).

Keywords: porous silicon, anodization, silicon electrochemical etching, through silicon via, copper electrochemical deposition.