

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire de Microélectronique de Puissance

THÈSE présentée par :
Sébastien DESPLOBAIN

soutenue le : 25 mai 2009

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

Discipline/ Spécialité : Electronique

**ETUDE ET REALISATION DE COUCHES DE
DIFFUSION DE GAZ EN SILICIUM POREUX
APPLIQUEES A LA FABRICATION DE
MICROPILES A HYDROGENE**

THÈSE dirigée par :

VENTURA Laurent
GAUTIER Gaël

Professeur, université François - Rabelais
Maitre de conférences, université François - Rabelais

RAPPORTEURS :

REMAKI Boudjemaa
GAUTHIER-MANUEL Bernard

Maitre de conférences - HDR, INSA de Lyon
Chargé de Recherche - Docteur d'état, FEMTO-ST

JURY :

BRAULT Pascal
FAUCHEUX Vincent (invité)
GAUTIER Gaël
GAUTHIER-MANUEL Bernard
PIERRE Fabien (invité)
REMAKI Boudjemaa
ROY Mathieu (invité)
TRAN VAN François
VENTURA Laurent

Directeur de Recherche, université d'Orléans
Docteur, CEA-LITEN
Maitre de conférences, université François - Rabelais
Chargé de Recherche - Docteur d'état, FEMTO-ST
Ingénieur – Docteur, STMicroelectronics
Maitre de conférences - HDR, INSA de Lyon
Docteur, Paris VII
Professeur, université François – Rabelais
Professeur, université François – Rabelais

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude au professeur Laurent Ventura pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Microélectronique de Puissance (LMP) de l'Université de Tours et à Jean-Baptiste Quoirin et Christian Nopper au sein du service Recherche et Développement de STMicroelectronics Tours. Je tiens également à remercier Mathieu Roy responsable de l'équipe des Projets avancées de la R&D de la société STMicroelectronics Tours au début de ces travaux, pour m'avoir accordé sa confiance et accueilli dans son équipe.

Je remercie le Directeur de recherche Pascal Brault d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Boudjemaa Remaki, Maître de conférences à l'INSA de Lyon, et Bernard Gauthier-Manuel, chargé de recherche à FEMTO-ST, d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie Vincent Faucheux, Ingénieur chercheur au CEA-LITEN, ainsi que le professeur François Tran Van d'avoir participé à mon jury et d'avoir évalué mon travail.

Je remercie particulièrement Mathieu Roy, un responsable comme tout le monde souhaiterait en avoir un. Bon courage et plein de réussite dans tes nouvelles aventures...

Je tiens à associer à ce travail Gaël Gautier qui a su faire preuve de patience et qui m'a apporté son aide et ses précieux conseils au cours de ces années. Qui n'a jamais hésité à corriger mes rapports dans des lieux reculés (*vive la cabine téléphonique*) et sans retenue horaire (*la petite trace sur ta feuille, c'est du chocolat !!!*).

Merci à tous mes collègues qui ont apporté leurs bonnes humeurs et d'importants et précieux conseils. Edgard *ok pour le karting si tu nous attends*. Kouakoua *oui mais...* Au fait les gars je viens de me faire mon rétro, c'est au tour de qui ??? Anne Zab *Hop hop hop ce n'est pas du travail sur cet écran d'ordinateur !!! (photos à l'appui), je craque un petit Schnappi Das Kleine Krokodil ???*. Il volera mon poster A0 dans le labo. Sylvain *concepteur d'idées en totale rupture : « Je t'aide et je t'accompagne », le BBQWC,...* Philippe *petite soirée pénard pas tard, aïe sa pique les yeux*. Abdel *cool Seb cool*. Fabien *je ne perds pas*

espoir, un jour je t'aurai au squash !!!. Fred chorégraphe à ses heures perdues, puis maintenant pâtissier et pour la suite...Daniel dont l'avis de recherche que je peux divulguer avait été affiché dans les couloirs du labo au début du siècle, qui était réapparu en écossais puis qui a refait surface sous le pseudonyme « El professor ». Chris de m'avoir attendu ces longues années avant de finaliser son manuscrit. Allez encore un petit effort pour la dernière des premières pages...Courage aux futurs docteurs : Olivier, Damien, Lung Viet, Loic, Xi Song et également à Daniel T mais il est 17h, tu as posé ta journée !!!

Ne pouvant pas citer tout le monde, merci à tous d'avoir contribué à mes travaux.

Enfin, je n'en serais sûrement pas là aujourd'hui sans ma famille qui m'a aidé et soutenu et sans Katia qui m'a supporté et aidé durant cette fameuse phase finale de rédaction.

Je conclurai par cette citation pouvant être d'une grande utilité et à employer dans sa transversalité: « Si tu travailles avec un marteau-piqueur pendant un tremblement de terre, désynchronise-toi, sinon tu travailles pour rien. »

Jean-Claude Camille François Van Varenbergh

Résumé

Ces travaux de thèse avaient pour objectif l'étude de procédés d'intégration de couches de diffusion de gaz (GDL) en silicium poreux dans des micropiles à combustible. Deux approches ont été menées. La première a consisté à étudier des procédés de fabrication de couches en deux dimensions et la seconde, en trois dimensions pour une surface d'échange gazeux plus importante via une texturation de surface préalable.

Pour cette étude, nous avons opté pour l'utilisation de silicium de type N de résistivité comprise entre 26 et 33 $\Omega\cdot\text{cm}$. L'anodisation du silicium a été réalisée dans une cellule double cuve avec un électrolyte constitué d'acide fluorhydrique (50%), d'eau et d'acide acétique.

La fabrication de couches de diffusion de gaz 2D en silicium poreux sur plaquettes de silicium 6 pouces, a tout d'abord nécessité la maîtrise d'un procédé de localisation des structures poreuses. Deux procédés ont été étudiés, l'un consistant à définir l'emplacement des motifs par un dopage localisé du silicium, l'autre en ouvrant un masque dur. Le procédé de dopage par thermomigration d'aluminium (TGZM) suivi de l'étape d'anodisation a permis la fabrication de GDL composées de colonnes mésoporeuses traversantes et de GDL formées d'un « bouchon » mésoporeux surplombant des via de plusieurs dizaines de micromètres de large. Nous n'avons pas approfondi ce procédé de fabrication de GDL, compte tenu de la fragilité mécanique des « bouchons » poreux, des difficultés d'émergence des motifs poreux sur la face arrière de la plaquette, et des déformations de plaquettes engendrées par le traitement TGZM. La seconde solution a consisté à ouvrir des motifs au travers d'un masque dur constitué d'une couche de silicium polycristallin déposée sur un oxyde thermique de silicium. Cette technique nous a permis de réaliser des GDL bi-couches composées d'une couche de silicium mésoporeux reposant sur une couche de silicium macroporeux, ainsi que des GDL entièrement macroporeuses. L'émergence des pores sur la face arrière des plaquettes, quel que soit le procédé d'anodisation choisi, a nécessité le développement d'une étape de gravure supplémentaire par gravure sèche RIE et/ou humide de la face arrière des plaquettes.

La fabrication des structures 3D était destinée à produire des GDL plus performantes en termes de surface d'échanges gazeux. Nous avons privilégié deux types de texturation du silicium avant anodisation, l'un par gravure profonde RIE de via et le second par gravure humide TMAH de cuvettes de pentes 54,7°. L'anodisation de ces structures a mis en évidence

une distribution inhomogène des macropores au fond des via et des tranchées, ruinant ainsi l'intérêt de la texturation initiale.

La seconde partie de ce travail de thèse a consisté à caractériser les couches de diffusion de gaz 2D en termes de débits d'hydrogène, à pression constante. En comparant les débits obtenus avec ceux issus d'autres structures, entre autre des GDL-TSV (Through Silicon Via) et des GDL en céramique poreuse, nous avons démontré l'intérêt des GDL macroporeuses avec des performances équivalentes aux couches de diffusion de gaz en céramiques poreuses. En revanche, les GDL bi-couches présentent des débits bien inférieurs que nous pouvons principalement attribuer aux dimensions extrêmement réduites des mesopores de la couche supérieure. Par conséquent, le choix du type de couches de diffusion de gaz sera fonction de l'application visée.

Ainsi, dans le cadre d'une application micropile à combustible de type PEMFC avec une densité de courant visé de 900 mA/cm^2 , nous avons montré que seule une GDL macroporeuse pouvait assurer un apport d'hydrogène suffisant à son bon fonctionnement. Afin de valider la compatibilité technologique d'intégration d'une GDL en silicium macroporeux dans la fabrication d'une micropile PEMFC, nous avons entrepris de démontrer la faisabilité d'une micropile prototype. Ce prototype nous a permis d'une part, de démontrer la compatibilité de cette GDL en silicium poreux avec l'empilement des différentes couches actives constituant la micropile, et de valider d'autre part son fonctionnement en atteignant une densité maximale de puissance de 250 mW/cm^2 . Ce premier prototype sur plaquette silicium aura permis de valider l'utilisation du silicium poreux en tant que couche de diffusion de gaz d'une micropile à combustible hydrogène de type PEMFC.

Résumé en anglais

This thesis work deals with a porous silicon gas diffusion layer (GDL) process. The aim was to integrate this GDL into proton exchange membrane micro fuel cells (PEMFC). Consequently, the GDL must be localized in specific wafer areas. We have developed as well planar (2D structure) or patterning 3D structure.

To fabricate a GDL, we have anodized low doped ($26\text{--}33\ \Omega\ \text{cm}$) n-type silicon wafers. The PS etching was performed in a double tank electrochemical cell developed by AMMT. The electrolyte is based on a HF (50%)/H₂O/acetic acid mixture with 3.2:1:1.5 vol. ratios respectively (30% vol. HF solution).

For 2D GDL structures, the GDL's pattern has been obtained by localized doping or through a hard mask (polysilicon on top of a silicon oxide). The doping has been performed by thermomigration or Temperature Gradient Zone Melting (TGZM) of aluminum. Using this technique and the anodization, we are able to produce GDL with mesoporous column or GDL with mesoporous "plug" on top of a via. This process has not been retained, because the mechanical instability of the mesoporous "plug", emergence problems on the back side of the wafers and warping after thermomigration. Using a hard mask, we have realized double layer GDL (mesoporous layer on a macroporous layer) and macroporous GDL. To obtain uniform emergence after anodization, we have used a dry etching associated with a wet etching.

For 3D structures, we have used polysilicon on top of a silicon oxide layer as hard mask to pattern GDL. The patterning has been performed by dry etching to obtain trenches with vertical walls, or by wet etching (TMAH) to obtain trenches with 55° slope walls. First anodizations have shown that the pores grew preferentially at the bottom of the trenches, disturbing the growth of other pores between trenches.

To define 2D GDL, we have measured the hydrogen flow through double layer GDL and macroporous GDL. We have compared results to hydrogen flow through graphite substrates, porous ceramic substrates and TSV (Through Silicon Via). Flow rate through macroporous silicon GDL was similar to porous ceramic, whereas the flow rate through double layer GDL was very low. These properties depend mostly from pores' diameter.

If we wish achieve a current density of $900\ \text{mA}/\text{cm}^2$, only macroporous silicon GDL can assure an appropriate hydrogen flow to the PEMFC. To validate the integration of

macroporous silicon GDL on PEMFC, we have realized prototypes. So, we have validated the full active stack (anode, electrolyte and cathode) which delivers a maximum power density of about 250 mW/cm².

Table des matières

Liste des figures	13
Liste des annexes.....	23
Contexte de l'étude.....	25
 Chapitre I Etat de l'art sur la fabrication du silicium poreux.....	 31
I.1 Introduction	31
I.2 Historique	32
I.3 Caractéristiques du silicium poreux	34
I.3.1 La porosité.....	34
I.3.2 Morphologie	36
I.3.2.1 L'orientation.....	37
I.3.2.2 Le branchage	39
I.3.3 Influence du type de silicium et du dopage sur le diamètre des pores	40
I.3.4 Influence du type de silicium et de son dopage sur la vitesse de croissance des pores	44
I.4 Principes généraux de fabrication	45
I.4.1 Anodisation galvanostatique ou potentiostatique.....	46
I.4.2 Interface semi-conducteur – électrolyte	47
I.4.3 Mécanismes de dissolution.....	48
I.4.3.1 Régime de formation du silicium poreux.....	48
I.4.3.2 Le régime d'érosion	49
I.4.4 Caractéristiques I-V d'une électrode en silicium dans un électrolyte acide	50
I.4.4.1 Modèle d'initiation des pores	53
I.4.5 Effets électriques mis en jeu lors de la formation des pores	55
I.4.5.1 Macropores dans un silicium de type N éclairé	56
I.4.5.2 Mésopores dans du silicium type N et P fortement dopé.....	58
I.4.6 Silicium poreux multi-couche	59
I.5 Cuves d'électrolyse	60
I.5.1 Cellule simple.....	61
I.5.2 Cellule double cuve	62

I.5.3	Equipements du Laboratoire de Microélectronique de Puissance	63
I.6	Paramètres influençant la gravure	66
I.6.1	Electrolytes.....	66
I.6.2	Température	67
I.6.3	Contact en face arrière.....	68
I.7	Problématique des couches épaisses traversantes	69
I.7.1	Modification de la morphologie	69
I.7.2	Emergence des pores en face arrière	70
I.7.2.1	Mise en évidence du problème d'émergence des pores lors de l'anodisation du silicium.....	70
I.7.2.2	Techniques employés pour une émergence homogène	71
I.8	Problématique de la localisation du silicium poreux	73
I.8.1	Localisation par masquage	73
I.8.2	Localisation par type de silicium	75
I.8.3	Localisation par dopage du silicium.....	76
I.9	Conclusion.....	78
Chapitre II	Fabrication d'une couche de diffusion de gaz en silicium poreux.....	83
II.1	Introduction	83
II.2	Conditions expérimentales et moyens de caractérisation.....	83
II.2.1	Conditions générales expérimentales d'anodisation	83
II.2.2	Moyens de caractérisation.....	84
II.3	Couches de diffusion de gaz sur surface plane (2D).....	84
II.3.1	Couche de diffusion de gaz obtenue par localisation de dopage.....	85
II.3.1.1	Définition des motifs.....	85
II.3.1.2	Thermomigration du motif carré ajouré	86
II.3.1.3	Voilage de plaquette engendré par la technique de dopage TGZM.....	87
II.3.1.4	Couche de diffusion de gaz obtenue par TGZM et anodisation.....	88
II.3.1.5	Conclusion.....	94
II.3.2	Localisation par masquage oxyde et polysilicium	94
II.3.2.1	Définition du masque	95
II.3.2.2	Réalisation des couches de diffusion de gaz	97
II.4	Couches de diffusions de gaz texturées en 3D.....	123
II.4.1	Couche de diffusion de gaz méso-macroporeuse, texturée par gravure RIE	124

II.4.2	Couche de diffusion de gaz macroporeuse texturée par gravure TMAH.....	126
II.4.3	Conclusion sur les couches à trois dimensions	129
II.5	Débit d'hydrogène à travers les couches de diffusion de gaz 2D en silicium poreux..	129
II.5.1	Banc de perméation.....	129
II.5.2	Perméabilité des couches de diffusion de gaz	129
II.5.2.1	Comparaison des procédés d'émergence des pores	130
II.5.2.2	Débit de gaz au travers des GDL bi-couches et macroporeuses	131
II.5.2.3	Débit de gaz au travers des couches de diffusion de gaz macroporeuses. .	132
II.6	Comparaison avec d'autres de fabrication de GDL	134
II.7	Conclusion.....	137
Chapitre III Prototypage de micropile à hydrogène intégrant une couche de diffusion de gaz en silicium poreux		
III.1	Introduction	141
III.2	Historique des piles à combustible.....	142
III.3	Piles à combustible à membrane échangeuse de protons.....	143
III.3.1	Structure de la pile à combustible	143
III.3.2	Réactions électrochimiques dans une PEMFC.....	144
III.3.3	Comportement idéal et réel d'une pile à membrane échangeuse de protons	146
III.3.3.1	Comportement idéal	146
III.3.3.2	Comportement réel	146
III.3.4	Spécificité de la miniaturisation.....	152
III.3.5	Techniques employées pour la réalisation des μ PEMFC avec une GDL	154
III.4	Choix de la couche de diffusion de gaz.....	156
III.5	Réalisation du prototype.....	157
III.5.1	Structure de notre véhicule de test	157
III.5.2	Empilement des couches actives	158
III.5.2.1	Dépôt du collecteur d'anode	158
III.5.2.2	Film isolant photosensible.....	159
III.5.2.3	Catalyseur d'anode.....	160
III.5.2.4	Membrane électrolytique.....	161
III.5.2.5	Catalyseur et collecteur de cathode	161
III.5.1	Analyse fonctionnelle du prototype	162

III.5.1.1	Collecteur d'anode	162
III.5.1.2	Film isolant.....	165
III.5.1.3	Catalyseur d'anode	165
III.5.1.4	Membrane électrolytique.....	166
III.5.1.5	Catalyseur et collecteur de cathode	168
III.5.1.6	Conclusion de la réalisation du prototype	169
III.6	Validation du fonctionnement du prototype.....	169
III.6.1	Méthode de caractérisation.....	169
III.6.1.1	Conditionnement	171
III.6.1.2	Tension en circuit ouvert.....	171
III.6.1.3	Caractérisation quasi-statique	171
III.6.1.4	Caractérisation dynamique	172
III.6.2	Résultats des tests électriques sur micropiles.....	173
III.6.2.1	Tension en circuit ouvert.....	173
III.6.2.2	Caractérisations dynamiques et quasi-statiques	173
III.7	Conclusion.....	177
Conclusion générale		179
Bibliographie		183
Annexe		191

Liste des figures

Figure I.1 : Historique des principales découvertes effectuées sur le silicium poreux (a) et développement de modèle (b) [14].....	32
Figure I.2 : Nombre de publications par année concernant le silicium poreux [20].....	33
Figure I.3 : Répartition des champs d'investigations du silicium poreux par année. Tiré de [12]	34
Figure I.4 : Structure du silicium poreux [27].....	37
Figure I.5 : Dépendance de l'orientation de macropores réalisés dans un silicium type N illuminé en face arrière avec une initiation aléatoire des pores dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique, d'eau et de surfactant. La surface est orientée $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ pour le cas a), $\langle 10, 1, 1 \rangle$ pour b), $\langle 3\ 2\ 2 \rangle$ pour c) et $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ pour d) Föll et al. [30].....	38
Figure I.6 : Coupe MEB de silicium mesoporeux réalisé dans un substrat de type N et de plan (111). Lehmann et al. [31].....	39
Figure I.7 : Image TEM de silicium poreux réalisé dans un silicium de type P de résistivité 0,01 $\Omega\cdot\text{cm}$ [33]	39
Figure I.8 : Image TEM de silicium poreux réalisé dans un silicium de type P de résistivité 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ [33]	40
Figure I.9 : Diamètre des pores du silicium poreux réalisés dans un électrolyte HF (50%) + éthanol (1 :1) en fonction de la concentration de dopant et de la densité du courant [31].....	42
Figure I.10 : Images MEB de l'interface silicium poreux / silicium massif pour un type N, plan (100) dans une solution de HF (50%) éthanol (1 :1) [31]	42
Figure I.11 : Images MEB de l'interface silicium poreux / silicium massif pour un type P, plan (100) dans une solution de HF (50%) éthanol (1 :1) [31]	43
Figure I.12 : Image MEB de macropores réalisés dans un silicium de type P, de résistivité 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$, d'orientation $\langle 100 \rangle$ anodisé pendant 1h avec une densité de courant de 14 mA/cm^2 dans un électrolyte HF (30 %) / H_2O / Triton X 100 [®] . Epaisseur de couche : 166 μm , diamètre de pore : 4,5 μm et distance inter-pores : $< 500\text{ nm}$	44
Figure I.13 : Vitesse de croissance de silicium micro et mesoporeux réalisé dans un électrolyte HF (50%) + éthanol (1 :1) en fonction de la concentration de dopage et de la densité du courant [31]	45
Figure I.14 : Schéma de principe d'un système d'anodisation du silicium à deux électrodes.	46

Figure I.15 : Dissolution du silicium étape 1	48
Figure I.16 : Dissolution du silicium étape 2	48
Figure I.17 : Dissolution du silicium étape 3 et 4	49
Figure I.18 : Dissolution du silicium étape 5	49
Figure I.19 : Erosion du silicium étape 3 et 4	50
Figure I.20 : Erosion du silicium étape 5	50
Figure I.21 : Allure de la caractéristique $I=f(V)$ pour du silicium type N illuminé ou P sans et avec illumination. Tiré de [43].....	51
Figure I.22 : Représentation schématique de répartition des trous (p) et des ions F^- lors du régime de formation du silicium poreux (a) et lors du régime d'érosion (b) [44]	51
Figure I.23 : Régimes de formation du silicium poreux en fonction de la concentration de HF de l'électrolyte et du type de silicium à température ambiante (environ 22°C). Zhang et al. [46]	53
Figure I.24 Représentation d'une dépression présente à la surface d'une plaquette de silicium. Tiré de [47].....	54
Figure I.25 : Illustration de l'initiation des pores. Tiré de [27].....	54
Figure I.26 : Epaisseur de la couche de nucléation au début de l'anodisation en fonction du la résistivité du substrat [27]	55
Figure I.27 : Calcul du taux de génération dans le silicium pour différente longueur d'onde monochromatique [43]	57
Figure I.28 : Macropores formés dans un silicium type N avec pré-initiation. La concentration des charges minoritaires est représentée par des points, la largeur de la ZCE par la ligne discontinue. Dans les deux cas les murs sont déplétés de trous (p) [37].....	58
Figure I.29 : Largeur de la ZCE en fonction de l'état de surface.....	59
Figure I.30 : Structure poreuse multicouche obtenue à partir d'une structure épitaxiée alternant des couches silicium dopées à 10^{17} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} [31].....	60
Figure I.31 : Représentation en coupe d'une cellule simple « à anodisation latérale » [26]....	61
Figure I.32 : Représentation en coupe d'une cellule simple « conventionnelle » [26]	62
Figure I.33 : Représentation en coupe d'une cellule double cuve [26].....	63
Figure I.34 : Vue de dessus de la cuve AMMT CP2.....	64
Figure I.35 : Support de plaquettes 6 pouces pour anodisation	65
Figure I.36 : Système d'illumination 150 W avec réflecteur 50 mm et filtre infrarouge.....	65
Figure I.37 : Caractéristique du filtre infrarouge utilisé lors de nos électrolyses	66

Figure I.38 : Coupe MEB d'un silicium type N, plan 100 de résistivité 2-8 Ω .cm après anodisation avec une densité de courant de 10 mA/cm ² pendant 1 h. a) la température augmente régulièrement entre 22 °C et 40 °C. b) La température est maintenue relativement constante (22 – 25 °C) [58].....	67
Figure I.39 : Evolution de la densité de courant critique à plusieurs concentration de HF versus la l'inverse de la température [59]	68
Figure I.40 : Coupe MEB d'un silicium type P 30-50 Ω .cm plan (100) sans dopage face arrière anodisée dans une cellule double cuve avec un électrolyte HF à 15 % wt et Triton X 100.....	68
Figure I.41 : Evolution de la concentration de HF en fonction de la profondeur des macropores. Macropores réalisés dans un substrat de type N dopé à une densité de 10^{15} cm ⁻³ [60]	69
Figure I.42 : Représentation de l'évolution de la tension aux bornes d'une cellule à courant constant en fonction du temps d'anodisation	70
Figure I.43 : Evolution de la tension aux bornes de la cellule à courant constant en fonction du temps pour une conductivité de l'électrolyte supérieure à celle de la plaquette.....	71
Figure I.44 : Schémas de membranes poreuses obtenues avec une émergence de pores par érosion. Structure avec masque métallique (a) et masque isolant (b) [66]	72
Figure I.45 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation. Masque utilisé : Si ₃ N ₄ par LPCVD [67].....	74
Figure I.46 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation. Masque utilisé : SiC par APCVD [67].....	74
Figure I.47 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation et retrait du nitrure. Masque utilisé : Si ₃ N ₄ /SiO ₂ obtenu par APCVD [67]	74
Figure I.48 : Masque SiPoly/SiO ₂ . Macropores dans un silicium de type P [70].....	75
Figure I.49 : Masque SiPoly/SiO ₂ . Macropores initiés dans un silicium de type P [70]	75
Figure I.50 : Image MEB de la surgravure à la périphérie d'un masque oxyde / SiPoly pour une densité de courant d'anodisation de 5,62 mA/cm ² [72].....	75
Figure I.51 : Images MEB d'une zone de macropores, réalisée dans un silicium de type P, définie par un masque N obtenue par implantation (a) avec l'absence de surgravure (b) [70] 76	
Figure I.52 : Image MEB d'échantillons TGZM après anodisation. Colonnes poreuses sur 70 μ m de large après 2 heures avec une densité de courant de 14.5 mA/cm ² (a). Tranchées stoppées juste avant leur émergence au bout de 30 min avec une densité de courant de 88 mA/cm ² [74].....	77

Figure I.53 : Représentation schématique des possibilités offertes par l'association de la TGZM et de l'anodisation du silicium pour obtenir des « bouchons poreux ».....	78
Figure II.1 : Cartographie MIPI4	85
Figure II.2 : Motif à carré ajouré. a) Partie d'un motif de la cartographie MIPI4. b) Matrice de carrés ajourés.....	86
Figure II.3 : Image MEB d'une bille formée à l'intersection de « doubles grilles » [73].....	86
Figure II.4 : Images MEB d'un motif carré ajouré après migration. a) motif migrant (carré ajouré). b) vue de coupe après migration du carré ajouré. c) face d'émergence de l'alliage. d) grossissement de la vue de coupe sur les premiers microns de migration de l'aluminium.....	87
Figure II.5 : Représentation schématique du voile ou warp d'une plaquette	88
Figure II.6 : Images MEB après électrolyse de 7 heures avec une densité de courant de 20,6 mA/cm ² . a) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de électrolyse. b) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores. c) vue de coupe après clivage de la plaquette....	89
Figure II.7 : Observation MEB des même échantillons que pour la Figure II.6 après gravure du silicium microporeux ou mésoporeux dans une solution KOH à 20 % à température ambiante. a) face d'initiation des pores correspondant à la face initialement métallisée. b) face d'émergence des pores	90
Figure II.8 : Observation MEB des mêmes échantillons que pour la Figure II.6 après gravure du silicium microporeux ou mésoporeux dans une solution KOH à 20 % à température ambiante. a) vue en coupe. b) Opercules présent à l'émergence des colonnes.....	90
Figure II.9 : Images MEB après électrolyse de 2 heures avec une densité de courant de 87,7 mA/cm ² . a) vue de coupe après clivage. b) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de l'électrolyse. c) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores	92
Figure II.10 : Images MEB après électrolyse de 3 heures avec une densité de courant de 87,7 mA/cm ² . a) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de électrolyse. b) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores	93
Figure II.11 : Observation MEB de l'interface « bouchon polycristallin poreux » / silicium mettant en évidence l'érosion périphérique fragilisant la tenue mécanique du bouchon de polysilicium poreux.....	93
Figure II.12 : Cartographie MIPI5	95
Figure II.13 : Représentation de l'empilement servant à définir un motif de micropile.....	95
Figure II.14 : Structure obtenue après implantation face X	97

Figure II.15 : Courbe de concentration du dopage de la jonction N^+/N , obtenue après implantation phosphore dans un substrat de type N de résistivité 30 -50 $\Omega\cdot\text{cm}$ superposée à la vue en coupe de cette jonction observée par MEB après anodisation	98
Figure II.16 : Observation MEB de la face d'initiation des pores d'une couche N^+ obtenu par implantation après anodisation à 13 mA/cm^2	99
Figure II.17 : Images MEB d'une GDL macroporeuse après gravure par RIE procédé Bosch (a) et un grossissement (b)	100
Figure II.18 : Courbe $V=f(I)$ pour un électrolyte $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH}$	101
Figure II.19 : Caractéristiques $V(t)$ à courant constant pour les deux régimes. a) régime poreux. b) régime intermédiaire	102
Figure II.20 : Image MEB en vue de coupe pour une densité de courant de 12,23 mA/cm^2 . 102	
Figure II.21 : Observation MEB de la coupe biseautée à 45° d'une GDL macroporeuse réalisée à une densité de courant de 12,23 mA/cm^2	103
Figure II.22 : Image MEB en vue de coupe pour une densité de courant de 13,07 mA/cm^2 . 103	
Figure II.23 : Observations MEB de la surgravure à la périphérie des puces en fonction de la densité de courant après post-traitement KOH. Surgravure sous masque (a) et en surface (c) en périphérie de motif pour le régime d'anodisation. Surgravure sous masque (b) et en surface (d) en périphérie de motif pour le régime intermédiaire	104
Figure II.24 : Images MEB de la couche de polysilicium mésoporeuse après anodisation à une densité de courant de 12,23 mA/cm^2 pendant 5 heures. a) Image en coupe réalisée par FIB. b) Image de la surface	105
Figure II.25 : Images MEB après anodisation à une densité de courant de 13,23 mA/cm^2 pendant 5 heures suivie d'une gravure KOH à température ambiante	106
Figure II.26 : Emergence des pores sur la face arrière de la plaquette	106
Figure II.27 : Observation MEB de la surgravure en périphérie de motif	107
Figure II.28 : GDL après retrait du SiPoly par RIE, face d'initiation des pores a) et face d'émergence des pores b). Les zones cerclées de rouge localisent les résidus de polysilicium	108
Figure II.29 : GDL après retrait du SiPoly par RIE et gravure humide par KOH (20 %) à température ambiante. a) face d'initiation des pores. b) face d'émergence des pores	109
Figure II.30 : Photo de la face d'émergence des pores à la suite d'une électrolyse de 5 heures avec une densité de courant de 12,23 mA/cm^2 suivi du post-traitement gravure sèche SiPoly et gravure humide KOH	109
Figure II.31 : Caractéristique du potentiel de la cellule en fonction du temps d'anodisation	110

Figure II.32 : Photos réalisées au microscope optique après retrait de la couche de Polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante. a) face d'initiation des pores. b) face d'émergence des pores	111
Figure II.33 : Photos réalisées au microscope optique de la face d'initiation des pores (a) et d'émergence (b) après retrait de la couche de polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante	112
Figure II.34 : Observation MEB après retrait de la couche de polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante de la surgravure inter-motif sur la face d'initiation des pores (a) et sur la face d'émergence (b)	112
Figure II.35 : Observations MEB de la coupe biseautée à 45° (a) et de la face d'émergence (b) d'une GDL macroporeuse réalisée avec une densité de courant de 12,23 mA/cm ² pendant 4 heures suivi de 25,30 mA/cm ² pendant 2 heures pour terminer par 84,32 mA/cm ² pendant 1 heure	113
Figure II.36 : Intensité traversant la cuve pour un potentiel fixe de 3,1 V pour un motif MIPI5. Illumination par une ampoule halogène 150 W avec un réflecteur de 50 mm de diamètre...	114
Figure II.37 : Observation MEB de la couche mésoporeuse obtenue par le biais de la couche de silicium polycristallin dopé	115
Figure II.38 : Images MEB des pores se trouvant sur la face d'initiation et la face d'émergence après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement..	115
Figure II.39 : Image optique de la face d'initiation des pores après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement	116
Figure II.40 : Observation par MEB de la surgravure en périphérie de motif de la face d'initiation des pores (a), de la face d'émergence (b). Anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement	116
Figure II.41 : Image optique de la face d'émergence des pores après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement.....	117
Figure II.42 : Intensité aux bornes de la cuve pour un potentiel fixe de 3,1 V pour un motif MIPI5	118
Figure II.43 : Observation MEB de la face d'initiation des pores (a), de la face d'émergence (b) et en coupe (c) d'une puce	118
Figure II.44 : Observation MEB de la coupe biseauté à 45° d'une GDL macroporeuse réalisée à un potentiel constant de 3,1 V pendant 6 heures	119

Figure II.45 : Observation par MEB de la surgrvaure en périphérie de motif. (a) face d'initiation des pores, (b) la face d'émergence, (c) vue en coupe et (d) agrandissement de la face d'émergence.....	120
Figure II.46 : Procédé d'émergence de macropores avec l'utilisation d'une couche mésoporeuse sacrificielle. a) plaquette de silicium initiale. b) plaquette de silicium avec une semelle dopée en face arrière. c) anodisation de la couche N^+ , silicium mésoporeux. d) inversion de la polarisation d'électrolyse, croissance des macropores. e) arrêt de la gravure lorsque tous les macropores ont rejoint la zone mésoporeuse. f) retrait de la couche mésoporeuse par gravure KOH, émergence des macropores en face arrière de la plaquette.	121
Figure II.47 : Photo réalisée au microscope optique de la face d'émergence des pores après gravure KOH à température ambiante	122
Figure II.48 : Structuration de couchse de diffusion de gaz en 3D	124
Figure II.49 : Motifs 50x50 espacés 100 après gravure KOH. a) vue en coupe et b) vue inclinée de la face d'émergence	125
Figure II.50 : Motifs 50x50 espacés 100 après KOH. a) vue en coupe et b) vue inclinée de la face d'initiation des pores	126
Figure II.51 : Image MEB d'une GDL MIP15 texturée après anodisation à potentiel constant	127
Figure II.52 : Images MEB après anodisation à un potentiel de 3.1V pendant 4H30 d'une GDL-3D texturée par TMAH. a) face d initiation des pores. b) face d'émergence des pores. c) vue en coupe des cuvettes	127
Figure II.53 : Courant d'anodisation à potentiel constant (3,1 V) lors de l'anodisation d'une GDL 3D texturée par TMAH	128
Figure II.54 : GDL macroporeuse avec émergence par gravure RIE cryogénique (a) et par inversion de polarisation (b).....	130
Figure II.55 : Débit d'hydrogène en fonction de la pression, mesuré au travers de GDL macroporeuses	130
Figure II.56 : Images MEB de la GDL bi-couche en coupe (a). Grossissement de la couche mésoporeuse avec un diamètre moyen de pores de 10 nm	131
Figure II.57 : Débit d'hydrogène au travers d'une GDL macroporeuse et d'une GDL bi-couche (silicium mesoporeux sur macroporeux) versus la pression relative.....	132
Figure II.58 : Débit d'hydrogène au travers d'une GDL macroporeuse. Après électrolyse (étape 1), puis après gravure RIE du SiPoly (étape 2), puis gravure humide KOH (3 min à température ambiante) (étape 3), suivies d'une gravure HF (50 %) (étape 4)	133

Figure II.59 : Images MEB, en vue de dessus, de la céramique utilisée pour la GDL céramique 5 μm	135
Figure II.60 : Représentation schématique de la vue de coupe des GDL-TSV	135
Figure II.61 : Débit d'hydrogène à travers divers matériaux pouvant servir de couches de diffusion de gaz	136
Figure III.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible	143
Figure III.2 : Caractéristique I-V des électrodes d'une pile à hydrogène. En rouge pour l'anode et en bleu pour la cathode.....	147
Figure III.3 : Evolution typique de la tension de la pile en fonction du courant pour une pile en test [87].....	148
Figure III.4 : Schéma du montage de caractérisation.....	149
Figure III.5 : Pertes de polarisation pour une PEMFC à l'anode et à la cathode et engendrées à la membrane. Basé sur les travaux de Ramani [90]	151
Figure III.6 : Fonctionnement en mode récepteur.....	152
Figure III.7 : Schéma d'une pile à combustible utilisant une couche de diffusion de gaz.....	153
Figure III.8 : Représentation schématique de la réalisation d'une micropile par empilement successif des couches sur un support GDL	154
Figure III.9 : Représentation schématique de la réalisation d'une micropile par pressage....	155
Figure III.10 : Gamme d'utilisation des GDL précédemment étudiées pour une application de micropile à combustible de type PEMFC	157
Figure III.11 : Schéma de l'empilement.....	158
Figure III.12 : Observation MEB de la face de sortie du gaz (face d'initiation des pores) après le dépôt du collecteur d'anode. Vue avec un angle de 20° (a) et vue de dessus (b)	159
Figure III.13 : Analyse EDX de la coupe d'une GDL en silicium macroporeux après le dépôt du collecteur d'anode par évaporation. Le silicium est représenté en vert et l'or en rouge... 159	
Figure III.14 : Photo en vue de dessus (a) et en coupe (b) après empilement du film isolant	160
Figure III.15 : Image d'une micropile à combustible après dépôt du catalyseur d'anode par jet d'encre.....	161
Figure III.16 : Photo du prototype de micropile à combustible à hydrogène réalisé avec une couche de diffusion en silicium poreux.....	162
Figure III.17 : Débit d'hydrogène au travers de la GDL macroporeuse avec le collecteur d'anode.....	163
Figure III.18 : Schéma des structures ayant permis de comparer la résistance du collecteur d'anode déposé sur du silicium massif et sur du silicium poreux.....	163

Figure III.19 : Pseudo configuration quatre pointes.....	164
Figure III.20 : Caractéristiques $V=f(I)$ entre un échantillon de silicium et un échantillon de silicium poreux.....	164
Figure III.21 : Image MEB de la vue de coupe.....	165
Figure III.22 : Catalyseur d'anode déposé par jet d'encre de manière conforme	165
Figure III.23 : Observation MEB d'une membrane électrolytique en fonction des techniques de dépôts employées. a) enduction, b) spray + Enduction et c) spray + trempage	166
Figure III.24 : Problèmes relevés sur la membrane électrolytique. a) et b) bulles sur la périphérie des motifs. c) inhomogénéité en épaisseur.....	167
Figure III.25 : Bulle formée dans le Nafion [®] sur une GDL-TSV	168
Figure III.26 : Images prises à la suite du dépôt du catalyseur de cathode sur une couche de Nafion [®] trop mince (inférieure à 10 μm)	168
Figure III.27 : Support pour caractérisation de micropiles sur plaquette.....	170
Figure III.28 : Méthode de caractérisation dynamique. a) courant imposé à la micropile b) caractéristique $I=f(V)$ avec et sans évacuation de l'eau produite à la cathode	172
Figure III.29 : Caractéristique $V=f(I)$ en trait plein et $P=f(I)$ en trait pointillé pour différentes piles de la cartographie MIPI4	174
Figure III.30 : Dispersion de la densité de puissance et de la tension en circuit ouvert avec une cartographie MIPI4	175
Figure III.31 : Caractéristique $I(t)$ pour une tension constante de 0,6 V.....	176

Liste des annexes

Annexe 1 : Banc de perméation	193
-------------------------------------	-----

Contexte de l'étude

Depuis sa découverte fortuite dans les années 50, le silicium poreux a permis d'élargir le champ d'applications du silicium. En effet, sa structuration lui confère des propriétés électriques et structurelles particulières pouvant être appliquées dans divers domaines. Parmi les applications courantes, on trouve notamment l'utilisation du silicium poreux dans la fabrication de microsystemes électromécaniques, de capteurs de gaz, et de filtres à particules. Dans le contexte extrêmement concurrentiel de l'électronique nomade, où succès rime avec multifonction et accès à toujours plus de services, il devenait indispensable de travailler au développement de nouvelles technologies de l'énergie compatibles avec les besoins d'autonomie et d'intégration. A ce titre, le silicium poreux peut contribuer efficacement à la problématique de l'intégration des micropiles à combustible, avec la réalisation de couches de diffusion de gaz. D'une manière générale, une couche de diffusion de gaz doit assurer sa propre tenue mécanique et doit également permettre le passage de gaz. De plus, le débit de gaz doit être compatible avec les besoins en énergie des systèmes à alimenter. Les défis liés à la réalisation de couches de diffusion de gaz en silicium poreux sont nombreux. Il faut en effet pouvoir localiser des couches poreuses avec des pores traversant la plaquette de silicium de part en part. La localisation ne va pas sans soulever le problème de la qualité des périphéries des motifs. Une couche de diffusion de gaz, ou GDL pour Gaz Diffusion Layer, ne constitue qu'un élément de la pile. Cette couche devra donc être compatible avec les étapes de fabrication ultérieures. L'objectif de ces travaux consistera donc à développer un procédé de fabrication fiable d'une couche de diffusion de gaz, et notamment d'hydrogène, en silicium poreux, et à valider son intégration dans une micropile prototype.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art des recherches effectuées sur le silicium poreux, depuis ses caractéristiques physiques jusqu'aux équipements de fabrication, en discutant des spécificités du silicium poreux par rapport à la problématique de fabrication et de fonctionnement des couches de diffusion de gaz.

Une fois la problématique posée, nous présenterons, dans le chapitre suivant, les différentes techniques de fabrication des couches de diffusion de gaz, mises en place. Ces couches seront caractérisées structurellement au fur et à mesure de leur présentation, avant de terminer ce chapitre par des tests de perméabilité à l'hydrogène.

Le troisième et dernier chapitre sera dédié à l'application. Une couche de diffusion de gaz en silicium poreux sera intégrée dans une micropile à hydrogène de

type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Le prototype ainsi réalisé nous permettra d'analyser la compatibilité de la couche de diffusion de gaz avec les étapes successives d'empilement des différentes couches actives constitutives de la micropile. Des tests électriques termineront cette étude et nous permettront de conclure sur l'intérêt des couches de diffusion de gaz en silicium poreux.

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une convention CIFRE ¹ et du projet Miconos-H2 ² du programme de recherche et d'innovation PAN-H ³ de l'ANR ⁴. Ce projet a pour principal objectif de valider de nouveaux matériaux et un nouveau concept de cœur de pile « tout solide » à hydrogène pour des applications dites de « faible puissance ». Ce projet regroupe plusieurs partenaires industriels et universitaires, afin de profiter de l'expertise de chacun. Ainsi, le travail c'est fait en collaboration entre le CEA-LITEN (Commissariat à l'Energie Atomique - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux), le LMP de l'université de Tours (Laboratoire de Microélectronique de Puissance), le LACCO-CNRS (Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique), FEMTO-ST CNRS (Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique - Sciences et Technologies), et les entreprises Altatech et STMicroelectronics de Tours.

¹ Convention Industrielle de Formation par la REcherche

² Micropile à COMbustible pour applications NOmadeS

³ Plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible

⁴ Agence Nationale de la Recherche

Chapitre I

Etat de l'art sur la fabrication du silicium poreux

Chapitre I Etat de l'art sur la fabrication du silicium poreux

I.1 Introduction

Le silicium poreux est une structuration du silicium à l'échelle nano ou micrométrique réalisée généralement par voie électrochimique. Sa découverte dans les années 50 est relativement récente. Sa structuration lui confère de nombreuses propriétés électriques, structurales pouvant être appliquées dans divers domaines : capteurs chimiques et biologiques, applications médicales et nutritionnelles, micromachines, dispositifs optiques, sources d'énergie... Dans le domaine des capteurs, Martinez et al. ont réalisé un capteur permettant de détecter le monoxyde de carbone contenu dans l'air [1], tandis que Steiner et al. ont réalisé des capteurs d'humidité [2]. Pour les applications médicales et nutritionnelles, on peut citer les travaux de Loni et Canham évaluant le potentiel du silicium poreux à être utilisé comme pellicule abrasive et délivrer des agents anti-caries dans le dentifrice [3]. Striemer et al. ont réalisé une couche de silicium poreuse d'épaisseur très fine ($\approx 10\text{nm}$) permettant entre autres de retenir les protéines tout en permettant le transport de petites molécules [4]. Dans ce cas, la couche poreuse est réalisée par recuit d'une couche de silicium amorphe préalablement déposée et non par voie électrochimique. Dans le domaine des micromachines (MEMS), le silicium poreux permet de structurer des motifs de différentes formes (spiraes, méandres, carrés,...) [5]. Il est également employé comme couche sacrificielle afin d'obtenir des poutres suspendues ou membranes [6]. Dans le domaine des micro-sources d'énergies, le silicium poreux est utilisé comme site de catalyse pour les micropiles à combustible [7, 8]. Il peut aussi être utilisé comme couche de diffusion de gaz [9]. C'est en rapport avec ce dernier domaine d'applications que nous développerons ce chapitre sur les propriétés du silicium poreux.

Nous débuterons ce chapitre par un bref historique du silicium poreux. Dans un second paragraphe, nous détaillerons les nombreuses caractéristiques du silicium poreux. Les principes généraux de réalisation seront ensuite abordés dans une troisième partie. Cela nous amènera à détailler dans un quatrième temps les équipements utilisables afin d'anodiser le

silicium et plus spécifiquement ceux mis en œuvre lors de ces travaux. Les principaux paramètres influençant le procédé seront ensuite présentés. Enfin, les deux derniers paragraphes seront plus centrés sur les problématiques spécifiques liées à la réalisation de couches de diffusion de gaz.

I.2 Historique

Le silicium poreux (PoSi) a été découvert fortuitement en 1956 aux USA par Uhlir [10]. En effet, lors d'une étude d'électropolissage par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe sur le silicium une couche marron. En 1957, Fuller et Ditzenberg [11] font la même observation mais dans une solution de HF-HNO₃ soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du silicium. Durant les années 70 à 80, les études sur le silicium poreux sont peu nombreuses et se focalisent principalement sur des problèmes d'isolation électronique et de piégeage d'impuretés [12]. C'est en 1978 que la première utilisation concrète du silicium poreux fut conçue par K. Imai au NTT labs à Tokyo [13]. Il réalisa une structure isolée électriquement par le silicium poreux. Depuis cette étude, les recherches montrent que le silicium poreux possède un grand nombre de morphologies différentes issues d'un mécanisme de formation complexe avec un nombre important de paramètres. En parallèle, de nombreux modèles sont proposés pour décrire les divers mécanismes de formation du silicium poreux (Figure I.1).

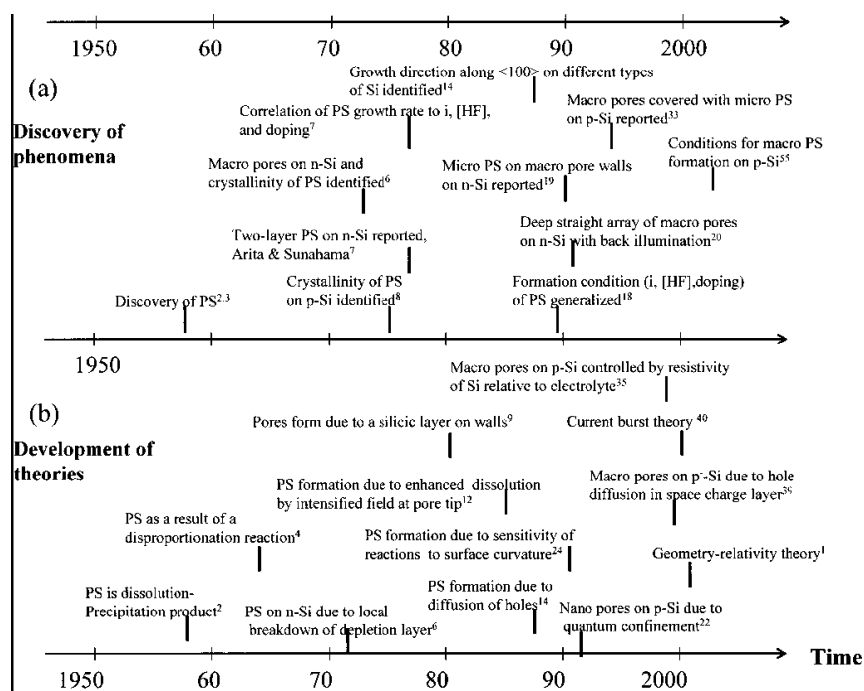


Figure I.1 : Historique des principales découvertes effectuées sur le silicium poreux (a) et développement de modèle (b) [14]

En 1990, le nombre de publications s'accroît considérablement (Figure I.2). Cet engouement fut initié par la découverte des propriétés de photoluminescence du silicium poreux par Canham et al. [15], et approfondi par Lehman et Gösele [16]. En effet, jusqu'à cette date le silicium ne pouvait pas prétendre contrairement au silicium poreux aux propriétés de photoluminescences [17] et d'électroluminescences [18]. Cela a permis la réalisation de la première diode électroluminescente intégrée sur du silicium, matériau de base des composants électroniques [19].

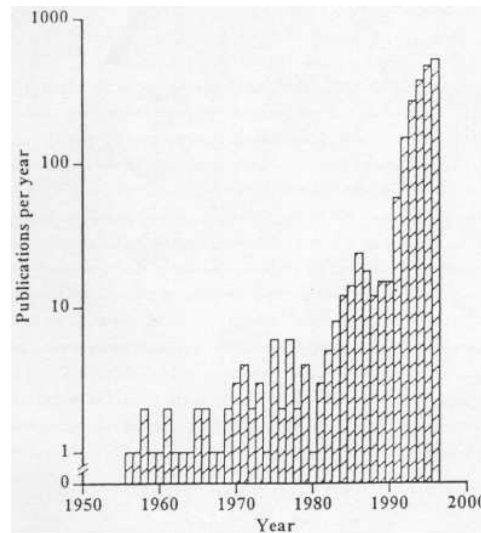


Figure I.2 : Nombre de publications par année concernant le silicium poreux [20]

A cette période, les travaux sur le silicium poreux se divisaient en trois domaines : la croissance, la morphologie et les dispositifs (Figure I.3). En 1994, l'étude des dispositifs à base de silicium poreux ne représente plus qu'une petite part des travaux référencés, principalement orientés vers la photoluminescence, l'électroluminescence et la morphologie. Ces trois domaines monopolisent près de 95% des activités. Depuis 1997, les travaux sur la photoluminescence diminuent au profit de nouvelles orientations telles que les capteurs de détection de gaz, les capteurs optiques employés dans les cellules solaires, les MEMS, les micropiles à combustibles...

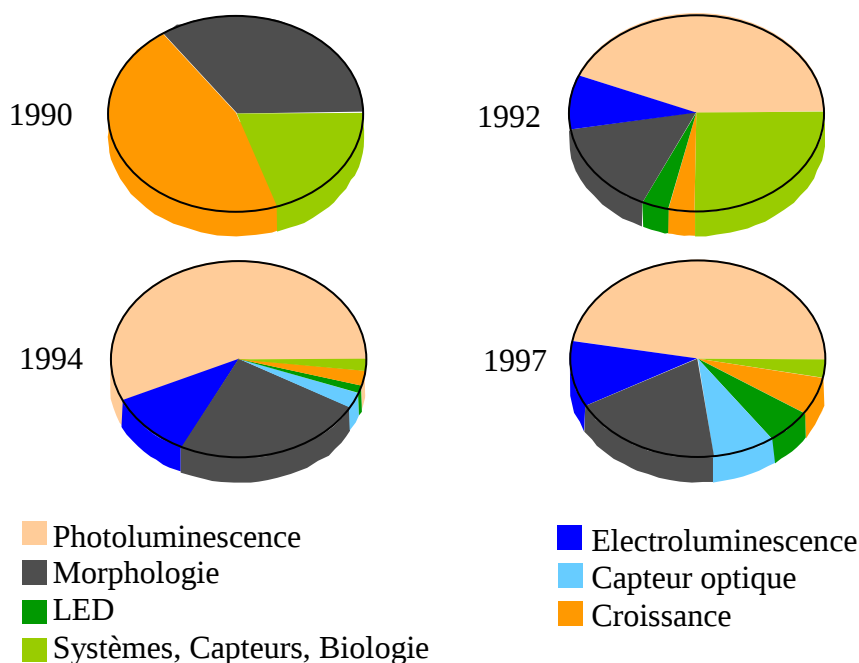


Figure I.3 : Répartition des champs d'investigations du silicium poreux par année. Tiré de [12]

I.3 Caractéristiques du silicium poreux

I.3.1 La porosité

La porosité d'un matériau solide peut être obtenue par plusieurs méthodes : agglomération de particules, gravure chimique ou électrochimique. L'agglomération ou la consolidation partielle de nanoparticules de silicium en poudre permet d'atteindre des porosités élevées [21]. La gravure chimique, utilisant le plus souvent un électrolyte à base d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique, est une technique simple et économique, permettant l'obtention de couches ultra-fines (10 – 100 nm). La voie électrochimique est la plus utilisée car elle est à même de produire des couches épaisses (jusqu'à plusieurs centaines de micromètres) [21].

La diversité structurale des matériaux poreux nécessite la définition de normes permettant de les catégoriser. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) propose une classification en trois catégories, basée sur le diamètre des pores (d_{pore}) [22] :

- le microporeux ($d_{\text{pore}} \leq 2\text{nm}$),
- le mesoporeux ($2\text{nm} < d_{\text{pore}} < 50\text{nm}$),
- le macroporeux ($d_{\text{pore}} \geq 50\text{nm}$).

Cette distinction est facile à établir dans le cas de matériaux macroporeux et parfois même mesoporeux par observations au Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les

équipements les plus performants permettent des observations à quelques dizaines de nanomètres. En revanche, elle devient difficile dans le cas du microporeux puisque les pores sont de très faibles dimensions.

La dimension des pores influence la valeur de la porosité « p ». En effet, la porosité est définie par le ratio du volume cumulé de l'ensemble des pores (v_{pores}) sur le volume de la couche poreuse (v_{ps}) tel que :

$$p = v_{pores}/v_{ps} \quad \text{Equation I.1}$$

Généralement, trois niveaux de porosité sont proposés : basse, moyenne et élevée, avec un niveau de vide respectivement de 0 à 30 %, de 30 à 70 % et de 70 à 100 % [23]. Le silicium macroporeux présente des porosités faibles à moyennes, à l'inverse du microporeux présentant généralement des porosités élevées. Les travaux de Cullis et *al.* [24] et de Canham [25] montrent respectivement que l'on peut obtenir des porosités aussi faibles que 4 % dans le cas de macroporeux et une porosité élevée de près de 97 % dans le cas de microporeux. Cette faible porosité a été obtenue dans un silicium de type N, de résistivité 0.3 Ω .cm anodisé dans un électrolyte HF (20%) / éthanol avec une densité de courant de 10 mA/cm pendant 5 min. La porosité très haute a été obtenue dans un silicium de type P, de résistivité 0.03 Ω .cm anodisé dans un électrolyte HF (10%) / éthanol avec une densité de courant de 50 mA/cm pendant 5 min. Une porosité aussi élevée nécessite un rinçage et un séchage particulier afin que le matériau n'éclate pas lors de la libération des contraintes dans le matériau lors du retrait du liquide remplissant les pores. Le silicium poreux a été plongé dans un bain d'éthanol pur pendant plus de 24h, puis séché par séchage super critique au CO₂.

Afin de mesurer la porosité, plusieurs techniques sont disponibles : mesure pondérale, porosimétrie mercure et l'analyse d'image.

La mesure pondérale est une technique simple à mettre en œuvre, pour mesurer la porosité du silicium microporeux ou mésoporeux. La masse de la plaquette est mesurée avant anodisation (m_1), après anodisation (m_2) puis après dissolution de la couche poreuse (m_3). Cette couche de silicium microporeuse ou mesoporeuse a la particularité de pouvoir être gravée à température ambiante dans un bain de potasse contrairement au silicium massif. En effet, la surface développée par le silicium micro ou mésoporeux est telle que la vitesse d'attaque du silicium par le KOH est très élevée. La porosité (P) est ensuite calculée en appliquant la relation suivante (Equation I.2) [26] :

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad \text{Equation I.2}$$

La porosité du silicium macroporeux peut quant à elle être mesurée par porosimétrie mercure. Cette technique consiste à remplir les pores de mercure en augmentant la pression. La quantité de mercure introduite dans les pores permet de calculer la porosité du matériau.

L'analyse d'image permet également d'évaluer la porosité des matériaux macroporeux lorsque ceux-ci présentent des parois lisses, verticales et un diamètre constant sur toute la profondeur des pores. Une photo de la face d'initiation des pores permet, par reconnaissance de forme, de déterminer la densité des pores et leur diamètre. La porosité, dans ce cas, pouvant être définie par le ratio de la surface attribuée au pore par rapport à la surface occupée par la couche poreuse, elle peut être calculée.

Les méthodes de caractérisation doivent être adaptées en fonction du diamètre des pores. Il est donc nécessaire de connaître la morphologie du silicium poreux.

I.3.2 Morphologie

Nous avons vu précédemment que le silicium poreux pouvait être utilisé dans différents domaines d'applications. Cette caractéristique est due en partie à la richesse de sa morphologie que l'on peut quantifier en termes de : taille, forme, orientation, branchage, interconnexions et distribution des pores [14].

Zhang [27] reporte dans ses publications un résumé schématique des diverses morphologies (Figure I.4). Le poreux est classé suivant six aspects : sa forme, son orientation, la forme terminale et le branchage de ses pores, le degré de remplissage des macropores, et les variations de morphologie en fonction de la profondeur. Nous allons essentiellement détailler ci-dessous le branchage et l'orientation des pores, deux facteurs importants pour la réalisation des couches de diffusion de gaz. Les variations de la morphologie en profondeur seront détaillées dans le paragraphe I.7 portant sur les problématiques des couches épaisses de silicium poreux.

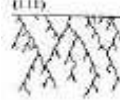
 1a)	 1b)	 1c)	 1d)	(1) Shape a) Round b) Square c) Star d) dendrites		
 2a)	 2b)	 2c)	 2d)	(2) Orientation a) Aligned to $\langle 100 \rangle$ and sources of holes b) Roughly aligned to source of holes c) Partially aligned to $\langle 100 \rangle$ and source of holes d) Aligned only to $\langle 100 \rangle$		
 3a)	 3b)	 3c)	(3) Shape of a pore bottom a) Shallowly curved b) Circular c) Oval			
 4a)	 4b)	 4c)	(4) Fill of macropores a) Unfilled with micro PS b) Partially filled c) Fully filled			
 5a)	 5b)	 5c)	 5d)	 5e)	 5f)	(5) Branching a) Smooth wall b) Branches less than pore diameter c) Second level branched only d) Dendritic branches e) Main pores with second and third level branches f) Close, random and short branches
 6a)	 6b)	 6c)	(6) Depth variation of PS layer a) A single layer of micro PS b) A single layer of macro PS with smaller pore diameter near the surface c) A thick layer of micro PS on top of macro PS (the wall of a macropores may be covered by micro PS)			

Figure I.4 : Structure du silicium poreux [27]

I.3.2.1 L'orientation

L'orientation des pores dépend du type de silicium poreux (micro, meso, macroporeux), ainsi que de l'orientation du substrat initial, et des conditions d'injection et de diffusion des trous (p) dans ce substrat [14, 28].

Dans le cas de pores de petits diamètres, inférieur à 10 nm (silicium microporeux) aucune orientation n'est clairement définie [14].

Au contraire, pour des pores de diamètre plus important, à l'exemple du silicium macroporeux formé dans un silicium de type N illuminé en face arrière, cette orientation est

clairement définie et a été observée par Lehmann [28], Rönnebeck et al. [29] et Föll et al. [30]. Dans un silicium de plan (100), les pores primaires croissent préférentiellement suivant la direction $\langle 100 \rangle$ et présentent un branchage peu prononcé (Figure I.5 a). Cependant, dans les autres cas, une formation de pores secondaires est observée si l'angle entre la surface de la plaquette et le plan (100) est important. La formation de pores secondaires est d'autant plus marquée que cet angle est prononcé (Figure I.5 b et c). Dans le cas particulier d'un silicium d'orientation (111), une croissance des macropores primaires suivant la direction $\langle 113 \rangle$ est clairement observée ainsi qu'un branchage dans la direction $\langle 111 \rangle$ (Figure I.5 d).

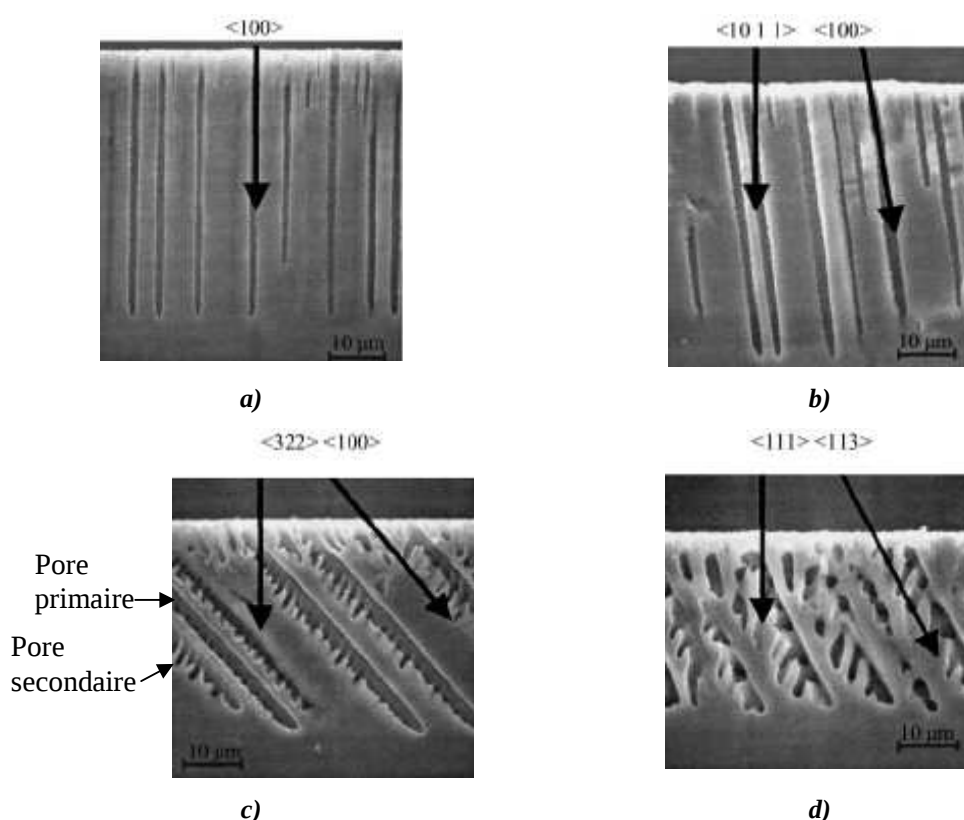


Figure I.5 : Dépendance de l'orientation de macropores réalisés dans un silicium type N illuminé en face arrière avec une initiation aléatoire des pores dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique, d'eau et de surfactant. La surface est orientée $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ pour le cas a), $\langle 10\ 1\ 1 \rangle$ pour b), $\langle 3\ 2\ 2 \rangle$ pour c) et $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ pour d) Föll et al. [30]

Pour les pores de diamètre intermédiaire (silicium mésoporeux) les tendances de croissance sont similaires à celles relevées pour le silicium macroporeux. Le pore principal croît suivant la direction $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ lors de l'utilisation d'un substrat de plan (100) (Figure I.10 et Figure I.11) et suivant la direction $\langle 1\ 1\ 3 \rangle$ pour une plaquette de silicium de plan (111) (Figure I.6).

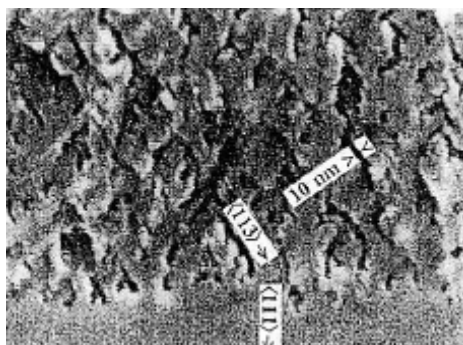


Figure I.6 : Coupe MEB de silicium mesoporeux réalisé dans un substrat de type N et de plan (111).

Lehmann et al. [31]

I.3.2.2 Le branchage

Le branchage est généralement favorisé par les conditions employées pour réaliser des pores de petit diamètre. Les degrés de branchage et d'interconnexion des pores dépendent fortement du dopage du silicium.

Quel que soit le type de dopage, dans un silicium dégénéré (dopage supérieur à 10^{19} cm^{-3}), les pores primaires croissent perpendiculairement à la surface de la plaquette avec des pores secondaires sur leurs parois (Figure I.7) [32, 33].

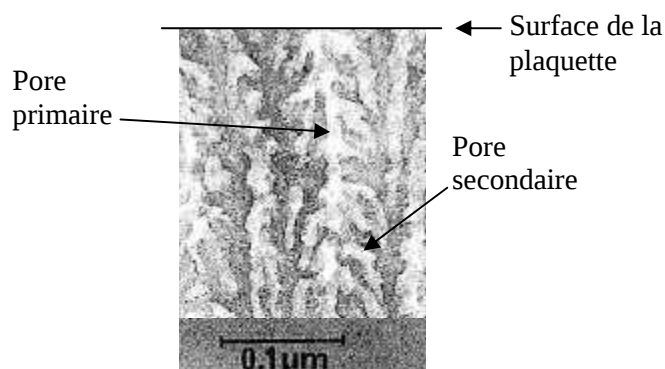


Figure I.7 : Image TEM de silicium poreux réalisé dans un silicium de type P de résistivité 0,01 $\Omega \cdot \text{cm}$ [33]

Dans un silicium de type P dont le dopage est compris entre 10^{15} et 10^{18} cm^{-3} , le branchage des pores est difficilement évaluable (Figure I.8) [33]. En effet, avec ce niveau de dopage du silicium microporeux est généralement formé.



Figure I.8 : Image TEM de silicium poreux réalisé dans un silicium de type P de résistivité 1 $\Omega.cm$ [33]

Dans le cas du type N, le degré de branchage est fonction de l'orientation de la surface de la plaquette et plus précisément de l'orientation du pore primaire par rapport à celle-ci (Cf. le paragraphe précédent).

Compte tenu des besoins de notre application, deux types de silicium poreux peuvent nous intéresser. Le silicium mesoporeux, de par ses pores de petites dimensions est interconnectés, peut favoriser la répartition du gaz à la surface du silicium poreux. Le silicium macroporeux dans un substrat d'orientation (100) avec des diamètres de pores de quelques micromètres présentant une orientation définie et rectiligne, permettra un apport direct du gaz vers la face de sortie de la couche de diffusion de gaz. En revanche, il n'y aura pas de diffusion latérale du gaz. Nous devons favoriser la formation de macropores aux parois lisses ou présentant un faible taux de branchage afin d'éviter la formation de zones mortes inutiles, pouvant servir de zones de stockage et ne participant pas directement à la conduction du gaz. Afin de déterminer le type et le dopage du substrat silicium approprié nous permettant d'obtenir du silicium méso ou macroporeux, nous allons étudier l'influence des caractéristiques du dopage sur le diamètre des pores.

I.3.3 Influence du type de silicium et du dopage sur le diamètre des pores

Le dopage du substrat est le paramètre qui influence le plus la morphologie du silicium poreux.

Le silicium de type P peut être classé en trois catégories en fonction de sa concentration de dopants (N_A) [27]. Il est considéré comme faiblement dopé pour $N_A < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, modérément dopé pour $10^{15} < N_A < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et fortement dopé pour $N_A > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En ce qui concerne le silicium de type N, il peut être classé en deux catégories. La première correspond à un silicium dont la densité d'éléments dopants est

supérieure à 10^{18} cm^{-3} et ne nécessite pas l'illumination du silicium pour obtenir du silicium poreux. La seconde correspond à une concentration de dopant inférieure à 10^{18} cm^{-3} nécessitant généralement l'illumination du silicium.

Généralement, pour des électrolytes usuels (HF/H₂O avec ou sans alcool), le diamètre des pores est fonction du dopage.

Le silicium modérément dopé de type P permet d'obtenir des pores compris entre 1 et 10 nm de diamètre. Ces pores sont fortement interconnectés (Figure I.4 5f).

Pour le silicium de type N ou P fortement dopé, le diamètre typique des pores est compris entre 10 et 100 nm. L'interconnexion des pores dans ce cas est moindre par rapport au cas précédent cité (Figure I.4 5e).

En ce qui concerne le silicium de type P faiblement dopé, les pores peuvent présenter deux distributions distinctes et continues de diamètre de pores. Ainsi, il est possible d'obtenir de larges pores de l'ordre du micromètre ou des petits pores de l'ordre du nanomètre (Figure I.4 6c). Il est également possible d'obtenir des macropores contenant des micropores (Figure I.4 4a-c). Ces distributions dépendent du potentiel appliqué et de la nature de l'électrolyte. L'emploi d'un électrolyte HF / éthanol / H₂O (de ratio : 5 : 6 : 9) ou HF / Triton X 100 / H₂O permettra l'obtention de macropores [34, 35], tandis qu'un électrolyte HF / acide acétique, produira des macropores remplis de silicium mésoporeux [36].

Enfin, le silicium de type N, de dopage inférieur à 10^{18} cm^{-3} , permettra d'obtenir sous illumination une large gamme de diamètres de pores compris entre 10 nm et 10 μm , généralement rectilignes et sans interconnexion (Figure I.4 5a-d).

Pour résumer, dans un électrolyte HF / éthanol (Figure I.9) la taille des pores augmente avec l'augmentation du dopage pour un silicium de type P modérément et fortement dopé tandis qu'elle décroît dans un silicium de type N [14].

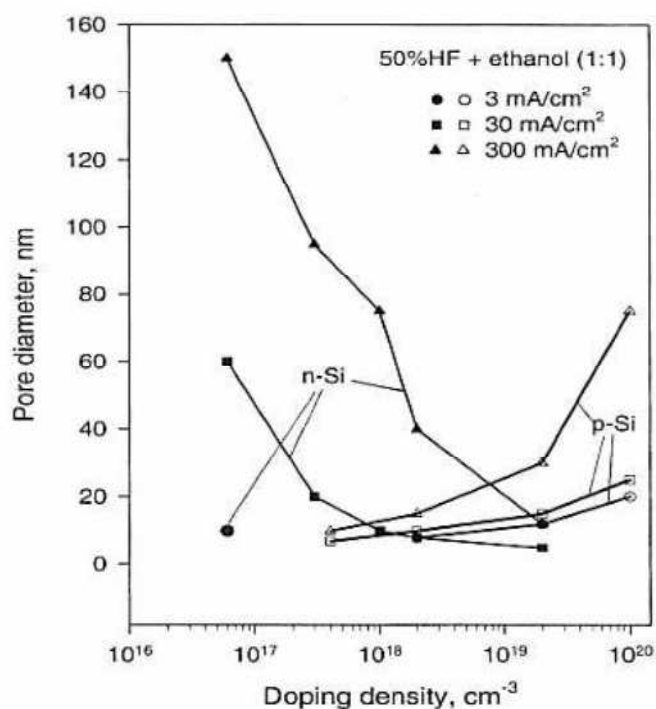


Figure I.9 : Diamètre des pores du silicium poreux réalisés dans un électrolyte HF (50%) + éthanol (1 : 1) en fonction de la concentration de dopant et de la densité du courant [31]

Les clichés MEB ayant permis à Lehmann et al. d'établir l'évolution du diamètre des pores du silicium poreux en fonction de la concentration de dopage et de la densité du courant (Figure I.9) sont reportés Figure I.10 et Figure I.11.

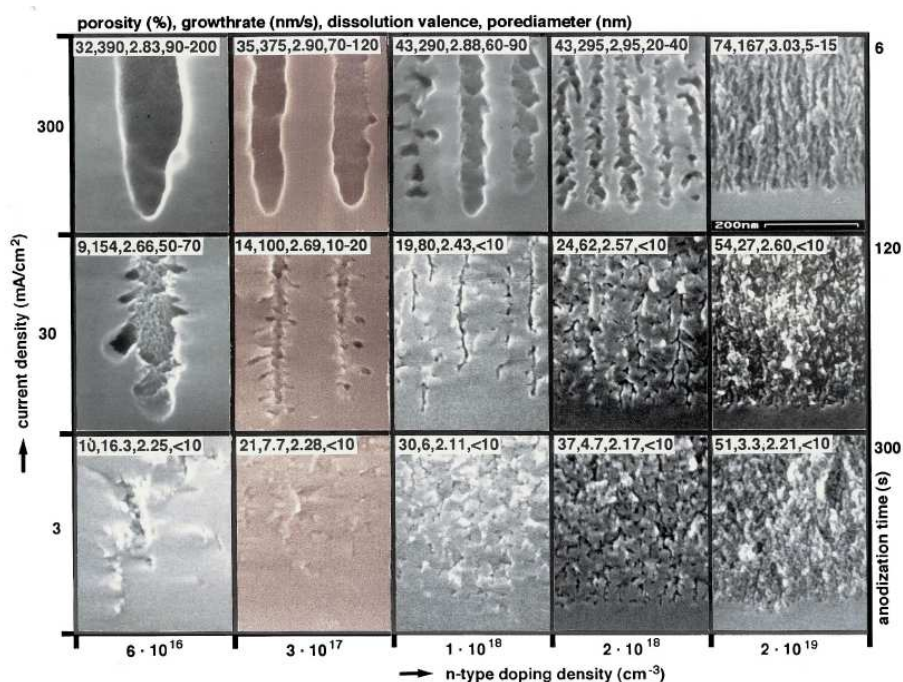


Figure I.10 : Images MEB de l'interface silicium poreux / silicium massif pour un type N, plan (100) dans une solution de HF (50%) éthanol (1 : 1) [31]

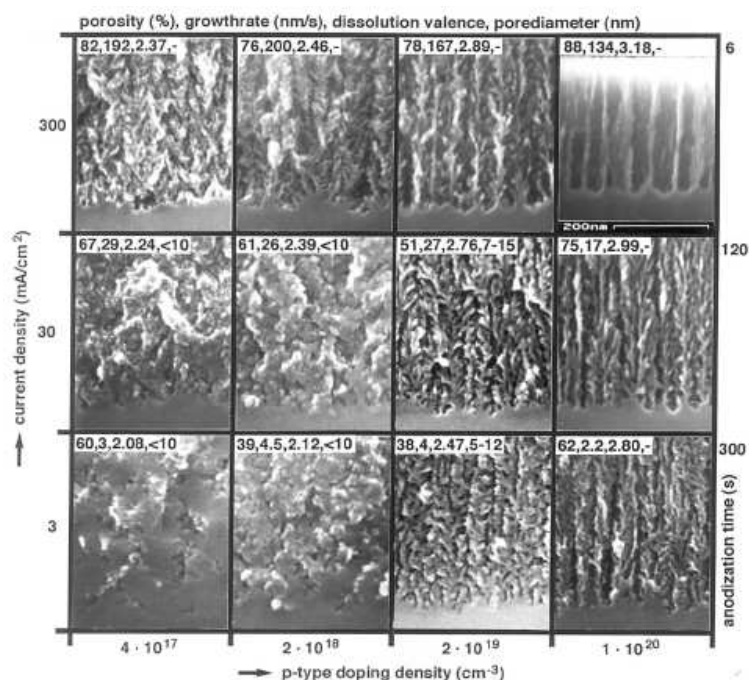


Figure I.11 : Images MEB de l'interface silicium poreux / silicium massif pour un type P, plan (100) dans une solution de HF (50%) éthanol (1 : 1) [31]

Pour rappel, notre application nécessite du silicium mesoporeux ou du silicium macroporeux. Ce dernier doit privilégier des diamètres de pores de quelques micromètres présentant une orientation définie et rectiligne et des parois lisses ou présentant un faible taux de branchage.

Pour cela, les deux types de silicium (N et P) peuvent nous permettre de réaliser la couche de diffusion de gaz. Ainsi, afin d'obtenir du silicium mesoporeux, nous pourrions employer du silicium de type N ou P fortement ou modérément dopé. En ce qui concerne le silicium macroporeux, du silicium de type P faiblement dopé ($N_A < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et de type N avec une densité de dopage inférieure à 10^{18} cm^{-3} pourront être utilisés.

Le type du silicium influe également sur l'épaisseur des parois des pores. Pour un silicium de type P, les parois des pores sont plus fines que dans un type N et donc plus fragiles surtout pour des couches épaisses (Figure I.12). Lehmann et al. reportent [37] également que la morphologie et la direction de croissance des macropores dans un silicium de type P sont moins stables en profondeur que dans un type N.

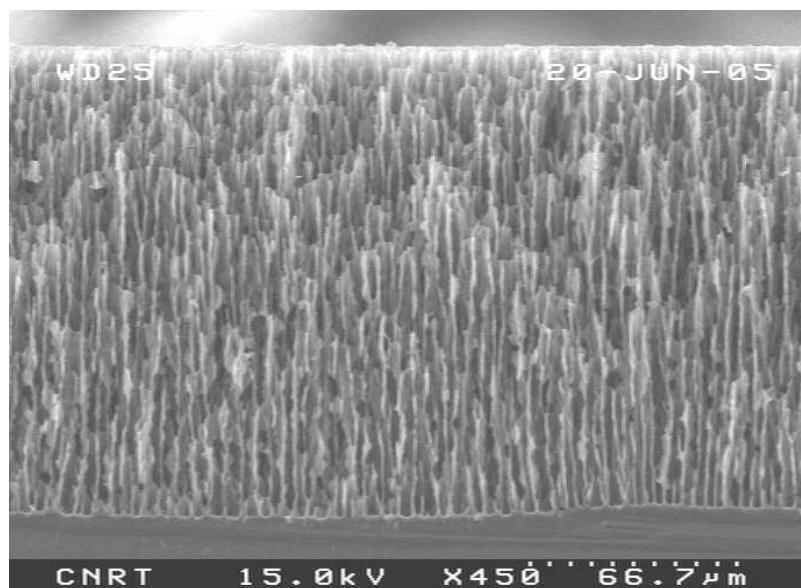


Figure I.12 : Image MEB de macropores réalisés dans un silicium de type P, de résistivité 30-50 Ω .cm, d'orientation $\langle 100 \rangle$ anodisé pendant 1h avec une densité de courant de 14 mA/cm² dans un électrolyte HF (30 %) / H₂O / Triton X 100®. Epaisseur de couche : 166 μ m, diamètre de pore : 4,5 μ m et distance inter-pores : < 500 nm

Nous avons donc sélectionné un silicium de type N pour réaliser nos couches de diffusion de gaz, afin d'obtenir une couche poreuse épaisse (plusieurs centaines de micromètres) et des parois épaisses (de l'ordre du micromètre au minimum) assurant une tenue bonne mécanique de la structure.

I.3.4 Influence du type de silicium et de son dopage sur la vitesse de croissance des pores

La concentration de dopage n'influence pas seulement la morphologie du silicium poreux. Elle agit également sur la vitesse de formation des pores (Figure I.13).

Pour du silicium de type P, la vitesse de croissance est relativement constante pour un dopage compris entre 10^{16} cm⁻³ et 10^{19} cm⁻³. Cela s'explique par un nombre suffisant de trous (p) nécessaire à l'anodisation du silicium au dessus de 10^{16} cm⁻³.

En ce qui concerne le type N, la vitesse décroît avec l'augmentation de la concentration de dopage. Les vitesses de gravure dans le type N sont plus importantes que dans le type P pour un dopage inférieur à 10^{19} cm⁻³, dans le cas de densités de courant comprise entre 30 mA/cm² et 300 mA/cm². Pour des densités plus faibles (3 mA/cm²) cette différence de vitesse de gravure est vérifiée jusqu'à 10^{18} cm⁻³.

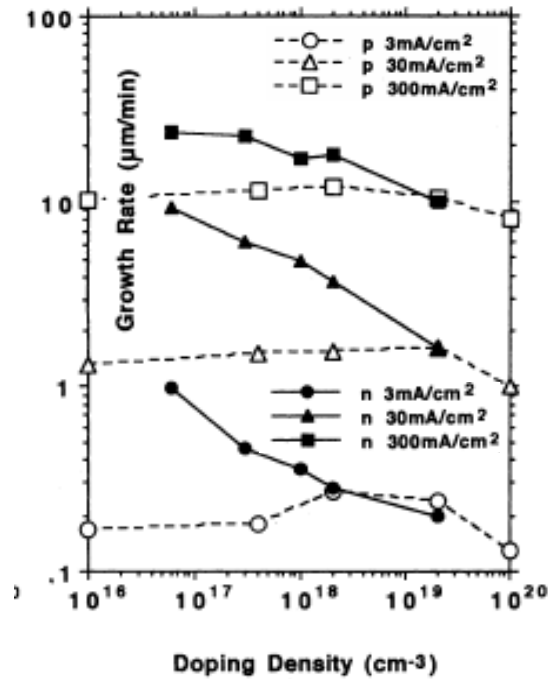


Figure I.13 : Vitesse de croissance de silicium micro et mesoporeux réalisé dans un électrolyte HF (50%) + éthanol (1 : 1) en fonction de la concentration de dopage et de la densité du courant [31]

Un silicium de type N ayant été retenu pour réaliser les couches de diffusion de gaz, nous aurons tendance à travailler avec des courants élevés afin d'atteindre une vitesse de croissance la plus grande possible, sans pour autant entrer dans le régime d'érosion qui sera détaillé dans le paragraphe suivant.

I.4 Principes généraux de fabrication

La formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif. Afin de réaliser cette anodisation, des systèmes comportant de deux à quatre électrodes peuvent être utilisés (deux électrodes de travail plus une ou deux électrodes de référence). L'intérêt de travailler à trois ou quatre électrodes est d'accroître la précision de la mesure du potentiel en rapprochant les électrodes de référence au plus près de la plaquette.

Dans un système à deux électrodes (Figure I.14), elles permettent à la fois d'imposer et de mesurer le courant ou le potentiel. L'électrode d'anode ou de travail est constituée par le silicium [38]. La face avant de la plaquette silicium sera donc consommée au fur et à mesure de l'anodisation tandis que la face arrière servira à la prise de contact pour la polarisation. L'électrode de cathode ou contre électrode est positionnée en vis-à-vis de la plaquette. Ces deux électrodes sont connectées à une source contrôlée qui impose soit la tension soit le courant pendant la durée de l'anodisation du silicium. La polarisation peut être de valeur

constante, en forme de rampe, ou en mode pulsé. L'intérêt du mode pulsé est de s'affranchir de la variation de la concentration de l'électrolyte dans les pores (Cf. paragraphe I.7.1). L'électrolyte servant à l'attaque contient de l'acide fluorhydrique (HF) dilué dans lequel baignent les électrodes. Le matériel et les électrolytes utilisés au LMP seront détaillés dans le paragraphe I.5.

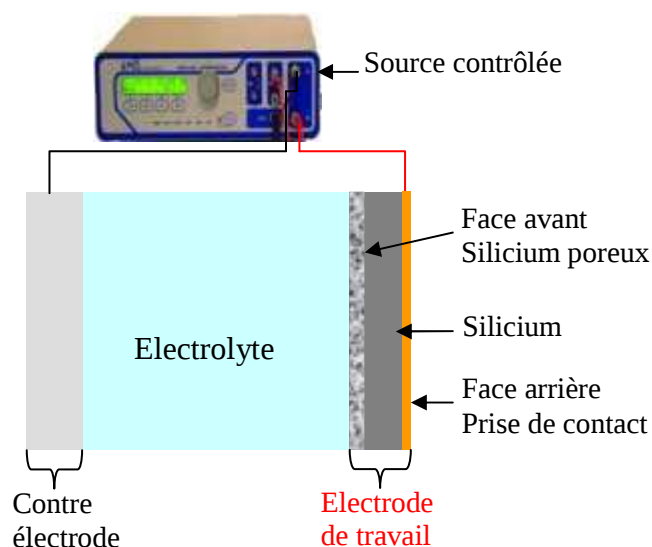


Figure I.14 : Schéma de principe d'un système d'anodisation du silicium à deux électrodes

I.4.1 Anodisation galvanostatique ou potentiostatique

Il existe deux modes d'anodisation contrôlée : le mode potentiostatique et le mode galvanostatique. Dans le premier mode, le potentiel est fixé, tandis que pour le second c'est le courant.

Le mode potentiostatique est très peu utilisé pour anodiser le silicium. Quelques travaux, réalisés par Theunissen et al. [39], Parkhutik [40] et Sudesh et al. [41] ont été effectués dans ce mode. Il présente cependant un intérêt pour les couches épaisses comme il sera discuté dans le paragraphe II.3.2.2-b.

Le mode galvanostatique est de loin le plus utilisé. Il permet un meilleur contrôle de la porosité, de l'homogénéité et de l'épaisseur de la couche poreuse ainsi qu'une plus grande reproductibilité des résultats par rapport au mode potentiostatique [26]. En effet, ce mode permet d'apporter à l'électrode un nombre de charges constant en fonction du temps d'anodisation. Cela permet donc de mesurer facilement le nombre de charges participant à la réaction et de calculer la valence de dissolution [31]. De plus, il assure une vitesse constante de la croissance des pores pour des couches d'épaisseurs modérées ($< 100 \mu\text{m}$).

Quel que soit le mode de polarisation, le contact entre un semi-conducteur et un électrolyte est assimilable à une jonction. Les réactions sont, par conséquent, conditionnées par le comportement de cette interface.

I.4.2 Interface semi-conducteur – électrolyte

Afin d'étudier l'interface semi-conducteur – électrolyte, nous allons nous intéresser à la jonction. Gerischer [42] a proposé une description des états énergétiques et électroniques d'un électrolyte comparable à celle des solides. Ainsi $E_{F,redox}$ qui est définie comme l'énergie pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite équivaut au niveau de Fermi pour le solide.

Lors de la mise en contact des deux phases, un transfert de charges s'opère et aboutit à l'égalisation des niveaux de Fermi de chaque côté. Cet équilibre conduit généralement à une modification du profil énergétique de chacun des deux milieux au voisinage de l'interface, avec formation d'une zone de charges d'espace (ZCE) du côté semi-conducteur et une zone principalement contenue dans la double couche de Helmholtz du côté de l'électrolyte. La double couche de Helmholtz est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface principalement en contact avec des solutions. Etant donné que la densité de porteurs dans un électrolyte est comparable à celle d'un métal et que celle-ci est très supérieure à celle d'un semi-conducteur non-dégénéré, la zone de charge d'espace s'étend essentiellement dans le semi-conducteur tout comme dans une jonction semi-conducteur - métal. L'épaisseur de la couche de Helmholtz est quant à elle négligeable par rapport à celle de la zone de charge d'espace dans le semi-conducteur et la chute de potentiel a lieu essentiellement dans le semi-conducteur. Ainsi, le modèle d'interface semi-conducteur / électrolyte, le plus simple et le plus couramment utilisé est celui d'une diode Schottky. Ce modèle reste valable tant que l'on travaille dans le régime de formation du silicium poreux. En effet, l'anodisation du silicium peut être réalisée dans plusieurs régimes distincts. Le régime de formation du silicium poreux et le régime d'érosion.

I.4.3 Mécanismes de dissolution

La réaction de dissolution du silicium poreux est la résultante d'un équilibre entre le transport de masse dans l'électrolyte et le transfert de charge des porteurs à la surface de l'électrode de silicium. Dans ce paragraphe, nous détaillons les mécanismes de dissolution du silicium plan (100) dans un électrolyte aqueux. Ces mécanismes ont été modélisés par Lehmann et Gösele [16]. Les modèles sont à l'heure actuelle largement admis et utilisés.

I.4.3.1 Régime de formation du silicium poreux

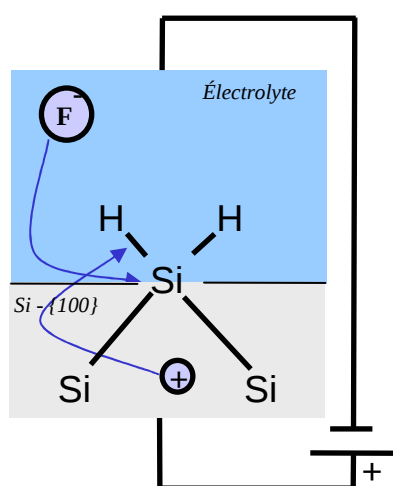


Figure I.15 : Dissolution du silicium
étape 1

Lorsque la plaquette est plongée dans l'électrolyte, les ions H^+ viennent spontanément passiver les liaisons pendantes du silicium. Dans cette configuration le silicium est inerte face à l'acide fluorhydrique. En effet, l'électronégativité de l'hydrogène est proche de celle du silicium ce qui induit une faible polarisation (Hydrogène : 2,1 – Silicium : 1,8 sur l'échelle de Pauling).

Lorsqu'un trou (p), injecté par polarisation extérieure, rejoint la surface de la plaquette, les ions fluor se substituent aux ions hydrogène par attaque nucléophile pour former une liaison Si-F.

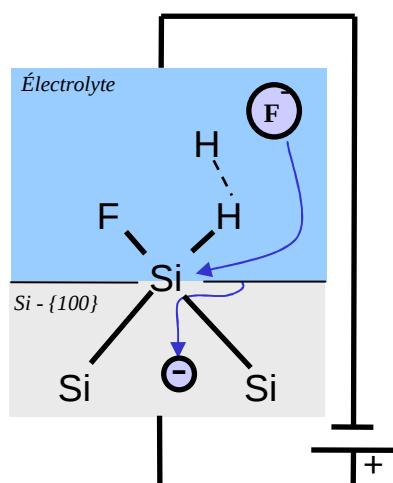


Figure I.16 : Dissolution du silicium
étape 2

Du fait de la polarisation induite par le groupe Si-F, un autre ion F^- se substitue à l'ion H^+ restant et vient former une 2^{ème} liaison Si-F. En effet, le fluor présente une forte électro-négativité par rapport à l'hydrogène (Hydrogène : 2,1 – fluor : 4 sur l'échelle de Pauling). Du dihydrogène est alors généré puis est libéré sous forme gazeuse dans la solution. Un électron est également injecté dans l'électrode négative. Deux trous (p) sont nécessaires pour former les liaisons Si-F, la réaction est donc divalente.

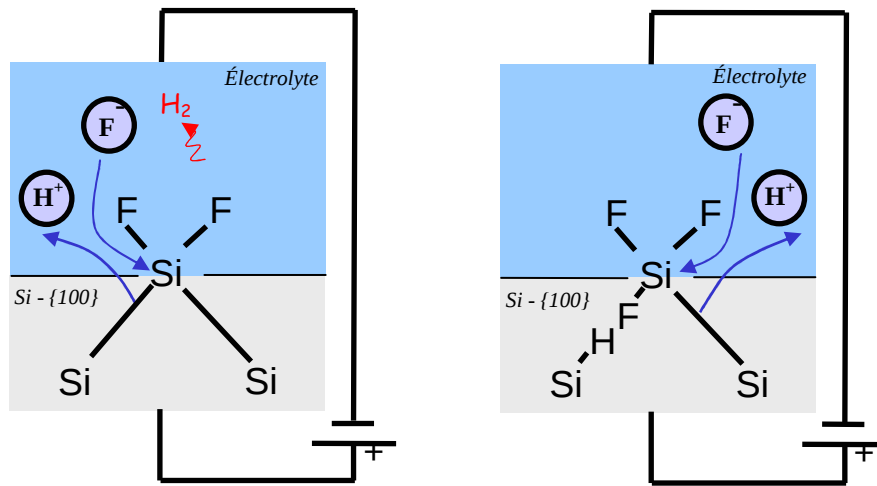
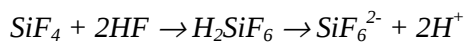
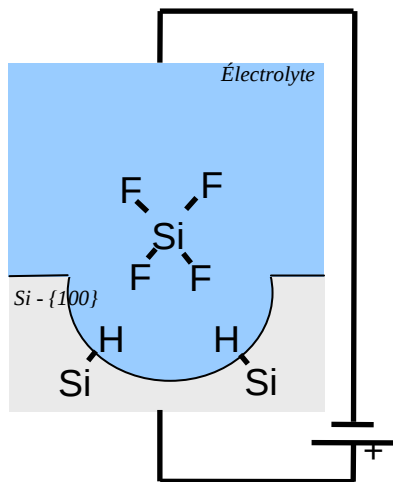


Figure I.17 : Dissolution du silicium étape 3 et 4

A cet instant, les liaisons Si-Si affaiblies par les groupes Si-F peuvent être attaquées par l'acide fluorhydrique. Du SiF_4 est alors libéré dans la solution. Cette molécule réagit avec l'acide fluorhydrique selon la réaction :



Equation I.3

Figure I.18 : Dissolution du silicium
étape 5

Le processus de dissolution continue sur les nouvelles liaisons pendantes avec la répétition des étapes 1 à 4. Les trous (p) contenus dans l'électrode privilégiant le chemin le plus court pour rejoindre l'interface silicium / électrolyte vont donc traverser la plaquette pour converger préférentiellement au fond de cette dépression et former un pore.

I.4.3.2 Le régime d'érosion

Lors de l'établissement du régime d'érosion, des liaisons Si-OH se substituent aux liaisons passivantes Si-H. Ces liaisons sont à leurs tours remplacées par des liaisons Si-F à l'instar de la réaction d'anodisation précédente avec l'apport de deux trous (p).

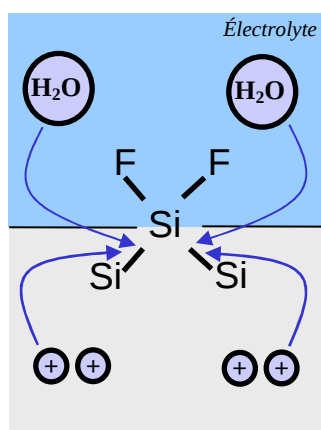


Figure I.19 : Erosion du silicium
étape 3 et 4

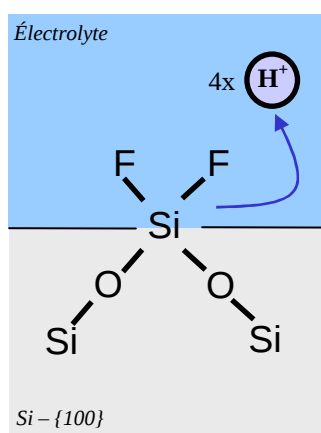


Figure I.20 : Erosion du silicium
étape 5

Contrairement au régime de formation du silicium poreux, avec l'apport de 4 trous (p), les liaisons Si-O-Si se substituent aux liaisons Si-Si.

L'électrolyte étant à base d'HF, l'oxyde formé est gravé chimiquement par la solution.

Ce régime est caractérisé par la compétition entre la formation de l'oxyde et sa gravure par l'acide fluorhydrique.

I.4.4 Caractéristiques I-V d'une électrode en silicium dans un électrolyte acide

Ces différents régimes peuvent être caractérisés avec les courbes I-V qui diffèrent en fonction du type de silicium et de la présence ou non d'une illumination. Cela s'explique par la différence de concentration en trous d'un matériau à l'autre, trous dont la présence est requise pour activer la réaction anodique. Une illumination suffisante d'un matériau de type N génèrera suffisamment de trous, pour lui conférer un comportement similaire au silicium de type P. En effet, l'illumination permet de générer des paires électrons – trous et par conséquent des trous dont la quantité initialement insuffisante dans le type N empêchait toute réaction électrochimique (paragraphe I.4.5.1). Sous illumination, les caractéristiques I-V (Figure I.21) auront donc une allure globalement similaire quel que soit le type de silicium, avec des potentiels caractéristiques correspondant à des pics de densité de courant J_1 , et J_3 et à des minima J_2 , et J_4 .

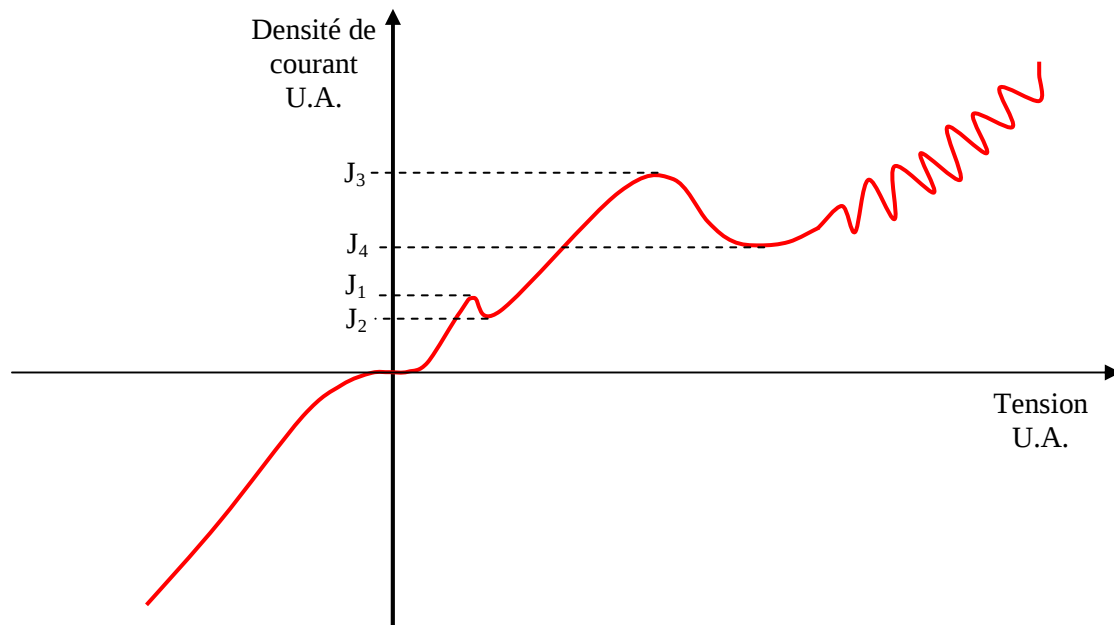


Figure I.21 : Allure de la caractéristique $I=f(V)$ pour du silicium type N illuminé ou P sans et avec illumination. Tiré de [43]

Pour une densité de courant inférieure à J_1 , le courant varie exponentiellement par rapport à la tension. Le comportement de la structure est similaire à celui d'une diode Schottky. Dans cette région, le silicium est dissout localement avec une valence de réaction de 2 pour former le silicium poreux. La gravure est limitée par la diffusion des trous [43] (Figure I.22-a). En se rapprochant de la densité de courant J_1 , le silicium poreux formé ne présente plus une couche homogène. En effet, le régime d'électropolissage commence à s'établir. Nous nous trouvons dans un régime transitoire ou intermédiaire.

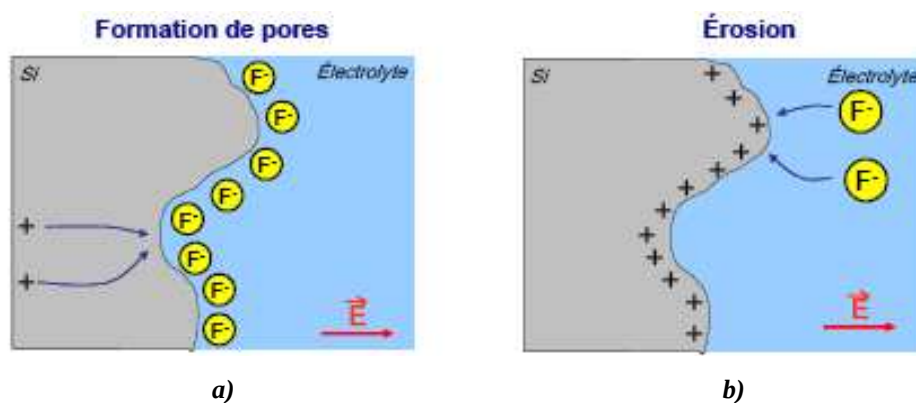


Figure I.22 : Représentation schématique de répartition des trous (p) et des ions F^- lors du régime de formation du silicium poreux (a) et lors du régime d'érosion (b) [44]

L'électropolissage est la dissolution homogène du matériau sur la surface anodisée. Le pic de courant J_1 correspond à la valeur du courant d'électropolissage noté J_{PS} , encore nommé courant critique ou d'érosion. Au delà de cette valeur, la valence de réaction électrochimique est comprise entre 2 et 4 avec une dissolution du silicium en deux étapes. L'oxyde formé anodiquement à la surface de la plaquette est dissout par l'acide fluorhydrique contenu dans l'électrolyte. Ce régime étant établi à fort courant, un grand nombre de charges est injecté dans l'électrode. La surface de la plaquette présentant ainsi un grand nombre de trous (p), la gravure est limitée par la diffusion d'ions F^- [43] (Figure I.22-b). Les ions F^- , migrant dans le champ électrique imposé par la polarisation, vont se diriger préférentiellement vers les proéminences de la surface de la plaquette. La surface va ainsi être aplanie et polie [44].

Au-delà de J_{PS} , nous pouvons néanmoins distinguer deux régimes distincts.

Entre les densités de courant J_2 et J_3 , la vitesse de croissance de l'oxyde est inférieure à sa vitesse de dissolution. L'oxyde est gravé au fur et à mesure de sa croissance.

Au delà de J_3 , de par le nombre très élevé de trous disponibles à l'interface silicium – électrolyte, la vitesse de croissance de l'oxyde augmente et prend le pas sur la dissolution chimique. Une isolation électrique entre l'électrode et l'électrolyte empêchant les charges de circuler apparaît alors, freinant ainsi la formation de l'oxyde. Ce dernier commence à être gravé significativement par l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que la croissance de l'oxyde redevienne plus rapide que sa dissolution. Par conséquent, si nous fixons une densité de courant au-delà de J_3 , un régime oscillatoire est observable sur la tension. Ces oscillations pouvant être entretenues pendant plusieurs heures dans un électrolyte aqueux, peuvent s'initier spontanément ou par des créneaux de tension ou de courant. En contrôle potentiostatique, ces oscillations sont assimilables à des sinusoïdes, avec la première demi période correspondant à l'instant où la densité de courant vaut J_4 . En contrôle galvanostatique ces oscillations de potentiel perdent leurs allures quasi-sinusoïdales. Elles présentent des montées en potentiel lentes et des décroissances rapides [43].

Plusieurs paramètres influent sur la valeur de J_{PS} . Cette densité de courant est fonction de la température (T) et de la concentration en acide fluorhydrique (C) de l'électrolyte (Figure I.23) [45]. Plus la concentration de la solution est élevée, plus haute est la limite de la densité de courant critique. En revanche, le seuil de changement de régime est indépendant de la concentration de dopant et du type du silicium utilisé comme le montre pour ce dernier cas la Figure I.23.

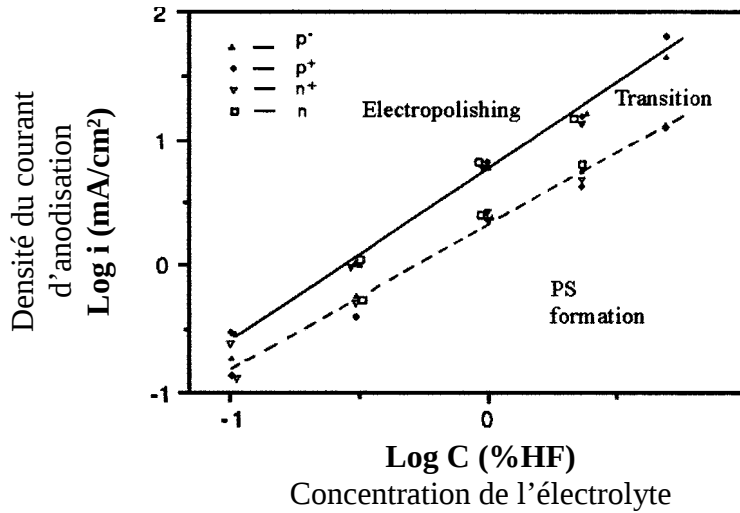


Figure I.23 : Régimes de formation du silicium poreux en fonction de la concentration de HF de l'électrolyte et du type de silicium à température ambiante (environ 22°C). Zhang et al. [46]

I.4.4.1 Modèle d'initiation des pores

En régime de porosification, l'initiation des pores va être influencée par l'état de surface de la plaquette de silicium. Quelle que soit sa qualité de fabrication, la surface de la plaquette n'est pas parfaitement plane à l'échelle atomique. Elle comporte quelques irrégularités à la surface. L'activation de la réaction d'électrolyse à la surface d'une électrode de silicium a la particularité d'être accrue là où la surface présente une courbure [14], [46]. Pour une surface sphérique représentée Figure I.24, la courbure de la surface affecte le champ électrique, ξ , selon la relation :

$$\xi(r) = \frac{qN_B}{3\epsilon} \left[-(x + r_0) + \frac{(r_0 + x_d)^3}{(x + r_0)^2} \right] \quad \text{Equation I.4}$$

où $r = x + r_0$, N_B est la densité de donneurs ionisés, q la charge d'un électron, r_0 le rayon de courbure de l'interface, x_d la largeur de la ZCE, et x l'axe des coordonnées polaires. D'après l'Equation I.4, l'intensité du champ électrique augmente considérablement lorsque le rayon de la dépression est proche ou inférieur à la largeur de la ZCE d'une surface plane. L'augmentation du champ électrique, implique une augmentation du courant au niveau des surfaces incurvées, par rapport aux surfaces planes. Le modèle décrivant cette initiation localisée est nommé : « Current Burst Model » [30] traduisant un phénomène de claquage localisé.

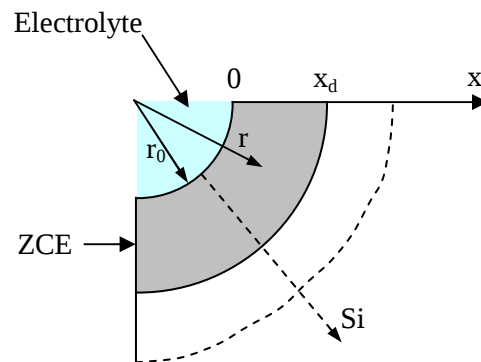


Figure I.24 Représentation d'une dépression présente à la surface d'une plaquette de silicium.

Tiré de [47]

La dissolution de la surface par électrolyse n'est donc pas uniforme. L'initiation des pores est favorisée au niveau de ces défauts et des sites de dépression. En effet, les trous (p) injectés dans l'électrode vont donc traverser préférentiellement la plaquette pour rejoindre l'interface silicium / électrolyte en privilégiant le chemin le plus court pour rejoindre les dépressions. La microrugosité de la surface augmentera donc avec la dissolution du silicium là où la réaction sera favorisée du fait de la présence de défauts surfaciques présentant une courbure. Ces sites de dépression à l'échelle atomique se transforment rapidement en pointes puis en pores [14] après une étape plus ou moins importante dite d'initiation aussi appelée phase de nucléation (Figure I.25). Durant cette phase le silicium peut être dissous en totalité et former un cratère.

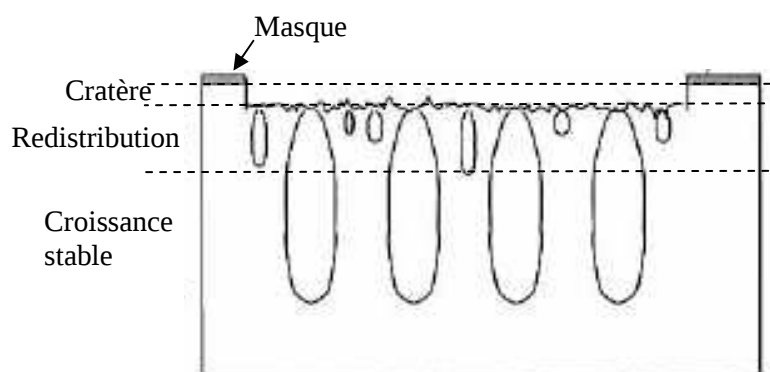


Figure I.25 : Illustration de l'initiation des pores. Tiré de [27]

Cette phase de nucléation à lieu avant le début de la croissance des pores proprement dit. L'épaisseur de la couche de nucléation varie en fonction de la résistivité du substrat (Figure I.26) [27]. Une fois cette première phase terminée, une seconde phase de croissance avec une redistribution des pores démarre. Dans cette phase, certains pores stopperont leur croissance tandis que d'autres continueront à croître et à augmenter en diamètre. Ainsi, la densité de pores en surface est plus importante que celle présente plus en profondeur dans la couche [47]. Une fois l'équilibre atteint, les pores continueront à croître de manière stable (pour des conditions d'anodisation constantes) avec une densité de pores globalement constante [48].

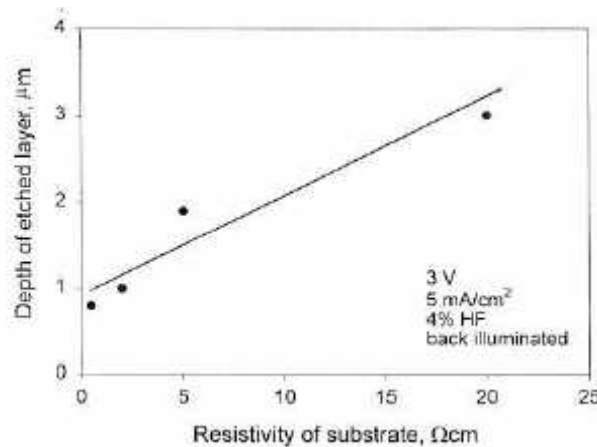


Figure I.26 : Epaisseur de la couche de nucléation au début de l'anodisation en fonction de la résistivité du substrat [27]

I.4.5 Effets électriques mis en jeu lors de la formation des pores

La formation du silicium poreux est globalement régie par le comportement des trous (p) dans la plaquette de silicium. Lors de la formation du silicium microporeux, les trous (p) participant à sa formation sont soumis au confinement quantique du fait de la très petite dimension des pores (de l'ordre de grandeur du nanomètre). La formation de pores plus larges, mésopores et macropores, est quant à elle dominée par la diffusion des trous (p).

Ainsi dans un silicium de type N illuminé en face arrière, la croissance du silicium macroporeux est conditionnée par la diffusion des trous (p) et par la zone de déplétion à l'interface électrolyte/silicium. Le silicium mésoporeux formé à partir de silicium fortement dopé, est quant à lui, obtenu par effet tunnel de porteurs générés à proximité de l'interface électrolyte/silicium. Intéressons nous tout d'abord au silicium macroporeux avec illumination du substrat.

I.4.5.1 Macropores dans un silicium de type N éclairé

Afin que les macropores croissent dans un silicium de type N avec un dopage inférieur à 10^{18} cm^{-3} de manière anisotrope, trois conditions doivent être remplies. Tout d'abord les trous (p) doivent être présents en quantité suffisante. Ensuite, les parois des pores doivent être passivées contre la dissolution, tandis que le fond des pores doit permettre la dissolution du silicium.

a. Génération des trous

Dans une électrode de type N trois types de charge sont présents : les électrons (n), les donneurs ionisés (N_D) et les trous (p). Ces derniers étant des porteurs minoritaires, leur concentration devra être accrue afin de favoriser la dissolution. Cet apport de trous (p), nécessaire pour tout niveau de dopage inférieur à 10^{18} cm^{-3} , pourra être réalisé par injection à partir d'une couche P^+ diffusée en face arrière ou à partir d'une illumination de celle-ci.

L'injection de trous (p) à partir d'une couche P peut poser des problèmes d'homogénéité d'épaisseur de la couche poreuse.

Dans le second cas, les trous, générés au niveau de la face arrière de la plaquette diffusent vers l'interface électrolytique pour participer à son anodisation. Dans le cas où les trous seraient générés plus profondément dans le matériau, jusque dans la ZCE, ils seraient immédiatement séparés par le champ électrique résidant dans cette zone et dirigés vers l'interface électrolytique, participant également à l'anodisation du silicium. La photogénération est maximale lorsque le courant d'anodisation sature pour une puissance d'illumination croissante.

La largeur de la bande interdite du silicium est de 1.12 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1100 nm dans le vide [43]. Au delà de cette longueur d'onde, l'énergie fournie par la lumière ne sera pas suffisante pour créer des paires électrons-trous. Pour rappel, les longueurs d'ondes pour le visible sont comprises entre 400 et 700 nm, pour le proche infra rouge entre 700 et 1400 nm et enfin pour l'infra rouge lointain entre 1400 et 1000000 nm. Pour une longueur d'onde de 1100 nm, la lumière pénètre profondément dans le silicium (Figure I.27) et peut ainsi créer quelques paires électrons-trous jusque dans les parois des pores malgré un taux de génération relativement faible. Cela peut générer des effets indésirables, et notamment le branchage, à éviter pour notre application. Pour limiter ce phénomène, il est possible de limiter l'étendue du proche infra rouge. Cette limitation dans le visible ou de proche infrarouge présente également l'avantage de diminuer l'échauffement de

l'électrolyte et de la plaquette de silicium limitant ainsi les risques de dérive de la cinétique de formation du silicium poreux (cf. paragraphe I.6.2).

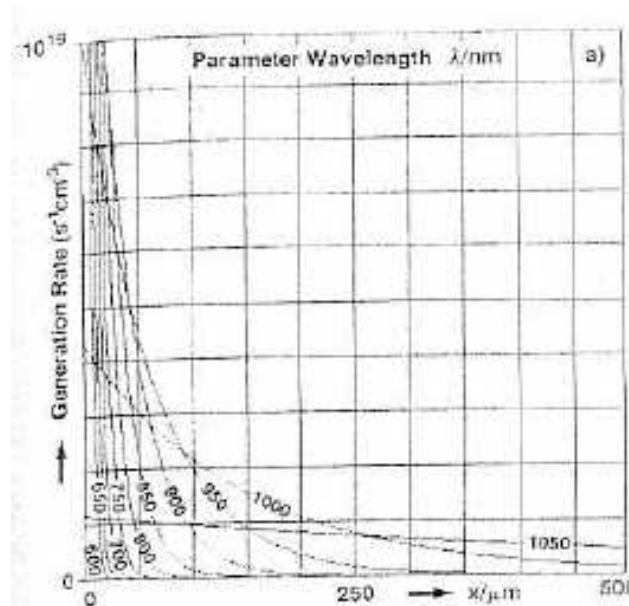


Figure I.27 : Calcul du taux de génération dans le silicium pour différente longueur d'onde monochromatique [43]

b. Passivation des parois des pores

Un premier modèle définissant la passivation des parois internes des macropores pour un silicium de type N a été proposé, dans les années 90, par Lehmann [38], Zang [47] et Searson [49]. Ce modèle définissait que si la distance séparant 2 pores était inférieure à $2W$, W étant la largeur de la ZCE, la paroi serait alors totalement passivée du fait de sa désertion. Ce modèle a été remis en question par Lehmann [37] et Rifai [48], dans les années 2000. En effet, dans le cas d'une production de macropores à partir de pores pré-initiés, des expériences ont permis de constater des distances inter-pores de $10W$, sans altération des murs des pores (Figure I.28). Ainsi, la passivation des pores semble plutôt régie par une faible concentration de trous dans les parois inter-pores. La zone de charges d'espace, quant à elle, n'est pas le phénomène prépondérant mais reste cependant important. En effet, dans le cas d'une initiation aléatoire, la distance inter-pores se stabilisera toujours aux alentours de $2W$.

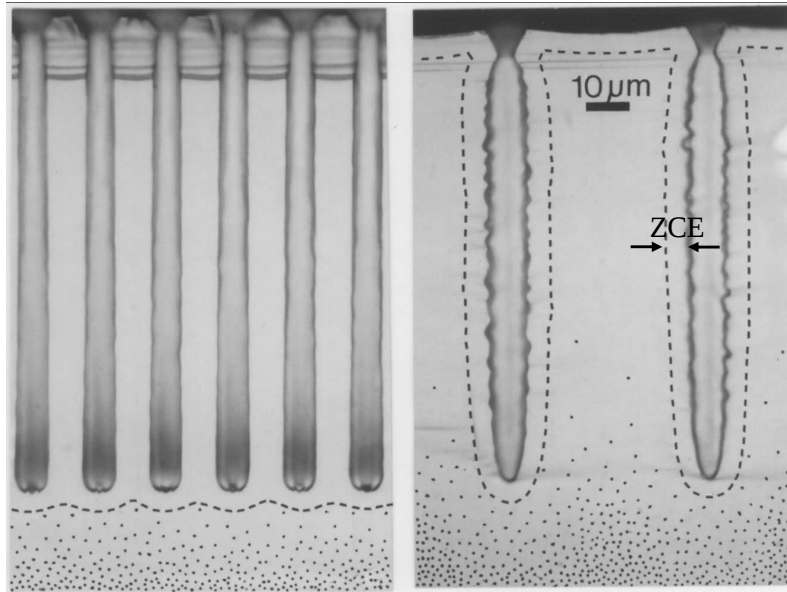


Figure I.28 : Macropores formés dans un silicium type N avec pré-initiation. La concentration des charges minoritaires est représentée par des points, la largeur de la ZCE par la ligne discontinue. Dans les deux cas les murs sont déplétés de trous (p) [37]

c. Croissance des pores

La croissance des pores est, quant à elle, assurée par la collecte des porteurs minoritaires au fond des pores. Généralement, la densité de courant au fond des pores est fonction de la polarisation appliquée. Dans le type N faiblement dopé sous illumination, la polarisation et la densité de courant sont découplées. Ainsi, le potentiel appliqué sur l'électrode durant la formation des macropores permet d'atteindre une valeur de courant proche de la valeur d'électropolissage en fond de pores, tout en conservant un courant en dessous de cette valeur hors de cette zone. Cette différence de régime permet aux macropores de croître [43].

I.4.5.2 Mésopores dans du silicium type N et P fortement dopé

a. Génération des trous

La formation du silicium mésoporeux est indépendante du type de silicium et est obtenu dans du silicium fortement dopé. La largeur de la ZCE diminuant avec l'augmentation du dopage du silicium, le champ électrique va fortement augmenter lors de la polarisation de celle-ci, permettant aux charges de traverser la ZCE par effet tunnel.

b. Croissance des pores

Le champ électrique dépend également de la géométrie de l'électrode. Ainsi, sous polarisation la largeur de la ZCE sera moins importante au fond des pores ou des dépressions que sur une surface plane (Figure I.29). Cette dépendance est mise en évidence par une simulation de Lehmann [31] dans laquelle la jonction de la diode Schottky est modélisée avec une forme sphérique pour le fond des pores et par une forme cylindrique pour les parois des pores.

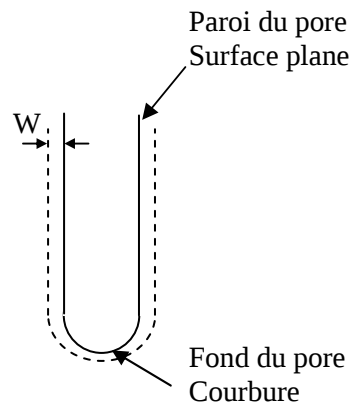


Figure I.29 : Largeur de la ZCE en fonction de l'état de surface

La zone de charge d'espace étant plus fine en fond de pore, la probabilité de transfert de charge par effet tunnel est plus élevée, augmentant la densité de courant en ce point. Le courant étant plus élevé en fond de pore que sur les murs, avec une valeur proche du courant d'érosion, permet aux mésopores de croître de manière relativement orientée.

I.4.6 Silicium poreux multi-couche

L'empilement de couches poreuses à morphologie variable est principalement utilisé pour des applications optiques [50]. Le diamètre des pores du silicium mésoporeux ne pourra que faciliter l'empilement ultérieur de couches sur la GDL. Pour notre application, l'intérêt serait donc, d'empiler une couche mésoporeuse sur une couche macroporeuse, cette dernière servant à faciliter la conduction du gaz.

Une fois porosifiée, la couche devient inerte face au changement de conditions d'anodisation. Ainsi, il est possible de produire des couches empilées de différentes porosités en changeant les conditions d'électrolyse sans altérer les couches précédemment réalisées. Les empilements multi-couches s'obtiennent de deux manières [51].

Nous pouvons tout d'abord agir sur les conditions d'anodisation au cours de l'électrolyse (variation de la densité de courant [52], variation de l'illumination dans le type N [53]). Le second procédé consiste à anodiser des échantillons possédant différents niveaux de dopage, par épitaxie (Figure I.30) [31], implantation ou prédéposition.

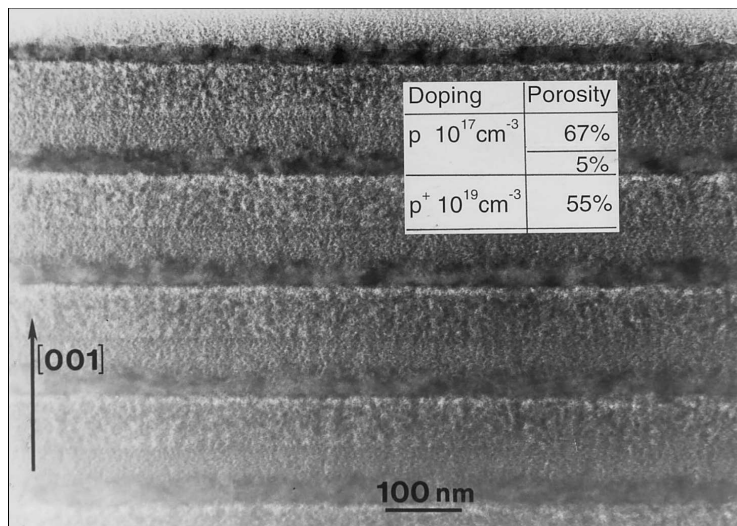


Figure I.30 : Structure poreuse multicouche obtenue à partir d'une structure épitaxiée alternant des couches silicium dopées à 10^{17} cm^{-3} et 10^{19} cm^{-3} [31]

Ainsi, dans le contexte du développement d'une couche de diffusion de gaz, un dopage par implantation suivi d'un recuit de redistribution, suffira à produire une couche mésoporeuse. A cette couche mésoporeuse de quelques microns d'épaisseur succéderait alors la formation d'une couche macroporeuse propice, par sa morphologie, au passage du gaz. Ce procédé d'élaboration d'une bi-couche poreuse sera développé dans le chapitre suivant.

I.5 Cuves d'électrolyse

L'anodisation du silicium avec un électrolyte acide à base d'acide fluorhydrique nécessite un matériel spécifique. Deux types de cellules d'électrolyse existent : les cellules à simple ou à double cuve. Nous allons les présenter en précisant leurs avantages et inconvénients. Nous en profiterons pour présenter plus spécifiquement les équipements disponibles au LMP.

I.5.1 Cellule simple

La cellule la plus simple est représentée Figure I.31. Dans ce type de configuration, la plaquette de silicium sert d'anode. La cathode, ou contre électrode, est réalisée à base de platine ou d'autres matériaux conducteurs résistants à l'acide fluorhydrique. Le corps de la cellule est fabriqué dans un matériau polymère résistant également à l'HF. Le potentiel est appliqué sur la tranche de la plaquette émergente de l'électrolyte. Ainsi, toutes les surfaces en contact avec l'électrolyte sont anodisées. Ce type de cellule simple à « anodisation latérale » à l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple et de permettre l'anodisation de silicium sur isolant (SOI pour silicon-on-insulator). Cependant cette configuration de polarisation induit un gradient de potentiel entre les points A et B (Figure I.31) créant des densités de courant local différentes. Il en résulte une porosité et une épaisseur de silicium poreux inhomogènes. Un autre point négatif est qu'il est difficile d'illuminer la face arrière de la plaquette et donc de travailler avec un silicium de type N dans des conditions nécessitant une illumination en garantissant une morphologie de silicium poreux similaire d'une face à l'autre. En effet, pour une plaquette de silicium de type N, si la face porosifiée est illuminée, du silicium microporeux peut se former [27] (Figure I.4 6c) ou un régime d'érosion s'installer. A l'inverse, sur la face non illuminée il pourra se former du silicium méso ou macroporeux.

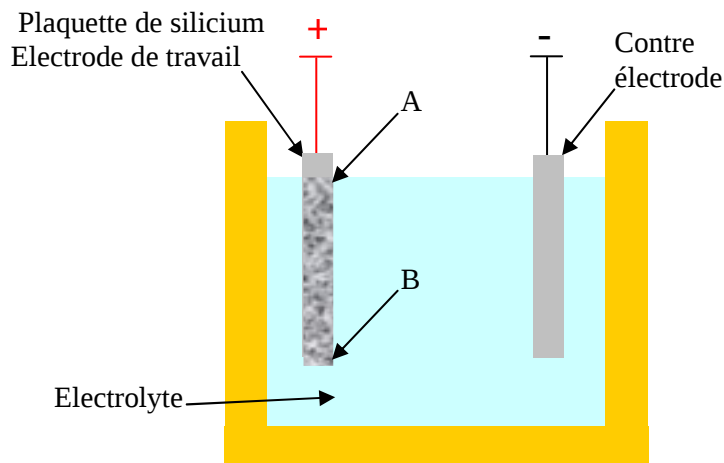


Figure I.31 : Représentation en coupe d'une cellule simple « à anodisation latérale » [26]

Pour résoudre ces problèmes d'inhomogénéité en utilisant toujours une cellule simple, le potentiel peut être appliqué sur la face arrière de la plaquette (Figure I.32).

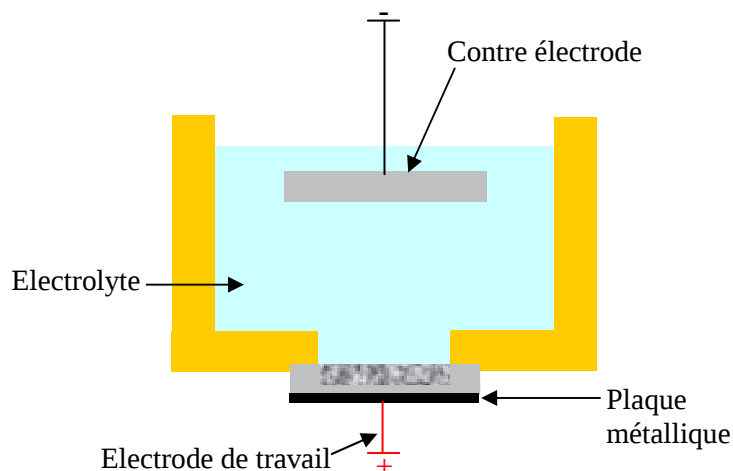


Figure I.32 : Représentation en coupe d'une cellule simple « conventionnelle » [26]

Afin de pouvoir réaliser le contact en face arrière, une plaque métallique vient en contact avec la face arrière de la plaquette ayant préalablement été métallisée. Seule la face avant est exposée à l'électrolyte. L'étanchéité entre l'électrolyte et la plaquette est réalisée par un joint portant sur la face avant de la plaquette.

Pour du silicium de faible résistivité, le contact avec la plaque métallique en face arrière est suffisant pour l'anodisation. A contrario, lorsque la plaquette présente une résistivité trop élevée ($> \text{quelques m}\Omega.\text{cm}$), un surdopage de même type que le substrat est nécessaire afin d'améliorer l'ohmicité du contact. Cela sera détaillé dans le paragraphe I.6.3. Sous ces conditions la couche de silicium poreux résultante est uniforme, excepté en périphérie de joint. Ce type de cellule, nommée cellule simple « conventionnelle », est communément utilisé et permet un bon contrôle de l'uniformité, de l'épaisseur et de la porosité. De plus, elle est compatible avec une illumination en face avant et en face arrière avec une plaque métallique en forme d'anneau par exemple. En revanche, sa conception oblige à la vidanger systématiquement entre chaque anodisation.

I.5.2 Cellule double cuve

Le second type de cellule est constitué de deux cuves. Le contact en face arrière de la plaquette est assuré par l'électrolyte lui même. Ce type d'équipement (Figure I.33) consiste en deux demi-cellules remplies par le même électrolyte et comportant chacune une électrode. La plaquette de silicium placée entre les deux cuves assure l'étanchéité entre les deux cuves

ainsi que l'isolation électrique entre les deux électrodes. La vidange entre deux anodisations n'est donc plus obligatoire. L'électrolyte assure d'une part la dissolution de la plaquette du côté cathodique et d'autre part le contact électrique entre l'électrode de platine et le silicium du côté anodique. Comme pour la cuve précédente, un dopage de la face arrière sera éventuellement nécessaire pour obtenir un bon contact ohmique. N'ayant pas besoin de métallisation, la plaquette de silicium peut être traitée après anodisation sans restriction due à un risque de contamination métallique. De plus, ce type de cuve est compatible avec une illumination en face avant ainsi qu'en face arrière pendant son anodisation.

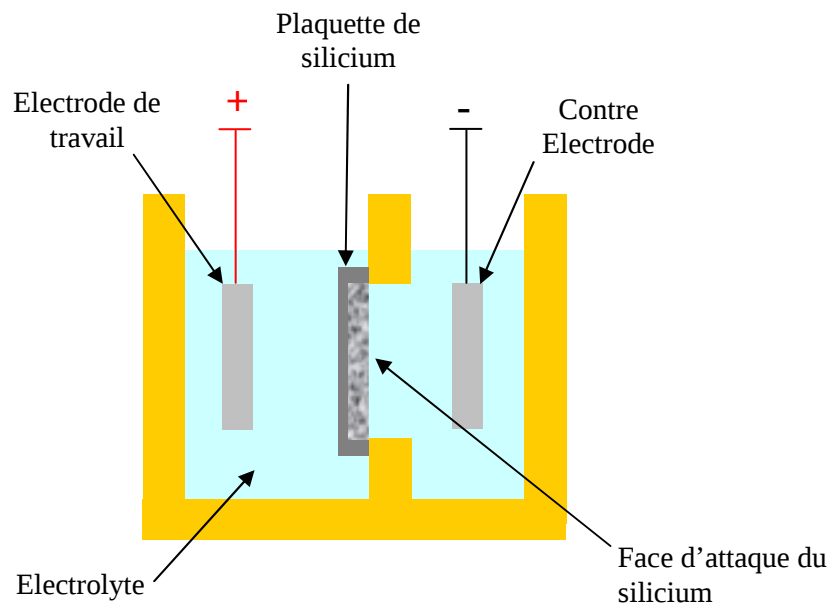


Figure I.33 : Représentation en coupe d'une cellule double cuve [26]

Un des avantages de ce type de cuve par rapport à une cellule simple est qu'il est possible de réaliser des structures poreuses traversant la plaquette sans risque de détérioration d'équipements. En effet, avec l'utilisation d'une cellule conventionnelle, l'émergence d'un pore sur la face arrière, provoquerait une fuite d'acide qui détériorerait le contact métallique du système. Dans le cas de la double cuve, aucune fuite vers l'extérieur de la cuve ne peut se produire, même après l'émergence d'un pore.

I.5.3 Equipements du Laboratoire de Microélectronique de Puissance

Le LMP possède deux cellules double cuve (Figure I.34). Elles ont été développées par la société AMMT basée en Allemagne et sont globalement similaires. La contenance de chaque cuve est de 4 L. Il est possible de traiter des échantillons de 2.5 cm de diamètre avec un support adéquat et des plaquettes de diamètre 6 pouces.

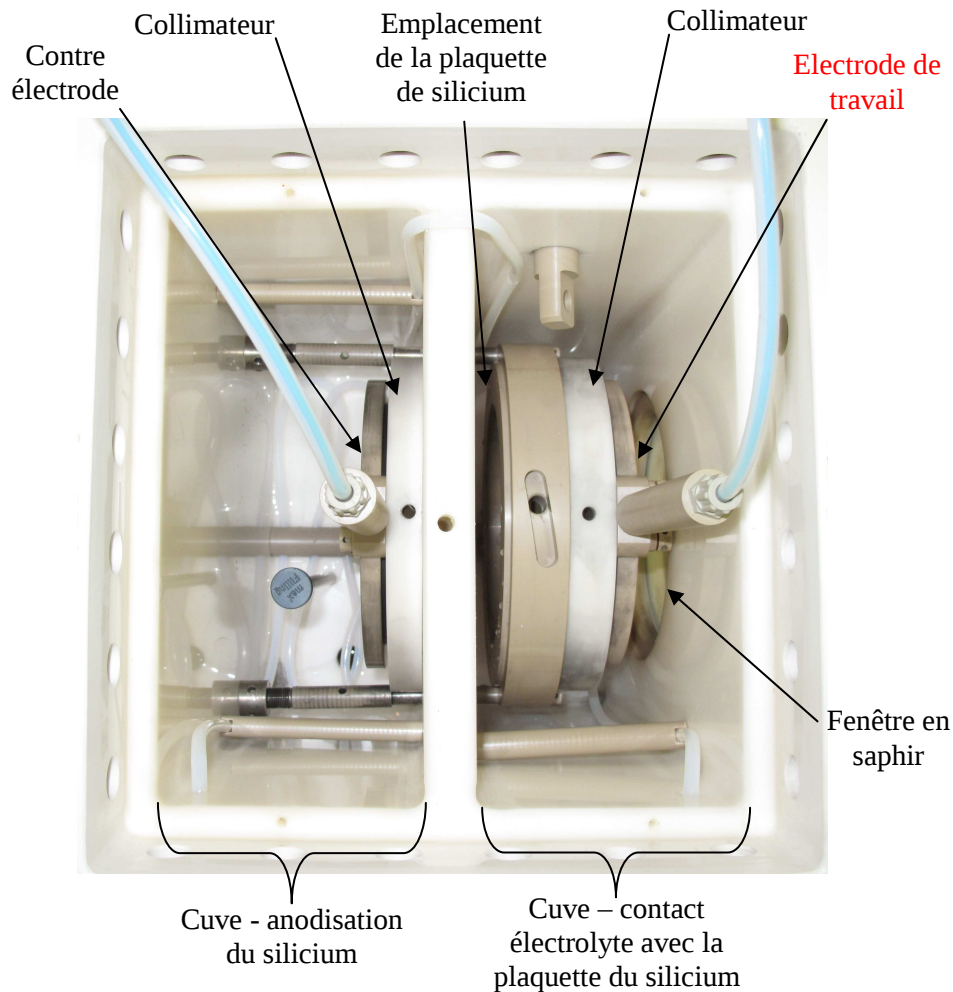


Figure I.34 : Vue de dessus de la cuve AMMT CP2

Le champ électrique auquel est soumis la plaquette est fonction de la forme et de la surface des électrodes mais aussi de la distance entre l'électrode de cathode et la plaquette. Une électrode plate de même dimension que la plaquette, permettra d'obtenir un champ électrique avec une homogénéité de 20 % pour des densités de l'ordre de 10 mA/cm² et 9 % pour 30 mA/cm², en sachant que le champ sera plus élevé en périphérie de plaque [54]. C'est pour cela, qu'il faut privilégier, pour une électrode plate, une surface minimale équivalente à celle de la plaquette. Les deux cellules sont équipées de deux électrodes grillagées en platine, de 148 mm de diamètre et éloignées de 7 cm de la plaquette. La cuve CP2 est équipée de deux collimateurs de courant placés entre les électrodes et les deux faces de la plaquette, devant assurer une meilleure homogénéité de la gravure.

L'isolation entre les deux cuves, lorsque la plaquette de silicium est positionnée, est réalisée via un support (Figure I.35). Ce support comporte deux joints toriques placés de part et d'autre de la plaquette. Une protection de la périphérie de la plaquette contre l'anodisation

sur une distance d'environ 1 cm est ainsi réalisée. Un troisième joint torique placé entre le support et la paroi centrale de la cellule permet d'isoler les deux cuves.

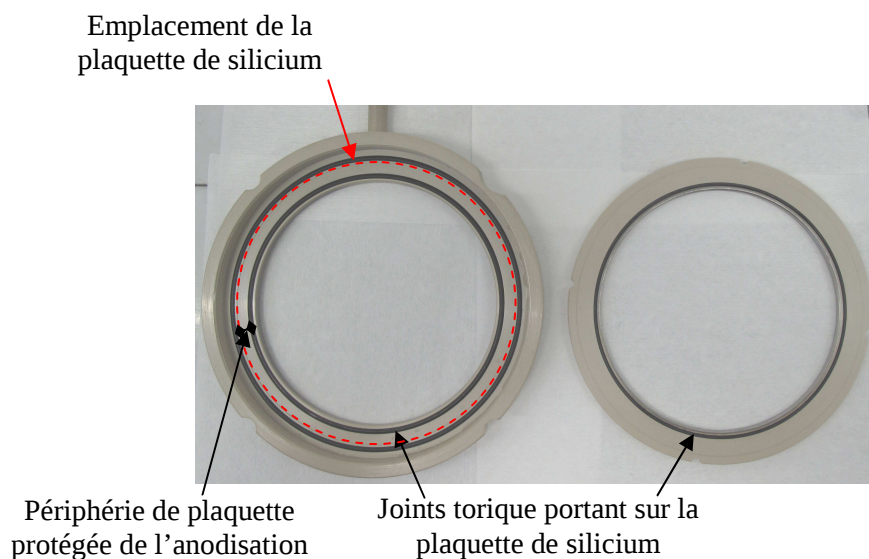


Figure I.35 : Support de plaquettes 6 pouces pour anodisation

La première cuve (CP1) comporte deux fenêtres en saphir supportées par un quartz épais permettant une illumination de la face avant et de la face arrière de la plaquette. La deuxième cuve (CP2) possède ce même type de fenêtre pour une illumination uniquement de la face arrière. La forme grillagée des électrodes permet à la lumière d'atteindre la plaquette. Afin d'illuminer le silicium, nous utilisons une ampoule halogène de 150W. Le diamètre du réflecteur est de 50 mm (Figure I.36).

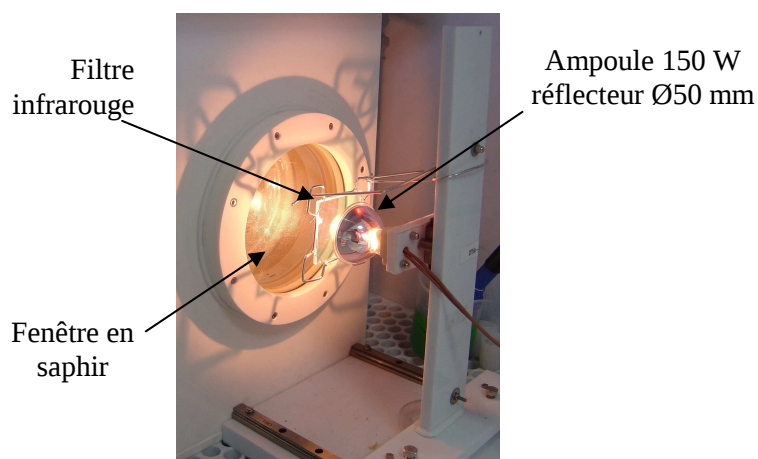


Figure I.36 : Système d'illumination 150 W avec réflecteur 50 mm et filtre infrarouge

Notre choix s'est porté sur ce type d'ampoule car sa mise en œuvre est très simple et ne pose pas de problème de sécurité, contrairement aux ampoules au mercure par exemple. De plus,

elle permet d'obtenir de hautes intensités lumineuses et un éclairage homogène. En revanche son spectre d'émission est large et produit des infrarouges. Nous avons donc restreint, au possible, le spectre transmis à notre électrode au domaine visible par un filtre infrarouge fourni par la société Newport. Ce filtre est un miroir chaud qui réfléchit les infrarouges et dont le spectre de transmission s'étendant de 380 à 750 nm est présenté Figure I.37.

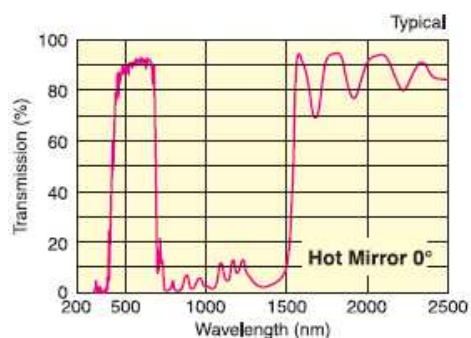


Figure I.37 : Caractéristique du filtre infrarouge utilisé lors de nos électrolyses

Afin de polariser notre plaquette, nous utilisons un potentiostat-galvanostat 7060 avec son booster 7061 de la société AMEL. Il permet une configuration à 2, 3 ou 4 électrodes. Cette source permet de délivrer un courant de ± 48 A ou ± 50 A respectivement dans les gammes de tension ± 30 V et ± 15 V avec une précision de $\pm 0,2\%$ + $0,1\%$ de la pleine échelle. La résolution est de $400\text{ }\mu\text{V}$ en tension et de 4 nA en courant. Avec la configuration de connexion actuelle, le potentiel en mode galvanostatique est limité à ± 12 V.

I.6 Paramètres influençant la gravure

I.6.1 Electrolytes

Les électrolytes sont classés en deux catégories : les électrolytes aqueux et électrolytes organiques.

Les électrolytes aqueux sont composés d'acide fluorhydrique et d'eau (ultra-pure). Généralement, des agents mouillants sont additionnés à ces deux composants de base, parmi lesquels nous trouvons typiquement de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) voire de l'acide acétique (CH_3COOH) [55] ainsi que du Triton X-100 [56] dans de très rares cas. Le rôle de ces agents est de faciliter l'évacuation des bulles d'hydrogène créées au fond des pores de manière à ce qu'elles ne gênent pas la pénétration de l'électrolyte, pour des couches poreuses les plus homogènes possible. Contrairement à l'éthanol qui est un agent mouillant neutre, il a été observé que l'acide acétique influe sur la morphologie des pores [55].

Les électrolytes organiques, électrolytes anhydres, sont quant à eux composés d'acide fluorhydrique et de solvants organiques dont les plus pertinents selon Föll et al. sont essentiellement l'acétonitrile (MeCN), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [30]. Avec ce type d'électrolyte la formation de bulles d'hydrogène est limitée [27, 57]. De plus, aucun pic de courant correspondant au régime d'électropolissage n'est observé [57].

I.6.2 Température

La porosification du silicium de type N dont le niveau de dopage est inférieur à 10^{18} cm^{-3} nécessite une illumination en face arrière. L'utilisation d'une lampe halogène sans filtrage des infrarouges élèvera la température de l'électrolyte et de la plaquette pendant l'anodisation. L'impact de la variation de la température sur la morphologie du silicium poreux est donc un paramètre à prendre en compte.

Kan et Finstad ont observé [58] avec l'augmentation de la température un changement brutal de la porosité au cours de la croissance des pores faisant clairement apparaître deux morphologies (Figure I.38 a). Afin de confirmer définitivement le rôle de la température, ils ont ensuite réitéré leur expérience en maintenant cette fois-ci la température de la plaquette entre 22 et 25°C (Figure I.38 b). Cette seconde expérience produit un silicium poreux relativement homogène (Figure I.38 b) démontrant ainsi le rôle de la température sur la porosification du silicium. Kan et Finstad ont émis l'hypothèse d'une dépendance de la longueur de diffusion des trous (p) en fonction de la température.

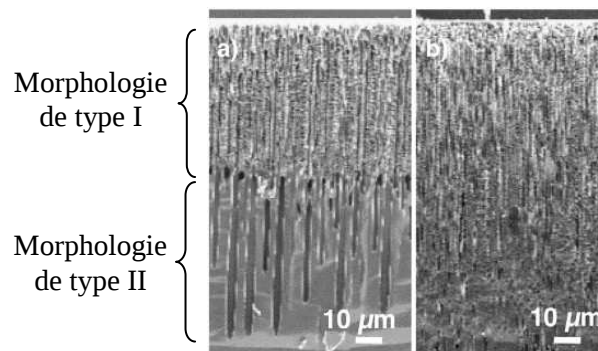


Figure I.38 : Coupe MEB d'un silicium type N, plan 100 de résistivité 2-8 $\Omega \cdot \text{cm}$ après anodisation avec une densité de courant de 10 mA/cm^2 pendant 1 h. a) la température augmente régulièrement entre 22 °C et 40 °C. b) La température est maintenue relativement constante (22 – 25 °C) [58]

L'impact de la température est également lié à la densité de courant et à l'intensité de l'illumination appliquées. En effet, pour des courants de faible intensité, quelques milliampères seulement, l'utilisation d'une lampe de 40 W fait apparaître clairement un

changement de morphologie alors qu'une puissance de 150 W démarre directement avec une morphologie de type II. De plus, comme il est observable Figure I.38 a), à 10 mA/cm², les deux phases sont présentes ce qui n'est pas le cas pour une densité de 30 mA/cm².

La température influence également la valeur de la densité de courant d'érosion J_{PS} avec un comportement vérifiant une loi de type Arrhenius, tracé Figure I.39.

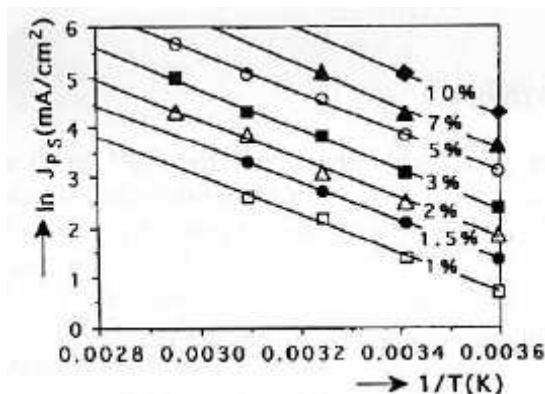


Figure I.39 : Evolution de la densité de courant critique à plusieurs concentration de HF versus la l'inverse de la température [59]

I.6.3 Contact en face arrière

Dans le cas cellule double cuve, nous avons rappelé au paragraphe I.5 que le contact ohmique réalisé via l'électrolyte, entre la face arrière de la plaquette et l'électrode devait présenter une faible résistance. L'électrode de travail étant réalisée dans un matériau conducteur, sa résistivité est naturellement faible. En revanche, le silicium utilisé peut présenter une résistivité élevée (> quelques mΩ.cm). Dans ce cas, un dopage de la face arrière est nécessaire. Ce dopage peut être réalisé de différentes manières : implantation et recuit, prédéposition. Dans ces conditions, la couche de silicium poreux résultante sera uniforme puisque le potentiel appliqué sur la face arrière de la plaquette est homogène sur la surface. Dans le cas contraire de fortes variations de l'épaisseur de la couche poreuse peuvent être observées (Figure I.40).

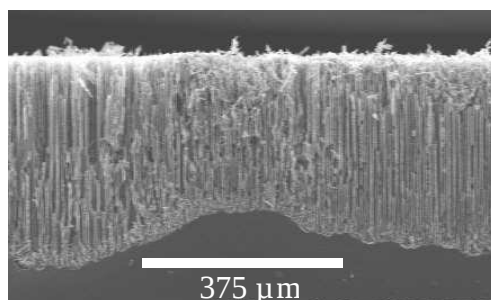


Figure I.40 : Coupe MEB d'un silicium type P 30-50 Ω.cm plan (100) sans dopage face arrière anodisée dans une cellule double cuve avec un électrolyte HF à 15 % wt et Triton X 100

I.7 Problématique des couches épaisses traversantes

La réalisation de couches épaisses et de surcroît traversantes en silicium poreux se heurte à de nombreux problèmes spécifiques : modification de la morphologie en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse, difficultés d'émergence des pores, ou encore résistance des masques par rapport aux acides lors d'anodisations de longues durées.

I.7.1 Modification de la morphologie

Lors de la réalisation de couches épaisses, le diamètre des pores peut évoluer en fonction de la profondeur. Ce changement est lié à la modification du transport des espèces réactives par diffusion dans les pores. En effet, une décroissance linéaire de la concentration d'HF en fonction de la profondeur des pores a pu être remarquée et reportée Figure I.41. Cette décroissance de concentration sera d'autant plus importante que le diamètre des pores sera petit.

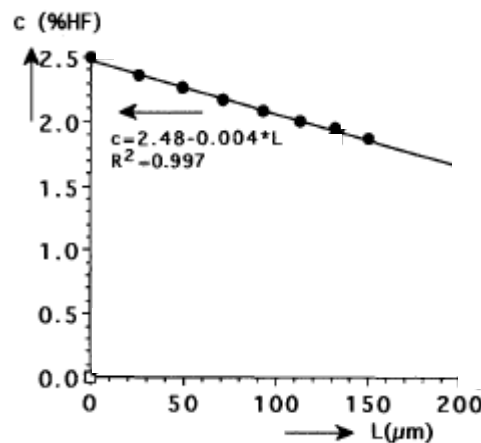


Figure I.41 : Evolution de la concentration de HF en fonction de la profondeur des macropores. Macropores réalisés dans un substrat de type N dopé à une densité de 10^{15} cm^{-3} [60]

Cet appauvrissement en HF se traduira par une augmentation du diamètre des pores au fur et à mesure de leur croissance [60]. En effet, la densité de courant appliquée étant constante, elle va se rapprocher de la valeur J_{PS} puisque celle-ci diminue avec la concentration de HF (Figure I.23). Une solution afin de limiter les effets de la diminution de la concentration d'acide fluorhydrique, à l'intérieur des pores, est d'utiliser une polarisation en forme de créneau, laissant ainsi le temps au gradient de concentration de diminuer entre chaque application de courant [61].

I.7.2 Emergence des pores en face arrière

I.7.2.1 Mise en évidence du problème d'émergence des pores lors de l'anodisation du silicium

Lors de la réalisation d'une membrane poreuse, l'ensemble des pores n'émerge pas, y compris en augmentant la durée d'anodisation. L'évolution de la tension mesurée aux bornes d'une cellule à double cuve, lors de l'anodisation d'une plaquette de silicium à courant constant est représentée Figure I.42.

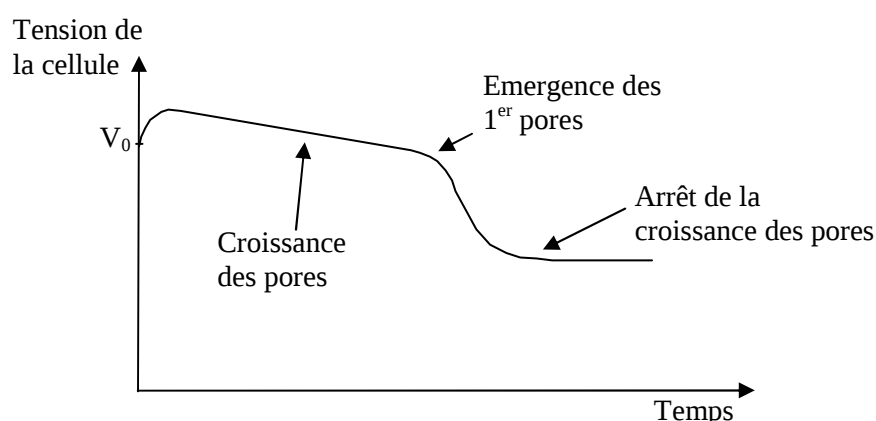


Figure I.42 : Représentation de l'évolution de la tension aux bornes d'une cellule à courant constant en fonction du temps d'anodisation

Dès l'application du courant, la tension atteint rapidement un niveau de tension V_0 [62]. La tension mesurée aux bornes de la cellule évolue par la suite de manière logarithmique puis linéairement. En régime établi, la tension suivra l'évolution de la résistance globale du système correspondant à la somme des résistances séries des électrodes, des bains d'électrolyte et de la plaquette.

Avec la croissance des pores, l'électrolyte pénétrera dans le matériau réduisant ainsi la distance séparant les bains. Dans le cas d'une conductivité de l'électrolyte supérieure à celle du silicium, la somme des résistances diminuera, entraînant ainsi, à courant constant, une diminution de la tension aux bornes de la cellule (Figure I.43). Cette diminution s'accroîtra quand les premiers pores émergeront, « court-circuitant » ainsi, en quelques sortes, la plaquette de silicium.

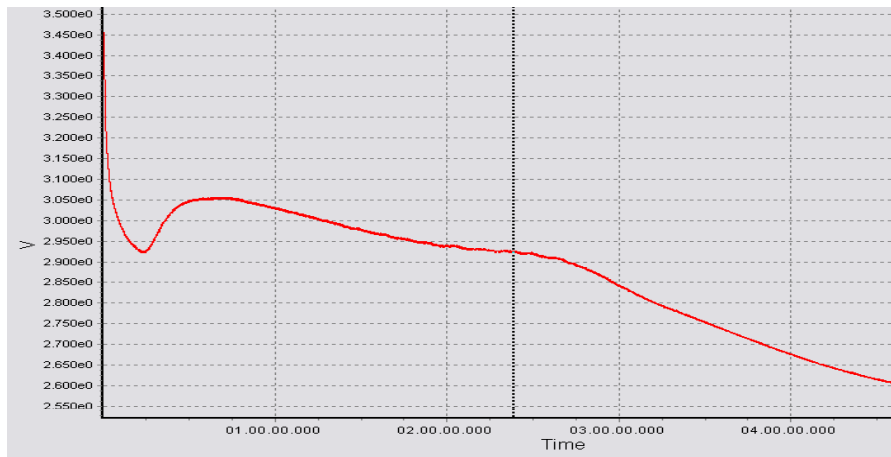


Figure I.43 : Evolution de la tension aux bornes de la cellule à courant constant en fonction du temps pour une conductivité de l'électrolyte supérieure à celle de la plaque

La circulation du courant, privilégiant toujours le chemin le moins résistif celui-ci cheminera préférentiellement par les pores débouchant. L'émergence des premiers pores aura pour effet de ralentir la vitesse de gravure des pores non encore émergeant. La transformation ne sera jamais totalement homogène et il en résultera une fine couche de silicium massif sous certains pores [63].

Afin d'obtenir une émergence de pores homogène en face arrière, plusieurs techniques peuvent être employées : Gravure RIE post-anodisation, polissage mécano-chimique post-anodisation, électrochimique par érosion.

I.7.2.2 Techniques employés pour une émergence homogène

La technique la plus communément utilisée pour faire émerger l'ensemble des pores sur la face arrière, est la gravure sèche du silicium par RIE (Reactive Ion Etching). Après anodisation, la face arrière de la plaque est gravée, afin de retirer la couche de silicium massif encore présent par endroits. Cette technique, bien que communément utilisée et maîtrisée dans l'industrie de la microélectronique, nécessite l'emploi d'équipements adaptés dans le cas d'une membrane poreuse. En effet, pour des systèmes équipés d'un contrôle du maintien électrostatique de la plaque par détection de fuite de gaz, le gaz situé sous la plaque peut traverser la structure sans que la plaque soit décollée de son support. L'équipement, détectant une fuite, arrête la gravure avant le retrait de la couche de silicium massif. Le second problème réside dans le fait que l'épaisseur de la couche de silicium massif n'est pas homogène. La vitesse d'attaque du silicium poreux étant supérieure à celle du silicium massif, la zone poreuse sera gravée plus rapidement de sorte que le silicium massif sera certes retiré, mais la membrane poreuse ne sera plus homogène en épaisseur. Une

solution consiste à protéger le silicium poreux en l'oxydant, puis à ne désoxyder que la face arrière avant de procéder à la gravure RIE [64]. Les parois jusqu'à l'extrémité des pores étant recouvertes d'un oxyde thermique protecteur (sélectivité silicium/oxyde de 100 :1), la couche de silicium de la face arrière pourra être gravée sans que les pores ne soient atteints. Une désoxydation pourra ensuite être utilisée pour retirer l'oxyde restant, ce qui induira un léger élargissement des pores.

La technique par polissage mécano-chimique peut être utilisée pour obtenir des membranes macroporeuses. Après anodisation, la couche de silicium massif est d'abord amincie par un polissage mécano chimique grossier ou « lapping », puis juste avant d'arriver sur le fond des pores, le lapping est stoppé et est remplacé par un polissage mécano-chimique plus fin pour ne pas endommager la structure poreuse [65]. Cette technique ne peut être appliquée que sur des membranes macroporeuses, car les solutions chimiques utilisées contiennent de la potasse, très agressive envers le silicium microporeux et mésoporeux.

L'obtention d'une membrane poreuse par érosion se déroule en deux temps. Il faut tout d'abord, réaliser la couche poreuse d'épaisseur souhaitée en régime de porosification puis une fois l'épaisseur atteinte, augmenter le courant pour passer dans le mode l'électropolissage. La densité de courant d'érosion doit cependant être adaptée afin de ne pas créer un dégazage de bulles trop important qui détériorerait la couche de silicium poreux supérieure [66]. Dans le cas de l'utilisation d'un masquage afin de définir le motif à anodiser, la nature du masque est primordiale. Un masque métallique permettra l'obtention d'une membrane suspendue (Figure I.44 a), tandis qu'un masque isolant permettra d'obtention de membranes « détachables » après son retrait du masque (Figure I.44 b).

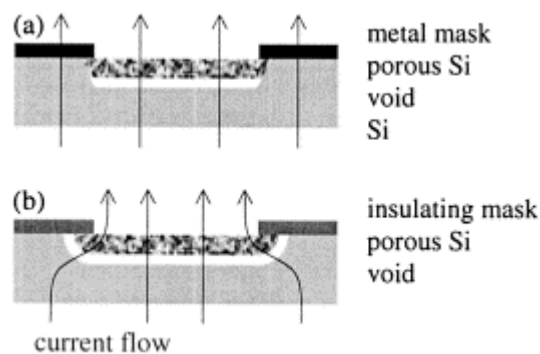


Figure I.44 : Schémas de membranes poreuses obtenues avec une émergence de pores par érosion. Structure avec masque métallique (a) et masque isolant (b) [66]

I.8 Problématique de la localisation du silicium poreux

Afin de localiser une zone de silicium poreux, plusieurs techniques peuvent être employées. La technique la plus couramment utilisée consiste à déposer un masque « dur ». D'autres solutions utilisent les propriétés d'anodisation propre au type du silicium (type P ou type N) ou à son niveau de dopage.

I.8.1 Localisation par masquage

Tao et al. ont comparé la tenue de différents masques utilisés pour un silicium de type N dans un électrolyte HF / éthanol [67]. Le ratio volumique HF (50%), éthanol et H₂O est le suivant : 1 : 2 : 17.

Le masquage par résine photosensible d'épaisseur 1 µm, qui présente une bonne résistance dans un bain de gravure tamponné, ne tient malgré tout que quelques minutes (2 à 10 minutes) selon Steiner et Tao [2, 67].

Il en va de même pour un masquage métallique Cr/Au, avec des épaisseurs de couches respectivement de 50 nm et 400 nm [67].

Le nitrure (Si₃N₄) déposé par LPCVD d'une épaisseur de 300 nm présente une résistance plus grande. Le nitrure s'amincit mais reste toujours présent au bout d'une heure. En revanche, un décollement de la périphérie du masque de protection devient visible au bout de 20 minutes. Une surgravure de la périphérie de la zone des motifs, de plusieurs dizaines de microns de large, est observable (Figure I.45). Cette zone est constituée de macropores et de mésopores peu profonds (quelques microns).

Avec un SiC amorphe de 300 nm réalisé par APCVD, les résultats sont similaires (décollement de la couche et zone de surgravure) (Figure I.46).

La surgravure peut être causée par différents phénomènes. Ainsi, la surgravure de la Figure I.46 peut être classée dans une première catégorie, liée au décollement du masque causé par des contraintes mécaniques [68]. L'empilement du nitrure (épaisseur 300 nm) sur un oxyde thermique, SiO₂, (épaisseur 100 nm) permet d'éviter le décollement du Si₃N₄ en périphérie de zone. En revanche, l'oxyde est gravé latéralement par l'acide fluorhydrique et une zone de surgravure, de quelques dizaines de microns, ne peut être évitée en surface (Figure I.47 a). De plus, la surgravure s'étend en profondeur par un branchage latéral des pores en périphérie de motif (Figure I.47 b). Cette seconde catégorie de surgravure est due à l'accumulation de trous (p) convergeant de la face arrière vers la périphérie du masque [68]. La nature du masque utilisé n'est pas le seul paramètre susceptible d'influencer la surgravure

en périphérie. En effet, l'augmentation du potentiel d'anodisation a pour effet d'étendre la zone de surgravure. A contrario, l'augmentation de la résistivité du silicium diminuera cette extension grâce à une distribution plus uniforme du champ électrique [68].

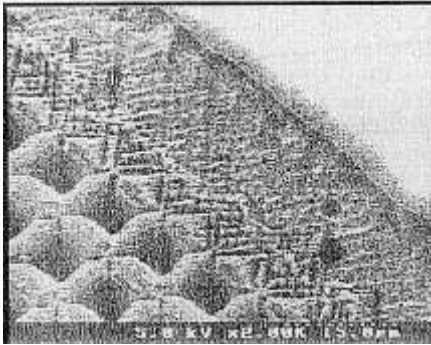


Figure I.45 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation. Masque utilisé : Si_3N_4 par LPCVD [67]

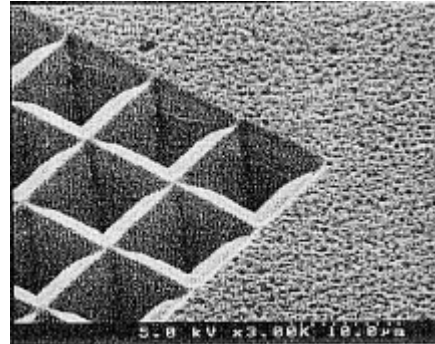
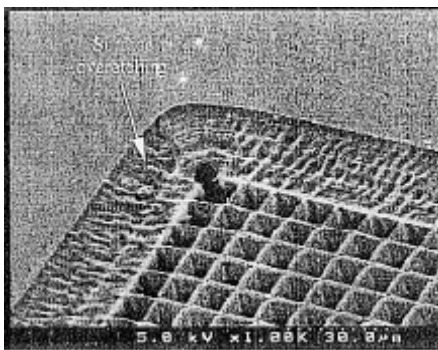
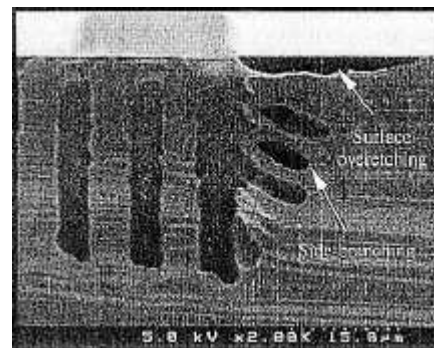


Figure I.46 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation. Masque utilisé : SiC par APCVD [67]



a)



b)

Figure I.47 : Périphérie de la zone de motifs après anodisation et retrait du nitrure. Masque utilisé : $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ obtenu par APCVD [67]

Kaltsas et Nassiopoulou [69] utilisent un masquage bi-couche composé d'une couche de Polysilicium (SiPoly) non dopé déposé par PECVD sur une couche d'oxyde thermique (SiO_2). Dans un bain d' HF , la vitesse de gravure du polysilicium peut être considérée comme nulle. En revanche, lors de l'anodisation, une couche de polysilicium laissera passer un courant qui permettra l'anodisation du silicium sous le masque. Pour pallier ce problème, une solution consiste à insérer une couche d'oxyde entre le silicium et le SiPoly . Ainsi, la couche d'oxyde servira d'isolant électrique et la couche de SiPoly servira à protéger cette couche d'oxyde de la gravure HF . Avec ce type de masque, deux formes de surgravure sont visibles [70]. Dans le cas, d'une initiation aléatoire de macropores, des tranchées très profondes peuvent être présentes à la périphérie du masque (Figure I.48). La vitesse de croissance de

ces tranchées peut être 10 fois supérieure à celle des pores [71]. Pour des pores initiés avant anodisation, nous observons plutôt une extension latérale de la surgravure (Figure I.49).

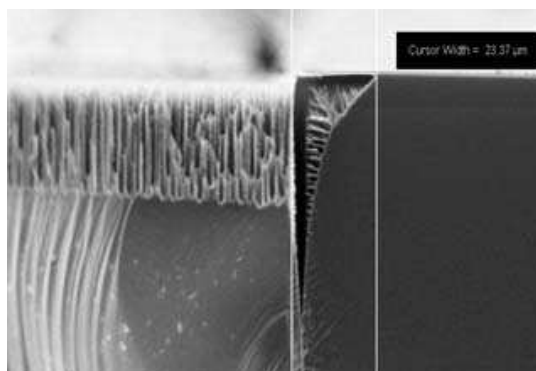


Figure I.48 : Masque SiPoly/SiO₂. Macropores dans un silicium de type P [70]

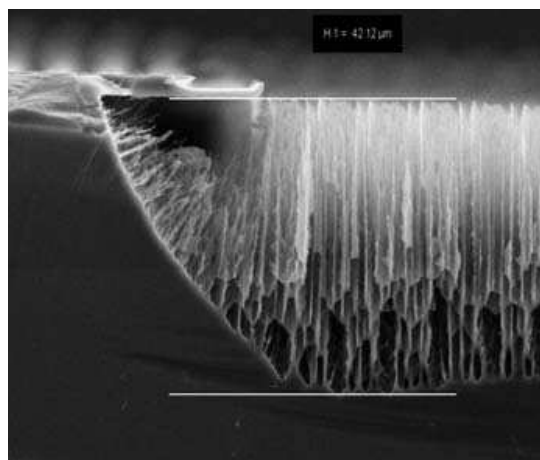


Figure I.49 : Masque SiPoly/SiO₂. Macropores initiés dans un silicium de type P [70]

Ce phénomène est également observé par Gautier et al. [72] avec un silicium de type N (Figure I.50).

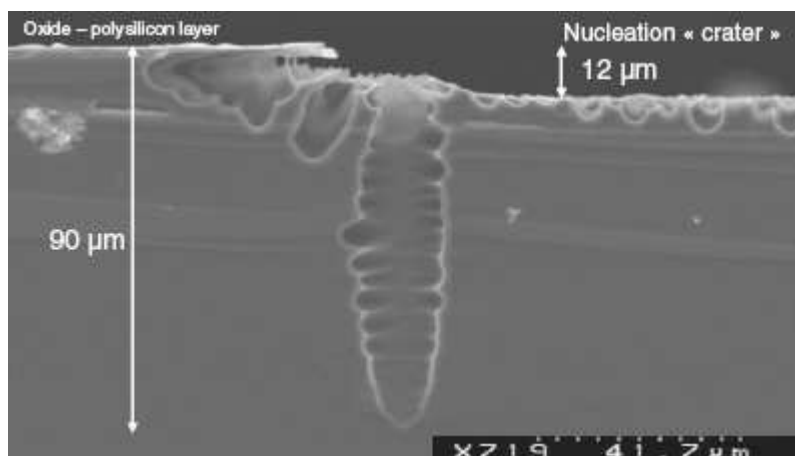


Figure I.50 : Image MEB de la surgravure à la périphérie d'un masque oxyde / SiPoly pour une densité de courant d'anodisation de 5,62 mA/cm² [72]

I.8.2 Localisation par type de silicium

Une autre solution pour définir une zone à anodiser dans un silicium de type P, consiste à exploiter l'absence de réactivité à l'anodisation du silicium de type N dans l'obscurité. Le type P peut être gravé dans l'obscurité quel que soit son dopage. En revanche, pour un silicium de type N avec un dopage inférieur à 10^{18} cm^{-3} , l'anodisation n'est pas possible sans illumination sauf pour des potentiels très élevés. Ainsi, si le substrat est de type P, un dopage de type N en périphérie de motif, de quelques microns de profondeur, agira

comme un masque. Avec ce procédé, Pagonis et al. [70], ont pu observer la formation de silicium poreux sans aucune surgravure ni attaque en périphérie de leur motifs (Figure I.51).

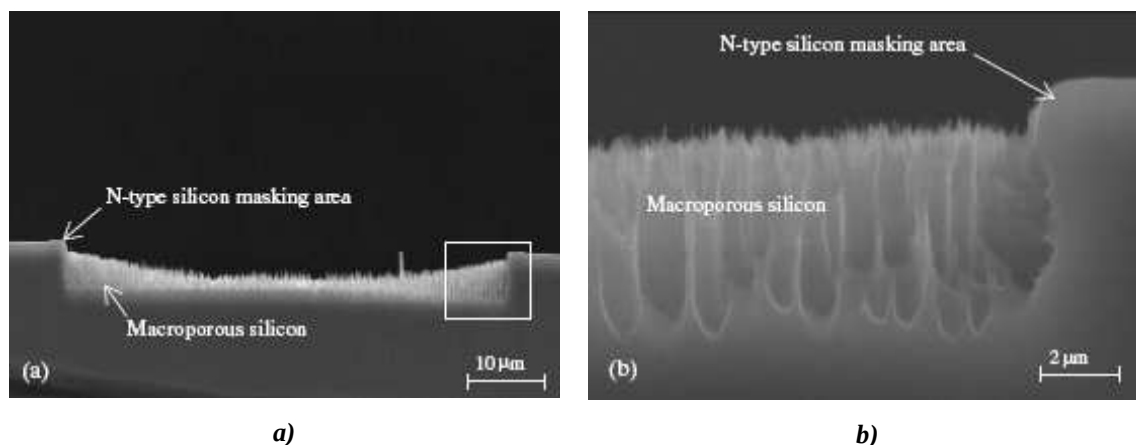


Figure I.51 : Images MEB d'une zone de macropores, réalisée dans un silicium de type P, définie par un masque N obtenue par implantation (a) avec l'absence de surgravure (b) [70]

I.8.3 Localisation par dopage du silicium

Une technique alternative permettant de localiser la zone à anodiser est de moduler le niveau de dopage du silicium. Pour cela, le silicium peut être dopé par les techniques classiques de prédéposition ou d'implantation. En revanche, le bilan thermique avec ces procédés est élevé afin d'atteindre des profondeurs de plusieurs centaines de microns. De plus, lors des recuits de diffusion, la zone dopée évolue isotropiquement ce qui ne permet pas, à la suite de l'anodisation, d'obtenir des zones poreuses nettement définies. Afin d'obtenir un dopage avec une interface abrupte entre les zones non dopées et les zones dopées, nous pouvons employer une technique moins connue : la thermomigration (TGZM pour Temperature Gradient Zone Melting). La thermomigration de l'aluminium est une technique permettant de former des colonnes P^+ dopées, traversant la plaquette de silicium.

Ces colonnes sont obtenues par migration d'un alliage liquide d'aluminium / silicium dans l'épaisseur de la plaquette de silicium par l'intermédiaire d'un gradient thermique. Après migration de cet alliage, le silicium recristallisé est dopé P^+ aluminium à une concentration estimée à 10^{19} cm^{-3} . Cette valeur correspond à la solubilité limite de l'aluminium dans le silicium. Le gradient de température est obtenu dans un four à recuit rapide (RTP pour Rapid Thermal Process) spécifique. Comme pour les RTP classique, la surface de la plaquette est exposée à des lampes halogènes, situées dans la partie supérieure du four, qui fournissent de l'énergie radiative permettant la montée en température de la surface de la plaquette. Cette énergie, absorbée en surface, est transmise vers l'autre face de la plaquette par conduction thermique. La face inférieure rayonne alors librement vers la partie

basse du four, qui au contraire des RTP classique est absorbante par l'intermédiaire d'un corps noir. Ce dernier permet de maintenir un flux de conduction et donc de créer le gradient thermique dans toute l'épaisseur de la plaquette. Ce gradient est de l'ordre de 100 °C/cm à 1300 °C.

Après le dépôt et la photogravure de la couche d'aluminium, la plaquette est placée dans le four de recuit rapide, la face métallisée en regard du corps noir. Lors de la montée en température, il y a alors formation d'un alliage liquide Al/Si dans lequel se répercute le gradient de température vertical. Ceci provoque l'établissement d'un gradient de concentration de silicium qui fait migrer l'alliage du côté "froid" vers le côté "chaud" en laissant dans son sillage un chemin dopé P⁺ aluminium à la solubilité limite. Une fois la migration terminée, l'aluminium en excès se solidifie sur la face supérieure. La vitesse de migration de la goutte d'alliage est de l'ordre de 70 µm/min à 1300 °C [73].

Ce type de dopage, réalisé dans un substrat de silicium de type N résistif (exemple 26-33 Ω.cm), permet d'obtenir une grande sélectivité entre les régions P⁺ et les régions N lors d'une anodisation dans l'obscurité. Ainsi, suivant le régime d'anodisation choisi, des zones poreuses traversant la plaquette (Figure I.52-a) ou des tranchées profondes (Figure I.52-b) peuvent être réalisées avec des vitesses de gravure très élevées (22 µm.min pour une densité de courant d'environ 150 mA/cm²) [74].

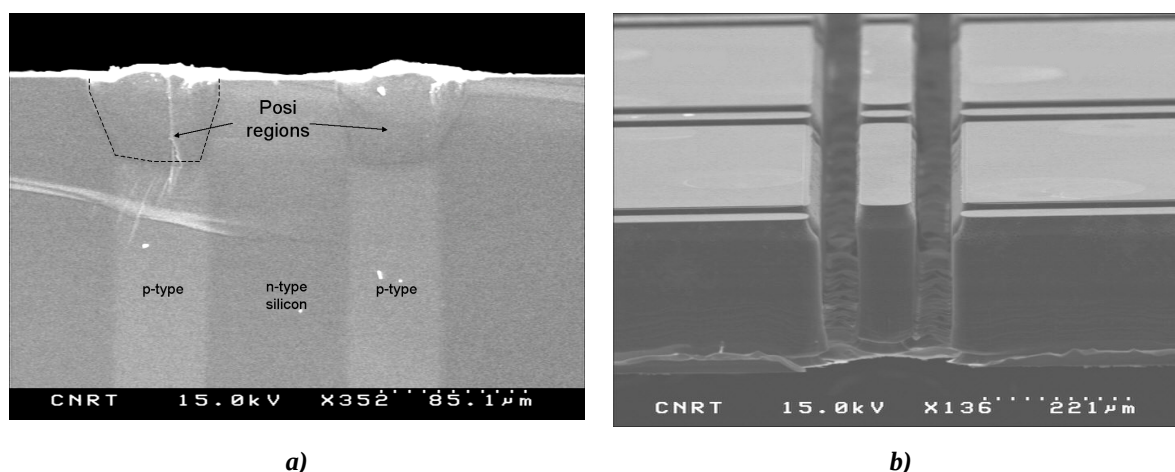


Figure I.52 : Image MEB d'échantillons TGZM après anodisation. Colonnes poreuses sur 70 µm de large après 2 heures avec une densité de courant de 14.5 mA/cm² (a). Tranchées stoppées juste avant leur émergence au bout de 30 min avec une densité de courant de 88 mA/cm² [74]

Il est également possible d'obtenir des « bouchons poreux ». En effet, lors de sa migration, la goutte d'alliage aluminium / silicium est refroidie plus rapidement sur la première dizaine de micromètres, ce qui a pour effet de former une zone polycristalline. Dans

les premiers microns de profondeur, l'échange thermique se fait entre l'atmosphère du réacteur du four et la goutte qui est, de surcroît, en vis-à-vis du corps noir. Une fois la goutte d'alliage complètement pénétrée dans le silicium, elle se refroidit plus lentement. Le silicium retrouve son caractère cristallin. C'est ainsi que, Kouassi et al. [74], ont démontré que la densité de courant d'érosion dans la zone polycristalline est supérieure à celle de la zone cristalline. En utilisant cette propriété, il est possible de réaliser, à densité de courant constante, des « bouchons poreux » de silicium polycristallin (Figure I.53) en appliquant une densité de courant telle que le régime d'érosion soit atteint dans la zone cristalline et non dans la zone polycristalline.

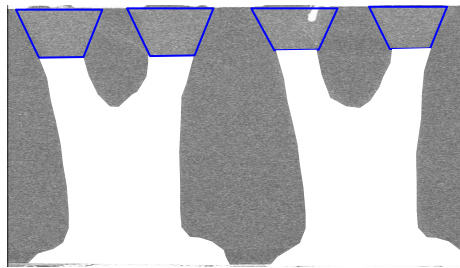


Figure I.53 : Représentation schématisée des possibilités offertes par l'association de la TGZM et de l'anodisation du silicium pour obtenir des « bouchons poreux »

I.9 Conclusion

Le silicium poreux possède de nombreuses morphologies. Afin de réaliser nos couches de diffusion de gaz nous avons retenu le silicium mésoporeux et le silicium macroporeux. Les pores dans un silicium mésoporeux ont un diamètre compris entre 2 et 50 nanomètres. Ainsi, ils pourront permettre une meilleure répartition à la surface de la couche de diffusion de gaz que le silicium macroporeux. Ce dernier, quant à lui, favorisera le passage du gaz en privilégiant des pores droits, de diamètre important (quelques microns) et en évitant au maximum le branchage afin de ne pas créer de volume mort. Afin de répondre à ces besoins, le silicium de type N a été retenu en concurrence du type P. En effet, le silicium de type N présente une meilleure stabilité morphologique et une direction de croissance plus stable pour des couches épaisses. De plus, les parois des pores sont plus larges dans un silicium macroporeux de type N favorisant la tenue mécanique de la structure.

Les motifs à anodiser seront définis par localisation du dopage (TGZM) ou par masquage (Silicium polycristallin sur oxyde de silicium).

La localisation du dopage permettra l'étude de deux couches de diffusion de gaz de structures différentes. La première présente des colonnes entièrement poreuses et la seconde

des « bouchons poreux » surmontant des via. Les colonnes étant dopées P^+ (dopage de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}), du silicium mésoporeux sera formé.

La localisation par masquage permettra la réalisation d'une couche de diffusion de gaz bi-couche (silicium mésoporeux sur silicium macroporeux) ou d'une couche de diffusion entièrement macroporeuse. Le silicium employé pour la couche macroporeuse étant très résistif (dopage très inférieur à 10^{18} cm^{-3}), une illumination de la face arrière de la plaquette de silicium sera nécessaire.

Afin d'obtenir une émergence homogène des pores en face arrière de la plaquette, nous évaluerons différentes techniques : la gravure sèche du silicium, l'augmentation de la densité de courant et l'inversion de polarité.

Chapitre II

Fabrication d'une couche de diffusion de gaz en silicium poreux

Chapitre II Fabrication d'une couche de diffusion de gaz en silicium poreux

II.1 Introduction

Une couche de diffusion de gaz (Gas Diffusion Layer : GDL) doit permettre la conduction de gaz d'un point à un autre. Pour une GDL poreuse, la conduction sera conditionnée par la morphologie de la zone poreuse. En outre, pour un passage de gaz d'une face à l'autre de la plaquette, quelle que soit la couche de diffusion de gaz en silicium poreux, l'émergence des pores en face arrière de la plaquette est nécessaire. De plus, l'intégration de la GDL dans un système nécessite de pouvoir localiser les zones poreuses.

Les conditions expérimentales fixées pour notre étude, ainsi que les moyens de caractérisation structurelle des couches de diffusion de gaz, vont être explicités dans un premier temps.

Nous présenterons dans une seconde partie les procédés de réalisation de couches de diffusion à deux dimensions (2D) sur surface plane. Pour les réaliser, nous avons expérimenté deux techniques de localisation de la zone de poreuse : la TGZM et le masquage par silicium polycristallin sur oxyde.

Dans une troisième partie, nous présenterons les premiers résultats obtenus à partir de couches de diffusions de gaz 3D, c'est-à-dire réalisées sur une surface préalablement texturée.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par la caractérisation de la perméabilité des GDL à l'aide d'un banc de tests développé à cet effet.

II.2 Conditions expérimentales et moyens de caractérisation

II.2.1 Conditions générales expérimentales d'anodisation

Afin de réaliser l'anodisation du silicium, divers électrolytes peuvent être utilisés (cf. I.6.1). Cependant, pour des raisons de sécurité, il est interdit, sur le site de STMicroelectronics, de mélanger un acide et un solvant, ce qui exclut l'utilisation du mélange traditionnel HF / éthanol cité régulièrement dans la littérature. Nous avons donc travaillé avec un mélange constitué d'acide fluorhydrique (50 %), d'eau et d'acide acétique. Le ratio

volumique de cette solution est respectivement de 3,2 : 1 : 1,5. La concentration d'acide fluorhydrique de 30 %, permet d'obtenir un bon compromis entre un seuil du courant d'érosion élevé et une concentration de HF inférieur à 50 %.

Pour les anodisations nécessitant une illumination du silicium, le système d'éclairage décrit dans le paragraphe I.5.3 est utilisé à pleine puissance (150 W). Afin de définir si l'élévation de la température de l'électrolyte via le système d'illumination a un impact sur la morphologie du silicium poreux, nous avons relevé la température de l'électrolyte dans chaque cuve à la fin de l'anodisation. Ces relevés ont été effectués dans des cas défavorables, c'est-à-dire sans l'utilisation du filtre infrarouge. Malgré une température initiale d'environ 21 °C et finale de 47 °C et 37 °C, respectivement pour l'électrolyte en contact avec la face arrière de la plaquette (coté contact électrolytique) et la face avant (coté réaction), nous n'avons observé aucun changement de morphologie pouvant se rapporter à l'élévation de la température.

II.2.2 Moyens de caractérisation

Afin de caractériser les couches de diffusion réalisées, nous avons principalement utilisé la microscopie à balayage sur un MEB HITACHI 4160S. Celui-ci permet d'obtenir des mesures quantifiables d'objets d'une centaine de nanomètres. Ce MEB est également équipé d'un analyseur EDX (Electronique Diffraction X). Pour des observations demandant une résolution plus importante, nous utilisons un MEB FEI Strata 400 permettant de mesurer des formes de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ce MEB est intégré dans un FIB (Focused ion beam).

Des tests de perméabilité à l'hydrogène ont également contribué à la caractérisation de nos GDL. Le banc spécifiquement développé au sein du laboratoire sera détaillé dans le paragraphe II.5.1.

II.3 Couches de diffusion de gaz sur surface plane (2D)

Les couches de diffusion de gaz sont réalisées dans des plaquettes de silicium six pouces. Afin de pouvoir, à terme, les intégrer dans des applications, il est indispensable de prévoir la localisation de la zone à anodiser. La première méthode étudiée, présentée dans un premier paragraphe, repose sur une localisation par dopage. Une seconde méthode mettant en œuvre une localisation au travers d'un masque « dur » de type oxyde de silicium et polysilicium, sera présentée dans un second paragraphe.

II.3.1 Couche de diffusion de gaz obtenue par localisation de dopage

II.3.1.1 Définition des motifs

Nous avons défini un jeu de motifs, dénommé MIPI4, et dont la cartographie est présentée sur la Figure II.1. Elle compte 26 motifs de tailles variables et développant une surface totale de 23,72 cm². Les puces sont centrées sur une zone de 4 pouces de diamètre.

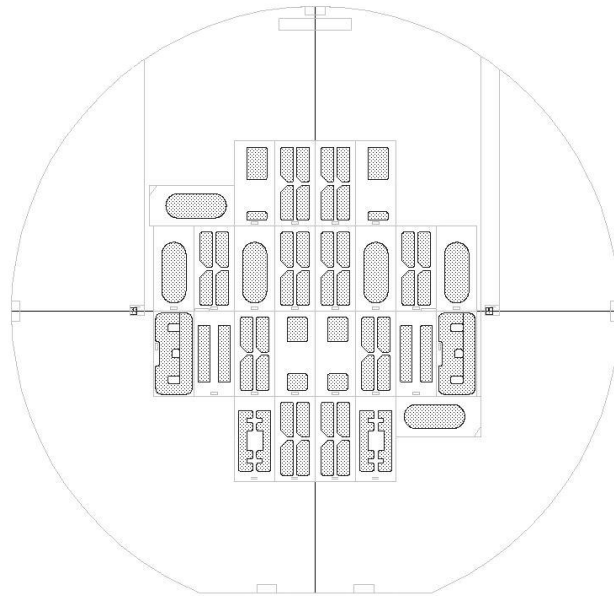


Figure II.1 : Cartographie MIPI4

L'étendue de la surface dopée par la technique de dopage TGZM est limitée par l'étendue de la surface de l'alliage pouvant migrer. En effet, si le motif est trop large les forces de tension de surface ne sont plus suffisantes pour maintenir la cohésion globale de la goutte d'aluminium et celle-ci peut alors se séparer en plusieurs gouttelettes. Pour une plaquette orientée (100), les motifs sont stables jusqu'à une largeur de 100 µm [75]. Ainsi, il est impossible de faire migrer des motifs dont la surface est de l'ordre du centimètre carré. Ainsi, afin de conserver la cartographie MIPI4, les motifs de sections importantes sont matricés par une multitude de petits « carrés ajourés » (Figure II.2 a).

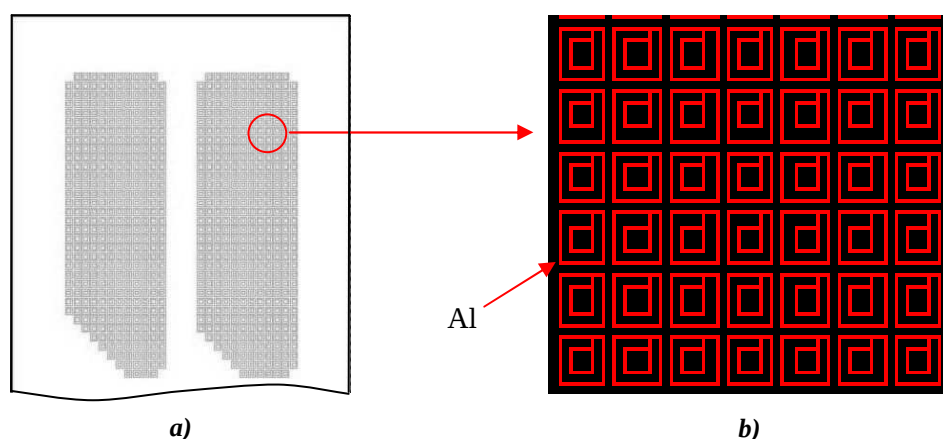


Figure II.2 : Motif à carré ajouré. a) Partie d'un motif de la cartographie MIPI4. b) Matrice de carrés ajourés

Les carrés ajourés mesurent $200\ \mu\text{m}$ de côté avec une bande de $50\ \mu\text{m}$ de large, espacés de $50\ \mu\text{m}$ (Figure II.2 b). Ils sont réalisés par photolithographie et gravure d'une couche d'aluminium de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La surface totale à anodiser, correspondant à la surface recouverte d'aluminium, est ainsi ramenée à $11,4\ \text{cm}^2$. Cette cartographie sera nommée MIPI4-TGZM.

Cette matrice de carrés ajourés a été préférée à un second motif (dit motif « double grille »), utilisé pour réaliser des caissons d'isolation en périphérie de dispositif par l'entreprise STMicroelectronics, pour éliminer la formation de billes (Figure II.3). En effet, lors de la migration de l'alliage, des agglomérats d'aluminium ont tendance à se former à la surface de la plaquette au niveau de l'intersection des « doubles grilles » [73].

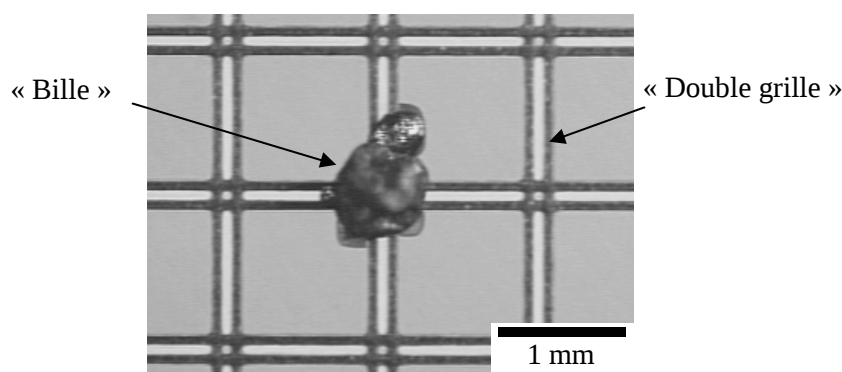


Figure II.3 : Image MEB d'une bille formée à l'intersection de « doubles grilles » [73]

II.3.1.2 Thermomigration du motif carré ajouré

Afin de faire migrer les motifs (Figure II.4 a), un recuit thermique rapide (RTP) d'environ 5 minutes à une température de $1280\ ^\circ\text{C}$ est employé. Lors de la migration de l'aluminium, l'alliage se formant sur le pourtour du carré ajouré migre vers l'intérieur en suivant un angle de 15° (Figure II.4 b) par rapport à la normale à la surface (Figure II.4 d)

[75]. Après réunification, la goutte d'alliage d'aluminium / silicium migre à travers la plaquette dans une direction plus ou moins normale à la surface. Cette déviation sera d'autant plus prononcée que les carrés ajourés seront proches de la périphérie du motif. En effet lors du recuit, il existe également un gradient de température horizontal influencé par la présence ou l'absence de motifs voisins [75]. Le motif émergeant après migration reste de forme carrée, avec des dimensions proches de celles du motif initial (200 μm de coté) (Figure II.4 c).

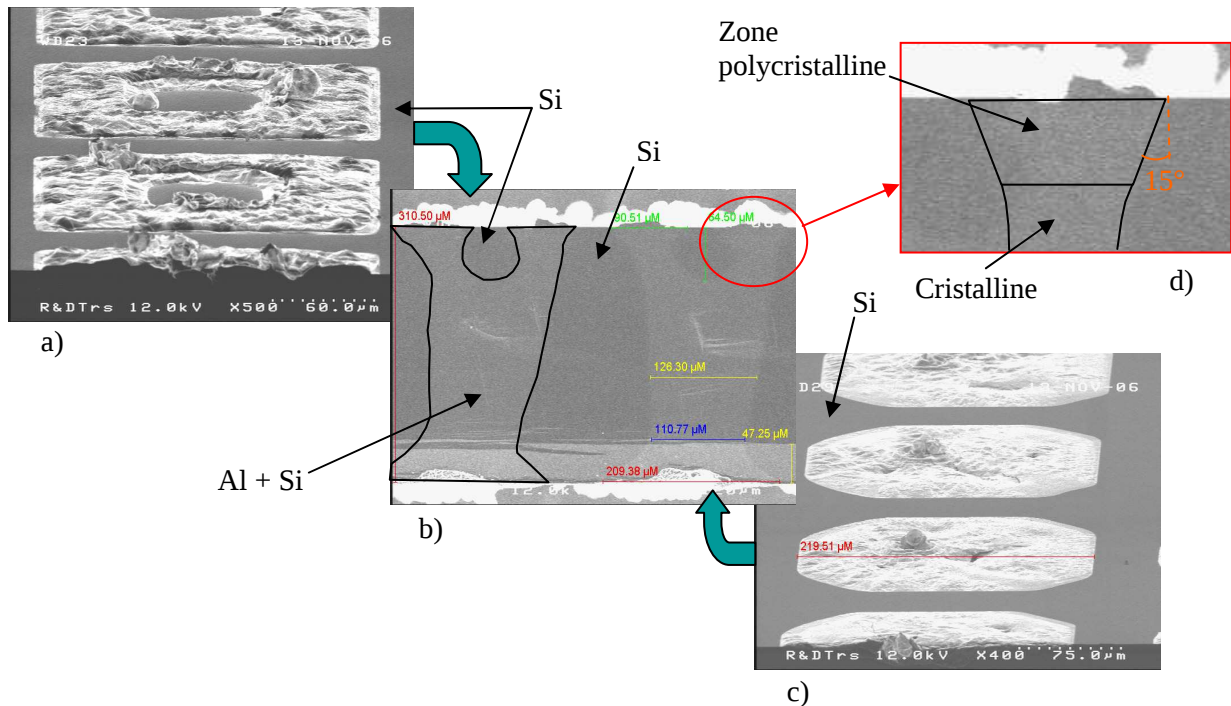


Figure II.4 : Images MEB d'un motif carré ajouré après migration. a) motif migrant (carré ajouré). b) vue de coupe après migration du carré ajouré. c) face d'émergence de l'alliage. d) grossissement de la vue de coupe sur les premiers microns de migration de l'aluminium

II.3.1.3 Voilage de plaquette engendré par la technique de dopage TGZM

L'emploi de la technique de dopage TGZM sur des plaquettes fines (240 μm) avec une cartographie regroupant des motifs sur une surface de 4 pouces de diamètre induit un voilage de plaquette. Nommé « warp » par anglicisme, le voilage de plaquette (Equation 5) est défini par la différence entre la déviation maximale positive (RPDmax) (Figure II.5) et la déviation maximale négative (RPDmin) (Figure II.5). La déviation positive et la déviation négative sont respectivement le point le plus haut et le point le plus bas par rapport à la surface de référence. Celle-ci est déterminée par mesure de la hauteur en trois points (au minimum) de la plaquette régulièrement espacés sur la périphérie [76].

$$warp = RPD_{max} - RPD_{min}$$

Equation 5

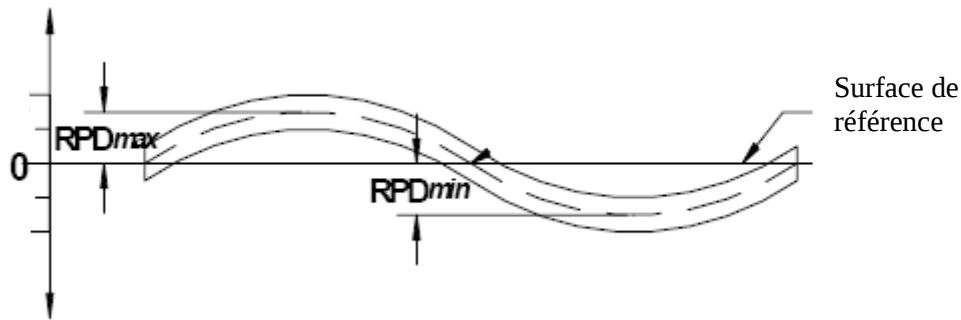


Figure II.5 : Représentation schématique du voile ou warp d'une plaquette

Après thermomigration, nous relevons une déformation moyenne de 480 μm avec un écart type de 170 μm , pouvant induire des difficultés pour traiter ultérieurement les plaquettes. En effet, typiquement les équipements de photolithographie disponibles sur le site de STMicroelectronics Tours acceptent des voilages de 300 à 400 μm .

II.3.1.4 Couche de diffusion de gaz obtenue par TGZM et anodisation

Nous avons présenté dans le paragraphe I.8.3, deux structures pouvant servir de couche de diffusion de gaz. La première structure permettrait de réaliser des colonnes entièrement poreuses, et la seconde structure reposerait sur la formation de « bouchons poreux » à l'issue de l'étape d'anodisation. Intéressons nous à leurs mises en œuvre.

II.3.1.4.1 Colonnes entièrement poreuses

Afin d'anodiser la colonne P^+ , nous avons appliqué une densité de courant de 20,6 mA/cm^2 (soit 235 mA / MIPI4-TGZM) pendant 7 heures.

Après anodisation, aucun aspect poreux ne semble apparaître par la face d'initiation ou d'émergence des pores (Figure II.6 a et b). Seule la vue après clivage de la plaquette révèle un changement d'aspect de la colonne dopée avant et après anodisation (Figure II.6 c par rapport à la Figure II.4 b). Compte tenu du dopage des colonnes (10^{19} cm^{-3}), le silicium poreux obtenu doit être mésoporeux (cf. I.3.3) ce qui n'est pas observable avec le MEB Hitachi.

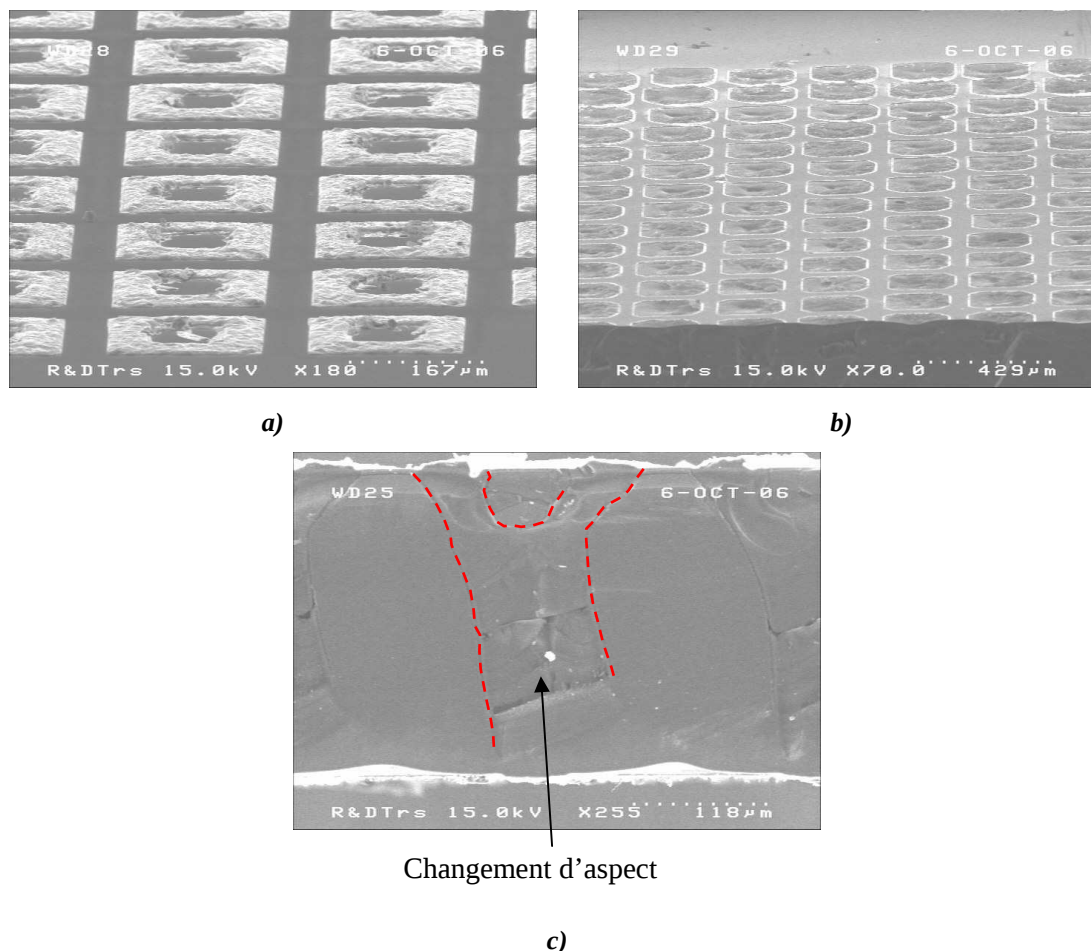


Figure II.6 : Images MEB après électrolyse de 7 heures avec une densité de courant de 20,6 mA/cm². a) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de électrolyse. b) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores. c) vue de coupe après clivage de la plaquette

Afin de confirmer le caractère mésoporeux de la colonne et d'estimer la profondeur de la gravure, nous avons choisi d'utiliser la technique de gravure par potasse (KOH : hydroxide de potassium). En effet cette solution qui permet de graver le silicium suivant ses plans cristallins à des températures supérieures à 80 °C, possède également la propriété de graver sélectivement le silicium microporeux et mésoporeux à température ambiante par rapport au silicium macroporeux et massif. La vitesse d'attaque du silicium micro et mésoporeux est tellement élevée qu'il est impossible de la mesurer précisément. Après 3 minutes dans un bain de KOH concentré à 20 %, le silicium mésoporeux est totalement gravé (Figure II.7). Nous observons, Figure II.7-a, que l'ensemble des carrés ajourés de la face d'initiation des pores ont été gravés, signe que le silicium dopé a bien été porosifié. En revanche, nous observons, Figure II.7-b, des opercules non poreux obstruant partiellement la face d'émergence des pores, vraisemblablement dus à une porosification partielle du silicium dopé, du fait d'un ralentissement de la croissance des pores lors de l'émergence des premiers (cf I.7.2.1).

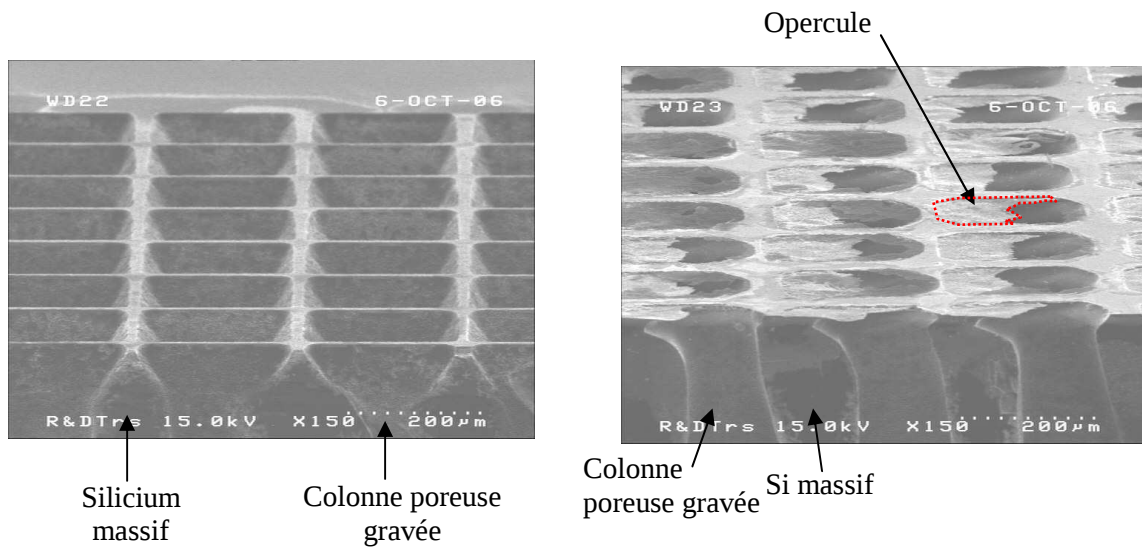


Figure II.7 : Observation MEB des mêmes échantillons que pour la Figure II.6 après gravure du silicium microporeux ou mésoporeux dans une solution KOH à 20 % à température ambiante. a) face d'initiation des pores correspondant à la face initialement métallisée. b) face d'émergence des pores

La vue de coupe, Figure II.8-a, permet de confirmer que l'ensemble de la colonne dopée a bien été anodisée, à l'exception des opercules (Figure II.8 b).

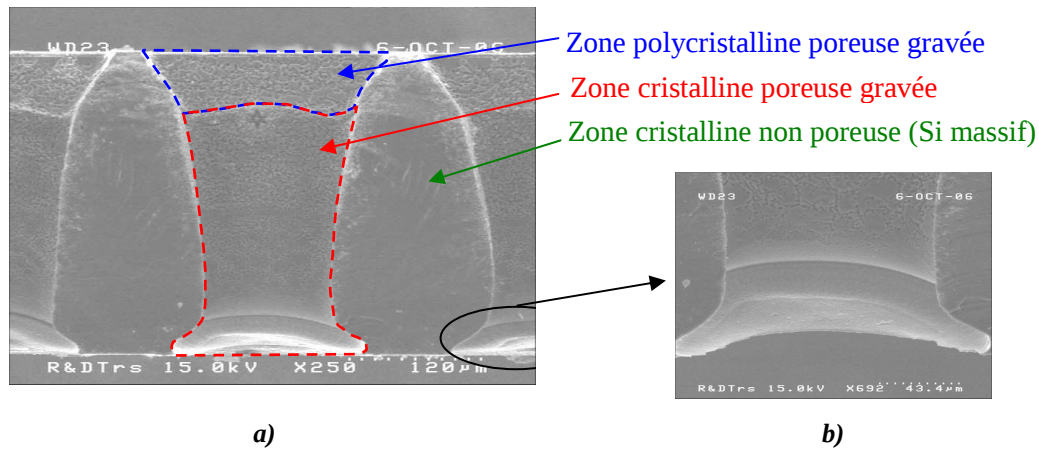


Figure II.8 : Observation MEB des mêmes échantillons que pour la Figure II.6 après gravure du silicium microporeux ou mésoporeux dans une solution KOH à 20 % à température ambiante. a) vue en coupe. b) Opercules présent à l'émergence des colonnes

Ces opercules sont tenus mécaniquement en périphérie de colonne, lieu où la goutte d'alliage d'aluminium / silicium, ne pouvant plus migrer verticalement, finit alors par s'étaler en surface à la fin de l'étape de thermomigration. La figure II-8 nous permet également de distinguer trois zones, à savoir : les zones polycristallines et cristallines rendues poreuses et le silicium massif.

L'obtention de colonnes entièrement poreuses en conjuguant la technique de thermomigration d'aluminium et d'anodisation du silicium a été démontrée. Certes, l'électrolyse du silicium n'est pas encore optimisée notamment en termes de présence d'opercules. Une augmentation de la densité de courant, afin d'atteindre le régime d'électroérosion pourrait favoriser l'émergence homogène de la colonne (cf. I.7.2.2). Cette augmentation de la densité permet également de former des « bouchons poreux » sur via traversant.

II.3.1.4.2 Bouchon poreux sur via traversant

La seconde structure possible, dans le cadre de notre objectif, consiste à exploiter la différence de seuil de courant d'électroérosion entre les zones P^+ polycristallines et cristallines dopées par TGZM [74] (cf. I.8.3). Une anodisation au dessus du seuil d'électroérosion du silicium monocristallin permettra d'évider directement la colonne de silicium dopée P^+ , sans altérer la couche supérieure de silicium poreux formée dans la zone polycristalline dopée. L'avantage de cette méthode par rapport à la précédente, est de diminuer l'épaisseur du silicium mésoporeux que devra traverser le gaz et de diminuer ainsi les pertes de charges engendrées dans le matériau.

Les meilleurs résultats, c'est-à-dire les résultats nous ayant permis de garantir au mieux l'intégrité du « bouchon polycristallin poreux », ont été obtenus en appliquant une densité de courant de $87,7 \text{ mA/cm}^2$ (soit $1000 \text{ mA} / \text{MIPI4-TGZM}$) pendant une durée de 2 heures.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure II.9-a, la partie supérieure de la colonne comporte un « bouchon poreux » tandis que la partie inférieure est évidée.

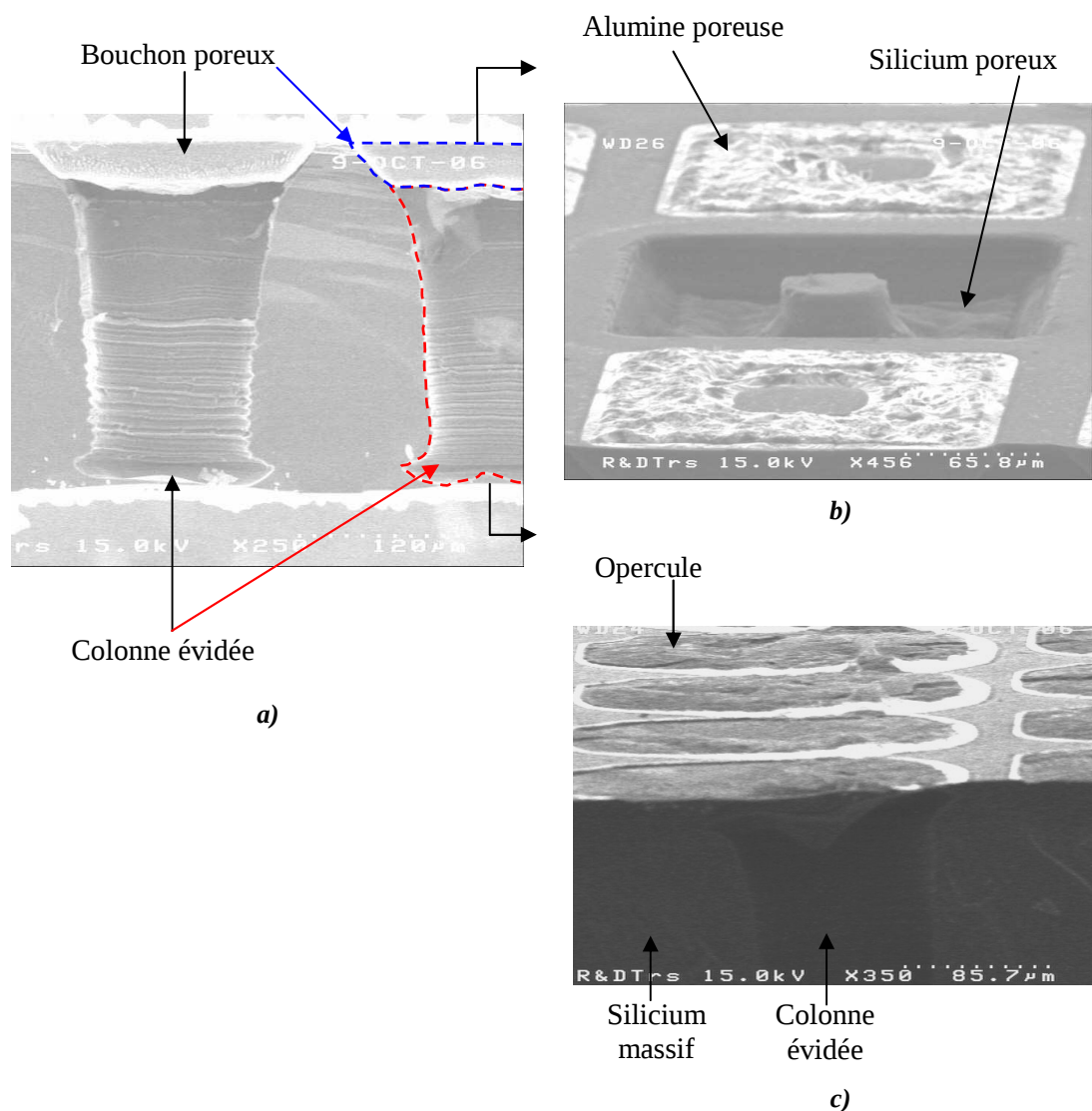


Figure II.9 : Images MEB après électrolyse de 2 heures avec une densité de courant de 87,7 mA/cm². a) vue de coupe après clivage. b) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de l'électrolyse. c) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores

Néanmoins, Figure II.9 b nous constatons que la partie supérieure en alumine de certains bouchons poreux est manquante. De plus, le recuit rapide (RTP) de thermomigration de l'aluminium est réalisé sous une atmosphère d'oxygène. L'aluminium s'oxydant au contact de l'oxygène, de l'alumine (Al₂O₃) est formé sur la face avant et la face arrière de la plaquette.

D'après les observations de la face d'émergence des pores (Figure II.9 c), nous avons constaté que cette première anodisation ne permettait pas à la colonne évidée de déboucher. Nous avons vérifié si ce problème de non émergence de la colonne dopée P⁺ pouvait être résolu en augmentant la durée d'anodisation. Nous avons donc réitéré cette anodisation avec une durée de 3 heures, soit une heure de plus.

Le constat sur l'émergence de la colonne est identique (Figure II.10 b) avec d'autre part un nombre de « capsules » d'alumine manquantes plus important et pour certaines colonnes l'absence de « bouchon polycristallin poreux ».

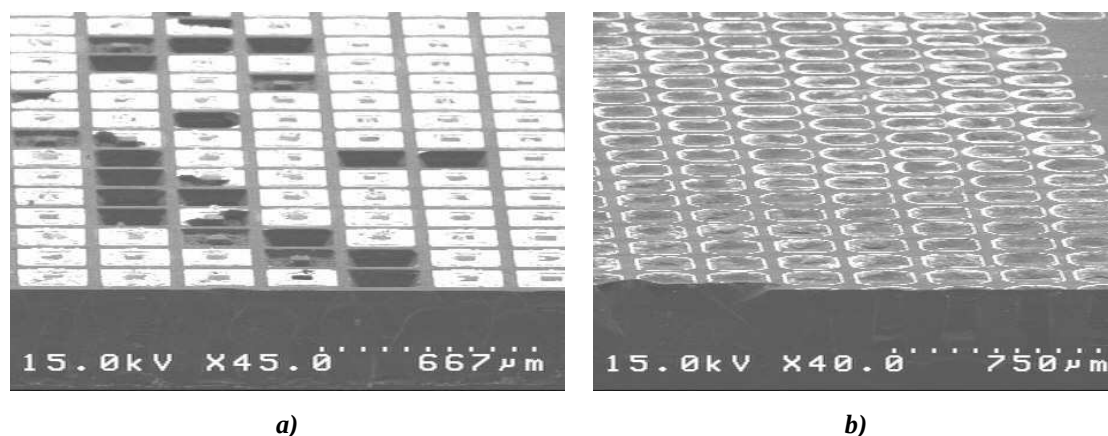


Figure II.10 : Images MEB après électrolyse de 3 heures avec une densité de courant de 87,7 mA/cm². a) face de pénétration de la goutte d'Al et d'initiation de électrolyse. b) face d'émergence de la goutte d'Al et des pores

La mauvaise tenue mécanique des « capsules » d'alumine et des « bouchons polycristallins poreux » est vraisemblablement liée à un régime d'électroérosion local et à une technique de séchage mal adaptée à des porosités élevées. En effet, comme dans le cas de l'utilisation d'un masque dur (cf. I.8.1), un courant plus élevé en périphérie de la zone dopée semble induire un régime d'érosion en bordure de motif, fragilisant ainsi la tenue mécanique du « bouchon poreux » [77] (Figure II.11). D'autre part, après anodisation nous procédons à un rinçage à l'eau déionisée puis à un séchage par un flux d'azote pour évacuer l'eau en surface de la plaquette. Elle est ensuite laissée sous le flux laminaire de la hotte de chimie. Aucune technique particulière n'est mise en œuvre pour le séchage à l'exemple de celle décrite par Cullis et Canham (cf. I.3.1).

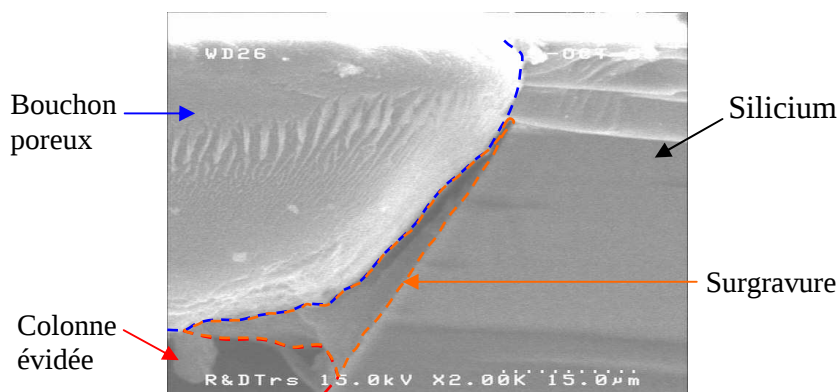


Figure II.11 : Observation MEB de l'interface « bouchon polycristallin poreux » / silicium mettant en évidence l'érosion périphérique fragilisant la tenue mécanique du bouchon de polysilicium poreux.

Ainsi, l'augmentation du temps d'électrolyse en régime d'électroérosion, non seulement ne permet pas d'éliminer les 2 à 3 μm d'épaisseur d'opercule encore présent en face arrière (même après une gravure KOH), mais entraîne qui plus est, une dégradation de la face avant. L'augmentation constatée de la tension en fin d'électrolyse démontre que cet opercule est poreux. Or, n'étant pas attaqué pendant une gravure KOH, cet opercule est donc vraisemblablement en alumine poreuse.

II.3.1.5 Conclusion

L'anodisation du silicium conjuguée à la localisation du dopage par la thermomigration d'aluminium nous a permis d'obtenir des colonnes poreuses pouvant servir de couches de diffusion de gaz. Les extrémités des colonnes en alumine poreuse présentent un état de surface rugueux, une homogénéité difficile à maîtriser et des opercules difficilement éliminable, quel que soit le régime d'anodisation choisi. Enfin, l'utilisation de la TGZM, avec la cartographie étudiée, provoque un voilage de plaquette pouvant poser des problèmes de post-traitements industriels. Pour ces raisons, nous avons décidé d'abandonner cette voie pour nous focaliser sur la localisation de l'anodisation par masquage oxyde-silicium polycristallin.

II.3.2 Localisation par masquage oxyde et polysilicium

Le masque dur composé d'une double couche de polysilicium sur oxyde permet de protéger le silicium sous-jacent et de n'anodiser que les zones ouvertes. Ainsi, l'ensemble de la surface occupée par chacun des motifs de la cartographie MIPI4 sera porosifié (23.72 cm^2), à la différence du procédé s'appuyant sur le dopage TGZM où la surface anodisée est définie sélectivement par la surface dopée. De plus, nous serons amenés à travailler au cours de cette étude avec une nouvelle cartographie nommée MIPI5 (Figure II.12). Ce changement n'a pas d'impact sur le procédé d'anodisation. Cette cartographie se justifie exclusivement par l'application visée pour notre couche de diffusion de gaz.

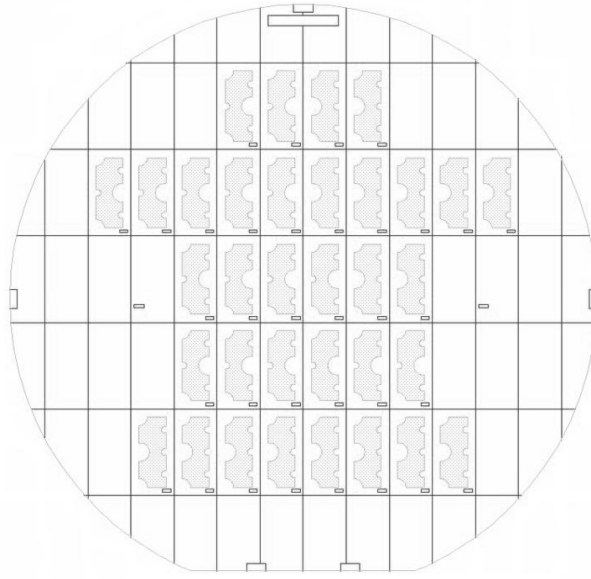


Figure II.12 : Cartographie MIP15

La cartographie MIP15 comporte 34 puces développant une surface totale de 34,26 cm². La répartition est plus homogène que pour la cartographie MIP14. Une zone d'exclusion a été définie près de la zone des clés d'alignement afin de toujours assurer une zone « propre », non détériorée par une éventuelle surgravure en périphérie des puces lors de l'anodisation. Ce point est important pour assurer le bon déroulement des étapes post-anodisation nécessitant, par exemple, des séquences d'alignements automatiques.

II.3.2.1 Définition du masque

Le masquage oxyde-silicium polycristallin (cf. I.8.1) est constitué par une couche d'oxyde recouvert d'une couche de silicium polycristallin, (Figure II.13).

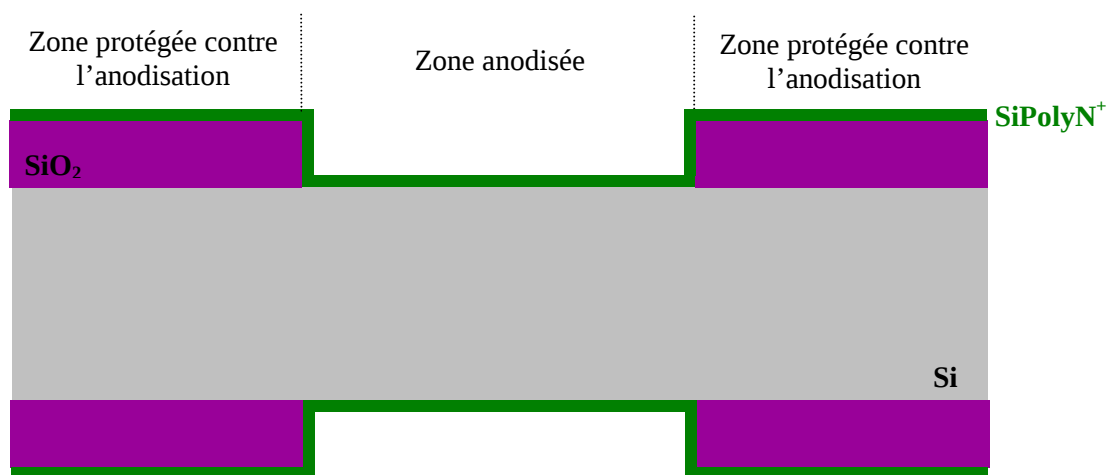


Figure II.13 : Représentation de l'empilement servant à définir un motif de micropile

L'oxyde du masque est réalisé par croissance thermique. A la fin du recuit, il présente une épaisseur de $2,3\ \mu\text{m}$. Le rôle de l'oxyde dans cette structure est de servir de couche électriquement isolante. Cet objectif est rempli puisque le champ de claquage pour ce type d'oxyde est de l'ordre de $1000\ \text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ [78].

Après photolithographie, les motifs de dimensions centimétriques sont ouverts dans l'oxyde épais par gravure humide dans un bain d'acide fluorhydrique tamponné (BOE pour Buffered Oxide Etch). La surgravure latérale de l'oxyde avec cette technique est de l'ordre de 1,5 à 2 fois son épaisseur. La surgravure reste ainsi négligeable par rapport à la dimension des motifs. L'avantage de la gravure humide est qu'elle permet de graver simultanément les deux faces. L'objectif de ce double masquage est d'essayer de confiner les lignes de courant lors de l'électrolyse. Ainsi, la surface exposée à l'électrolyte sur la face d'initiation des pores est identique à celle d'émergence des pores pendant toute la phase d'électrolyse.

L'oxyde seul ne peut pas servir de masquage lors de la gravure du silicium poreux. En effet, un oxyde thermique dans un bain de HF concentré à 50 % serait gravé à la vitesse de $2,3\ \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$ [79]. La protection de l'oxyde contre le HF est ici assurée par le polysilicium.

Le SiPoly est déposé par la méthode LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à une température de $590\ ^\circ\text{C}$ et à une pression de 250 mtorrs. Cette technique permet de le déposer simultanément sur les deux faces de la plaquette directement sous forme polycristalline. L'épaisseur de la couche est de 400 nm. La fonction première de cette couche est de protéger l'oxyde. Nous l'utilisons également comme contact ohmique en face arrière. En effet, lors de son dépôt le SiPoly est dopé in situ par introduction de phosphine. Après mesure, la résistivité de cette couche est d'environ $10\ \text{m}\Omega.\text{cm}$, assurant ainsi un contact ohmique suffisant [80].

Ce moyen de localisation a permis la réalisation de deux types de couches de diffusions : les GDL bi-couches (silicium mésoporeux sur macroporeux) et les GDL macroporeuse.

L'intérêt d'une double couche de diffusion de gaz (GDL : Gaz Diffusion Layer), composée d'une couche mésoporeuse reposant sur une couche macroporeuse réside dans plusieurs points. Le passage du gaz à travers un matériau poreux étant lié, entre autres, à sa porosité et sa morphologie [81], la couche macroporeuse diminuera les pertes de charge du gaz comparé à une couche mésoporeuse. Cependant les pores dans la couche mésoporeuse présentent une rugosité de surface moindre, comparée à l'état de surface d'une couche macroporeuse. Ainsi, l'empilement ultérieur de couches sur la GDL n'en sera que facilité.

L'objectif d'une GDL entièrement macroporeuse est de favoriser le passage du gaz. En effet, ce type de silicium poreux présente des pores généralement droits avec des diamètres conséquents (quelques micromètres).

II.3.2.2 Réalisation des couches de diffusion de gaz

a. Bi-couche dans du silicium de type N

Pour réaliser notre GDL bi-couche, nous avons joué sur le dopage du silicium en face avant et appliqué une densité de courant constante (cf. I.4.6).

Un substrat de type N, d'épaisseur de 240 μm , d'orientation $\langle 100 \rangle$ et avec une gamme de résistivité de 26-33 $\Omega\cdot\text{cm}$, a été dopé en face avant par implantation pour obtenir une jonction N^+/N . Différentes profondeurs de jonction (3, 5, 12 et 25 μm) ont été atteintes en faisant varier la durée du recuit de diffusion. Ce dopage, réalisé à la suite de la définition des motifs MIPI4 dans l'oxyde et du dépôt du silicium polycristallin ayant été gravé dans les zones ouvertes, a permis d'obtenir la structure présentée Figure II.14.

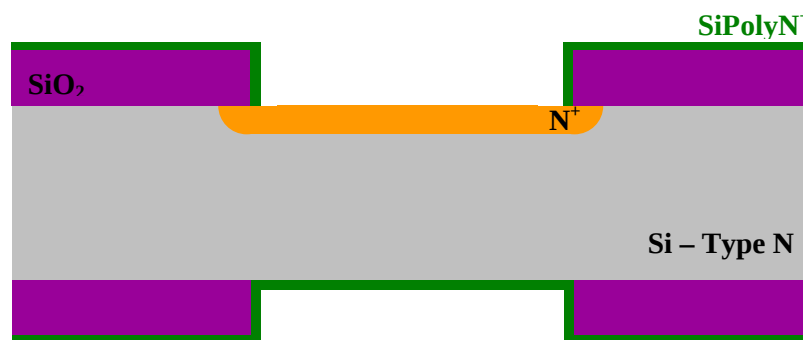


Figure II.14 : Structure obtenue après implantation face X

Après une implantation avec une dose de $3 \cdot 10^{14} \text{ At/cm}^2$ et une énergie de 100 KeV, suivie d'un recuit de 15 heures à la température de 1150 $^{\circ}\text{C}$, la profondeur de la jonction mesurée par spreading résistance se situe entre 11 et 12 μm de profondeur (Figure II.15).

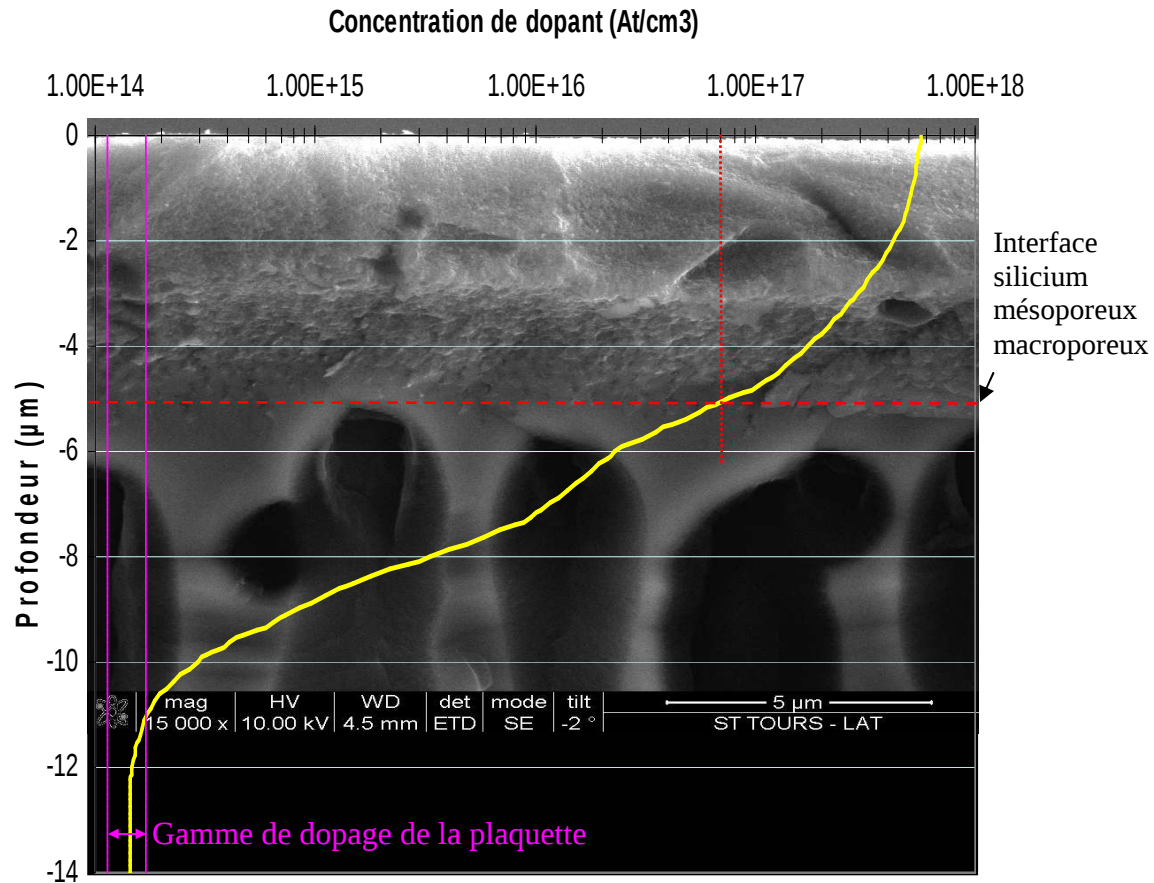


Figure II.15 : Courbe de concentration du dopage de la jonction N^+/N , obtenue après implantation phosphore dans un substrat de type N de résistivité 30 -50 $\Omega \cdot \text{cm}$ superposée à la vue en coupe de cette jonction observée par MEB après anodisation

La superposition du profil de dopage et de l'image MEB du même échantillon, observé après une anodisation de 5 heures sous 13 mA/cm², fait apparaître une couche supérieure mésoporeuse d'environ 5 µm, dans la partie la plus dopée.

Dans cette zone, la concentration varie entre $6 \cdot 10^{17}$ et $6 \cdot 10^{16}$ At/cm³. Le caractère mésoporeux de la couche supérieure est confirmé par les observations MEB (Figure II.16), avec un diamètre moyen d'une trentaine de nanomètres.

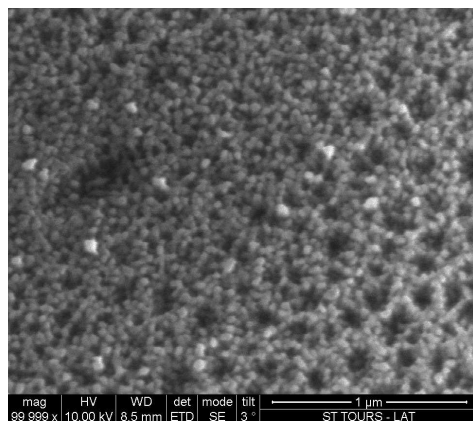


Figure II.16 : Observation MEB de la face d'initiation des pores d'une couche N^+ obtenu par implantation après anodisation à 13 mA/cm^2

La couche macroporeuse se forme lorsque le niveau de dopage devient inférieur à $6.10^{16} \text{ At/cm}^{-3}$. Les macropores ont alors un diamètre moyen de $4 \mu\text{m}$, constant en fonction de la profondeur. Le changement de morphologie en fonction de la concentration de dopant confirme, qu'une fois porosifiée, la couche ne subit plus de modification durant le reste de l'anodisation (cf. I.4.6).

A la fin de l'anodisation, les macropores n'émergent pas de manière homogène en face arrière, ce qui requiert un post-traitement.

La technique la plus souvent utilisée, permettant l'émergence des pores, quel que soit le type de silicium poreux, est la gravure sèche du silicium (RIE pour Reactive Ion Etching). Son utilisation permet de graver le silicium encore présent en face arrière et de ramener la surface de la plaquette au niveau du fond des pores. Le silicium polycristallin, présentant sur la face arrière de la plaquette, étant également attaqué par ce procédé sera gravé sans distinctions. Pour mettre en œuvre ce procédé, nous avons testé deux bâtis de gravure Alcatel A601E. L'un est configuré pour mettre en œuvre un procédé cryogénique, l'autre permet l'utilisation d'un procédé Bosch.

Nous avons obtenu l'émergence des pores quel que soit le procédé. En revanche, pour ces deux techniques, nous avons noté une différence de vitesse d'attaque entre les zones poreuses et les zones de silicium massif. Il en résulte une GDL non homogène en épaisseur (amplitude de $15 \mu\text{m}$ sur $240 \mu\text{m}$) sur des surfaces de quelques centimètres carrés (Figure II.17 a). De plus, nous constatons un élargissement du diamètre des pores de l'ordre de $4 \mu\text{m}$ (Figure II.17 b) sur la surface d'émergence. Ce phénomène, provoqué par la gravure RIE, est connu dans la littérature [64] (cf. I.7.2.2). Les observations MEB après gravure avec le procédé Bosch illustrent l'élargissement du diamètre des pores. Le procédé Bosch consiste en

une succession d'étapes de gravure et de passivation. Cette étape de passivation est réalisée par un dépôt de polymère qui demeure sur le silicium après gravure. Le polymère isolant électrique, lors de l'observation au MEB à la propriété de stocker des électrons du faisceau. Il en résulte une différence de contraste avec le silicium poreux non passivé, observable sur les Figure II.17 a et b.

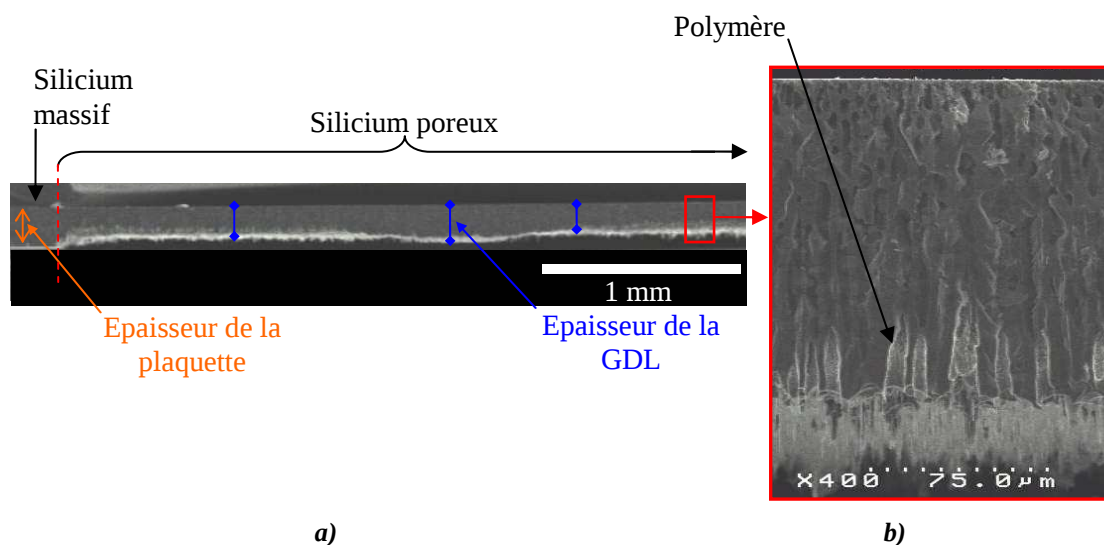


Figure II.17 : Images MEB d'une GDL macroporeuse après gravure par RIE procédé Bosch (a) et un grossissement (b)

La gravure RIE du silicium cristallin ne permet donc pas d'obtenir une GDL d'épaisseur constante et modifie la morphologie des pores. Pour pallier ces problèmes, il serait intéressant de tester des procédés de polissage mécanique.

Nous avons démontré la faisabilité de réalisation d'une structure bi-couche (silicium mésoporeux reposant sur du silicium macroporeux) en utilisant des concentrations de dopage du silicium différentes, et en travaillant à courant d'anodisation constant. Afin d'obtenir une émergence des pores en face arrière, nous devons recourir à un traitement post-anodisation tel que la gravure sèche du silicium cristallin. En revanche, après cette étape les couches poreuses sont altérées. La présence de silicium mésoporeux nous interdisant l'utilisation de potasse, l'évaluation de procédés alternatifs tels que le polissage mécanique serait intéressant. L'émergence de GDL entièrement macroporeuse est moins délicate. En effet, comme il va être présenté, l'utilisation de potasse est possible.

b. Couche de diffusion de gaz macroporeuse

Ce type de couche de diffusion de gaz a été réalisé directement avec la structure présentée Figure II.13. Afin de réaliser ce type de GDL de manière reproductible et avec une vitesse de gravure la plus élevée possible, nous avons tout d'abord défini une technique de détermination systématique des conditions optimales d'électrolyse.

▪ Technique de détermination systématique d'un point de procédé

Le point de procédé doit se situer dans le régime de porosification du silicium pour obtenir des pores larges et homogènes en profondeur, tout en fournissant au substrat un maximum de trous (p) et donc un courant le plus élevé possible. Pour déterminer ce point, nous avons appliqué une rampe de courant au système HF-silicium nous permettant ainsi de balayer les différents régimes d'anodisation.

Pour une valeur reproductible de $12,4 \text{ mA/cm}^2$ (soit 295 mA pour la cartographie MIPI4), nous constatons une augmentation drastique du potentiel (Figure II.18). Cette densité de courant correspond au début du régime intermédiaire, annonçant le régime d'électroérosion. En se plaçant systématiquement en dessous de cette valeur, les conditions de formation définies comme optimales du silicium macroporeux seront respectées.

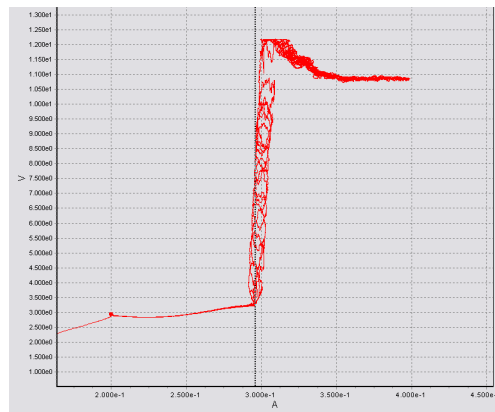


Figure II.18 : Courbe $V=f(I)$ pour un électrolyte HF : H_2O : CH_3COOH

▪ Caractéristiques des couches réalisées à la frontière du régime poreux et du régime intermédiaire

- Morphologie de la couche poreuse

Afin de confirmer ce point de fonctionnement et d'observer son effet sur la morphologie des pores, nous avons comparé deux traitements, l'un avec une densité de courant de $12,23 \text{ mA/cm}^2$ (soit 290 mA/MIPI4) et l'autre avec une densité de $13,07 \text{ mA/cm}^2$ (soit 310 mA/MIPI4) pendant 5 heures. En dessous de $12,4 \text{ mA/cm}^2$, le potentiel aux bornes

de la cuve présente une allure classique (cf. I.7.2.1) sans perturbations (Figure II.19 a). A contrario, au dessus de cette densité de courant, la valeur du potentiel augmente brusquement, pour atteindre la valeur limite en tension que peut délivrer la source (Figure II.19 b).

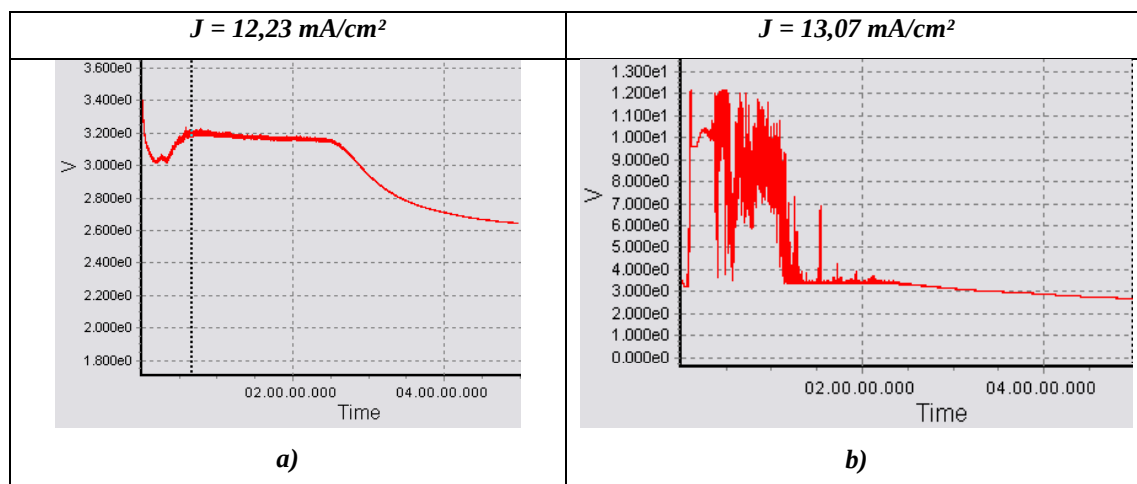


Figure II.19 : Caractéristiques $V(t)$ à courant constant pour les deux régimes.

a) régime poreux. b) régime intermédiaire

Pour une densité de courant inférieure à celle correspondant au régime intermédiaire, nous obtenons des pores relativement droits et non branchés dans l'épaisseur de la plaquette (Figure II.20).



Figure II.20 : Image MEB en vue de coupe pour une densité de courant de $12,23 \text{ mA/cm}^2$

Après clivage de la plaquette et le polissage d'un biseau avec un angle de 45° (Figure II.21), les observations MEB, nous permettent de visualiser l'évolution du diamètre des pores en fonction de la profondeur. En excluant les premiers microns correspondant à la phase d'initiation des pores (cf. I.4.4.1), nous relevons un diamètre moyen se situant dans la gamme des 3 à $5 \mu\text{m}$ quelle que soit la profondeur.

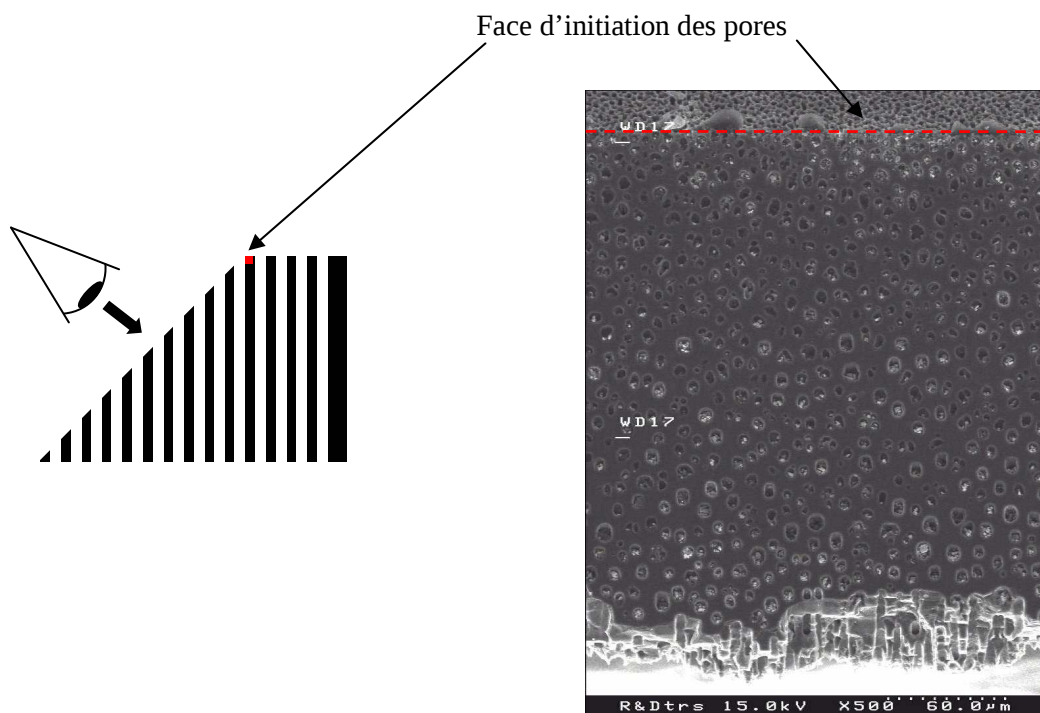


Figure II.21 : Observation MEB de la coupe biseautée à 45° d'une GDL macroporeuse réalisée à une densité de courant de 12,23 mA/cm²

Pour une densité de courant supérieure à celle du régime intermédiaire, un changement de morphologie des pores intervient. Sur les 80 premiers microns de profondeur, leurs diamètres sont d'environ 0,5 μm . Au delà de cette profondeur, le diamètre des pores passe à 3-5 μm (Figure II.22). Au début de la gravure, la résistance aux bornes de la cuve est telle que le potentiel nécessaire ne peut être fourni par le galvanostat. Lors de la croissance des pores, l'électrolyte pénétrant dans le silicium fait diminuer la résistance aux bornes de la cuve (cf. I.7.2.1), ce qui abaisse la valeur du potentiel et permet d'arriver à un régime stabilisé avec une formation de pores de 3 à 5 μm de diamètre.

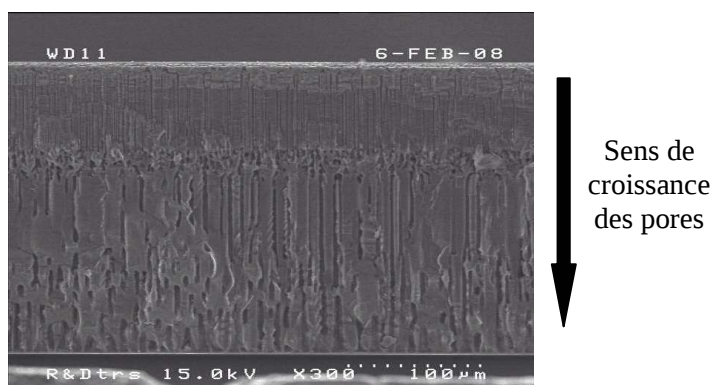


Figure II.22 : Image MEB en vue de coupe pour une densité de courant de 13,07 mA/cm²

En plus de l'obtention d'une morphologie bi-phasique, nous allons voir que le régime intermédiaire influence largement l'étendue de la surgravure en périphérie de motif.

- Périphérie des motifs

D'après les observations effectuées au MEB, après anodisation ($J = 13,07 \text{ mA/cm}^2$) et post-traitement KOH, nous distinguons trois zones. La première zone (zone A), forme une tranchée d'une trentaine de micromètres de large et d'une vingtaine de micromètres de profondeur tout autour de la périphérie du motif (Figure II.23 d). Cette tranchée résulte d'une augmentation de la densité de courant en bordure de masque, où le régime d'érosion est localement atteint.

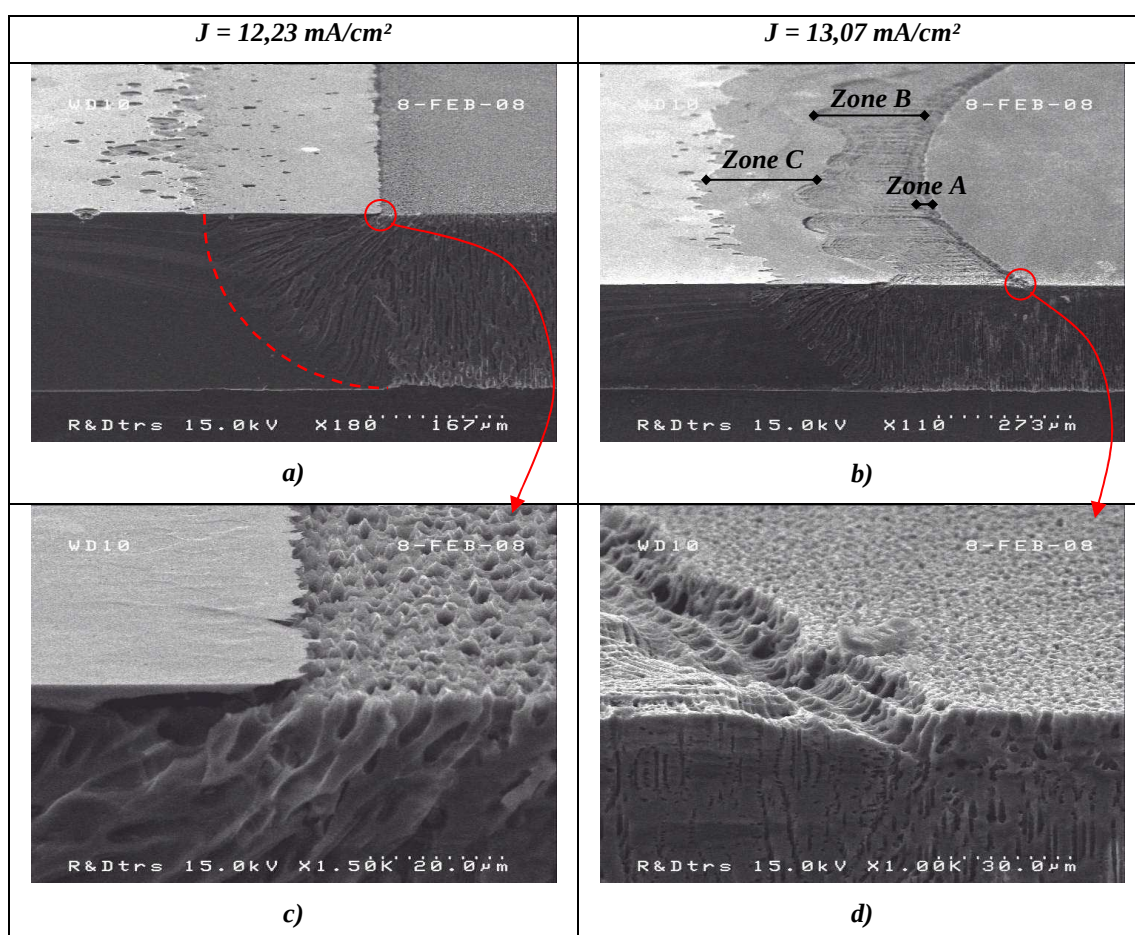


Figure II.23 : Observations MEB de la surgravure à la périphérie des puces en fonction de la densité de courant après post-traitement KOH. Surgravure sous masque (a) et en surface (c) en périphérie de motif pour le régime d'anodisation. Surgravure sous masque (b) et en surface (d) en périphérie de motif pour le régime intermédiaire

En s'éloignant du motif, nous trouvons une seconde zone (zone B), s'étendant sur $350 \mu\text{m}$, dans laquelle, le masque SiPoly sur SiO_2 a complètement été détruit (Figure II.23 b). Il en résulte un début de croissance de pores à l'identique de la zone non masquée. On trouve

ensuite la zone C (Figure II.23 b) typique d'une surgravure sous masque isotrope (cf. I.8.1) où le masque a été détérioré progressivement lors de l'anodisation.

Pour une valeur de densité de courant en dessous du régime intermédiaire, nous constatons une très forte diminution de la largeur de la tranchée (zone A) voire son absence (Figure II.23 c). Nous constatons également la disparition de la zone B (Figure II.23 b). Nous observons seulement, une surgravure de 250 μm de large avec des pores convergeant vers la périphérie de la puce. Le masque de polysilicium sur oxyde est quant à lui détérioré sur environ 430 μm (Figure II.23 a).

Ainsi, nous nous sommes par la suite toujours placés en dessous du régime intermédiaire de début d'électroérosion afin d'obtenir une morphologie de pores constante en fonction de la profondeur et de limiter la surgravure. Ce point de fonctionnement pourra être appliqué par un contrôle en mode galvanostatique ou potentiostatique. Nous discuterons de l'intérêt de l'une et l'autre méthode par la suite.

▪ Procédé de réalisation à courant constant

Après une anodisation à 12,23 mA/cm^2 pendant 5 heures, nous observons que le silicium polycristallin sur la face avant de la plaquette dans les zones anodisées s'est transformé en silicium mésoporeux recouvrant les macropores (Figure II.24).

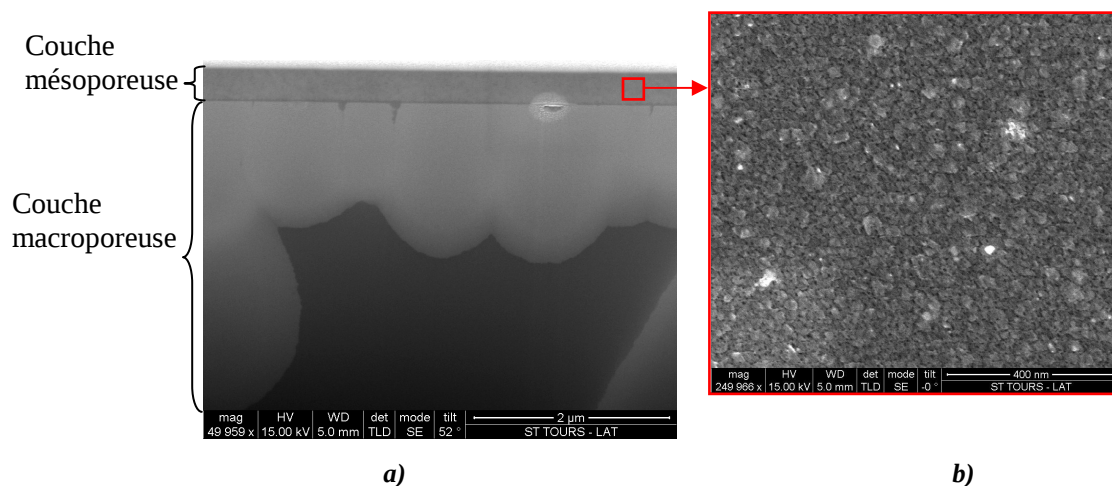


Figure II.24 : Images MEB de la couche de polysilicium mésoporeux après anodisation à une densité de courant de 12,23 mA/cm^2 pendant 5 heures. a) Image en coupe réalisée par FIB. b) Image de la surface

Après retrait de cette couche par KOH à température ambiante, le diamètre des macropores sur la face d'initiation est de 2 à 3 μm (Figure II.25).

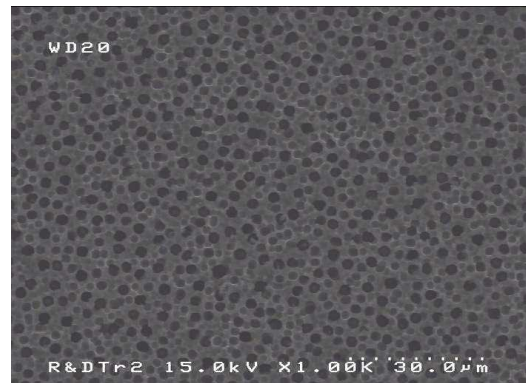


Figure II.25 : Images MEB après anodisation à une densité de courant de $12,23 \text{ mA/cm}^2$ pendant 5 heures suivie d'une gravure KOH à température ambiante

Comme dans le cas précédent, l'émergence des macropores sur la face arrière n'est pas homogène (Figure II.26). La couche de polysilicium en face arrière n'est que partiellement poreuse et présente sur quelques rares zones des pores émergents. Sur le reste de la surface, nous distinguons en filigrane, le contour des macropores au travers de la couche de polysilicium rendue semi-transparente au faisceau d'électrons du MEB, et permettant ainsi de distinguer les parois des pores.

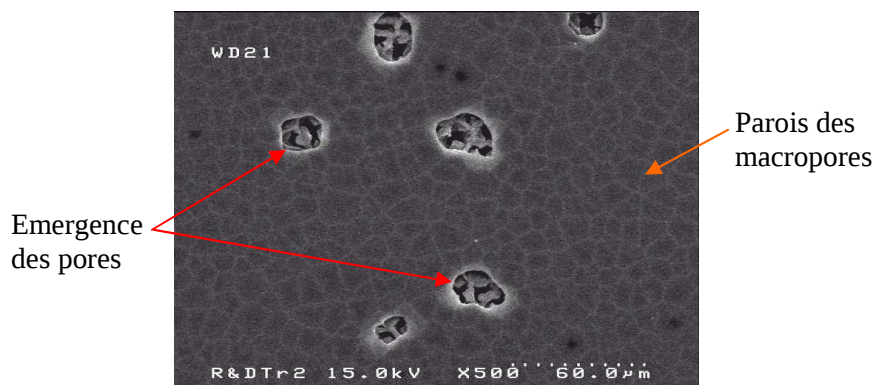


Figure II.26 : Emergence des pores sur la face arrière de la plaque

En périphérie du motif, on retrouve une surgravure comme il a été observé précédemment, avec toutefois une légère surgravure d'une dizaine de micromètres de large en bordure de masque (Figure II.27).

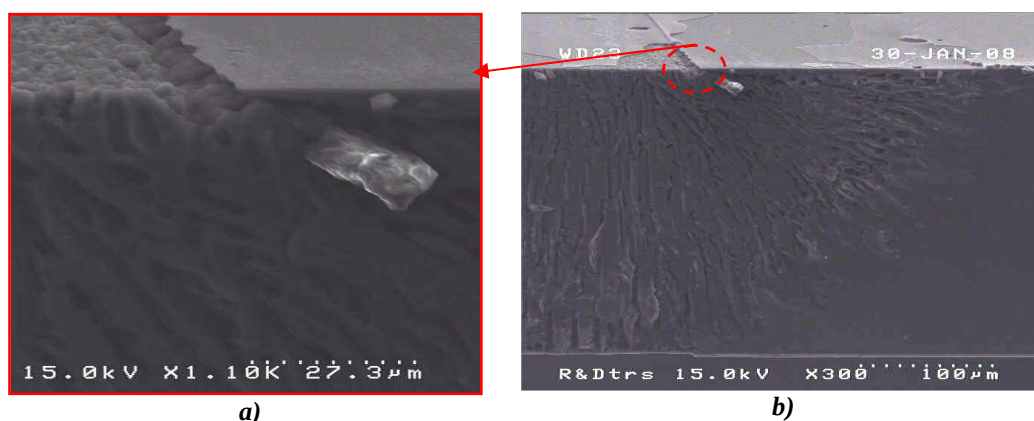


Figure II.27 : Observation MEB de la surgravure en périphérie de motif

Cette surgravure ne présente pas un défaut majeur pour notre application de couche de diffusion de gaz. En effet, les pores de la zone de surgravure n'émergent pas en face arrière. Ainsi, le gaz ne peut être acheminé d'une face à l'autre de la plaquette par ces pores. Il est toutefois important de limiter cette zone de surgravure afin d'éviter de perturber d'éventuels dispositifs susceptibles d'être intégrés à proximité de la zone poreuse et de fragiliser la structure.

Comme nous venons de le constater, l'émergence des pores en face arrière est loin d'être homogène. Intéressons nous maintenant aux techniques, autres que la gravure sèche du silicium cristallin en face arrière, pouvant être mises en œuvre pour pallier au problème.

- Techniques mises en œuvre pour obtenir une émergence des pores homogène en face arrière de la plaquette de silicium
 - Gravure sèche du polysilicium conjuguée à une gravure humide par potasse

Toujours à l'aide d'une gravure sèche, nous avons étudié la possibilité de ne retirer seulement que la couche de silicium polycristallin présent en face arrière par une gravure de courte durée et ainsi garantir une épaisseur de GDL homogène. En effet, la chimie utilisée (Di-Chlore (Cl_2) et Bromure d'hydrogène (HBr)) permet de graver le silicium polycristallin avec une sélectivité supérieure à 20 par rapport au silicium.

Le retrait de la couche de SiPoly en face arrière permet de faire émerger les pores (Figure II.28 b). Cependant, une obstruction partielle est encore visible en quelques endroits. Il pourrait s'agir de silicim polycristallin résiduel bien que le temps de gravure (240 secondes) ait été déterminé par détection de fin d'attaque et qu'un temps de surgravure de 100 secondes ait été rajouté.

A la suite de l'anodisation, les macropores sur la face d'initiation sont également recouverts de silicium polycristallin mésoporeux. L'emploi de la gravure sèche permet également de faire apparaître les macropores à la surface de la plaquette. Dans ce cas aussi, quelques résidus sont encore présents (Figure II.28 a).

Le diamètre des pores de la face avant est d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$ et varie de 7 à $11\text{ }\mu\text{m}$ pour la face arrière. En comparant ces valeurs aux diamètres avant gravure RIE, nous ne constatons pas de différence, ce qui confirme la sélectivité de la gravure du SiPoly par rapport au silicium macroporeux.

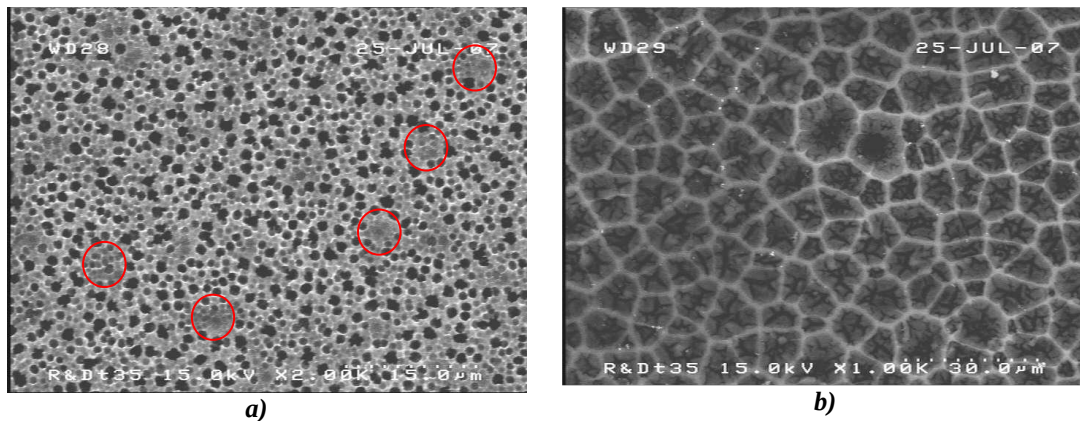


Figure II.28 : GDL après retrait du SiPoly par RIE, face d'initiation des pores a) et face d'émergence des pores b). Les zones cerclées de rouge localisent les résidus de polysilicium

Afin d'éliminer les résidus présents sur la périphérie des pores, visibles sur la Figure II.28 b, une gravure humide au KOH (20 %) à température ambiante pendant 3 minutes est utilisée. Après gravure, le diamètre des pores mesuré sur la face d'initiation est d'environ $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (Figure II.29 a). Pour la face arrière, ils conservent un diamètre compris entre 7 et $11\text{ }\mu\text{m}$ (Figure II.29 b). Cette légère augmentation de diamètre est vraisemblablement imputée au retrait du silicium micro ou mésoporeux présents sur les parois des macropores (cf. I.3.2). Cette explication est confortée par le caractère typiquement effervescent de la gravure KOH de ces types de matériaux.

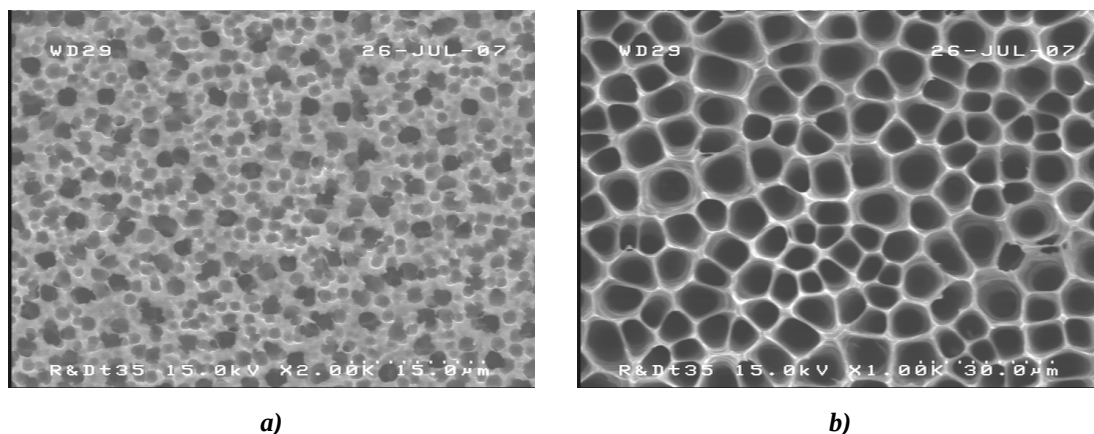


Figure II.29 : GDL après retrait du SiPoly par RIE et gravure humide par KOH (20 %) à température ambiante. a) face d'initiation des pores. b) face d'émergence des pores

L'association de la gravure RIE du SiPoly et de la gravure humide au KOH permet d'obtenir une GDL macroporeuse parfaitement traversante. Le retrait du SiPoly par gravure sèche présente l'avantage contrairement à la gravure du silicium cristallin (cf. II.3.2.2 a) de ne pas modifier le diamètre des pores et de conserver une épaisseur homogène du silicium poreux.

Si l'on peut facilement obtenir une émergence de pores homogènes à l'échelle d'un motif, il n'en va pas de même à l'échelle d'une plaquette 6 pouces comme le montre la Figure II.30. Cette inhomogénéité n'est pas due à une insuffisance de la gravure sèche du SiPoly suivie de la gravure KOH, mais à l'arrêt de la croissance de certains pores avant qu'ils n'aient pu rejoindre la face arrière (cf. I.7.2.1). Pour résoudre ce problème, plusieurs techniques ont été évaluées : l'augmentation de la densité de courant ainsi que le contrôle de l'anodisation en mode potentiostatique.

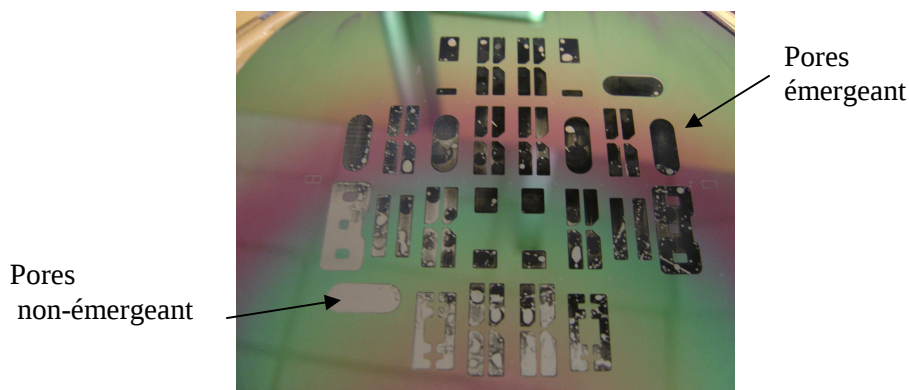


Figure II.30 : Photo de la face d'émergence des pores à la suite d'une électrolyse de 5 heures avec une densité de courant de 12,23 mA/cm² suivi du post-traitement gravure sèche SiPoly et gravure humide KOH

- Augmentation de la densité de courant par palier

Une solution purement électrolytique, consisterait à augmenter le courant afin d'aboutir à une émergence homogène, en régime d'électroérosion, (cf. I.7.2.2). Cependant, compte tenu des performances de notre galvanostat, nous ne pouvons pas atteindre un régime d'électroérosion établi. Malgré tout, nous avons procédé à des essais par paliers de courant afin de compenser au mieux les pertes dues à l'émergence des premiers pores.

Pour notre premier essai, nous avons débuté l'anodisation avec une densité de courant de 12,23 mA/cm² (soit 290 mA/MIPI4) pendant 4 heures, suivie d'un second palier avec une densité de 25,30 mA/cm² (soit 600 mA/MIPI4) pendant 2 heures. Au terme des quatre premières heures, on constate une baisse de la différence de potentiel entre les deux électrodes de la cuve. Cette diminution de tension (Figure II.31) traduit l'émergence des premiers pores qui occasionne un ralentissement de la vitesse de croissance de pores. L'augmentation du courant lors du deuxième palier permet un apport de trous (p) supplémentaire sans toutefois nous placer dans le régime intermédiaire.

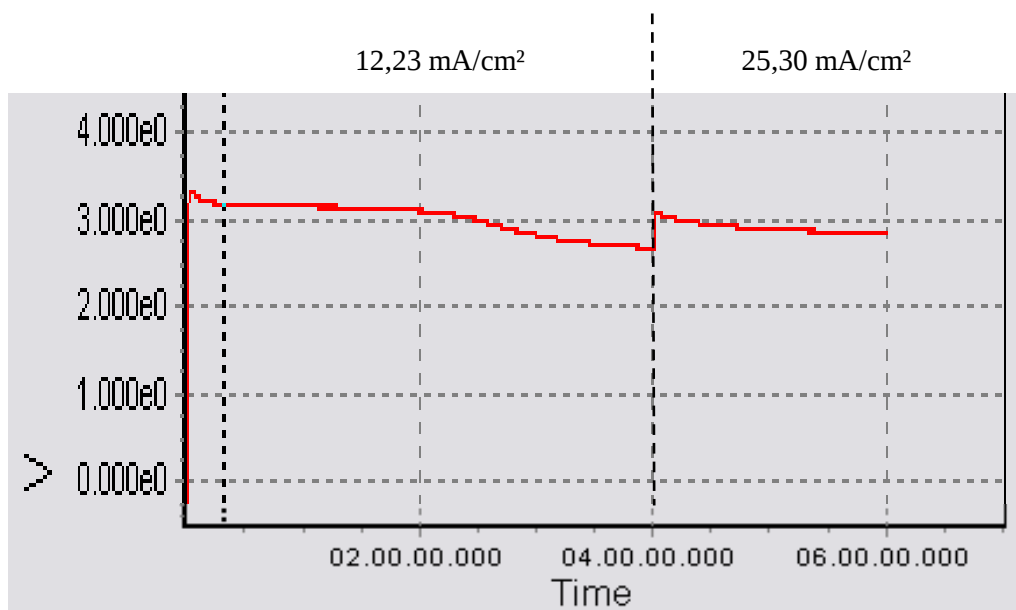


Figure II.31 : Caractéristique du potentiel de la cellule en fonction du temps d'anodisation

Les observations effectuées à la suite de l'anodisation révèlent la présence du silicium mésoporeux correspondant à la couche de polysilicium dopée, sur les deux faces de la plaquette. Afin de le retirer, nous avons appliqué la procédure détaillée dans le troisième paragraphe page 107 (gravure sèche et humide du SiPoly).

Une première inspection nous permet d'observer trois zones sur la face arrière de la plaquette (Figure II.32 b).

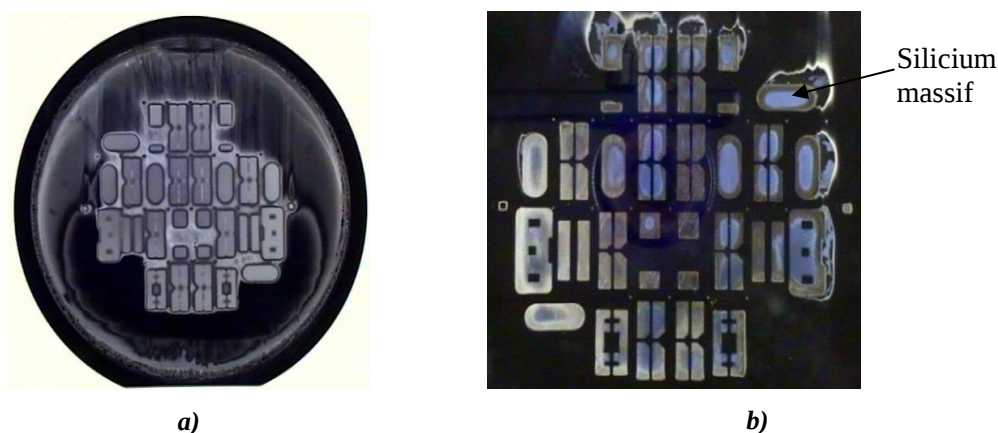


Figure II.32 : Photos réalisées au macroscopie optique après retrait de la couche de Polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante. a) face d'initiation des pores. b) face d'émergence des pores

Dans les régions blanchâtre et marron, les pores émergent. La différence de couleur est liée à un phénomène de diffraction optique liée à la différence d'épaisseur des parois des pores (plus épais dans les zones blanchâtres). La troisième région observée ressort en bleu. Elle traduit la présence de silicium massif et donc la non émergence des pores. Comparée au résultat précédent, la surface occupée par des pores émergeant est plus importante mais n'est toujours pas totale.

Concernant la face d'initiation des pores (face avant), l'ajout d'un palier de 2 heures à $25,30 \text{ mA/cm}^2$, se traduit par une détérioration du masque plus importante et une augmentation de la surgravure entre les puces (Figure II.32 a). L'extension latérale atteint 1 mm avec des pores de 5 à $10 \mu\text{m}$ de diamètre.

Afin d'améliorer l'homogénéité de l'émergence, nous avons rajouté un troisième palier de courant d'une heure avec une densité de $84,32 \text{ mA/cm}^2$ (soit 2000 mA/MIPI4). Ce troisième palier se justifie compte tenu de la seconde diminution de tension relevée Figure II.31, signe d'un nouveau ralentissement de la vitesse de gravure.

Avant d'observer l'influence de ce troisième palier, nous avons retiré le silicium mésoporeux par gravure sèche et humide (cf. page 107).

D'après les premières observations (Figure II.33), nous avons pu conclure à l'émergence totale des pores. La nuance de coloration, visible sur la Figure II.33 b, provient toujours d'un phénomène de diffraction optique liée à la différence d'épaisseur des parois des pores.

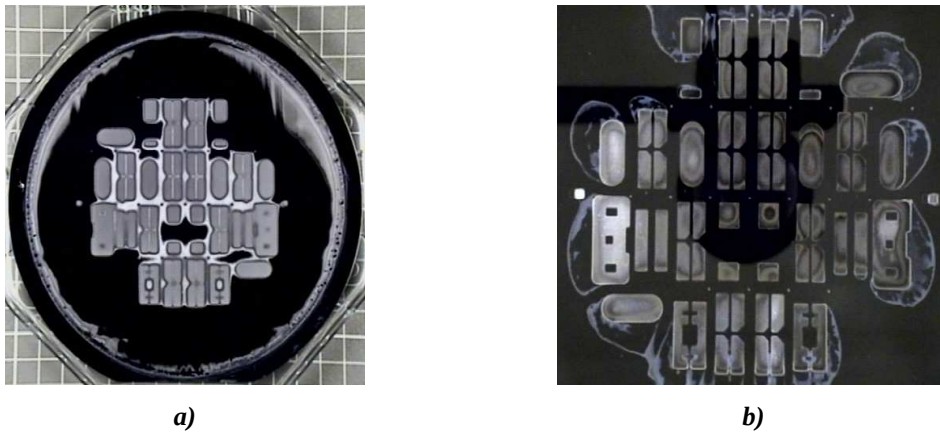


Figure II.33 : Photos réalisées au microscope optique de la face d'initiation des pores (a) et d'émergence (b) après retrait de la couche de polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante

En ce qui concerne la face d'initiation, la zone de surgravure comporte des pores de 7 à 10 μm de diamètre s'étendant latéralement sur plusieurs centaines de micromètres (Figure II.33 a et Figure II.34 a).

La surgravure est également visible sur la face arrière avec une émergence des pores hors motif allant jusqu'à rejoindre les motifs (Figure II.34 b).

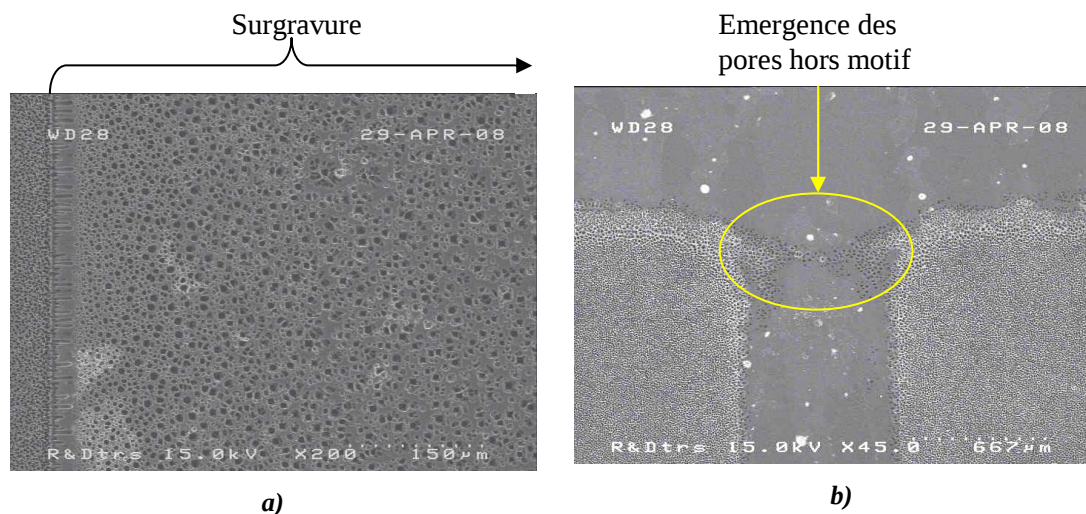


Figure II.34 : Observation MEB après retrait de la couche de polysilicium dans les zones anodisées par gravure KOH à température ambiante de la surgravure inter-motif sur la face d'initiation des pores (a) et sur la face d'émergence (b)

Hormis dans la phase d'initiation et dans les derniers microns avant émergence, le diamètre des pores est compris entre 6 et 9 μm . Une vue de la face d'émergence des pores montre qu'un élargissement des pores se produit dans les derniers microns pour passer de 6-9 μm de diamètre à 15 μm (Figure II.35 b). Cet élargissement est probablement dû à l'augmentation du courant au fur et à mesure de l'émergence (Figure II.35-a).

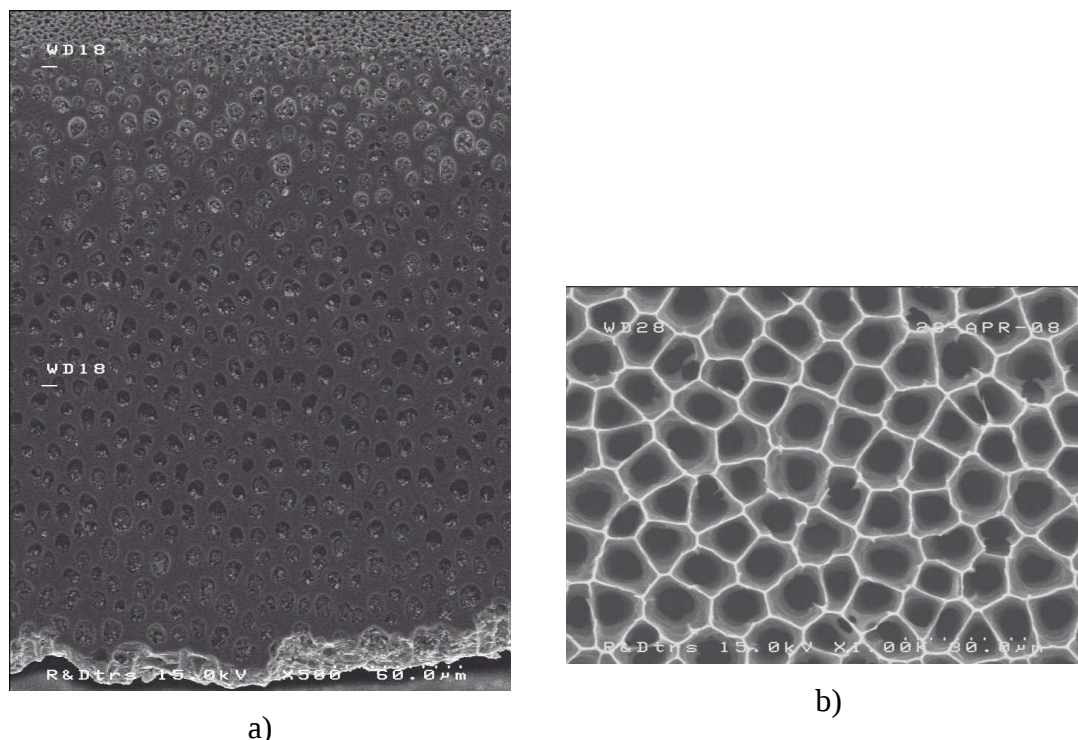


Figure II.35 : Observations MEB de la coupe biseautée à 45° (a) et de la face d'émergence (b) d'une GDL macroporeuse réalisée avec une densité de courant de 12,23 mA/cm² pendant 4 heures suivi de 25,30 mA/cm² pendant 2 heures pour terminer par 84,32 mA/cm² pendant 1 heure

Nous avons démontré que l'augmentation du courant au cours d'une anodisation suivie d'une étape de gravure (sèche + humide) permettait d'émerger en totalité. En revanche, cela est réalisé au détriment de la qualité de la périphérie avec une surgravure latérale et l'émergence de pores entre motifs. Ce point est critique pour notre application. En effet, le passage de gaz est également possible en dehors des zones déterminées.

Nous avons mis en évidence dans le troisième paragraphe page 107, l'impact de la valeur du courant sur la surgravure. Un compromis sur la valeur du courant à appliquer pour permettre une émergence homogène des pores tout en limitant la surgravure est nécessaire. En effet, un courant trop important, supérieur à 12,23 mA/cm², nous aurait placé en régime intermédiaire dès le premier palier. Par la suite l'augmentation du courant est nécessaire pour favoriser le débouchage des pores, mais doit être mieux contrôlé pour éviter les surgravures en périphérie. En effet, nous voyons que le courant peut augmenter au-delà du seuil de régime intermédiaire, lors de l'émergence des premiers pores, autour d'une tension plus ou moins constante. Nous avons donc entrepris de travailler en mode potentiostatique, afin de laisser évoluer « naturellement » le courant dans les derniers instants de porosification du silicium résiduel plutôt que de le forcer par paliers.

▪ Procédé de réalisation à tension constante (mode potentiostatique)

D'après l'état de l'art (cf. I.4.1) le mode potentiostatique est très peu utilisé pour l'anodisation du silicium. Le nombre de charge fourni pour la réaction n'étant pas contrôlé, la morphologie du silicium et la vitesse de croissance des pores peuvent en être impactées. Afin de déterminer l'influence de ce mode de contrôle sur la qualité des couches de diffusion de gaz macroporeuses, nous avons réitéré leur fabrication jusqu' alors contrôlée galvanostatiquement.

- Détermination d'un point de procédé et évolution de la caractéristique courant versus temps

Nous avons déterminé la valeur du potentiel à appliquer au cours de l'anodisation, en respectant le même principe que celui appliqué pour le courant (cf. page 101). Le potentiel commençant à évoluer de manière exponentielle à partir de 3,3 V, nous avons retenu une valeur de 3,1 V.

- Applications du point de procédé

Nous avons donc commencé par anodiser la plaquette sous une différence de potentiel constante de 3,1 V pendant 7 heures, durée d'anodisation correspondant à la somme des durées des trois paliers de courant. Pendant l'anodisation, l'évolution du courant est similaire à l'évolution du potentiel à courant constant (Figure II.36).

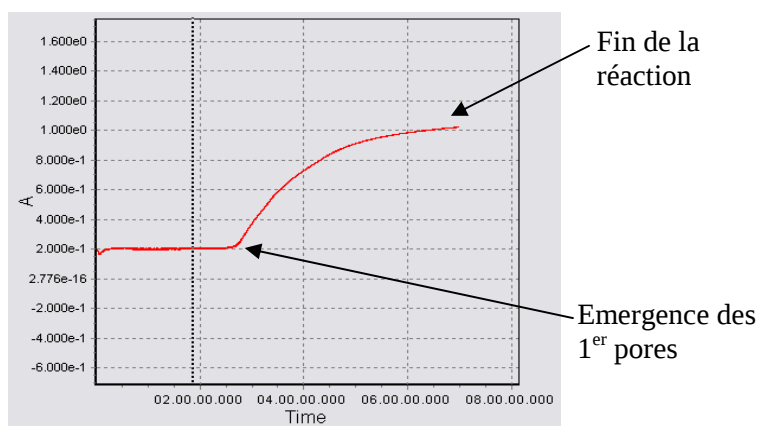


Figure II.36 : Intensité traversant la cuve pour un potentiel fixe de 3,1 V pour un motif MIPI5. Illumination par une ampoule halogène 150 W avec un réflecteur de 50 mm de diamètre

Nous pouvons donc identifier l'instant correspondant à l'émergence des premiers pores en face arrière et celui correspondant à l'émergence totale des pores, marquant ainsi l'arrêt de l'application nécessaire du courant.

Nous retrouvons la présence de la couche mésoporeuse sur la face avant (Figure II.37) et la face arrière de la plaquette. Les pores de cette couche ont un diamètre de 4 à 7 nm.

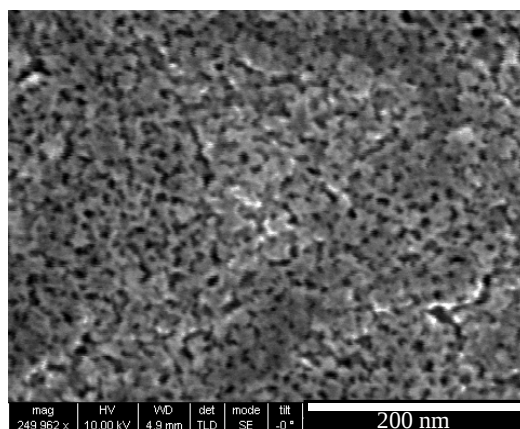


Figure II.37 : Observation MEB de la couche mésoporeuse obtenue par le biais de la couche de silicium polycristallin dopé

Afin d'obtenir une couche de diffusion de gaz macroporeuse, le silicium mésoporeux a été retiré par gravure sèche du SiPoly suivie d'une gravure KOH (cf. page 107). D'après les observations MEB, les pores sur la face d'initiation ont un diamètre compris entre 2,5 et 3 μm (Figure II.38 a). Durant la phase de croissance des pores (cf. Figure I.42) en mode galvanostatique, la densité de courant était de 12,23 mA/cm² contre 5,84 mA/cm² en mode potentiostatique. Cette différence, n'entraîne a priori aucun changement sur la morphologie des pores en ce qui concerne la phase d'initiation (cf. I.4.4.1). Le diamètre des pores sur la face d'émergence est de 6 à 9 μm (Figure II.38 b). Comme pour la technique d'émergence par augmentation du courant, l'évasement des pores dans les derniers microns est présent (Figure II.35 b).

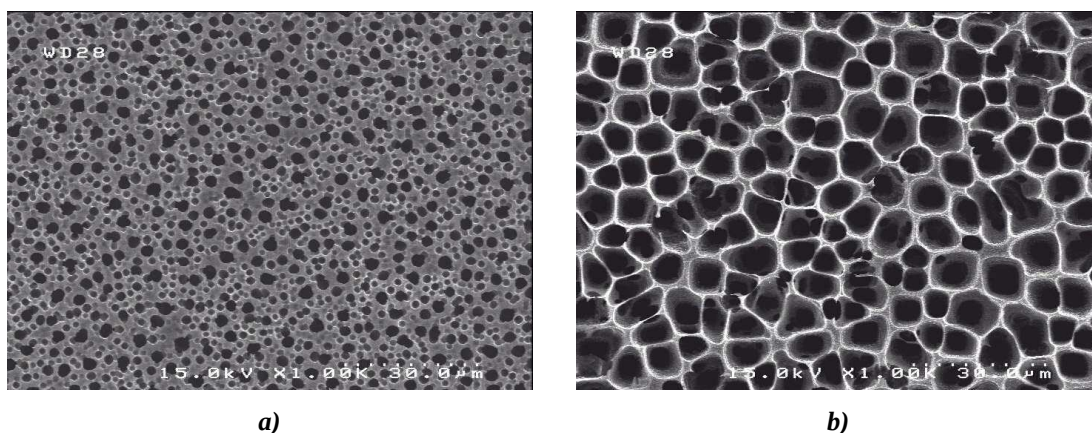


Figure II.38 : Images MEB des pores se trouvant sur la face d'initiation et la face d'émergence après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement

D'autre part, la surgravure inter-motifs sur la face avant de la plaquette est toujours présente (Figure II.39).

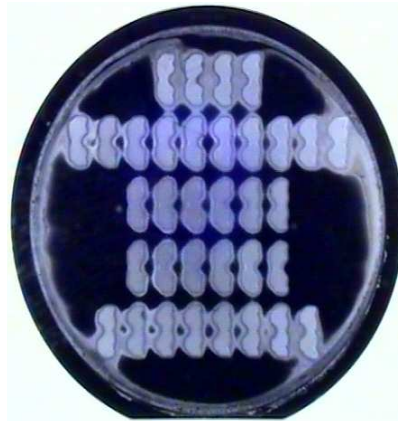


Figure II.39 : Image optique de la face d'initiation des pores après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement

Elle s'étend sur 700 μ m autour de la périphérie des puces de la face d'initiation (Figure II.40 a). En ce qui concerne la face d'émergence cependant, rappelons que les pores ne relient pas les motifs, avec seulement une surgravure latérale sur 400 μ m (Figure II.40 b). Les diamètres des pores émergeant dans cette zone atteignent environ 5 à 6 μ m.

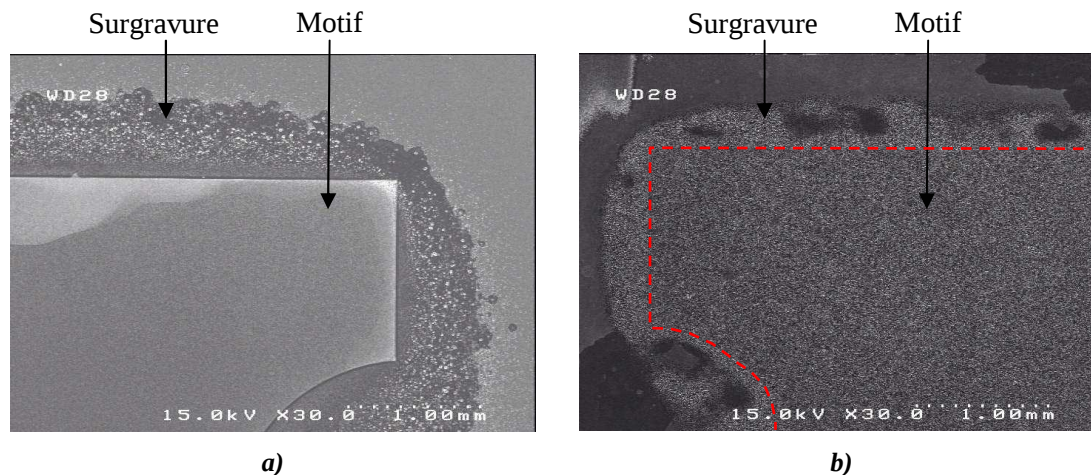


Figure II.40 : Observation par MEB de la surgravure en périphérie de motif de la face d'initiation des pores (a), de la face d'émergence (b). Anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement

Enfin, nous pouvons également observer une surgravure en périphérie des puces, proche du joint torique du support de plaquette. A l'instar de la périphérie des motifs délimités par le masque dur SiPoly/SiO₂, le voisinage du joint torique est également le siège d'une sur-concentration de trous (p) lors de l'anodisation. Bien que les motifs à proximité du joint soient tout de même distants de 6 mm, une zone de surgravure relie les deux zones.

Les observations montrent des pores débouchant en totalité, ainsi qu'une absence de pores hors motifs contrairement aux résultats obtenus en mode galvanostatique. Cependant les bons résultats obtenus par anodisation potentiostatique ne sont pas satisfaisants à l'échelle d'une plaquette 6 pouces. En effet, les observations révèlent un défaut d'émergence localisé sur la gauche de la face arrière de la plaquette (Figure II.41). Ces défauts sont en fait attribués à un éclairage inhomogène de la plaquette.

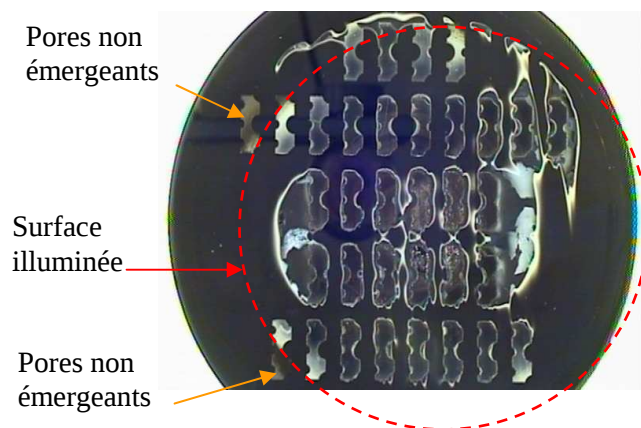


Figure II.41 : Image optique de la face d'émergence des pores après une anodisation de 7 heures à potentiel fixe (3,1 V) et post-traitement

Afin de pallier le défaut d'illumination de la face arrière, nous avons remplacé le réflecteur de 50 mm de diamètre par un réflecteur de 124 mm. La puissance de l'ampoule halogène a quant-à elle été conservée (150 W). A conditions d'anodisation identiques, nous avons noté plusieurs améliorations.

Les caractéristiques I-t ont dans les deux cas une allure similaire (Figure II.42) avec toutefois une augmentation du courant traduisant un apport de trous (p) plus important et donc une vitesse de croissance des pores plus élevée. Ainsi, les premiers pores émergent au bout de 2 heures contre 2h30 heures. Globalement, le procédé a donc été amélioré sans toutefois atteindre le seuil de saturation de photogénération (cf. I.4.5.1 a), d'où des vitesses qui pourraient encore être accrues avec une illumination plus puissante.

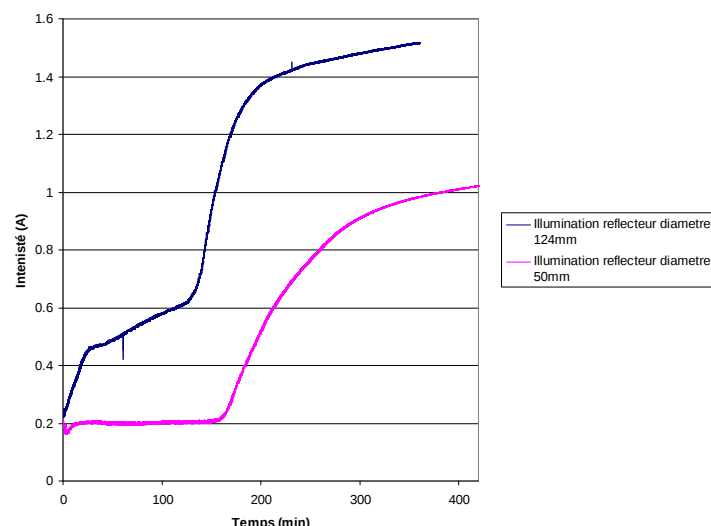


Figure II.42 : Intensité aux bornes de la cuve pour un potentiel fixe de 3,1 V pour un motif MIP15

Dans cette nouvelle configuration, la croissance du courant s'affaiblit dès 4 heures, indiquant que les pores ont logiquement émergé. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une électrolyse limitée à 4 heures suivie d'une gravure sèche du SiPoly et d'une gravure humide KOH. Comme prévu, nous avons pu constater une émergence homogène avec des diamètres de pores compris entre 4 et 5 μm sur la face d'initiation (Figure II.43 a) et entre 12 et 14 μm sur la face d'émergence (Figure II.43 b). Nous pouvons également noter que les pores ne présentent plus d'évasement dans les derniers microns et que ceux-ci sont relativement rectilignes et non branchés (Figure II.43 c).

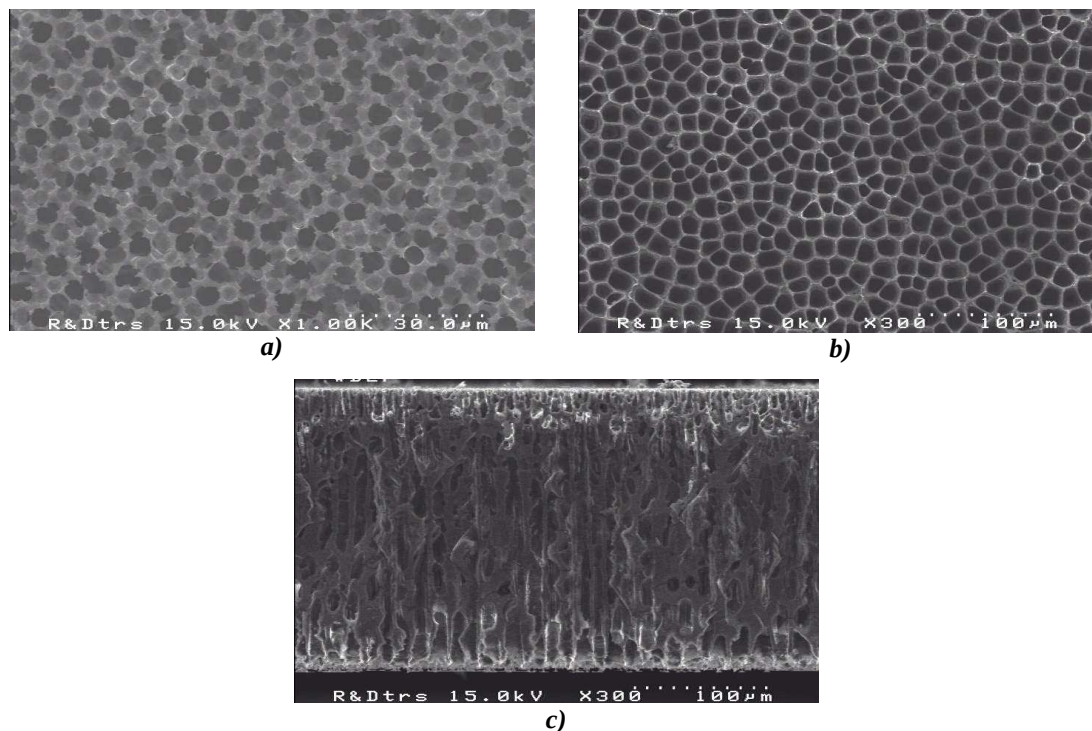


Figure II.43 : Observation MEB de la face d'initiation des pores (a), de la face d'émergence (b) et en coupe (c) d'une puce

La vue en coupe avec un biseau à 45° de la GDL, fait apparaître un élargissement du diamètre des pores en fonction de la profondeur (cf. Figure II.44).

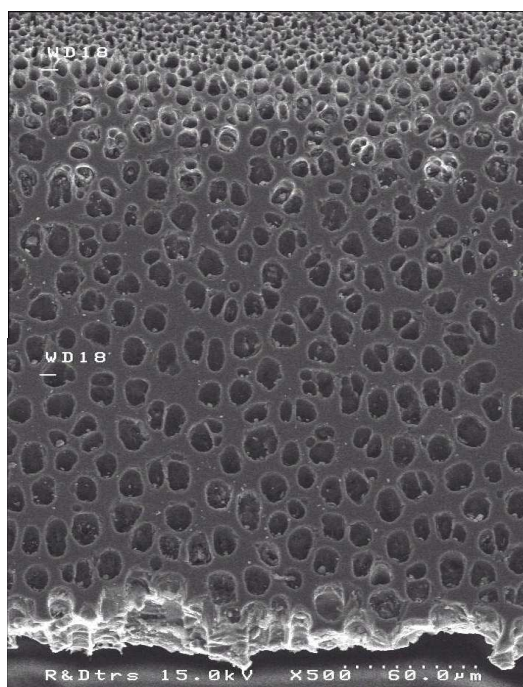


Figure II.44 : Observation MEB de la coupe biseauté à 45° d'une GDL macroporeuse réalisée à un potentiel constant de 3,1 V pendant 6 heures

Le diamètre est compris entre 7 et 9 μm à une trentaine de micromètres de profondeur puis atteint les 9 à 12 μm à 115 μm de profondeur. Comparativement aux résultats obtenus en mode galvanostatique, le mode potentiostatique génère des pores dont le diamètre est globalement plus large et variant suivant la profondeur. L'augmentation globale du diamètre des pores est essentiellement due à un courant plus important du fait de l'amélioration de l'éclairement.

Comme nous venons de le constater, le changement du système d'illumination se traduit par un courant d'anodisation globalement plus élevé. Cela a un effet néfaste sur la surgravure de la face avant. En effet, la zone surgravée en face avant s'étend sur 900 μm avec des pores atteignant des diamètres de 7-8 μm (Figure II.45 a et c). En revanche, la durée d'anodisation étant plus faible, la surgravure en face arrière n'est plus que ponctuelle, avec des zones s'étendant sur 80 μm au maximum (Figure II.45 b et d). D'une manière générale, la réduction du temps d'anodisation permet donc de réduire l'extension de la zone d'émergence des pores en périphérie des motifs.

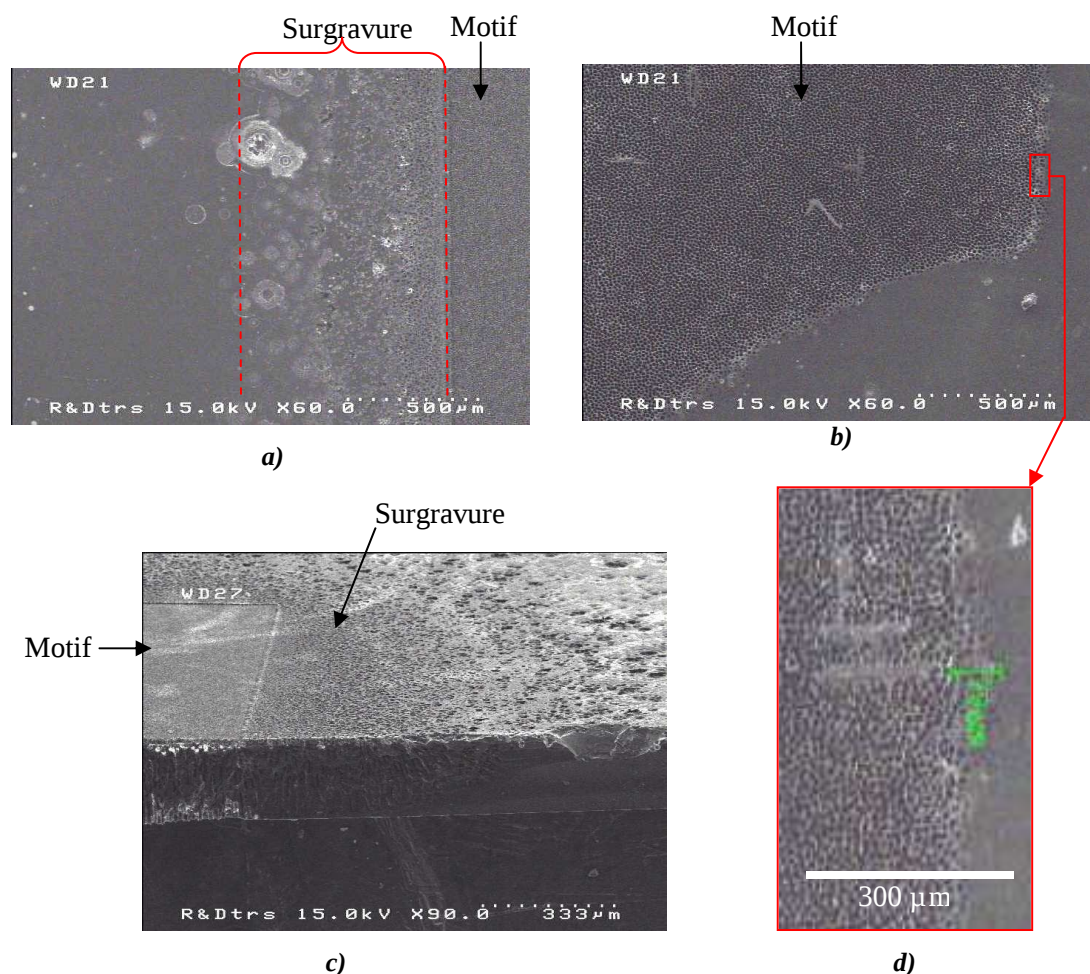


Figure II.45 : Observation par MEB de la surgravure en périphérie de motif. (a) face d'initiation des pores, (b) la face d'émergence, (c) vue en coupe et (d) agrandissement de la face d'émergence

A ce stade du développement, nous possédons un procédé d'anodisation en mode potentiostatique compatible avec l'objectif de formation d'une GDL macroporeuse. Afin de faire émerger les pores de manière homogène, il faut cependant encore procéder à un traitement post-anodique de gravure sèche et humide du silicium polycristallin.

En parallèle à ces travaux, nous avons développé une technique alternative susceptible d'assurer l'émergence homogène des pores sans avoir à recourir à la gravure sèche.

- Emergence obtenue par anodisation double face

Cette technique, destinée à nous affranchir de l'étape de gravure sèche, a été mise au point en nous appuyant sur les travaux de Kan et al. [82]. Nécessitant l'emploi de potasse cette technique est destinée aux couches macroporeuses.

En anodisant la plaquette uniquement par la face avant, nous avons vu précédemment que cela entraînait un ralentissement de la porosification lors de l'émergence des premiers

pores, laissant ainsi un film monocristallin difficile à retirer sans recourir à une étape de gravure sèche.

Pour pallier cette contrainte, nous avons entrepris de porosifier partiellement la couche dopée N^+ en face arrière avant de revenir à l'anodisation de la face avant (Figure II.46). Ainsi, après la transformation de la face arrière en silicium mésoporeux (Figure II.46 c), la polarisation est inversée pour permettre la croissance des macropores par la face avant (Figure II.46 d). Lorsque les macropores atteignent la couche mésoporeuse, l'électrolyse est stoppée (Figure II.46 e). La couche mésoporeuse est ensuite gravée entièrement par KOH, assurant ainsi l'émergence totale des macropores sur la face arrière de la plaquette (Figure II.46 f). L'avantage de cette technique réside dans le fait que la potasse grave la couche mésoporeuse aussi bien par la face arrière que via les macropores. Ainsi, si certaines zones sont restées massives, elles ne tiennent pas mécaniquement et nous obtenons une émergence des pores homogène.

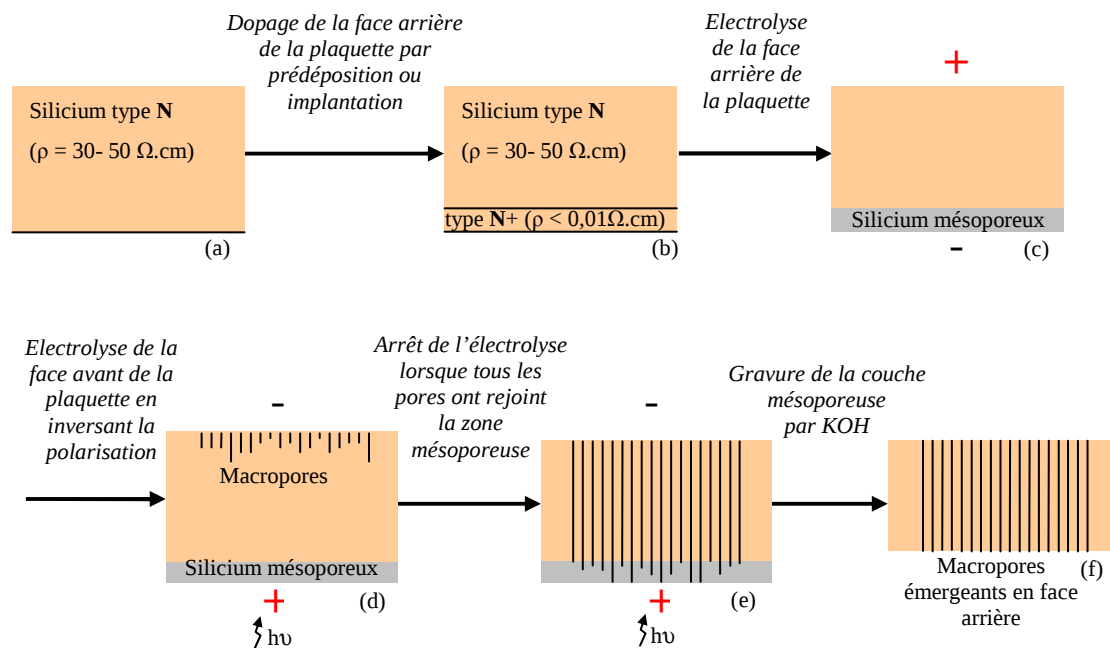


Figure II.46 : Procédé d'émergence de macropores avec l'utilisation d'une couche mésoporeuse sacrificielle.
a) plaquette de silicium initiale. b) plaquette de silicium avec une semelle dopée en face arrière. c) anodisation de la couche N^+ , silicium mésoporeux. d) inversion de la polarisation d'électrolyse, croissance des macropores. e) arrêt de la gravure lorsque tous les macropores ont rejoint la zone mésoporeuse. f) retrait de la couche mésoporeuse par gravure KOH, émergence des macropores en face arrière de la plaquette

Cette technique a été mise au point pour un contact électrolytique (cf. I.6.3) en face arrière, obtenu par une diffusion phosphore à partir d'une couche d'oxyde de prédépôt ou par une implantation suivie d'un recuit de redistribution. L'intérêt de cette technique est de

pouvoir produire une semelle dopée bien plus épaisse (quelques microns) que celles obtenues par dépôt de silicium polycristallin (400 nm). Suite à la double anodisation et à la gravure KOH, nous obtenons une couche macroporeuse avec une émergence totale des pores.

Comparons maintenant l'efficacité de cette technique en l'appliquant sur la couche de silicium polycristallin dopée de 400 nm d'épaisseur, servant de contact en face arrière (Figure II.13). Du fait de sa faible épaisseur, cette couche est rendue entièrement poreuse en 65 secondes. Conformément à la technique décrite précédemment, nous avons appliqué deux polarisations suivies d'une gravure KOH pendant 3 min à température ambiante. Dans un premier temps, nous avons procédé à l'anodisation de la face arrière pendant 40 secondes avec une densité de courant de $-12,23 \text{ mA/cm}^2$ (soit 290 mA/MIPI4), puis procédé à l'anodisation de la face avant, pendant une durée de 4 heures à $12,23 \text{ mA/cm}^2$ puis 2 heures à $25,30 \text{ mA/cm}^2$ et 1 heure à $84,32 \text{ mA/cm}^2$. Le résultat est observable sur la Figure II.47. Seuls quelques pores ont commencé à émerger (points noirs Figure II.47) alors qu'une électrolyse comportant les trois paliers de courant positifs, suivi d'un retrait du silicium polycristallin par gravure sèche et KOH avait permis d'obtenir une émergence totale (cf. page 107). La présence de ce silicium résiduel est due au fait que la couche dopée en face arrière présente une épaisseur trop faible, ne permettant pas à l'ensemble des macropores de l'atteindre avant que l'anodisation ne ralentisse. L'anodisation double face n'est donc pas compatible uniquement avec l'utilisation d'un dépôt de silicium polycristallin de 400 nm d'épaisseur.

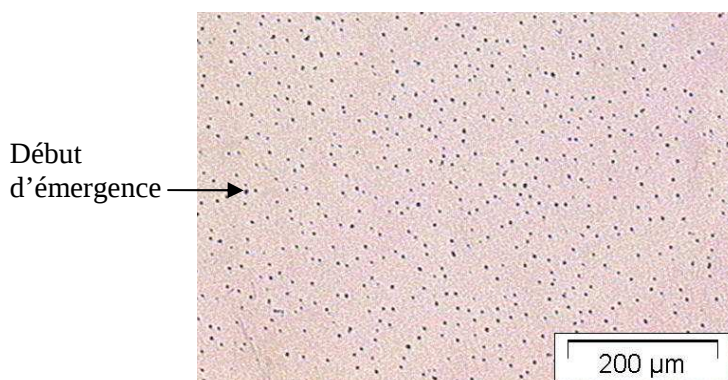


Figure II.47 : Photo réalisée au microscope optique de la face d'émergence des pores après gravure KOH à température ambiante

L'anodisation double face possède deux limitations. Tout d'abord, l'utilisation de potasse implique obligatoirement la fabrication de couches de diffusion de gaz exclusivement macroporeuses. Ensuite, afin d'obtenir une émergence des pores en face arrière, la couche dopée doit avoir une épaisseur de quelques micromètres. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite qu'une gravure KOH pour découvrir l'ensemble des macropores.

c. Conclusion sur les couches à deux dimensions localisées par masquage

Deux procédés ont été développés, permettant pour l'un, l'obtention d'une GDL bi-couche et pour l'autre l'obtention d'une GDL exclusivement macroporeuse. Afin d'avoir une émergence homogène des pores en face arrière lorsque le contact ohmique est réalisé par une couche de polysilicium dopé, il est nécessaire de recourir à une gravure post-anodique. L'utilisation d'une gravure KOH étant proscrite pour la GDL bi-couche, l'unique solution que nous avons mise en œuvre a été de procéder à une gravure sèche RIE, par procédé Bosch ou cryogénique. Pour la GDL macroporeuse, la gravure sèche du polysilicium, suivie d'une gravure humide au KOH, à température ambiante, produit de bons résultats.

La réalisation de couche de diffusion de gaz en deux dimensions (GDL-2D) ayant été démontrée, intéressons-nous maintenant à la réalisation de couches de diffusion de gaz texturées (GDL-3D) permettant de distribuer la gaz sur une surface plus importante, tout en conservant un encombrement surfacique identique au GDL-2D.

II.4 Couches de diffusions de gaz texturées en 3D

La difficulté consiste à porosifier intégralement des motifs d'épaisseur variable, du fait de la texturation du silicium. Deux types de structures ont été étudiés.

La première structure étudiée se présente sous la forme d'une bi-couche (mésoporeux sur macroporeux) texturée (cf. II.3.2.2 a). Elle est réalisée à partir d'une plaquette de silicium de type N, de résistivité 26-33 $\Omega\cdot\text{cm}$, d'orientation $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur 260 μm , préalablement texturée par gravure RIE (procédé Bosch). La surface est matricée avec des via de 50 μm de côté, espacés de 100 μm avec une profondeur d'environ 160 μm (Figure II.48 a). Après texturation, un dopage conforme N^+ , en face avant et en face arrière, est effectué par diffusion (prédéposition) sur une profondeur de 12 μm (Figure II.48 a). Le gain de surface, rapport entre la surface développée et la surface d'encombrement, est de 2,4.

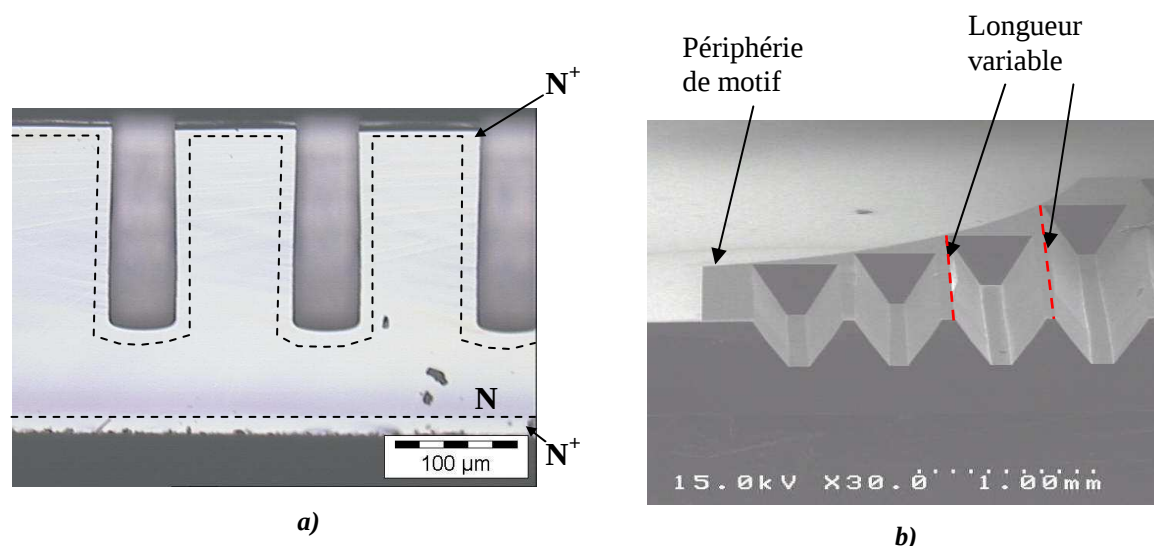


Figure II.48 : Structuration de couche de diffusion de gaz en 3D

La seconde structure est quant à elle réalisée dans un matériau silicium identique (type N, résistivité 26-33 $\Omega\cdot\text{cm}$, orientation $\langle 100 \rangle$), mais d'épaisseur 550 μm . Des tranchées sont gravées par voie humide TMAH (Tetramethyl Ammonium Hydroxide) sur toute la longueur des motifs, formant ainsi des cuvettes de 500 μm de large espacées de 40 μm (Figure II.48 b). A l'instar du KOH, le TMAH permet de graver préférentiellement le silicium suivant certains plans cristallographiques. A la température de 85 $^{\circ}\text{C}$ la vitesse d'attaque est de 0,86 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Ainsi, le plan $\langle 111 \rangle$, présentant une vitesse de gravure bien plus faible que les plans $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$, celui-ci peut être considéré comme un plan d'arrêt. Il en résulte une gravure en forme de pyramides inversées avec des flancs de 54,74°. Afin, d'éviter tout risque d'effet de pointe lors de l'électrolyse, nous avons préféré arrêter la gravure TMAH avant son terme, expliquant ainsi la présence du méplat en fond de cuvette (Figure II.48 b). Avec une profondeur de cuvette de 270 μm et une largeur en fond de cuvette de 118 μm , nous obtenons ainsi un gain surfacique de 1,34. Le gain de surface est moins important que celui obtenu par RIE mais le profil des flancs moins abrupte est susceptible de faciliter l'intégration de ce type de GDL.

II.4.1 Couche de diffusion de gaz méso-macroporeuse, texturée par gravure RIE

L'anodisation des couches de diffusion de gaz méso-macroporeuse texturées par gravure RIE a été réalisée en mode galvanostatique avec une densité de 12 mA/cm^2 pendant 2 heures puis 72 mA/cm^2 pendant 12 heures.

Au terme de l'anodisation, nous pouvons constater que les macropores se forment majoritairement à l'aplomb des via (Figure II.49 a). On distingue ce qui semble être une amorce de croissance de macropores sur les flancs verticaux des homojonctions N/N⁺. L'émergence des macropores en face arrière est homogène (Figure II.49 b). En revanche, ces macropores émergeant ne semblent pas trouver leur origine au niveau des parois verticales, mais exclusivement au fond des via. L'homogénéité visible en face arrière est permise grâce à l'espacement des via (100 µm) et au déploiement des macropores en dessous de ces via. Ce déploiement reflète la convergence des trous (p) de la face arrière vers le fond des via.

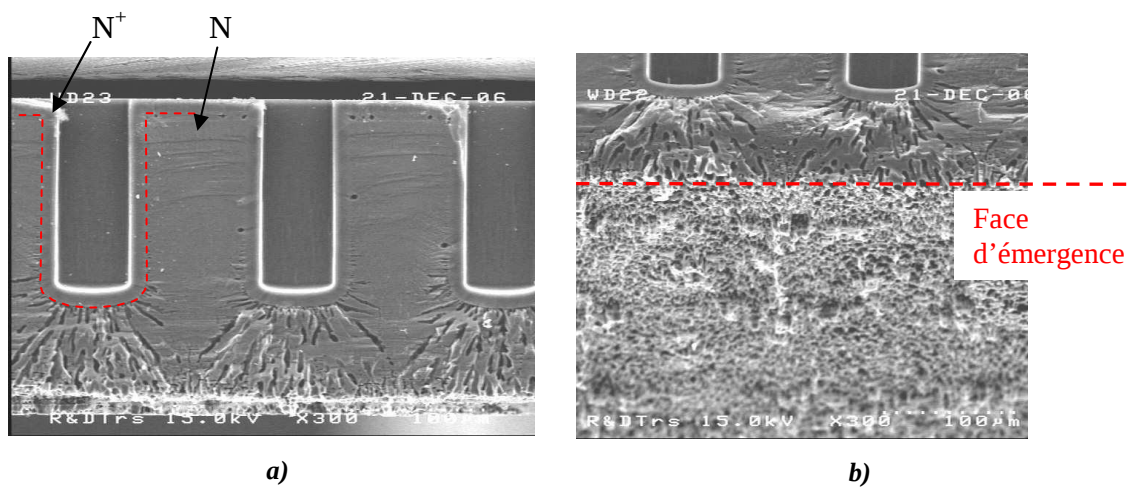


Figure II.49 : Motifs 50x50 espacés 100 après gravure KOH. a) vue en coupe et b) vue inclinée de la face d'émergence

Les observations précédentes ne permettent pas de conclure sur le caractère poreux de la zone dopée N⁺, en surface de la plaquette. Cette couche est quand même supposée anodisée, puisque l'électrolyte a dû la traverser pour atteindre la région non dopée et former les macropores. Pour révéler son caractère mésoporeux, nous avons procédé à son retrait par gravure KOH, à température ambiante. Le retrait total de la couche à l'origine N⁺, confirme le caractère mésoporeux de la couche diffusée N⁺ (Figure II.50 a).

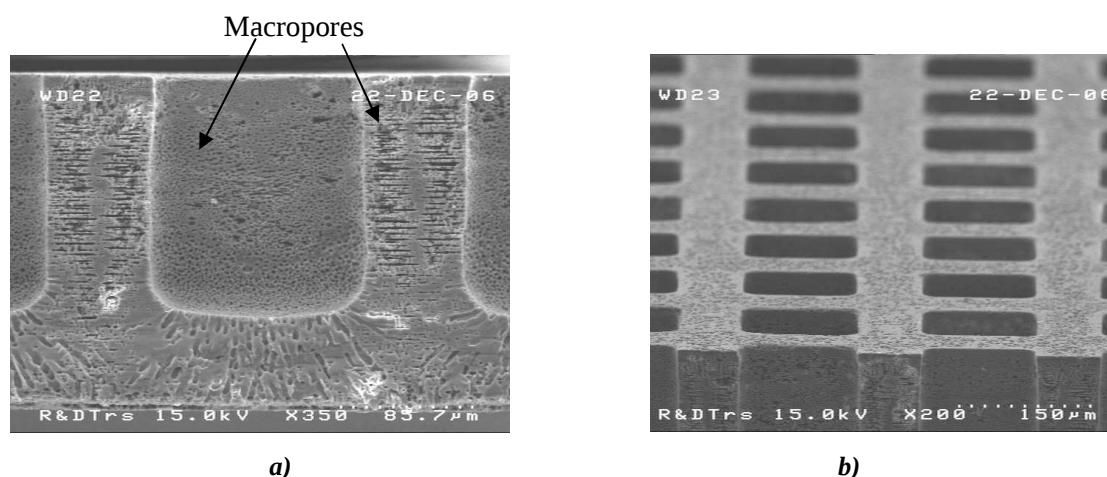


Figure II.50 : Motifs 50x50 espacés 100 après KOH. a) vue en coupe et b) vue inclinée de la face d'initiation des pores

Cette gravure KOH, révèle également le caractère macroporeux du silicium séparant les via (Figure II.50 a et b). Ainsi, les parois entre via sont en fait constituées de macropores remplis de silicium mésoporeux ou microporeux (cf. I.3.2), tandis que le substrat en dessous des via se compose de macropores « vides ». Il y a donc établissement de deux régimes distincts de formation de silicium poreux en parallèle au cours de l'anodisation.

Dans les parois, les macropores croissent perpendiculairement à la surface en contact avec l'électrolyte de sorte qu'aucune communication semble à priori possible entre la face arrière de la plaquette et les parois verticales des via.

II.4.2 Couche de diffusion de gaz macroporeuse texturée par gravure TMAH

L'anodisation de la GDL texturée par TMAH a été réalisée en mode potentiostatique. Comme dans le cas de la GDL-2D de cartographie MIPI5, les motifs à anodiser sont définis au travers d'un masquage en silicium polycristallin sur oxyde. Le potentiel d'anodisation a été défini en suivant la procédure décrite pour les GDL-2D (cf. II.3.2.2 b). Une rampe de courant de 100 à 1000 mA avec une incrémentation de 1 mA/s, nous a ainsi permis de déterminer une valeur de potentiel de travail de 3,1 V. Cette valeur, identique à celle obtenue pour la GDL-2D MIPI5 confirme, que le potentiel pour lequel le régime d'érosion commence à s'établir, dépend de l'électrolyte et non de la superficie à anodiser.

Les observations MEB effectuées après une anodisation de 4h30 sous 3,1 V, suivies d'une gravure KOH, révèlent une émergence des macropores fortement localisée (Figure II.51).

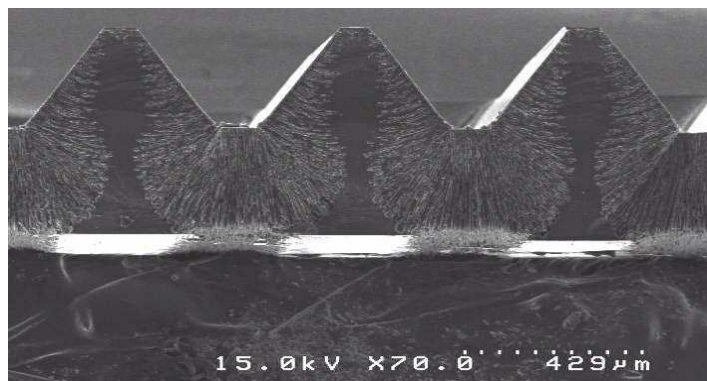


Figure II.51 : Image MEB d'une GDL MIPI5 texturée après anodisation à potentiel constant

L'initiation des macropores s'effectue sur l'ensemble de la cuvette (Figure II.52 a). Le diamètre moyen des pores sur cette face est de 3-4 μm . Ce résultat est conforme par rapport au cas précédent (MIPI5 2D), avec un potentiel d'anodisation et un électrolyte inchangés. Nous distinguons sur les arrêtes du motif une zone de surgravure, toutefois limitée (Figure II.52 a). En effet, comme pour le cas d'un masquage, les arrêtes vives privilégient la concentration des trous (p) et donc favorisent le régime d'érosion.

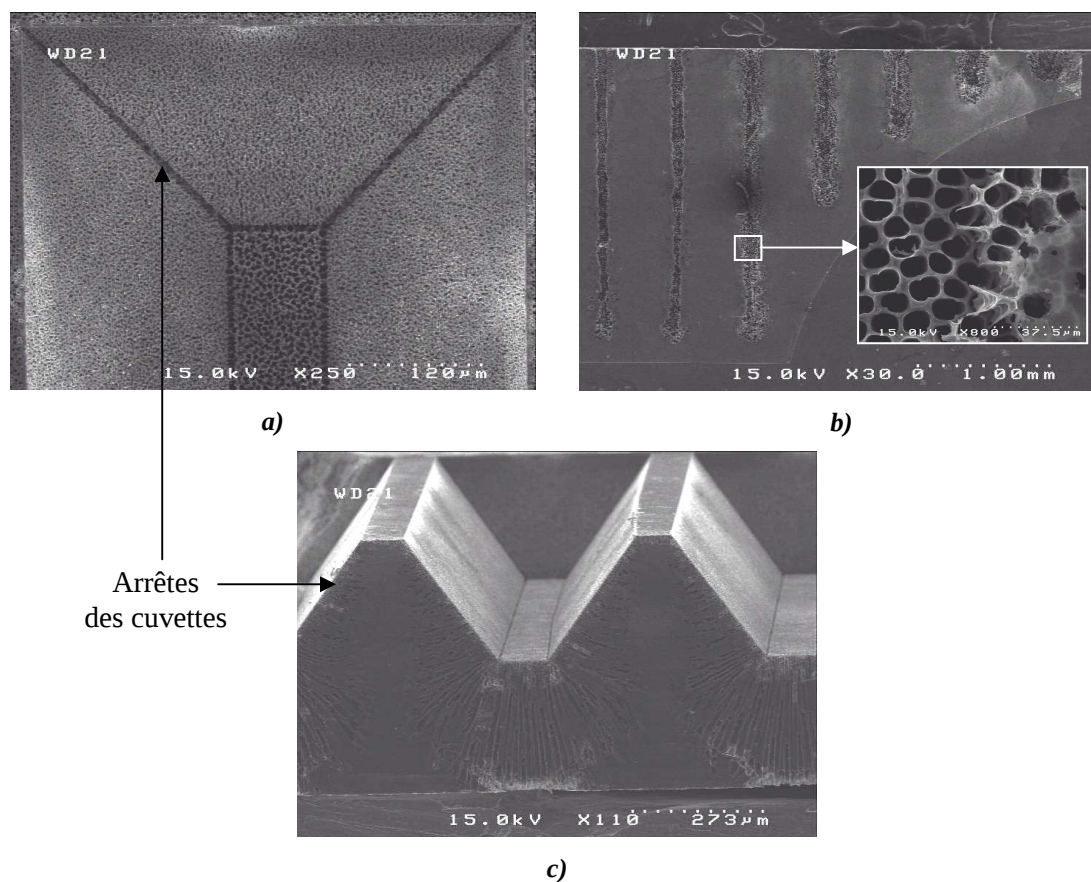


Figure II.52 : Images MEB après anodisation à un potentiel de 3.1V pendant 4H30 d'une GDL-3D texturée par TMAH. a) face d'initiation des pores. b) face d'émergence des pores. c) vue en coupe des cuvettes

Les pores émergents en face arrière possèdent un diamètre moyen de 12 μm , et ne concernent que ceux trouvant leur origine en fond de cuvettes, à l'instar des pores émergeant à partir de plaquettes texturées par RIE (Figure II.52 b et c). La formation du silicium poreux est privilégiée dans cette zone où la diffusion des trous de la face arrière vers le fond des cuvettes est prépondérante. En effet, le courant de diffusion des trous, générés en face arrière de la plaquette de silicium, se concentre sur le chemin le plus court pour atteindre l'interface silicium / électrolyte.

D'après la caractéristique I-t du courant d'anodisation Figure II.53, les premiers pores émergent au bout de 180 minutes avec une vitesse d'attaque de 1,6 μm pour une épaisseur de silicium sous le fond des cuvettes de 280 μm . Cette vitesse d'attaque reste du même ordre de grandeur que celle correspondant aux GDL 2D (épaisseur du silicium 240 μm – temps d'émergence 120 min). Le ralentissement de la croissance du courant au bout de 4h30, traduit la diminution de la vitesse de croissance des pores. A la différence des expériences réalisées sur les structures 2D, le ralentissement de la vitesse de croissance des pores n'est pas synonyme d'émergence homogène des pores sur l'ensemble de la face arrière des motifs. En effet, les pores émergeant sous le fond des cuvettes suffisent à eux seuls à ralentir la vitesse de croissance des autres pores tels qu'ils ne paraissent plus croître.

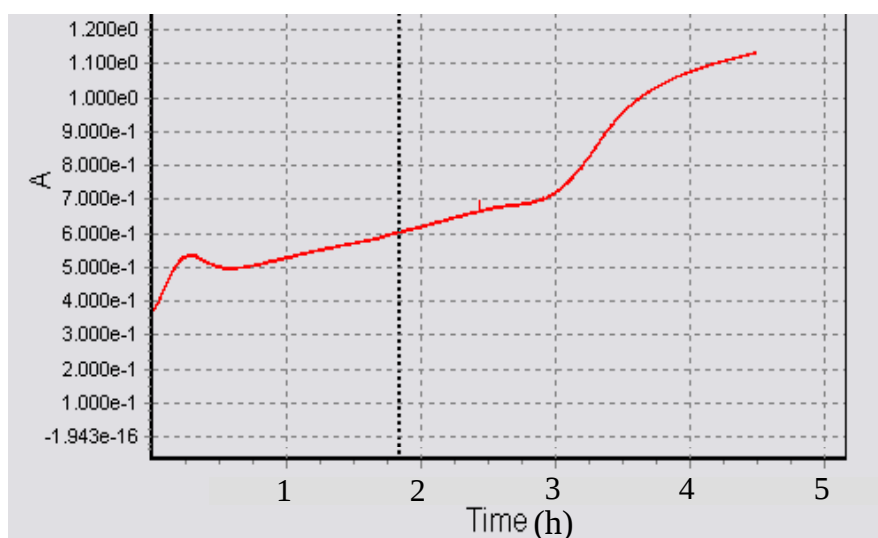


Figure II.53 : Courant d'anodisation à potentiel constant (3,1 V) lors de l'anodisation d'une GDL 3D texturée par TMAH

Comme nous l'avons démontré à la suite de la modification du système d'illumination, une fois les premiers pores émergés une prolongation du temps d'anodisation n'améliore pas l'émergence des pores. Ainsi, il paraît difficilement envisageable de rendre la GDL texturée entièrement macroporeuse de cette manière.

II.4.3 Conclusion sur les couches à trois dimensions

Par manque de temps, les travaux réalisés au cours de cette thèse ne nous ont pas permis de réaliser des GDL texturées entièrement poreuses. Cet objectif fait toujours l'objet d'études en continuité de ces travaux, des solutions faisant notamment appel à un dopage de la surface texturée ou à l'initiation des pores par la face non texturée, sont envisagées.

Intéressons nous maintenant à la caractérisation des couches de diffusion de gaz 2D réalisées.

II.5 Débit d'hydrogène à travers les couches de diffusion de gaz 2D en silicium poreux

Il s'agit maintenant de caractériser la perméabilité des GDL à l'hydrogène. Pour réaliser cette mesure, nous avons utilisé une technique de perméation. Celle-ci consiste à mesurer, en atmosphère contrôlée (température et pression), la perméabilité d'un matériau pour un gaz donné, en fonction de la pression appliquée. Le débit de ce gaz est exprimé en centimètres cubes par minutes en atmosphère contrôlée (sccm pour Standard Centimeter Cube per Minute). Le terme anglais « standard » indique que les mesures ont été réalisées avec une pression de 1 bar et à une température de 25 °C.

II.5.1 Banc de perméation

Afin de caractériser les couches de diffusion réalisées au LMP, nous avons fabriqué un banc spécifique adapté aux dimensions de nos échantillons et aux plaquettes 6 pouces dont le schéma de principe et les caractéristiques sont donnés en annexe 1.

II.5.2 Perméabilité des couches de diffusion de gaz

Il s'agit maintenant d'étudier les performances des deux types de membranes poreuses (GDL macroporeuses et meso/macro) en termes de débit de gaz. Avant d'étudier les performances de ces différentes structures, nous avons tout d'abord évalué l'impact des deux procédés de débouchage d'une GDL macroporeuse, l'une obtenue par simple anodisation suivie d'une gravure RIE et l'autre par double anodisation suivie d'une gravure humide KOH.

II.5.2.1 Comparaison des procédés d'émergence des pores

Nous avons comparé les performances des substrats préparés par anodisation simple (Figure II.54-a) et par anodisation double face (Figure II.54-b).

Les deux membranes présentent chacune une épaisseur totale de 240 μm et une surface de 3,44 cm^2 . Le diamètre moyen des pores de la face d'initiation, correspondant à la face de sortie du gaz, est de 4,5 μm .

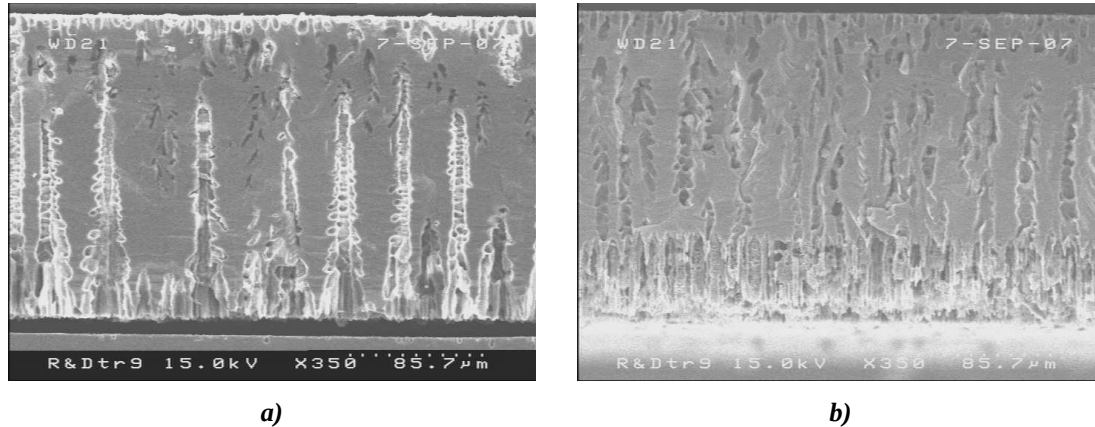


Figure II.54 : GDL macroporeuse avec émergence par gravure RIE cryogénique (a) et par inversion de polarisation (b)

Les mesures de perméabilité, dans une gamme de pression relative de 1 à 10 mbars, permettent d'observer une variation linéaire du débit en fonction de la pression (Figure II.55).

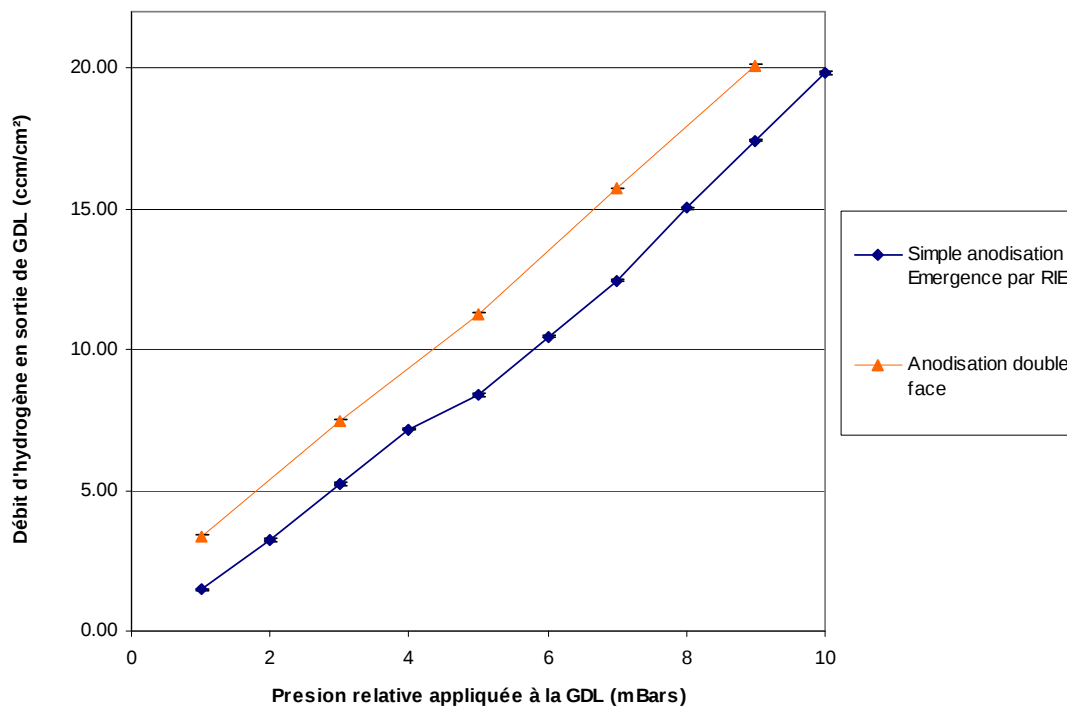


Figure II.55 : Débit d'hydrogène en fonction de la pression, mesuré au travers de GDL macroporeuses

Ce comportement est conforme avec celui rapporté par Lysenko et Al. [83] pour le silicium poreux et plus généralement pour les matériaux poreux [81]. La loi décrivant le passage d'un fluide ou d'un gaz au travers d'un matériau poreux, tel que le silicium poreux, suit la loi de Darcy (Equation 6). Cette loi décrit un comportement linéaire du débit de gaz en fonction de la pression relative appliquée.

$$Q = \frac{k}{\mu} \frac{A}{L} \Delta p \quad \text{Equation 6}$$

avec **Q** le débit de gaz (m³/s), **k** la perméabilité intrinsèque du milieu poreux (m²), **μ** la viscosité dynamique du gaz (Pa.s), **A** la section (m²) et **L** la longueur (m) du milieu poreux et **Δp** la pression relative (Pa).

Une valeur arbitraire de débit de 5 ccm nécessitera une surpression de 2,2 mbars et 2,7 mbars pour les GDL respectivement obtenues par double et simple anodisation. Nous constatons ainsi que les débits sont quasi identiques pour une GDL donnée, quel que soit le procédé de débouchage utilisé.

II.5.2.2 Débit de gaz au travers des GDL bi-couches et macroporeuses

Nous avons testé l'influence de la couche mésoporeuse d'une GDL bi-couche, sur le débit d'hydrogène, par rapport à une GDL macroporeuse.

Les GDL bi-couches mesurent 240 μm d'épaisseur. Elles sont composées d'une couche macroporeuse de 237 μm d'épaisseur avec des pores de diamètre variables, compris entre 3 μm, au voisinage de l'interface méso-macroporeux, et 7 μm près de la face d'émergence. La couche de silicium mésoporeuse possède une épaisseur de 3 μm (Figure II.56 a), avec des pores d'une dizaine de nanomètres de diamètre (Figure II.56 b).

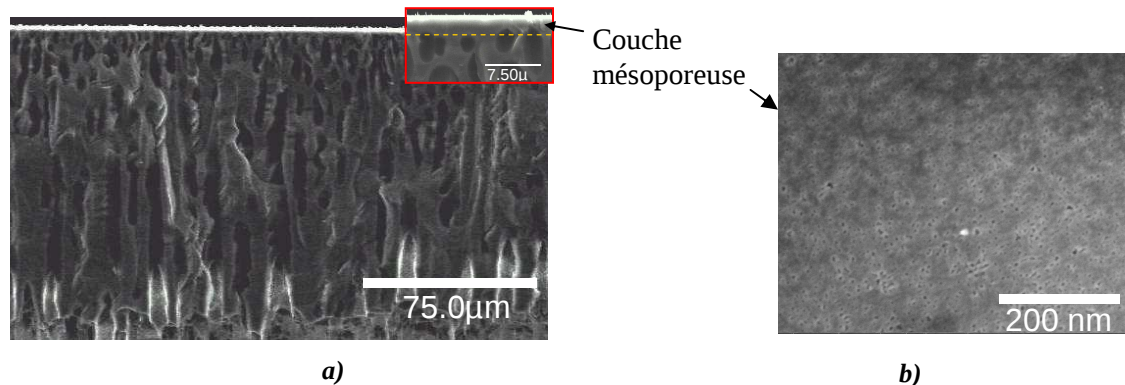


Figure II.56 : Images MEB de la GDL bi-couche en coupe (a). Grossissement de la couche mésoporeuse (b) avec un diamètre moyen de pores de 10 nm

Les débits d'hydrogène mesurés au travers des GDL bi-couches sont beaucoup plus faibles en comparaison de ceux mesurés au travers des GDL macroporeuses (Figure II.57). Il faut en effet, des surpressions en entrée de la couche de diffusion supérieures à 20 mbars pour que les mass flows puissent mesurer des valeurs significatives. Les débits sont 380 fois plus élevés en l'absence de couches mesoporeuses, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le rapport du diamètre le plus faible des macropores ($3\text{ }\mu\text{m}$) sur le diamètre moyen des mesopores (10 nm).

Ainsi, ces premiers résultats comparatifs semblent confirmer l'influence prédominante du diamètre des pores sur le débit de gaz.

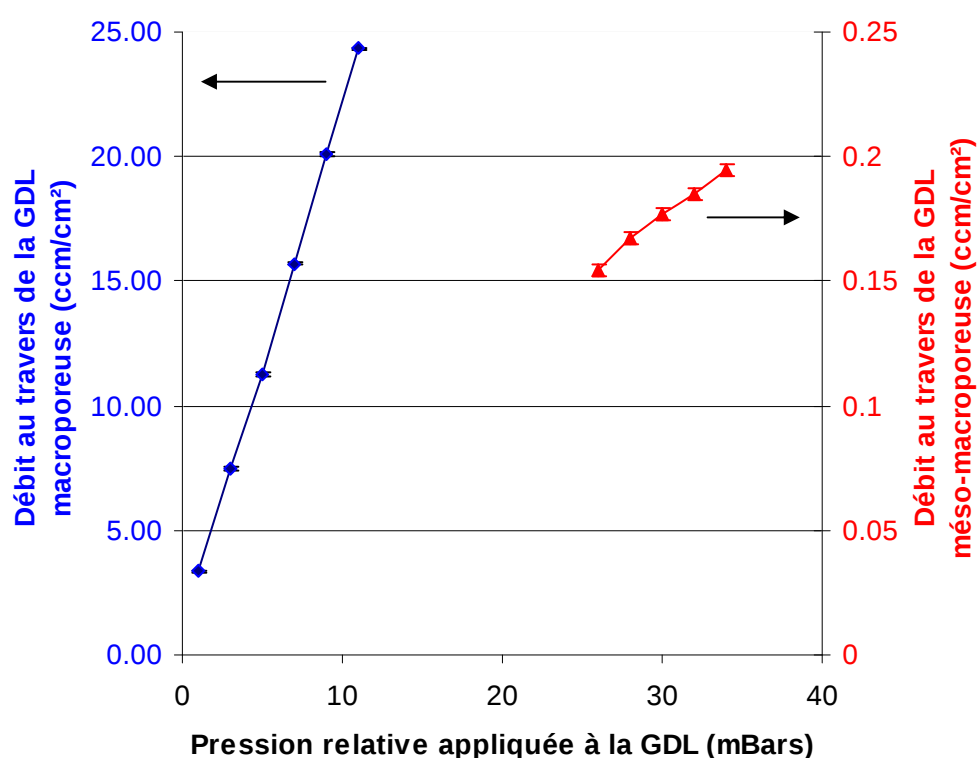


Figure II.57 : Débit d'hydrogène au travers d'une GDL macroporeuse et d'une GDL bi-couche (silicium mesoporeux sur macroporeux) versus la pression relative

II.5.2.3 Débit de gaz au travers des couches de diffusion de gaz macroporeuses.

Nous avons effectué des mesures de débits d'hydrogène à chaque étape de fabrication d'une couche de diffusion de gaz macroporeuse selon le procédé défini au troisième paragraphe II.3.2.2 b (gravure sèche et humide du SiPoly). Sa réalisation passe par une succession d'étapes que l'on rappelle ici. Après une première étape d'anodisation (étape 1), il faut encore finaliser le débouchage des pores en procédant à :

- un retrait du silicium polycristallin (formant le masque) et du polysilicium poreux (surfaces anodisées) sur les deux faces, par gravure RIE (étape 2),

- une gravure humide par potasse, à température ambiante, afin de retirer les derniers résidus de polysilicium (cf. Figure II.28) obstruant les pores (étape 3).
- et éventuellement par un retrait de l'oxyde de masquage (gravure HF).

Après anodisation, le polysilicium poreux sur la face avant, ainsi que le polysilicium poreux partiellement émergeant sur la face arrière (cf. Figure II.26) expliquent le faible débit reporté sur la Figure II.58.

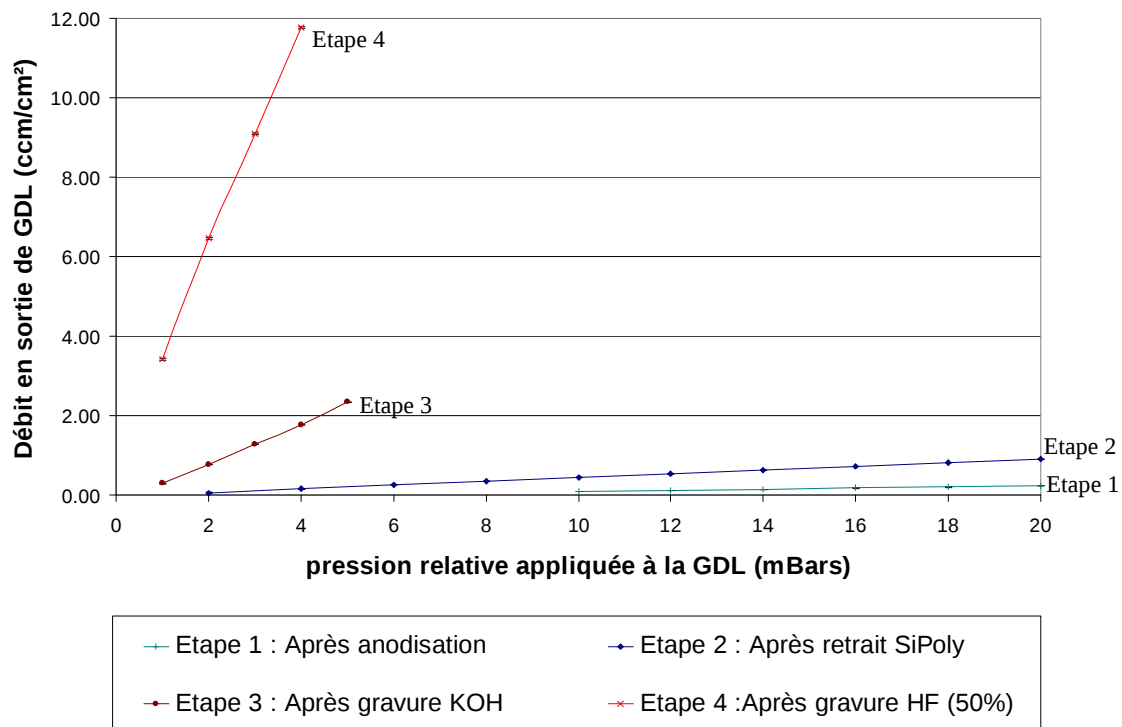


Figure II.58 : Débit d'hydrogène au travers d'une GDL macroporeuse. Après électrolyse (étape 1), puis après gravure RIE du SiPoly (étape 2), puis gravure humide KOH (3 min à température ambiante) (étape 3), suivies d'une gravure HF (50 %) (étape 4)

Le retrait de la couche mésoporeuse en face avant et arrière de la plaquette, par gravure sèche (étape 2), permet de découvrir les macropores. Comme l'indique la Figure II.28, les macropores n'émergent pas totalement mais nous constatons néanmoins une amélioration du débit d'hydrogène d'un facteur 4.

La gravure KOH de l'étape 3 permet d'éliminer les résidus de polysilicium restant en périphérie de pores (Figure II.29). A la suite de cette étape, le débit de gaz augmente encore ainsi d'un facteur 10. Cette augmentation importante peut également être due à un élargissement du diamètre des pores pendant la gravure KOH. En effet, lors de l'anodisation, il peut se créer sur les parois des macropores du silicium mésoporeux, comme cela a d'ores et déjà pu être constaté (cf. I.3.2). Cette hypothèse est d'autant plus crédible, qu'une forte

effervescence se produit pendant la gravure, à l'instar d'un retrait d'une couche de silicium micro ou mésoporeux.

Nous avons ensuite procédé au retrait de l'oxyde de masquage (étape 4) et constaté encore une augmentation du débit de gaz d'un facteur 7, avec une valeur de 5 ccm/cm² pour une pression relative de 1,6 mbars en entrée de la GDL. Cette augmentation ne peut pas s'expliquer par la création de nouvelles communications entre pores. En effet dans notre cas, nous avons à faire à du silicium macroporeux avec des parois dont l'épaisseur est insensible à tout retrait d'oxyde natif. Il n'en demeure pas moins que la gravure KOH, suivie d'un rinçage à l'eau déionisée, modifie les propriétés de surface des macropores, perturbant ainsi le débit de gaz. En effet, si l'on fait suivre le traitement HF d'un second traitement KOH, nous observons de nouveau une diminution du débit d'hydrogène. Un second traitement HF établira de nouveau un débit maximal, et ainsi de suite. Ce comportement réversible pourrait s'expliquer par le retrait des liaisons Si-OH produites pendant la gravure KOH [84]. Cette hypothèse reste cependant à valider.

II.6 Comparaison avec d'autres technologies de fabrication de GDL

Nous avons effectué une étude comparative de différentes technologies de fabrication de couches de diffusion de gaz, parmi lesquelles des couches en graphite, en céramique poreuse ainsi qu'en silicium (GDL-TSV pour GDL Through Silicon Via).

Nous avons comparé deux types de graphite. Les pores du graphite SFG1 présentent un diamètre de 0,3 µm. Cette taille de pore est obtenue par compression de particules de 1 µm avec une force de 166 MPa. Les pores du graphite 5000 font 0,55 µm de diamètre pour une porosité de 95 %. Celui-ci est obtenu avec une force de compression de 47 MPa. L'épaisseur de ces GDL en graphite est de 500 µm.

Les deux céramiques utilisées se présentent quant-à elles sous la forme d'une structure en double couches. La couche supérieure de la céramique GDL_C07 possède un diamètre de pores de 0,7 µm pour une épaisseur de 20µm. La seconde céramique, de même épaisseur, (GDL_C5) présente des pores de 5 µm (Figure II.59). Ces deux céramiques poreuses reposent chacune sur un substrat céramique perforé de via de 15 µm, espacés de 135 µm pour la GDL_C07 et de 75 µm pour la GDL_C5.

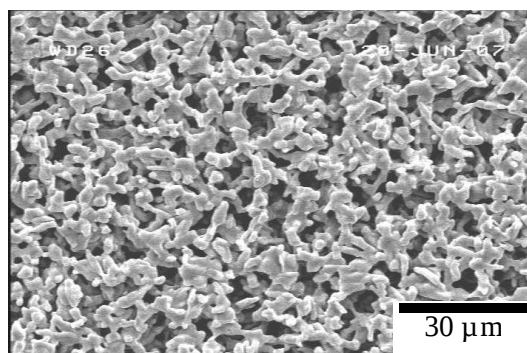


Figure II.59 : Images MEB, en vue de dessus, de la céramique utilisée pour la GDL céramique 5 μm

Les GDL-TSV sont réalisées dans du silicium par gravure RIE et gravure humide TMAH (Figure II.60). La partie supérieure de la GDL forme une matrice de tranchées (sortie de gaz) de 10 micromètres de large sur 600 μm de long espacées d'une trentaine de micromètres. Ainsi, la surface ouverte est équivalente au quart de la surface occupée. Ces tranchées mesurant environ 100 μm de profondeur, pour une plaquette de silicium de 525 μm d'épaisseur, leur émergence est réalisée par des cuvettes réalisées via une gravure humide au TMAH en face arrière.

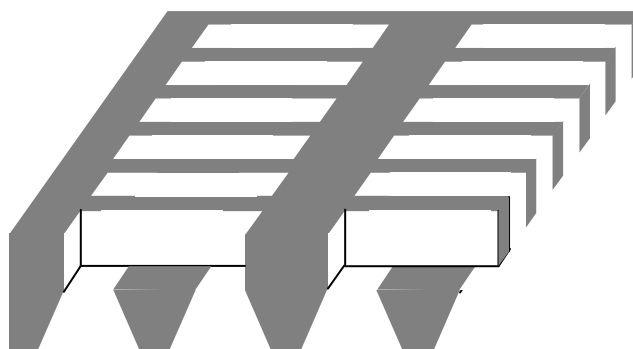


Figure II.60 : Représentation schématique de la vue de coupe des GDL-TSV

Les résultats des mesures de perméabilité de ces différentes structures sont reportés sur la Figure II.61 et comparés aux valeurs de débits caractéristiques des GDL en silicium macroporeux.

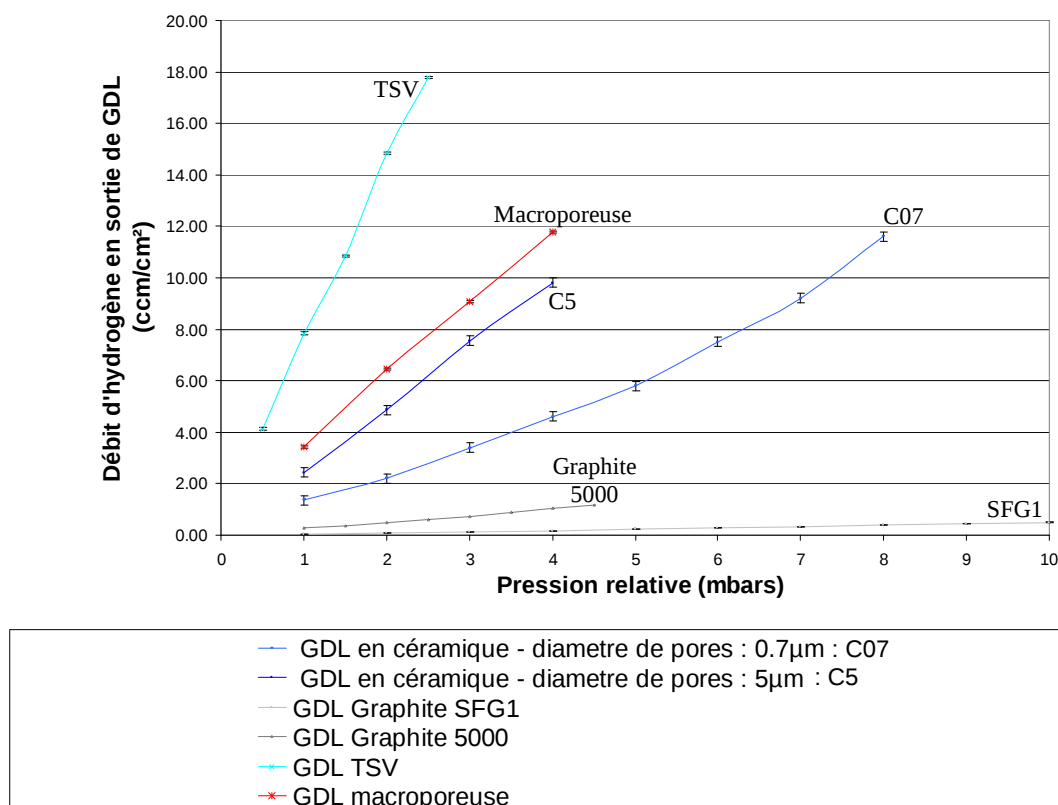


Figure II.61 : Débit d'hydrogène à travers divers matériaux pouvant servir de couches de diffusion de gaz

Les débits d'hydrogène les plus élevés correspondent à la couche de diffusion GDL-TSV. Bien que la surface ouverte ne représente que le quart de la surface active, le passage du gaz est assuré par de larges ouvertures (10 μm) aux parois lisses. Viennent ensuite les GDL en silicium macroporeux et en céramique GDL_C5. Les pores de ces GDL sont de diamètres équivalents, ce qui leurs confèrent des débits relativement identiques, bien que présentant des morphologies complètement différentes (Figure II.59 et Figure II.43). La couche de diffusion GDL_C07 présente des débits encore plus faibles, en accord avec des pores de diamètres plus petits, tout comme les substrats Graphite 5000 et SFG1 dont les diamètres des pores sont respectivement de 0,55 μm et 0,3 μm . Ainsi, nous voyons que le débit d'hydrogène est principalement limité par la taille des pores comparé à l'épaisseur de la GDL.

II.7 Conclusion

La première partie de ce chapitre a consisté à développer un procédé fiable de localisation et de fabrication de couches poreuses de diffusion de gaz sur des plaquettes de silicium de 6 pouces de diamètre. Nous avons tout d'abord démontré la possibilité de localiser ces couches par dopage. La conjugaison du dopage par thermomigration de l'aluminium (TGZM) et de l'anodisation a permis d'obtenir deux structures de couche de diffusion de gaz potentiellement intéressantes. La première était constituée de colonnes entièrement mésoporeuses et la seconde d'un « bouchon » mésoporeux surplombant des via de plusieurs dizaines de micromètres de large. Nous n'avons pas approfondi ce procédé de fabrication de GDL, compte tenu de la fragilité mécanique des « bouchons » poreux, des problèmes d'émergence des via sur la face arrière de la plaquette, et du voile des plaquettes, engendré par le traitement TGZM.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude de la localisation des GDL au travers d'un masque en silicium polycristallin sur oxyde. Deux structures de GDL ont été étudiées. La première structure, dite bi-couche, se composait d'une couche mésoporeuse sur une couche épaisse macroporeuse formée par l'anodisation d'une structure N^+/N . L'émergence des pores nécessitait l'utilisation d'une gravure sèche RIE à l'origine de variations rédhibitoires de l'épaisseur de la GDL. La seconde structure entièrement macroporeuse nous a permis de réaliser des GDL homogènes sur l'ensemble des motifs de la cartographie MIPI5.

Dans un dernier temps, nous avons ensuite effectué des mesures de débits d'hydrogène sur nos GDL en silicium poreux que nous avons comparées aux mesures de débit d'autres structures (GDL-TSV, GDL en céramique poreuse, GDL en graphite). Les performances des couches de diffusion de gaz en silicium macroporeux sont comparables à celles des GDL en céramique poreuse de diamètre 5 μm . Les GDL en silicium poreux bi-couche présentent quant-à-elles des débits de gaz très inférieurs. Ainsi, le type de couche de diffusion de gaz devra être choisi en adéquation avec l'application visée.

Chapitre III

Prototype de micropile à hydrogène intégrant une couche de diffusion de gaz en silicium poreux

Chapitre III Prototype de micropile à hydrogène intégrant une couche de diffusion de gaz en silicium poreux

III.1 Introduction

Depuis leurs apparitions sur le marché public, les appareils nomades de faibles et de moyennes puissances, à l'exemple des téléphones portables dans les années 80 et des agendas électronique au début des années 90, connaissent toujours un essor important. Ce type de système nomade regroupe maintenant de nombreuses fonctions : téléphone, connexion internet, mise en réseau par wifi, système de guidage par GPS^{®5} et cette liste est loin d'être exhaustive. La contrepartie de cet accroissement de fonctionnalités est des besoins énergétiques accrus avec plus de puissance et plus d'autonomie. Actuellement, les batteries de type Lithium-ion (Li-ion) sont couramment utilisées compte tenu de leur haute densité d'énergie massique (180 Wh/kg en 2004) [85]. De nombreuses recherches sont menées afin d'optimiser les performances de ces batteries, mais s'orientent également vers le développement de nouvelles sources d'énergie miniatures alternatives. Dans ce contexte, la pile à combustible miniature apparaît comme une solution attractive.

Les technologies de la microélectronique sont bien adaptées à ce besoin de miniaturisation. Ainsi, la société STMicroelectronics, spécialiste de la fabrication de composants électroniques, s'est intéressée à ce nouveau moyen de production d'énergie renouvelable et notamment à la pile à hydrogène à membrane échangeuse de proton (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre, l'une des applications potentielles du silicium poreux est de pouvoir jouer le rôle d'une couche de diffusion de gaz, d'où l'idée de son intégration dans les micropiles à hydrogène.

Après un bref historique sur le développement des piles à combustible, nous décrirons son principe de fonctionnement. Le choix du prototype par l'entreprise STMicroelectronics

⁵ Global Positioning System

s'étant fixé sur le développement d'une pile de type PEMFC, nous décrirons ensuite son comportement électrique idéal et réel. Nous terminerons cette première partie par une description des technologies compatibles avec la réalisation d'une micropile à combustible de type PEMFC. Cela nous amènera à choisir la couche de diffusion de gaz en silicium poreux la plus adéquate en termes d'application et de performances.

Une deuxième partie sera consacrée à la réalisation du prototype. Après une présentation de la structure, nous décrirons les étapes et les techniques d'empilement des couches actives constituant la structure de la pile. Nous procéderons ensuite à une analyse fonctionnelle, afin de déterminer les points spécifiques nécessaires à l'empilement des couches actives sur la couche de diffusion de gaz en silicium poreux. Nous terminerons enfin par une présentation des résultats électriques nous ayant permis de valider le prototype.

III.2 Historique des piles à combustible

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible fut découvert par Christian Schönbein, en 1838. Après avoir réalisé une électrolyse de l'eau dans un tube en « U » avec deux électrodes en platine, il observa, après arrêt du courant d'électrolyse, un courant électrique circulant en sens inverse. Ces résultats donnèrent lieu à publication en janvier 1839 dans : « The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine » [86].

Dans le même temps, William Robert Grove travaille sur les piles électriques et s'intéresse également à l'électrolyse. A la suite de leur rencontre, Grove émet l'idée que s'il est possible de dissocier les molécules d'eau par un courant électrique, la réaction inverse doit être réalisable. C'est ainsi, qu'il présente en 1839 la possibilité de produire un courant électrique à partir d'hydrogène et d'oxygène, et 4 à 5 ans plus tard la première pile à combustible nommée « gas battery » [86]. Cette découverte resta ensuite dans les oubliettes pendant une cinquantaine d'année.

C'est à partir de 1889, que le développement des piles à combustible commence et que le terme anglais « fuel cell » est proposé. Le développement commence par la réalisation d'une pile avec des électrodes perforées en platine et d'un électrolyte à base d'acide sulfurique inséré dans de l'argile par Mond et Langer. Cette pile développait une densité de courant de 6.45 mA/cm² pour une tension de 0,73 V. D'un point de vue théorique, Friedrich Wilhelm Ostwald, prix Nobel en 1909 pour ces travaux sur la catalyse, développa les bases du fonctionnement théorique de la pile à combustible dans les années 1890, et Walther Hermann Nernst, prix Nobel en 1920 pour sa contribution au développement de la thermodynamique, appliqua ces principes aux systèmes électrochimiques. Il développe en 1897, l'utilisation

d'électrolytes solides, à la base des piles à combustible à oxyde solide (SOFC pour Solid Oxyde Fuel Cell). En 1921, Emil Baur améliore le rendement des piles à combustible en réalisant une pile fonctionnant à 1000 °C avec un électrolyte solide. Il arrive à la conclusion, en 1933, que la combinaison optimale pour augmenter les performances est l'utilisation de l'hydrogène et d'un électrolyte alcalin. En août 1959, Francis Thomas Bacon, en se basant sur les travaux de Mond et Langer fabrique la première pile à combustible de type alcalin (AFC pour Alkaline Fuel Cell) développant 5 kW. Cette pile, à l'origine des piles de seconde génération utilisées dans les programmes spatiaux, permet d'alimenter des équipements tel qu'un chariot élévateur, une scie circulaire ou bien encore un système de soudure à l'arc.

III.3 Piles à combustible à membrane échangeuse de protons

III.3.1 Structure de la pile à combustible

Une pile à combustible est composée d'un électrolyte pris en sandwich entre une électrode d'anode et une électrode de cathode (Figure III.1) [87]. Ces trois éléments composent les couches actives de la pile.

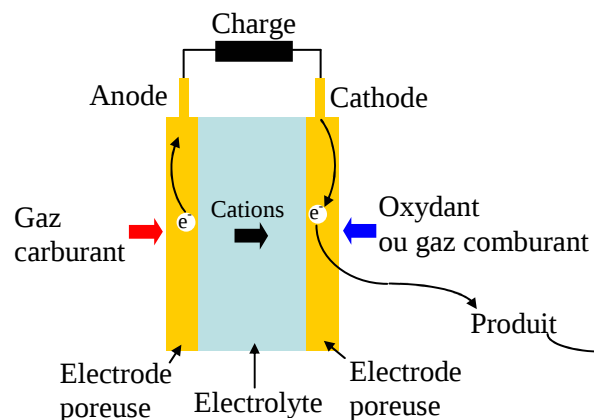


Figure III.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible

Dans le cas général, le gaz carburant alimente en continu l'anode (électrode négative) de la pile et le gaz oxydant la cathode (électrode positive). Les deux électrodes sont poreuses afin de laisser passer le gaz jusqu'aux points d'interface catalyseur / électrolyte où les réactions électrochimiques se produisent. Les ions positifs (cations) formés à l'anode migrent vers la cathode au travers de la membrane, tandis que les électrons, ne pouvant pas traverser l'électrolyte (isolant électrique), rejoignent la cathode en alimentant la charge (ou dispositif) externe connectée entre les électrodes.

L'électrolyte d'une pile peut être solide (membrane polymère) ou liquide (acide). L'électrolyte liquide est utilisé dans les piles à combustible alcalines ou les piles à combustible à acide phosphorique. L'électrolyte acide fonctionnalise généralement une matrice réalisée dans un matériau poreux non corrodable. L'électrolyte solide se présente généralement sous la forme d'une feuille mince (quelques dizaines de microns). Le rôle de l'électrolyte est d'isoler électriquement les deux électrodes tout en assurant la meilleure conduction ionique possible. Ainsi, les principales caractéristiques de l'électrolyte sont sa résistivité électronique s'exprimant en Ohms centimètre ($\Omega\cdot\text{cm}$) et sa conductivité ionique s'exprimant en Siemens par centimètre ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ces deux paramètres sont fortement liés à l'épaisseur et au niveau d'hydratation de la membrane électrolytique. Plus l'épaisseur sera importante plus sa résistance sera élevée, et plus son taux d'humidité sera bas, plus sa conductivité ionique sera faible [88]. De plus, ce type de membrane étant sensible à la température, celle-ci fixe généralement la température maximale de fonctionnement de la pile.

Chaque électrode est composée d'un collecteur et d'un catalyseur. Le collecteur doit être réalisé dans un matériau conducteur permettant la circulation des électrons et doit résister aux acides utilisés dans l'électrolyte. Le rôle du catalyseur est d'activer les réactions chimiques d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode. Il peut être constitué de plusieurs métaux pouvant différer entre l'anode et la cathode. Le platine est le matériau le plus couramment utilisé afin d'abaisser les énergies nécessaires pour les réactions d'oxydoréductions.

Les réactions électrochimiques permettant à la pile de fournir de l'énergie prennent place au niveau des points triples collecteur-catalyseur/électrolyte/carburant et collecteur-catalyseur/électrolyte/comburant. Au niveau de l'anode, le point triple permet de dissocier le gaz carburant, ou du méthanol sous forme liquide pour les piles alimentées directement en méthanol (DMFC pour Direct Methanol Fuel Cell) en électrons et en cations. A la cathode, il permet la recombinaison des cations et des électrons avec le gaz oxydant. Chaque type de combustible possède ses propres réactions électrochimiques. Intéressons nous à celles d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

III.3.2 Réactions électrochimiques dans une PEMFC

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell) consomment de l'hydrogène à l'anode et de l'oxygène à la cathode [86].

L'hydrogène alimentant la pile est oxydé à l'anode suivant la réaction suivante (Equation III-1) :



Les électrons libérés migrent de l'anode vers la cathode via le circuit extérieur, tandis que les ions hydrogène (H^+) migrent à travers la membrane électrolytique. Dans une réaction de réduction, les cations H^+ , les électrons (e^-) et l'oxygène (O_2) présents à la cathode forment de l'eau et libèrent de la chaleur en accord avec l'Equation III-2.



Le bilan des réactions mises en jeu pour une PEMFC est alors le suivant (Equation III-3) :



Ce type de pile peut être alimenté par de l'hydrogène pur ou obtenu par reformage. Le reformage consiste à faire réagir des composés hydrogénés (hydrocarbures ou alcool) avec de la vapeur d'eau ou de l'oxygène. En présence d'un catalyseur, généralement du nickel ou du platine, de l'hydrogène mais également du CO sont produits. Afin de ne pas empoisonner le catalyseur d'anode, le comburant devra présenter un seuil de monoxyde de carbone (CO) de quelques ppm et moins de 1 ppm de soufre. L'oxygène contenu dans l'air peut suffire pour alimenter la pile à pression atmosphérique, mais il peut également être apporté en surpression via un compresseur.

L'électrolyte d'une PEMFC est une membrane polymère de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur. La membrane la plus utilisée, car la plus performante actuellement, est le Nafion[®].

Ce type de pile fonctionne dans une plage de température comprise entre 20 et 100 °C. Elle dépend également de la température de l'air extérieur et de son taux d'humidité. Une PEMFC alimentée par de l'hydrogène et de l'air à pression atmosphérique permet de délivrer des densités de courant comprises entre 100 et 800 mA /cm² pour des tensions comprises entre 0,85 et 0,68 V [89]. Le rendement de conversion énergétique, à savoir le ratio de la quantité d'énergie électrique produite par la quantité d'énergie libérée pendant la réaction, s'étend de 40 à 50 %.

III.3.3 Comportement idéal et réel d'une pile à membrane échangeuse de protons

III.3.3.1 Comportement idéal

La tension théorique délivrée par une pile à combustible ΔE^0 correspond à la différence de potentiel entre les électrodes. Cette tension s'exprime en fonction de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 , c'est-à-dire l'énergie maximale pouvant être fournie par la pile à température et à pression constante, via l'équation de Faraday (Equation III-4) [86].

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad \text{Equation III-4}$$

avec n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday ($9,6485 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$).

En conditions normales d'utilisation (température ambiante et pression atmosphérique proche de 1 bar), l'eau formée à la cathode de la PEMFC se présente sous forme liquide. L'énergie de Gibbs est donc de $-237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour des conditions standards (pression de 1 Atm et température de 298 °K) [86]. Deux électrons étant échangés dans la réaction (paragraphe III.3.2), la tension théorique en circuit ouvert (E^0) d'une pile PEMFC est donc de $1,229 \text{ V}$.

III.3.3.2 Comportement réel

Les réactions électrochimiques au niveau de chaque électrode définissent leurs valeurs de potentiels. Ces potentiels évoluent avec le courant en fonction notamment des cinétiques des réactions et peuvent être étudiés séparément (potentiel anodique, potentiel cathodique), on parle alors de caractérisation en demi-pile. En fonctionnement générateur, l'anode étant le siège de réaction anodique ($\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+$), le courant évolue positivement, tandis qu'il évolue négativement à la cathode qui est le siège de réaction cathodique ($\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). La différence des potentiels, à courant constant, représente la tension mesurable aux bornes de la pile (Figure III.2). Lorsque l'on considère un courant constant de 100mA par exemple, il faut prendre une valeur de $+100\text{mA}$ pour l'oxydation de l'hydrogène (branche anodique de l'hydrogène) et -100mA pour la réduction de l'oxygène (branche cathodique de l'oxygène).

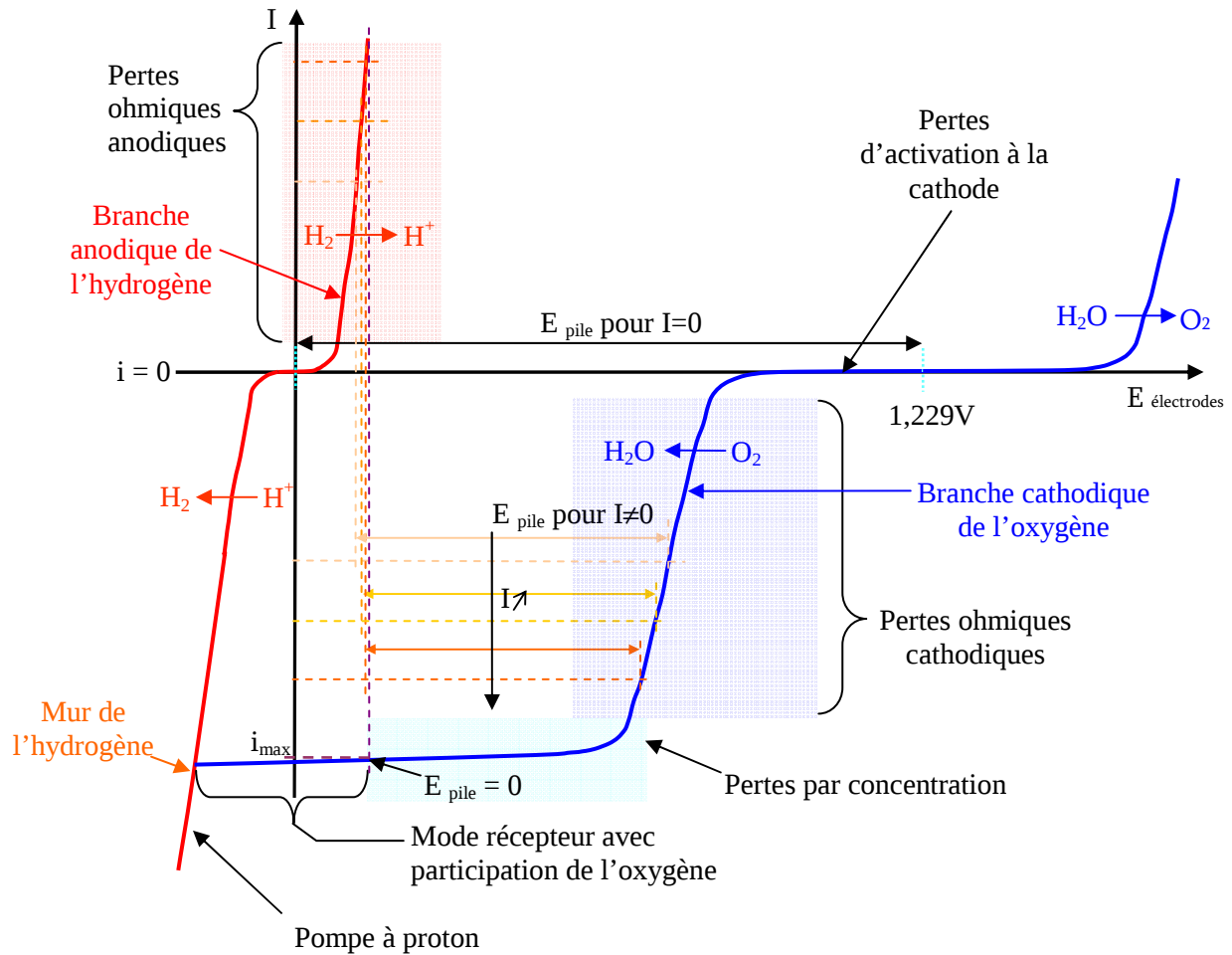


Figure III.2 : Caractéristique I-V des électrodes d'une pile à hydrogène. En rouge pour l'anode et en bleu pour la cathode

Lorsque la pile ne débite pas de courant ($i = 0$), le potentiel est proche de la valeur idéale (1,229 V). En revanche, lorsqu'une charge est connectée à ses bornes une chute du potentiel apparaît. Pour une très faible augmentation du courant, le potentiel d'anode augmente légèrement tandis que le potentiel de la cathode chute brutalement. Ces variations de potentiel sont dues à l'énergie nécessaire pour activer les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène, cette dernière réaction consommant plus d'énergie (pertes d'activation Cf. III.3.3.1). Ces variations de potentiel, et donc principalement celui de la cathode, entraînent une diminution brutale de la différence de potentiel aux bornes de la pile. Les réactions activées, nous pouvons constater une diminution du potentiel aux bornes de la pile au fur et à mesure de l'augmentation du courant (pertes ohmiques Cf. III.3.3.1). Pour un courant important et relativement constant, nous constatons une nouvelle chute du potentiel de cathode qui se prolonge jusqu'au « mur » de l'hydrogène (voir Figure III.2). Cette chute de potentiel entraîne également une chute de la tension aux bornes de la pile, à cause de

l'apport insuffisant d'oxygène à la cathode (pertes par concentration cf. III.3.3.1). Lorsque le potentiel de la branche cathodique de l'oxygène égale celui de la branche anodique de l'hydrogène, la tension aux bornes de la pile s'annule ($E_{\text{pile}} = 0$) et le courant maximal que peut fournir la pile est alors atteint (i_{max}).

Si l'on force le courant au-delà de i_{max} , la pile fonctionnera alors dans un mode récepteur. Dans ce cas, tant que le potentiel de la cathode restera supérieur au potentiel correspondant au mur de l'hydrogène ($H^+ \rightarrow H_2$), la cathode continuera à être le siège de la réduction de l'oxygène et à produire de l'eau. En revanche, lorsque le potentiel de la cathode égalisera ou sera inférieur à la valeur du potentiel du « mur » de l'hydrogène, la cathode deviendra alors le siège de la réduction des ions H^+ .

L'évolution du potentiel de chaque électrode en fonction du courant (Figure III.2) (potentiels des demi-piles) permet de tracer l'évolution typique de la tension aux bornes d'une pile en fonction du courant (Figure III.3).

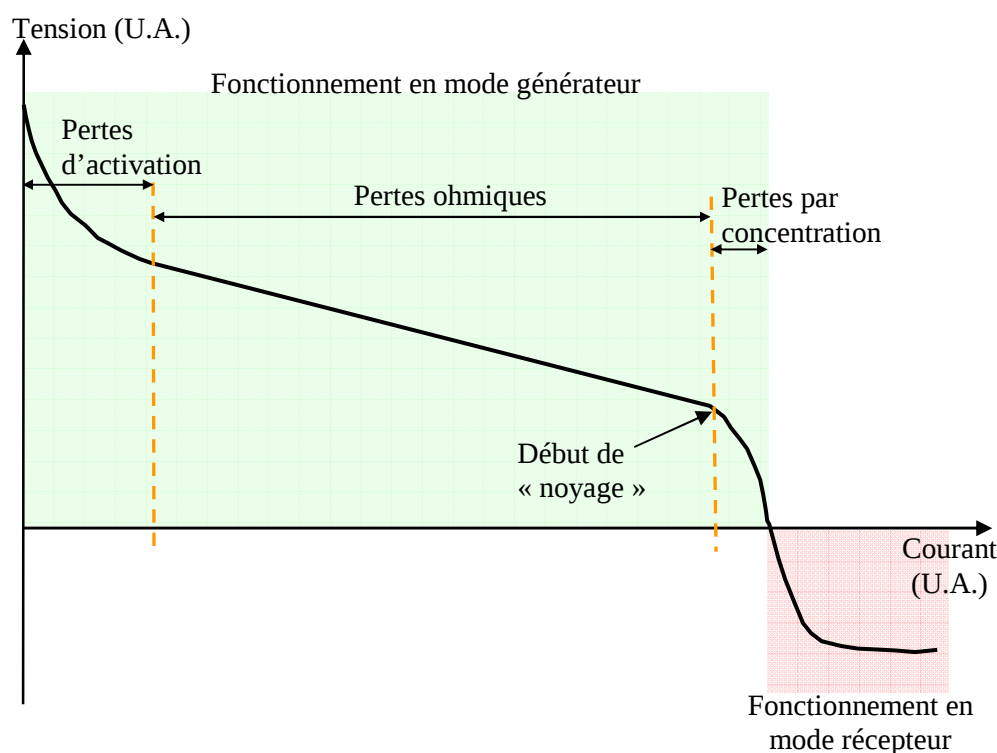


Figure III.3 : Evolution typique de la tension de la pile en fonction du courant pour une pile en test [87]

Nous pouvons distinguer deux modes de fonctionnement : le mode générateur et le mode récepteur. Les deux modes peuvent être balayés en imposant la circulation d'un courant ou en imposant un potentiel aux bornes de la pile à l'aide d'une source externe (Figure III.4). Le mode générateur correspond au mode de fonctionnement normal d'une pile avec

production d'énergie électrique. Au-delà d'une certaine valeur de courant, la tension aux bornes de la pile s'inverse mettant la pile en mode récepteur.

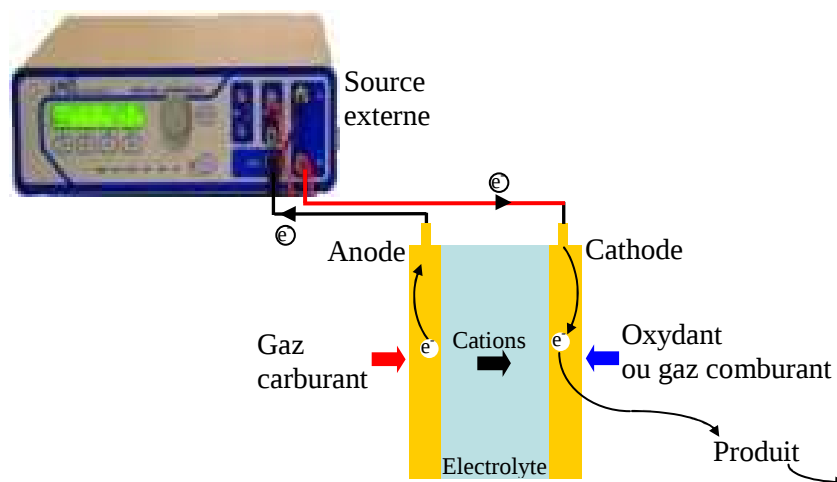


Figure III.4 : Schéma du montage de caractérisation

a. Fonctionnement en mode générateur

Dans le mode générateur, le potentiel diminue au fur et à mesure que le courant débité par la pile augmente. Ces pertes peuvent être classées en trois catégories correspondant chacune à une zone de fonctionnement (Figure III.3) [89] :

- les pertes d'activation qui concernent la diffusion des charges à l'interface électrode/électrolyte (transfert de charges),
- les pertes ohmiques qui résultent de la résistance électrique dans les différents éléments de la pile,
- les pertes par concentration qui dépendent de la concentration de l'électrolyte à proximité des électrodes.

Les pertes d'activations sont dues à l'énergie d'activation des réactions aux électrodes. La cinétique électrochimique est propre à chaque électrode. La cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode étant plus lente que la cinétique d'oxydation de l'hydrogène à l'anode, la diminution de la différence de potentiel aux bornes de la pile est principalement due à celui de la cathode.

Les pertes ohmiques sont principalement engendrées par la résistance électrique (R_e) de l'électrolyte dans le cas où les piles sont réalisées par presse. En effet, les électrodes, pour ce type d'empilement, possèdent généralement une résistance faible comparée à celle de l'électrolyte. Dans le cas d'un empilement par couches successives, les pertes ohmiques dues aux électrodes ne sont plus négligeables. Les couches « fines » (quelques micromètres)

favorisent les pertes ohmiques. La chute de tension aux bornes de la pile (η_{res}) peut être assimilée à la loi d'Ohm, telle que (Equation III-5) :

$$\eta_{res} = R_e \cdot i \quad \text{Equation III-5}$$

Les pertes engendrées par électrolyte peuvent être minimisées en augmentant la conductivité de l'électrolyte ou en diminuant son épaisseur. Cependant, un compromis avec une épaisseur généralement de quelques dizaines de micromètres, doit être réalisé pour limiter le « crossover » de l'hydrogène (passage de l'hydrogène sous forme gazeuse au travers de la membrane) ainsi que les risques de court-circuit électrique entre les électrodes, tout en conservant une résistance de la membrane électrolytique faible. Les pertes dues aux électrodes peuvent être quant-à-elles minimisées en modifiant l'épaisseur du collecteur et du catalyseur. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des collecteurs peut améliorer la collecte des électrons mais risque aussi de diminuer l'apport des gaz carburant et comburant. La diminution de l'épaisseur des catalyseurs peut diminuer les pertes ohmiques au risque de diminuer leur pouvoir catalytique.

Les pertes par concentration sont dues à deux phénomènes : le gradient de concentration et le transport des espèces dans les électrodes. Nous avons expliqué dans le paragraphe III.3.1 que les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. Les réactifs (hydrogène ou oxygène) sont consommés au fur et à mesure de leur pénétration dans le matériau, initiant un gradient de concentration dans l'électrode, base du transport des espèces. Cette diffusion est dépendante de la pression et de la nature du gaz ainsi que de la nature des électrodes et de la température. La variation de concentration se traduit par la diminution de la tension de sortie de la pile et des vitesses de réaction. Comme pour les pertes d'activation, l'oxygène est encore ici le gaz limitant, avec une vitesse de diffusion plus faible que celle de l'hydrogène. Par conséquent, les pertes les plus importantes sont toujours dissipées au niveau la cathode [90] (Figure III.5).

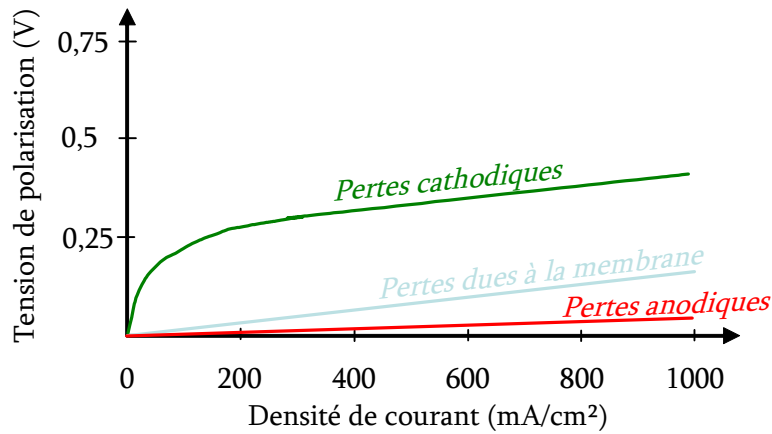


Figure III.5 : Pertes de polarisation pour une PEMFC à l'anode et à la cathode et engendrées à la membrane. Basé sur les travaux de Ramani [90]

Le gradient de concentration de l'oxygène à la cathode est fortement lié à la quantité d'eau produite à la cathode. En effet, pendant son fonctionnement, la pile produit de l'eau (Equation III-3). La quantité produite est d'autant plus importante que le courant fourni par la pile est élevé. Si les conditions extérieures (température, humidité et flux d'air) ne permettent pas à l'eau d'être évacuée en quantité suffisante au fur et à mesure de sa production, la pile ne pourra pas fonctionner dans un état d'équilibre. L'eau produite en excès s'accumulera dans la cathode et modifiera la perméabilité de la couche. Ceci peut aller jusqu'au recouvrement totale de l'électrode. On dit alors que celle-ci se « noie ».

Si l'oxygène servant à alimenter la pile est fourni par l'air, la tension délivrée par la pile est impactée. En effet, le potentiel E^0 est calculé en considérant l'utilisation d'oxygène pur. L'équation de Nernst permet de calculer la tension développée (E) en fonction des pressions partielles du carburant et comburant. Dans le cas d'une PEMFC fonctionnant à une température inférieure à 100 °C, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{1}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad \text{Equation III-6}$$

Cette équation permet aussi de comprendre la dégradation du potentiel cathodique due aux pertes par concentration engendrées par la diminution de l'apport d'oxygène que l'on peut considérer comme une diminution de sa pression partielle.

Pour une alimentation en hydrogène pur et en oxygène de l'air ($P_{O_2} = 0,21$ bar), à la température de 25 °C et une pression de 1 bar, la tension réelle E est de 1,219 V, soit une diminution de tension de 10 mV. Ainsi, l'alimentation par air diminue la tension maximale de

sortie de la pile dans une fourchette plus qu'acceptable, comparé au coût qu'il faudrait dépenser pour fonctionner avec de l'oxygène pur (stockage de l'oxygène ou tamis moléculaire, étanchéité de la cathode, gestion de l'eau formée à la cathode,...).

b. Fonctionnement en mode récepteur

Comme nous l'avons déjà évoqué, la pile fonctionnera en mode récepteur lorsque sa tension de sortie, imposée par la source externe, sera négative.

Dans le cas de la Figure III.6, au début de ce mode de fonctionnement et bien que la pile présente un état de noyage avancé, l'oxygène participe toujours aux réactions électrochimiques (Figure III.6 et Figure III.2).

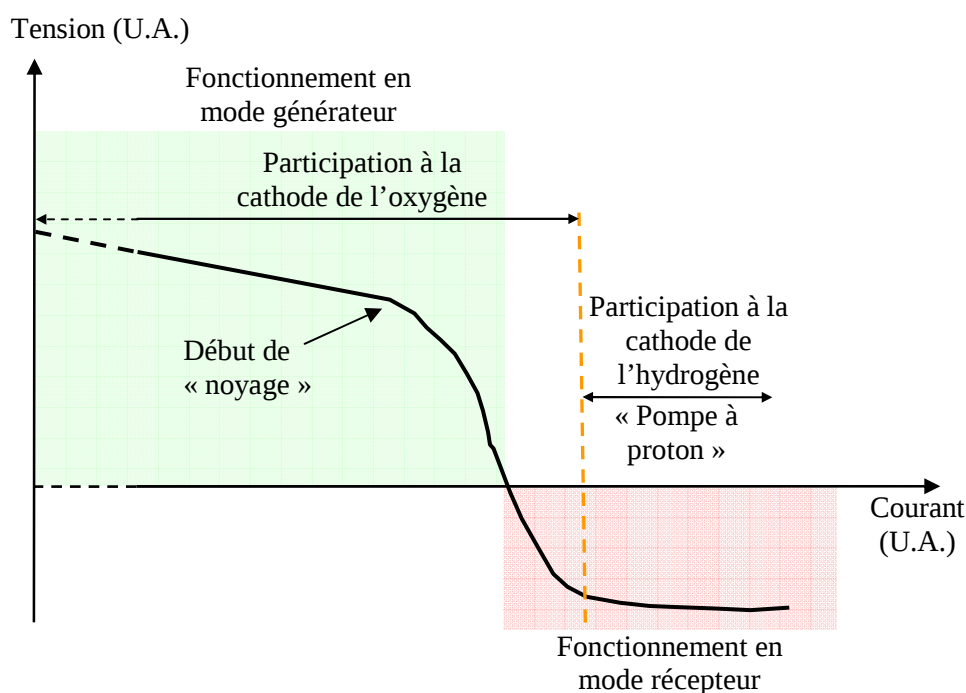


Figure III.6 : Fonctionnement en mode récepteur

L'augmentation de la quantité d'eau produite, du fait de l'augmentation du courant, bloque totalement l'accès de l'oxygène à la cathode. La source imposant à la pile de réagir, la seule réaction possible est la réduction des ions H^+ , seules espèces disponibles à la cathode, en H_2 . La pile devient une « pompe à proton ».

III.3.4 Spécificité de la miniaturisation

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons reste inchangé quelle que soit sa taille. En revanche, la miniaturisation d'une pile à combustible de type PEMFC présente plusieurs verrous technologiques.

L'un des verrous est l'alimentation de la pile en hydrogène. Pour être stocké sous forme gazeuse et en quantité suffisante, il doit être comprimé à très haute pression (700 bars et plus) [91], ce qui n'est pas envisageable pour des applications nomades. En revanche, l'utilisation de borohydrure (NaBH_4) permet de pallier l'inconvénient lié au stockage de l'hydrogène gazeux [91, 92]. Présent sous forme solide, il permet de produire de l'hydrogène par simple contact avec de l'eau et génère seulement un résidu de métaborate de sodium (NaBO_2) sous forme aqueuse.

Un second verrou technologique, imposé par la miniaturisation est la réduction des dimensions des surfaces des couches actives, quelques centimètres carrés et quelques dizaines ou centaines de micromètres d'épaisseur. Deux voies se dégagent pour la réalisation de l'empilement des couches.

Une première méthode consiste à empiler les électrodes de chaque côté d'une membrane possédant sa propre tenue mécanique. Elle peut être réalisée à partir d'un matériau poreux rempli d'électrolyte, celui-ci servant exclusivement de squelette [93, 94] ou se présenter sous la forme d'un film souple. Cette dernière configuration, permet d'obtenir une micropile « flexible » à l'instar des piles fabriquées par la société suédoise « myFC AB » [95].

La seconde méthode consiste à empiler les couches actives de la pile sur une couche de diffusion de gaz (GDL pour Gas Diffusion Layer) [96, 9, 97]. Cette GDL sert de support mécanique aux couches actives de la pile et permet d'acheminer le gaz. Ainsi, elle doit impérativement être poreuse (Figure III.7), ou bien être traversée de part en part par des via. La couche de diffusion de gaz dans une PEMFC est généralement située du côté de l'anode afin de ne pas confiner l'eau à l'interface cathode / GDL, empêchant l'arrivée de l'oxygène à la cathode (électrode supérieure).

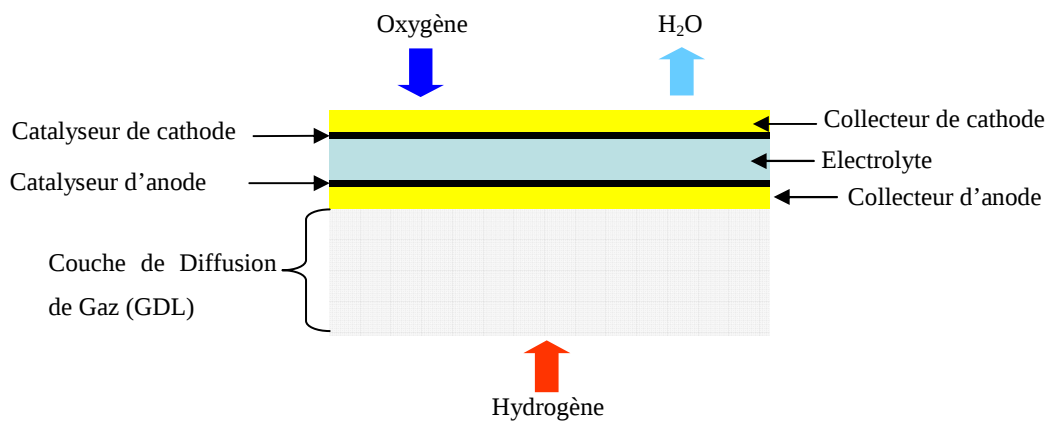


Figure III.7 : Schéma d'une pile à combustible utilisant une couche de diffusion de gaz

C'est cette approche que l'entreprise STMicroelectronics a décidé de développer en privilégiant l'utilisation de matériaux compatibles avec des technologies de la microélectronique actuelle.

III.3.5 Techniques employées pour la réalisation des μ PEMFC avec une GDL

Une micropile à combustible à membrane échangeuse de protons reproduit la même structure qu'une pile PEMFC de plus grand volume, avec cependant un contrôle des dimensions à l'échelle micrométrique. En effet, les couches actives d'une micropile ne mesurent généralement que quelques microns d'épaisseur. L'intégration de la micropile peut ainsi bénéficier des technologies et des procédés de fabrication de composants microélectroniques qui ont déjà montré leurs compatibilités avec des matériaux (céramique, graphite,...) autres que le silicium.

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour empiler les couches actives d'une PEMFC sur une GDL. Un premier consiste à superposer les couches les unes sur les autres de l'anode vers la cathode pour former un empilement complet de micropile (Figure III.8). Un second procédé consiste à réaliser l'anode et la cathode séparément, pour ensuite les assembler sous presse [97, 98] (Figure III.9). Bien que différents dans leurs modes d'assemblage final, ces deux procédés utilisent des techniques de dépôt de couches similaires.

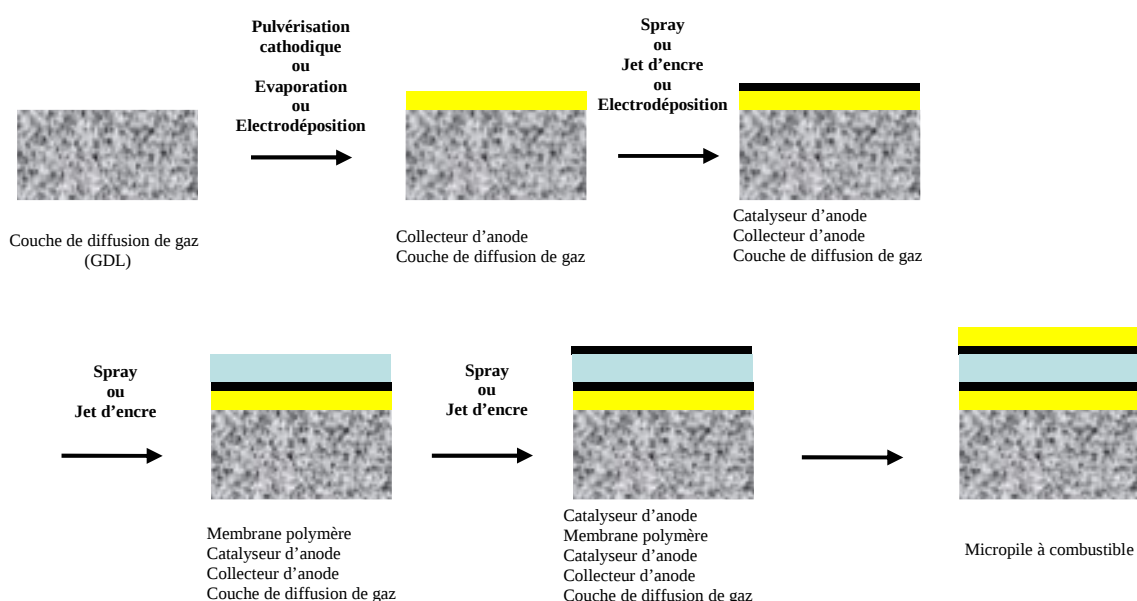


Figure III.8 : Représentation schématique de la réalisation d'une micropile par empilement successif des couches sur un support GDL

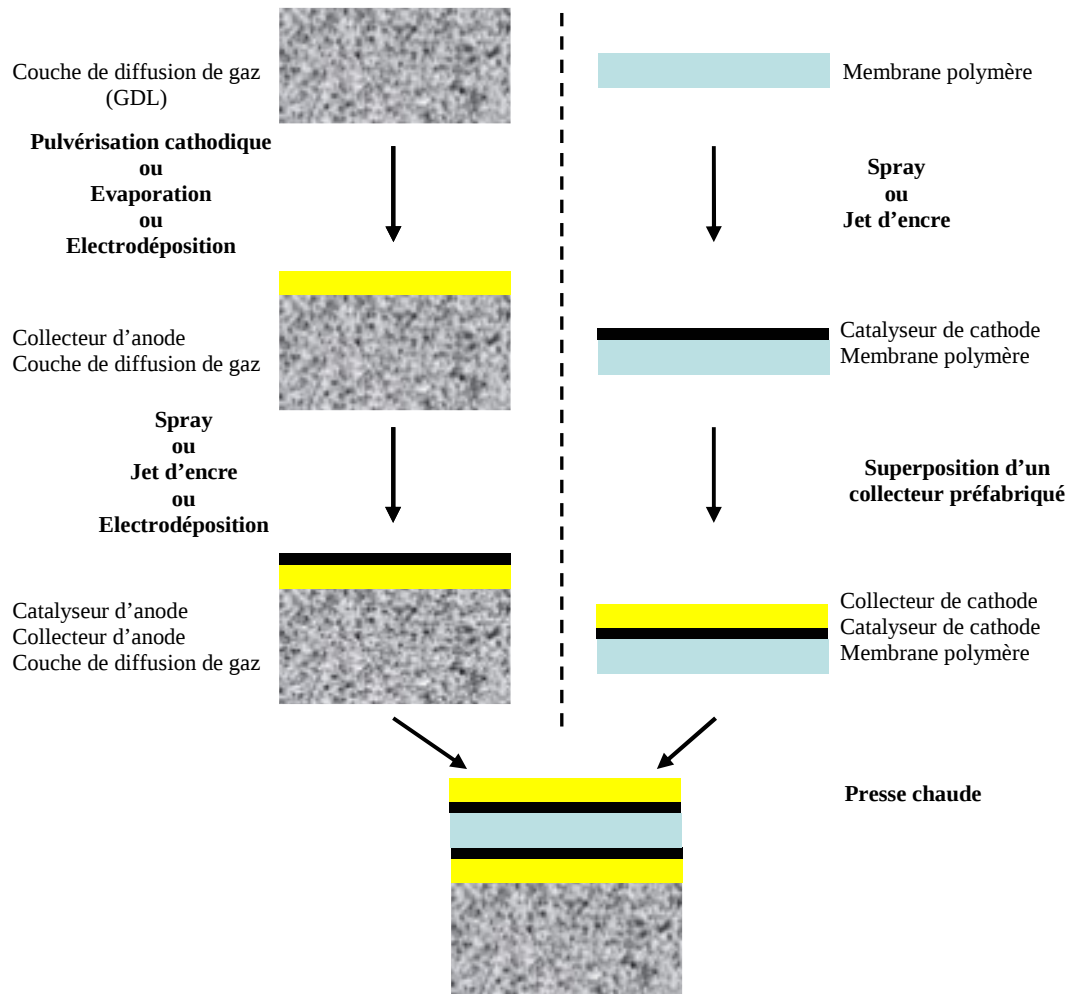


Figure III.9 : Représentation schématique de la réalisation d'une micropile par pressage

Dans les deux cas, le collecteur d'anode peut être réalisé par pulvérisation cathodique [98, 99], par évaporation ou par électrodeposition.

L'électrodeposition peut également servir à déposer le catalyseur d'anode [97, 100]. Il est aussi possible d'utiliser un dépôt par spray [101] ou jet d'encre [102], techniques en rupture avec les procédés classiquement utilisés chez STMicroelectronics Tours. Les deux techniques consistent à éjecter des gouttes sur une surface. Le principe du jet d'encre est le même que pour les imprimantes jet d'encre bureautique. Une gouttelette d'encre chargée en catalyseur est projetée via une tête d'impression. Cette technique utilise classiquement des buses de 20 à 30 μm de diamètre et permet d'obtenir des gouttes de 10 à 20 pL [103]. La définition des motifs est de l'ordre de 60 μm . Ce procédé ne nécessite pas de masque ou de pochoir pour obtenir le motif désiré. Une image suffit pour définir les zones à imprimer. Les encres utilisées doivent posséder une viscosité et une taille de particules adaptées, respectivement de l'ordre de 10 à 20 centipoises et être inférieure au micromètre, afin de pouvoir passer dans la buse de la tête d'impression. A contrario, le spray permet de pulvériser

des encres plus visqueuses et de couvrir une surface plus importante en moins de temps que le jet d'encre. Néanmoins, la réalisation d'un motif nécessite l'utilisation d'un pochoir afin d'obtenir une définition proche de celle du jet d'encre.

La membrane échangeuse d'ions dans les structures réalisées par empilement successif est obtenue à partir d'un polymère visqueux. Il peut être déposé par microdispense, par immersion (dip coating), par spray ou par enduction. La microdispense permet de localiser la membrane. Cela est également possible par spray ou enduction en employant un masque. La technique de dépôt par immersion consiste à plonger la structure à recouvrir dans la solution à déposer en ayant préalablement protégé la face à ne pas recouvrir par un film plastique. Après le retrait de la structure du bain, le polymère est étalé uniformément par centrifugation.

Le catalyseur de cathode peut être déposé par spray ou jet d'encre quel que soit le type d'empilement adopté (dépôts successif ou pressage).

Dans le cas d'un empilement par pressage, le collecteur de cathode se présente habituellement sous la forme d'une feuille de carbone, directement posée sur le catalyseur de cathode. Son adhérence est obtenue lors du pressage à chaud de l'anode, de la membrane et de la cathode. Dans le cas d'un empilement de couches successives, le collecteur peut être déposé par pulvérisation cathodique, en prenant toutefois la précaution de contrôler l'élévation de la température afin de ne pas altérer le polymère. De plus, ce dernier est soumis à un vide de l'ordre de 10^{-6} mBar déshydratant la membrane et dont l'impact n'est pas encore identifié.

La méthode retenue par STMicroelectronics pour réaliser le prototype est la superposition des couches les unes sur les autres de l'anode vers la cathode.

III.4 Choix de la couche de diffusion de gaz

Afin de sélectionner la couche de diffusion en silicium poreux la plus adaptée à l'application micropile à combustible de type PEFMC, le débit d'hydrogène (Q_{H_2}) nécessaire doit être déterminé pour une performance donnée.

Ce débit est fonction du courant devant être délivré par la pile. Il est calculé en fonction de l'équation suivante (Equation III-7) :

$$Q_{H_2} = \frac{I}{n.F} \times V_m \quad \text{Equation III-7}$$

avec I le courant délivré par la PEFMC, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday ($9,6485.10^4$ C.mol⁻¹) et V_m le volume molaire du gaz.

Si l'on veut atteindre une densité de courant de 900 mA/cm^2 à une température de 25°C , un débit d'hydrogène théorique de $6,8 \text{ ccm/cm}^2$ sera nécessaire. En considérant les GDL réalisées en silicium poreux, (Figure III.10) seules les structures entièrement macroporeuses pourront répondre à ce besoin.

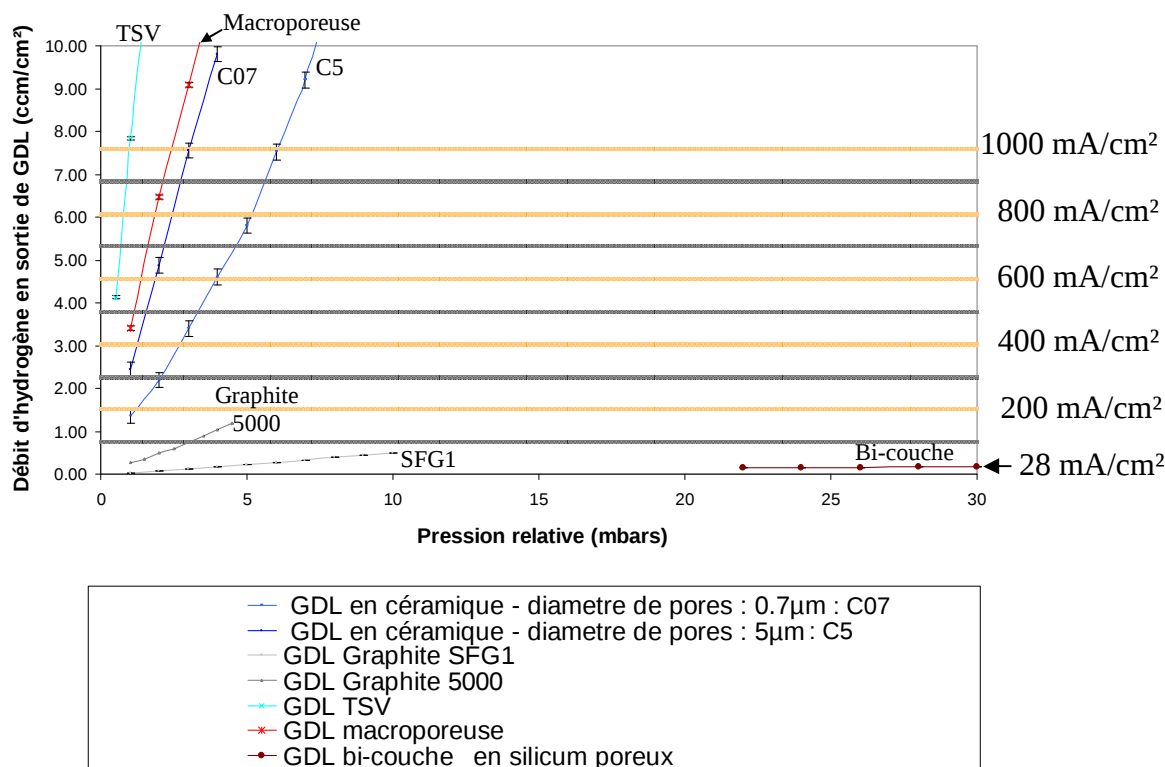


Figure III.10 : Gamme d'utilisation des GDL précédemment étudiées pour une application de micropile à combustible de type PEMFC

Afin d'obtenir ce débit d'hydrogène à la sortie de la GDL en silicium macroporeux, une pression relative de 2,3 mbars est nécessaire à l'entrée. Une fois la GDL sélectionnée, nous avons procédé à l'empilement des couches actives.

III.5 Réalisation du prototype

III.5.1 Structure de notre véhicule de test

Notre structure de micropile comporte six couches empilées sur la couche de diffusion de gaz en silicium macroporeux (Figure III.11). Nous retrouvons les cinq couches précédentes ainsi qu'un film polymère photosensible, destiné à isoler électriquement l'anode de la cathode, si le collecteur d'anode est déposé pleine plaque et que la membrane électrolytique est localisée au niveau de la zone active de la micropile.

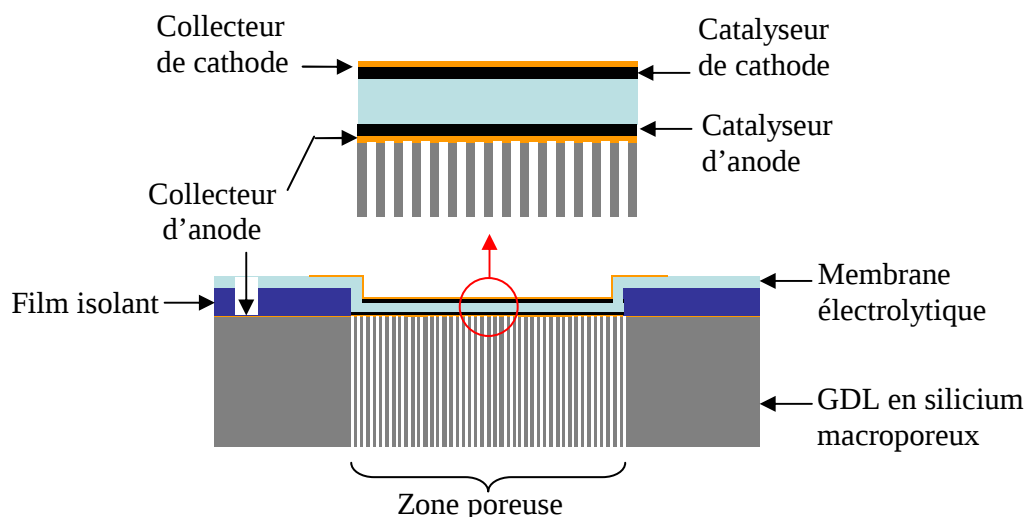


Figure III.11 : Schéma de l'empilement

L'ordre d'empilement est le suivant. Tout d'abord, le collecteur d'anode est déposé directement sur l'ensemble de la surface de la plaquette 6 pouces. Cette surface est ensuite recouverte par le film isolant. Ce dernier est ouvert par photolithographie afin de permettre la reprise de contact sur le collecteur d'anode, ainsi qu'au niveau de la zone active de la micropile. Le catalyseur d'anode est alors déposé localement dans cette zone active. Une fois l'anode achevée, la membrane électrolytique est ensuite déposée suivie du catalyseur et du collecteur de cathode.

Jusqu'ici, cette procédure d'empilement n'avait été expérimentée que sur des GDL-TSV (Trough Silicon Via). Son application sur du silicium poreux a donc nécessité d'une part, une évaluation de la compatibilité des équipements avec l'utilisation du silicium poreux, et d'autre part une évaluation de l'impact de l'état de surface des GDL sur les couches déposées.

III.5.2 Empilement des couches actives

III.5.2.1 Dépôt du collecteur d'anode

Le collecteur d'anode est une couche d'or de 1 μm . Elle est déposée par pulvérisation cathodique. L'équipement utilisé, dédié à la recherche et développement, permet un traitement mono plaquette et un chargement manuel. Il comporte quatre cibles permettant plusieurs dépôts sans sortir la plaquette.

Afin d'améliorer l'adhérence entre le silicium et l'or, une couche de titane (Ti) de 50 nm est préalablement déposée sur l'ensemble de la surface de la plaquette (6 pouces). En

effet, rappelons que le collecteur d'anode n'est pas déposé de manière localisée. D'après les observations MEB, cette couche de titane de faible épaisseur ne modifie pas la GDL. La couche d'or est ensuite déposée. Nous pouvons noter, Figure III.12, une modification de l'état de surface de la GDL avant (Figure II.43 a) et après le dépôt d'or avec des diamètres de pores compris entre 2,5 et 3 μm .

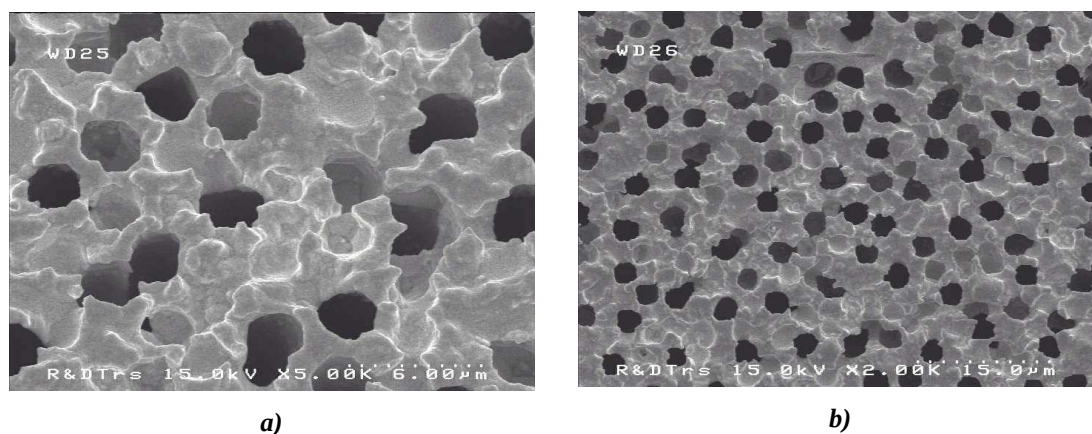


Figure III.12 : Observation MEB de la face de sortie du gaz (face d'initiation des pores) après le dépôt du collecteur d'anode. Vue avec un angle de 20° (a) et vue de dessus (b)

L'analyse EDX d'un échantillon recouvert d'or permet de mettre en évidence une pénétration du métal dans les macroporeux sur une petite dizaine de micromètres (Figure III.13).

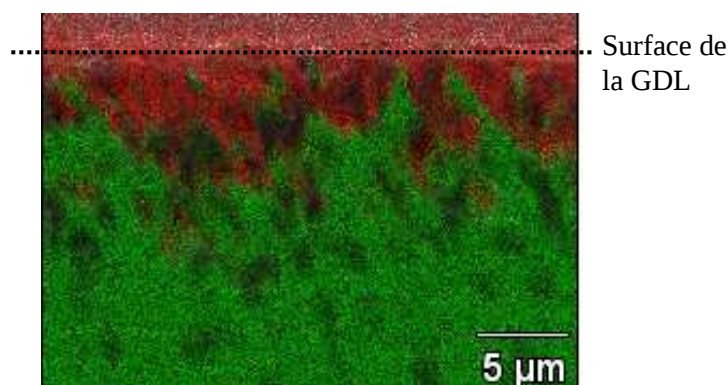


Figure III.13 : Analyse EDX de la coupe d'une GDL en silicium macroporeux après le dépôt du collecteur d'anode par évaporation. Le silicium est représenté en vert et l'or en rouge

L'étape suivante consiste à déposer le film d'isolation électrique.

III.5.2.2 Film isolant photosensible

Ce film isolant est déposé par laminage. Afin d'améliorer son adhérence, du titane est préalablement déposé sur la couche d'or.

Ce film isolant présente également l'intérêt d'être photosensible, permettant ainsi d'ouvrir les zones actives et des zones de reprise de contact sur le collecteur d'anode, par photolithographie. Le développement est réalisé dans des centrifugeuses avec un solvant. A ce stade, les motifs sont ouverts et les zones actives de pile sont encore recouvertes par le titane. Une gravure humide permet de le retirer et de retrouver une surface d'or. A la suite de cette étape, un plasma d'oxygène permet d'éliminer les résidus de film se trouvant en périphérie des motifs. Ce plasma n'est pas réalisé avant le retrait du titane, afin de ne pas l'oxyder, ce qui rendrait sa gravure plus problématique.

Le résultat de cette étape est présenté Figure III.14. L'étape suivante de la fabrication de la micropile est le dépôt du catalyseur d'anode.

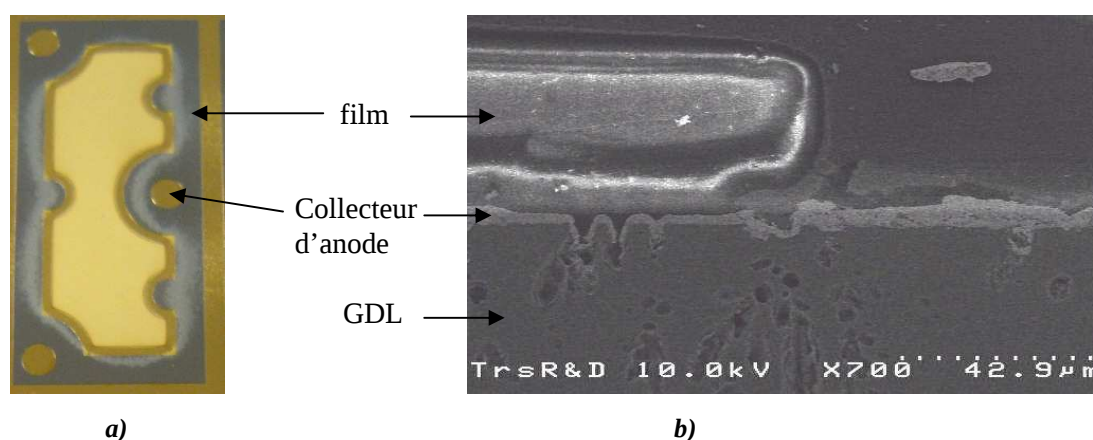


Figure III.14 : Photo en vue de dessus (a) et en coupe (b) après empilement du film isolant

III.5.2.3 Catalyseur d'anode

Le catalyseur d'anode est déposé par une machine jet d'encre « Altadrop » fabriquée par la société Altatech. Les motifs sont imprimés ligne par ligne et un passage de la tête d'impression correspond à une couche de catalyseur. Ainsi, le platine contenu dans l'encre est déposé localement réduisant les coûts de fabrication engendrés par le matériau. Pour atteindre une épaisseur de 6 µm, trois couches sont déposées. Le dépôt correct du catalyseur nécessite un contrôle de la vitesse de déplacement de la tête d'impression, de la taille de la goutte d'encre et de sa viscosité. Un exemple de dépôt est représenté Figure III.15.

L'anode terminée, la membrane électrolytique peut être empilée.

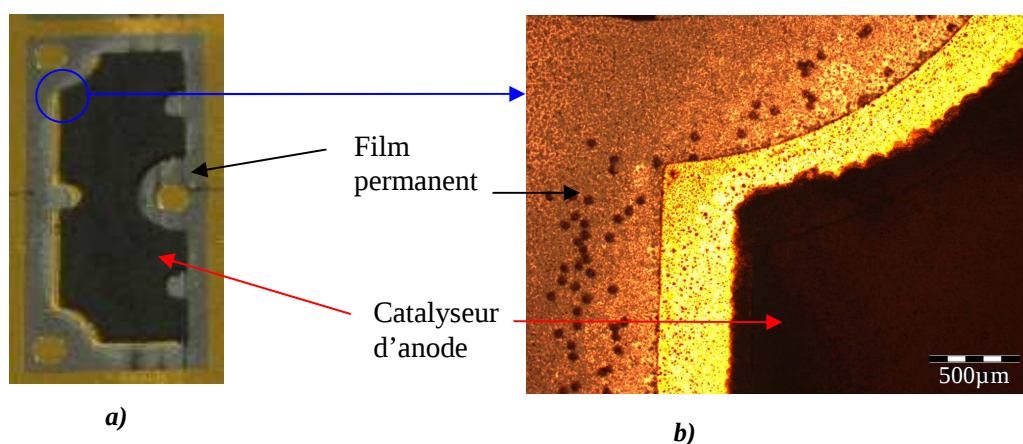


Figure III.15 : Image d'une micropile à combustible après dépôt du catalyseur d'anode par jet d'encre

III.5.2.4 Membrane électrolytique

La membrane électrolytique est réalisée en Nafion[®] à partir d'un dépôt de polymère visqueux.

Notre objectif est d'obtenir une membrane de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur après séchage. Pour cela, nous avons testé différentes techniques: le spray, l'immersion de la plaquette et l'enduction. Dans chaque cas, la membrane est déposée sur toute la surface de plaquette.

Quelle que soit la technique utilisée, le polymère permet de gommer les aspérités de la surface de la GDL. Ainsi, l'empilement de l'électrode de cathode ne présente pas de particularités spécifiques liées au silicium macroporeux.

III.5.2.5 Catalyseur et collecteur de cathode

Le catalyseur de cathode est identique à celui de l'anode. Une épaisseur d'une vingtaine de micromètres est visée. Le procédé pour le déposer reste le même.

Le collecteur de cathode en or est réalisé par pulvérisation, comme pour celui d'anode, à la différence qu'il est localisé. La localisation est obtenue au travers d'un masque dur plaqué sur la plaquette pendant le dépôt. Afin de ne pas altérer le polymère, le dépôt est réalisé à une puissance plus faible assurant l'établissement du plasma tout en limitant l'élévation de la température.

Le prototype ainsi réalisé est présenté sur la Figure III.16. Nous allons maintenant, au travers d'une étude fonctionnelle, identifier et analyser les spécificités liées à l'utilisation du silicium macroporeux.

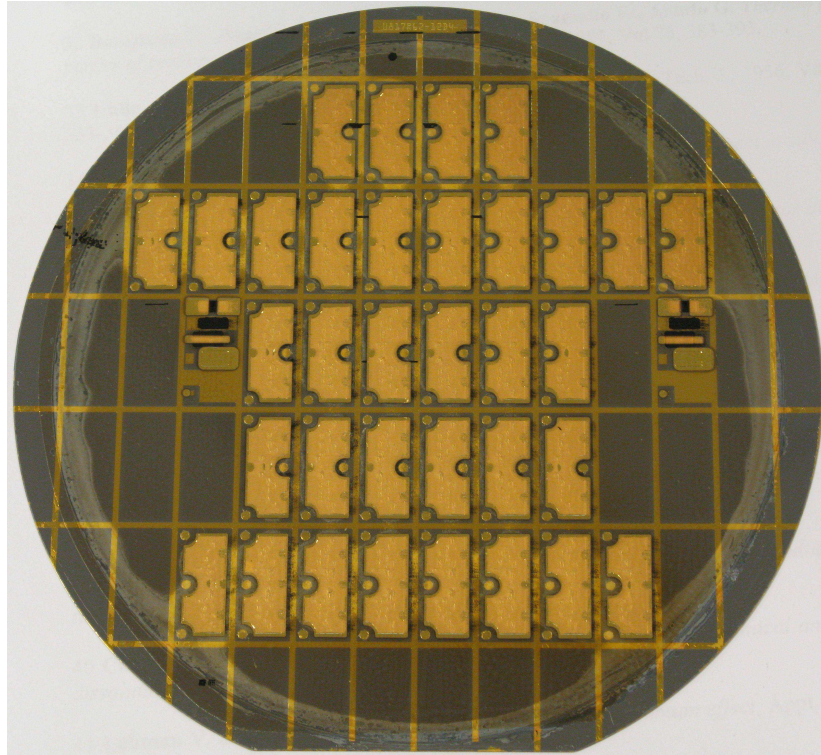


Figure III.16 : Photo du prototype de micropile à combustible à hydrogène réalisé avec une couche de diffusion en silicium poreux

III.5.1 Analyse fonctionnelle du prototype

Cette analyse va être faite suivant l'ordre chronologique d'empilement des couches.

III.5.1.1 Collecteur d'anode

III.5.1.1.1 Influence du collecteur d'anode sur le débit d'hydrogène

Pour juger de l'influence du dépôt d'or de $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur sur le débit de gaz traversant la couche de diffusion de gaz, nous avons comparé les débits avant et après la pulvérisation cathodique. Les résultats sont reportés sur la Figure III.17.

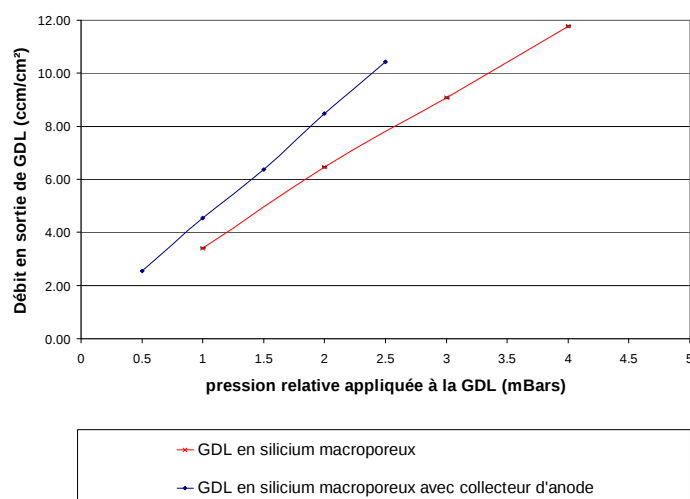


Figure III.17 : Débit d'hydrogène au travers de la GDL macroporeuse avec le collecteur d'anode

Paradoxalement, la présence du dépôt d'or ne diminue pas le débit d'hydrogène, mais s'accompagne au contraire, d'une augmentation. Ce comportement a été observé à différentes reprises avec une augmentation maximale de 30 %. Le comportement inverse n'a quant à lui jamais été observé. Dans le pire des cas, le débit avant et après dépôt du collecteur reste identique. Rien n'explique pour l'instant ce phénomène qui pourrait être lié au dégazage du silicium poreux dans le bati de pulvérisation lors du dépôt du collecteur. En effet, un vide de l'ordre du 10^{-6} torr est atteint avant d'allumer le plasma. Des recherches complémentaires sont nécessaires afin de pouvoir expliquer ce comportement.

III.5.1.1.2 Mesure de résistance

Le collecteur ne limitant pas le débit de gaz, nous nous sommes intéressés à sa continuité électrique et avons comparé la résistance d'une couche d'or déposée sur du silicium massif par rapport au silicium poreux (Figure III.18).

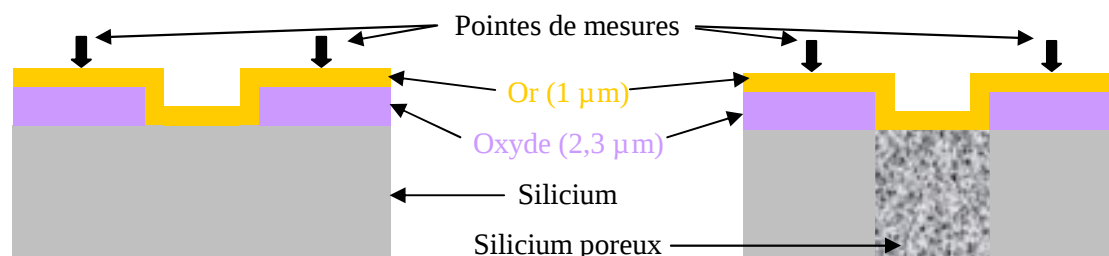


Figure III.18 : Schéma des structures ayant permis de comparer la résistance du collecteur d'anode déposé sur du silicium massif et sur du silicium poreux

Ces mesures de résistance ont été réalisées à l'aide d'une station sous pointes en pseudo mode 4 pointes, c'est-à-dire avec deux pointes en contact avec l'échantillon,

connectées chacune à deux fils (Figure III.19), permettant ainsi de dissocier le courant imposé de la tension mesurée et de s'affranchir ainsi de la résistance des fils. Seule la résistance des pointes ($0,67 \Omega$ [104]) s'ajoute à la valeur de la résistance mesurée.

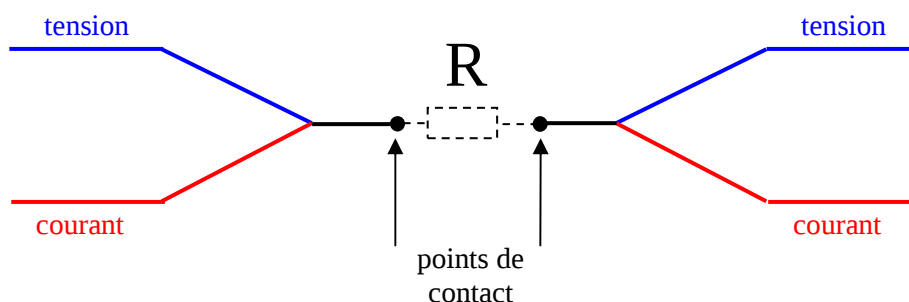


Figure III.19 : Pseudo configuration quatre pointes

Les pointes ont été disposées sur les zones Au/SiO₂ de part et d'autre d'un motif (Figure III.18), la distance entre pointes étant conservée d'un échantillon à l'autre. Les caractéristiques $V=f(I)$ mesurées sont présentées Figure III.20.

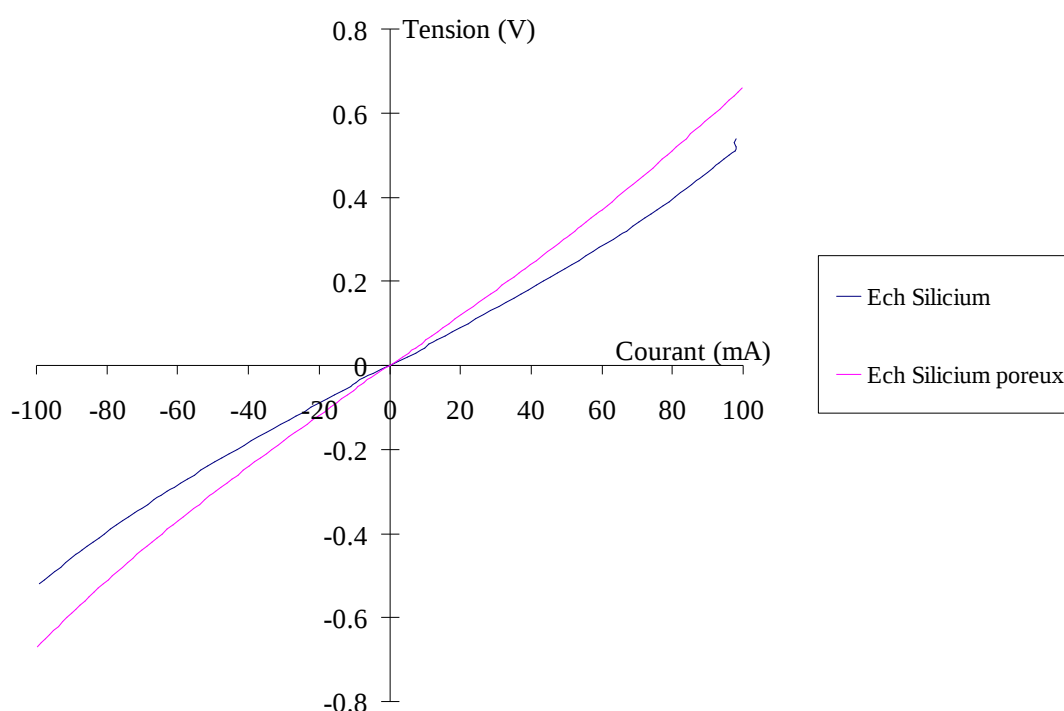


Figure III.20 : Caractéristiques $V=f(I)$ entre un échantillon de silicium et un échantillon de silicium poreux

Le collecteur d'anode sur silicium poreux assure une continuité électrique mais la résistance de la couche conductrice augmente de 28 % du fait de la rugosité de la surface par rapport au collecteur d'anode déposé sur du silicium massif. Cette augmentation va à

l'encontre de la collecte des électrons en augmentant la résistance d'accès des collecteurs de la pile, et ne pourra avoir tendance qu'à diminuer ses performances électriques.

III.5.1.2 Film isolant

L'empilement du film isolant photosensible ne présente pas de difficultés particulières à l'instar de celui effectué sur une GDL-TSV. La définition de motif après ouverture du film est satisfaisante (Figure III.14). Son pouvoir d'adhérence est tel qu'il permet de recouvrir sans difficulté les surfaces accidentées, et notamment les zones de surgravure (Figure III.21).

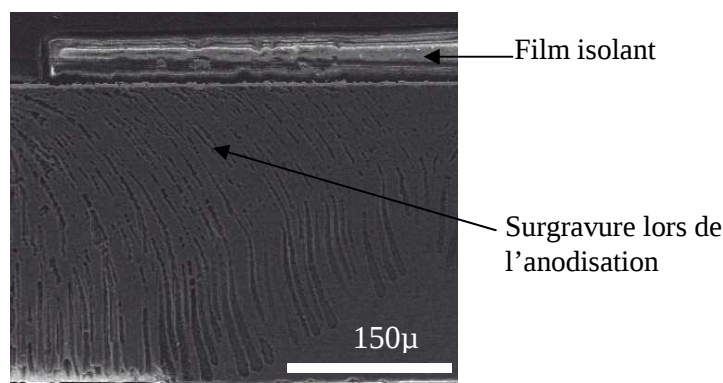


Figure III.21 : Image MEB de la vue de coupe

III.5.1.3 Catalyseur d'anode

Une épaisseur de catalyseur d'anode de 6 μm est souhaitée. L'encre étant en cours de développement au sein de la société STMicroelectronics et du CEA-LITEN, les épaisseurs déposées ne sont pas rigoureusement reproductibles.

Lors du dépôt de la couche catalytique sur la GDL macroporeuse, nous avons noté que pour une épaisseur de 8 μm ou moins la couche est globalement uniforme (Figure III.22).

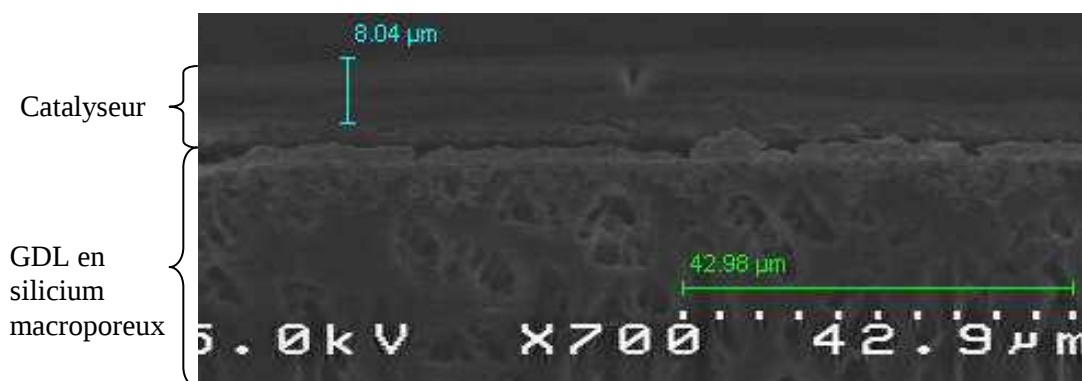


Figure III.22 : Catalyseur d'anode déposé par jet d'encre de manière conforme

Au delà, de cette épaisseur nous observons lors du séchage de l'encre un craquellement du catalyseur. Cet inconvénient provient de la morphologie même de la surface

qui est « accidentée ». Lors du séchage, les contraintes mécaniques dans l'encre sont telles qu'elle finit par ne plus adhérer au substrat. Ce phénomène est également observable sur les GDL en céramique mais pas sur les GDL-TSV, soulignant ainsi la nécessité d'optimiser les conditions de dépôt sur les surfaces poreuses, pour une épaisseur et une quantité d'encre souhaitées.

L'épaisseur du catalyseur souhaité étant de 6 microns, donc inférieure à l'épaisseur critique (8 μm), le catalyseur pour notre prototype est déposée en deux couches successives.

III.5.1.4 Membrane électrolytique

Quelle que soit la technique employée pour déposer la membrane, le Nafion[®] (couche électrolytique) ne pénètre pas dans les macropores du silicium poreux (Figure III.25), à l'inverse de ce qui peut être constaté sur les GDL-TSV. En effet, une épaisseur de catalyseur de 6 μm permet de recouvrir les macropores de diamètres 3–5 μm par une couche catalytique uniforme, contrairement aux via des GDL-TSV dont l'ouverture est d'une dizaine de micromètres.

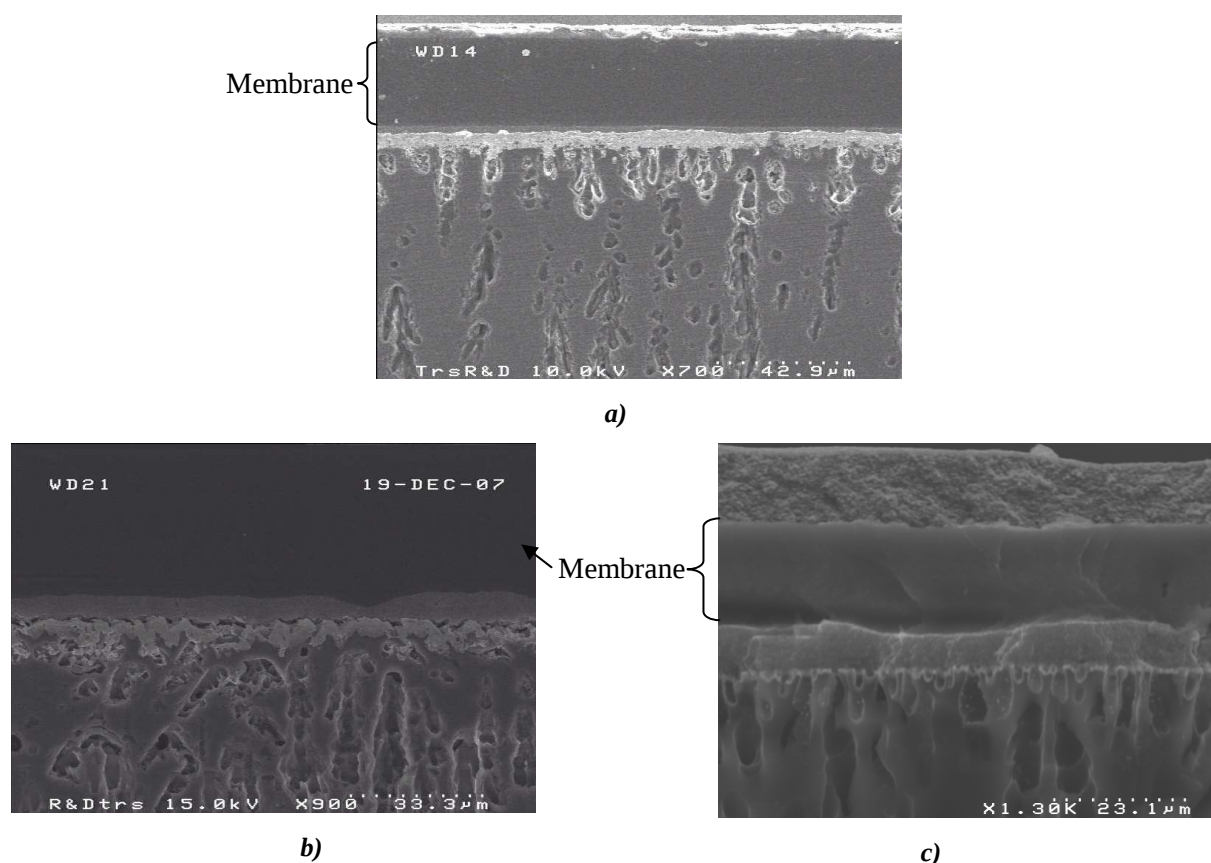


Figure III.23 : Observation MEB d'une membrane électrolytique en fonction des techniques de dépôts employées. (a) enduction, (b) spray et enduction et (c) spray et trempage

L'homogénéité des dépôts n'est pas toujours assurée comme nous pouvons le constater sur les Figure III.25-a et Figure III.25-b. En effet, nous observons après découpe de la pile, la formation de bulles lorsque la membrane est réalisée par enduction ainsi que des irrégularités d'épaisseur (Figure III.24 c).

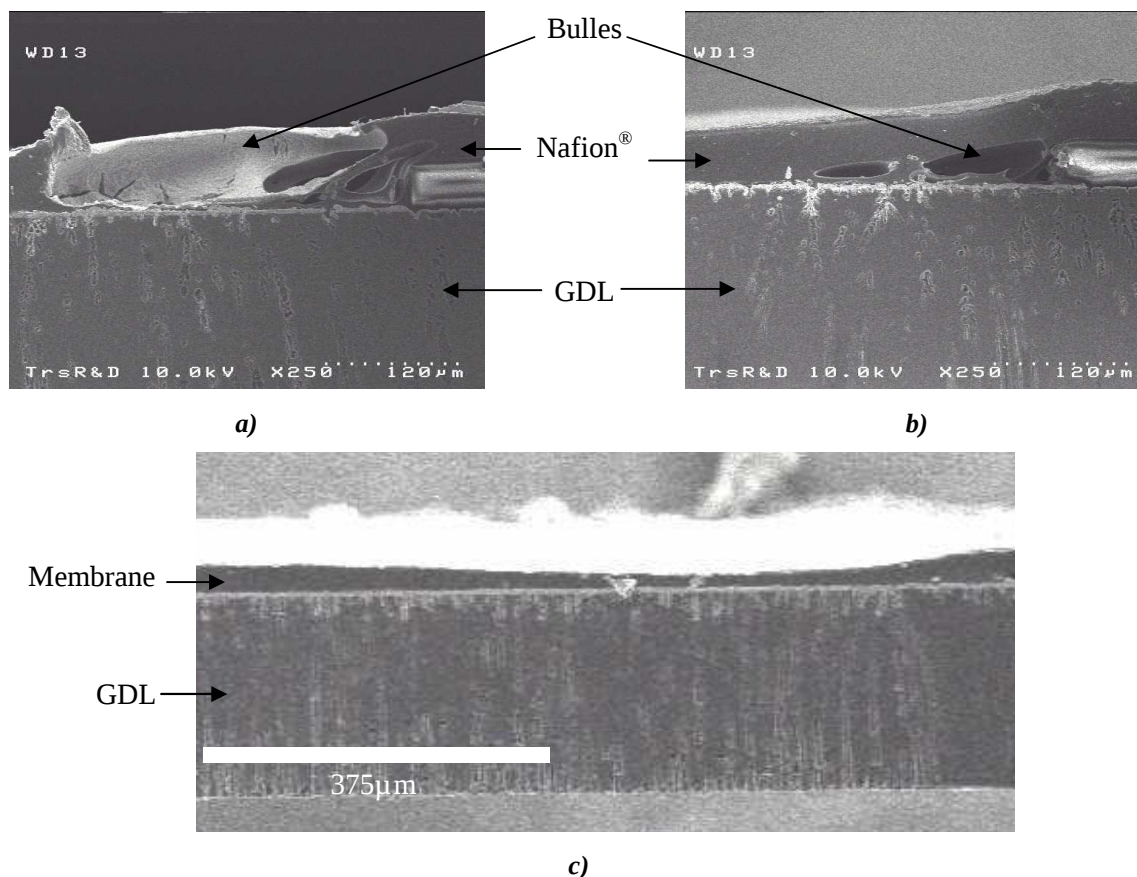


Figure III.24 : Problèmes relevés sur la membrane électrolytique. (a) et (b) bulles sur la périphérie des motifs. (c) inhomogénéité en épaisseur

Les irrégularités d'épaisseur (Figure III.24 c) sont dues à des défauts de dispense et d'étalement du Nafion® avec le procédé actuel, mais aussi aux conditions de séchage (effet Marangoni).

La présence de bulles (Figure III.24-a et b) peut être due à leurs insertions lors de la dispense, car avant d'être étalé le Nafion® est déposé sur la plaquette à l'aide d'une seringue. Pendant l'étalement par enduction du Nafion®, des bulles d'air peuvent être piégées au niveau des passages de marche formés par film isolant. La possibilité de formation de bulles par un dégazage des pores est peu probable compte tenu de la concentration des défauts en périphérie de la zone active. Ceci est renforcé par la présence de défauts de même nature sur des substrats non poreux de type GDL-TSV (Figure III.25).

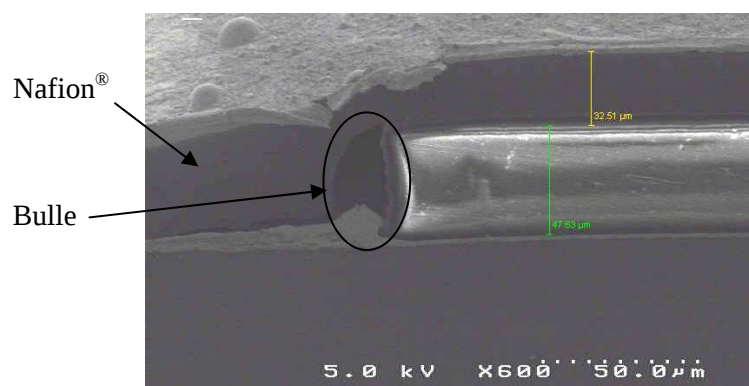


Figure III.25 : Bulle formée dans le Nafion® sur une GDL-TSV

Ces défauts risquent d'entraîner des dysfonctionnement de la micropile avec des inhomogénéités de conduction ionique au travers de la membrane et des risques de court-circuits entre l'anode et la cathode de la pile.

III.5.1.5 Catalyseur et collecteur de cathode

Lors du dépôt du catalyseur de cathode une partie du Nafion® peut être dissout par les solvants contenus dans l'encre. Si l'épaisseur de la membrane est trop faible (inférieure à 10 μm) celle-ci peut être entièrement dissoute et permet au solvant de dissoudre également le catalyseur d'anode, risquant ainsi de provoquer un court-circuit entre les deux électrodes.

Cette dissolution peut être constatée lors du séchage des couches, à la suite du dépôt de l'encre catalytique de cathode. En effet, l'évaporation des solvants se fait de telle manière que les contraintes mécaniques introduites sont trop importantes pour la surface « accidentée » de la GDL poreuse provoquant ainsi le craquellement et le décollement de ces couches (Figure III.26).

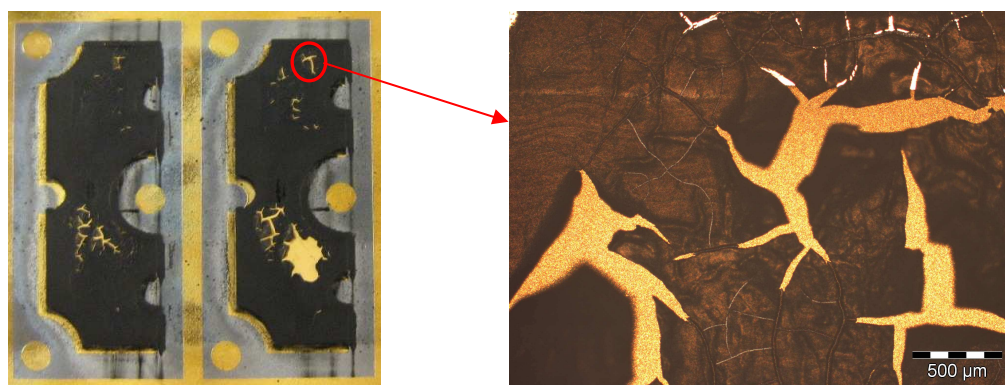


Figure III.26 : Images prises à la suite du dépôt du catalyseur de cathode sur une couche de Nafion® trop mince (inférieure à 10 μm)

Avec un dépôt approprié des différentes couches actives (collecteur et catalyseur d'anode, membrane et catalyseur de cathode) préalable au dépôt du collecteur de cathode dans le cas d'un empilement successif, nous n'avons identifié aucune spécificité liée à la GDL en silicium macroporeux et aucune interaction avec les autres couches lors de son dépôt.

III.5.1.6 Conclusion de la réalisation du prototype

L'analyse fonctionnelle nous a permis d'identifier les difficultés spécifiques à chaque étape d'intégration d'une couche de diffusion de gaz en silicium macroporeux dans une micropile de type PEMFC. Le dépôt du collecteur d'anode d'un micromètre d'épaisseur ne diminue pas le débit d'hydrogène traversant la GDL. En revanche, la topographie de la surface de la GDL augmente la résistance électrique du collecteur. Le catalyseur d'anode est localisé par jet d'encre et nécessite des conditions de dépôt adaptées à la surface de la couche poreuse afin d'éviter son craquèlement. Les 6 μm déposés au total permettent d'obtenir une couche homogène recouvrant les macropores. Ainsi, quelle que soit la technique utilisée pour déposer l'électrolyte, nous n'observons aucune pénétration du Nafion[®] dans les pores. Les défauts (bulles, inhomogénéité en épaisseur) qui ont été observés dans la membrane sont plus probablement liés au procédé de dépôt qu'à la nature poreuse de la GDL. Lors du dépôt du catalyseur de cathode, une partie du Nafion[®] peut être dissoute et provoquer ainsi un risque de court-circuit entre les deux électrodes. Un empilement complet des couches ayant pu être validé, nous pouvons maintenant procéder à la caractérisation de la micropile en fonctionnement.

III.6 Validation du fonctionnement du prototype

III.6.1 Méthode de caractérisation

Afin de valider le fonctionnement du prototype, des caractérisations $I=f(V)$ ont été réalisées.

La caractérisation des micropiles est réalisée directement sur plaquette 6 pouces, moyennant un support adapté (Figure III.27). La plaquette est plaquée sur un joint torique créant ainsi une chambre étanche entre la face arrière de la plaquette (coté GDL) et le fond de support alimenté en hydrogène. La face supérieure de la plaquette (coté cathode) est quant à elle laissée à l'air libre afin de permettre à l'oxygène contenu dans l'air d'alimenter la cathode et de nous permettre d'accéder aux collecteurs de chacune des piles.

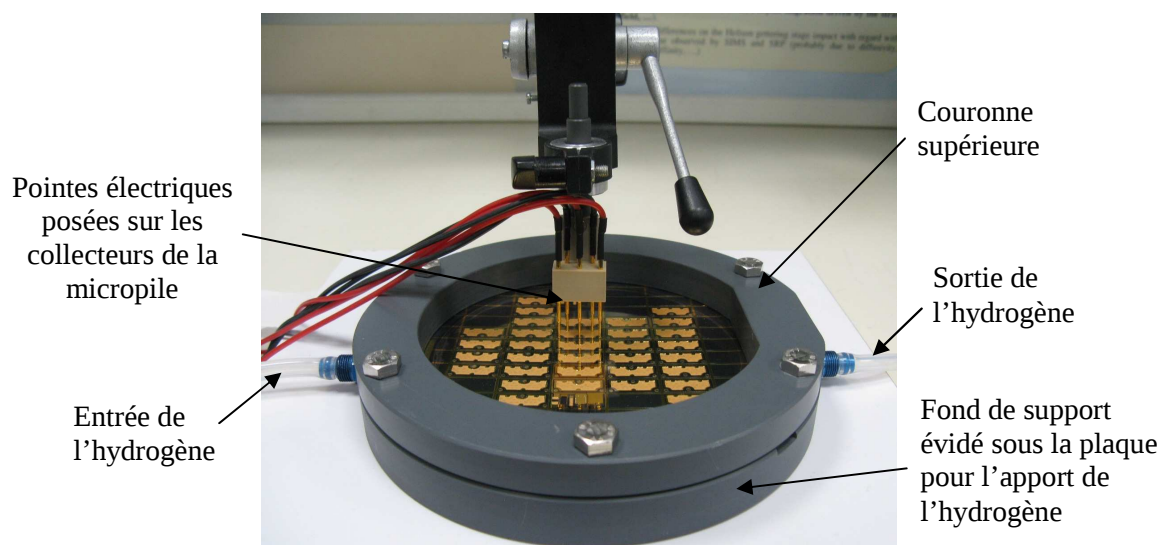


Figure III.27 : Support pour caractérisation de micropiles sur plaque

Le galvanostat – potentiostat connecté entre l'anode et la cathode de la pile joue le rôle de charge active. L'avantage d'utiliser cet équipement est de permettre un contrôle précis de la charge appliquée à la pile.

Les deux modes (galvanostatique et potentiostatique) peuvent servir pour caractériser les piles et obtenir les courbes $V=f(I)$ (Figure III.3).

Le mode galvanostatique permet un balayage en courant. Ainsi, il est possible de caractériser la pile à partir d'un courant nul, correspondant à la tension en circuit ouvert (E^0), jusqu'au changement de régime de fonctionnement de la pile en mode récepteur.

Le mode potentiostatique, quant à lui, ne permet pas forcément de démarrer la caractéristique $V=f(I)$ à partir de la tension E^0 . En revanche, le balayage en tension permet de tracer la caractéristique $I=f(V)$ jusqu'à la valeur du courant maximal que peut débiter la pile sans risque de passer en mode récepteur.

Il est ainsi possible de débiter la caractérisation en mode galvanostatique pour déterminer précisément E^0 , puis de basculer en mode potentiostatique pour atteindre la valeur du courant maximal débitable par la pile tout en restant en mode générateur.

Les méthodes de caractérisation ont été développées dans un contexte industriel devant permettre le traitement d'un grand nombre de puces. Ainsi, les tests électriques ont été simplifiés. A la suite d'un conditionnement, la tension en circuit ouvert de la micropile est mesurée puis la pile est caractérisée électriquement en régime quasi-statique et/ou dynamique.

III.6.1.1 Conditionnement

L'objectif du conditionnement est de placer la pile dans un état d'humidité et de « propreté » favorable. En sortie de fabrication ou à la suite d'un stockage long (quelques jours), nous pouvons craindre que les sites catalytiques puissent être « pollués » par différents composés chimiques. De plus, le niveau d'hydratation de la membrane électrolytique n'est pas contrôlé. Pour pouvoir « nettoyer » les sites catalytiques et humidifier la membrane, nous avons procédé à un conditionnement des piles par un fonctionnement préalable en mode « pompe à proton ».

Pour cela, la pile est alimentée en hydrogène et l'apport d'oxygène à la cathode est bloqué par une pellicule d'eau (cf. III.3.3.2). Dans ces conditions, un cyclage sous forme de rampes de courant de 0 mA à 900 mA, par pas de 30 mA/s, est appliqué. La pile répond alors par une réduction des ions H^+ en H_2 , au niveau de la cathode, provoquant ainsi un dégagement gazeux coté cathode. Le potentiel aux bornes de la pile pour une intensité donnée évolue en fonction du nombre de cycles de conditionnement effectués. Nous supposons que ce bullage par une action mécanique peut créer des chemins qui permettront en retour une meilleure diffusion de l'oxygène. Après plusieurs cycles, la valeur de la tension, pour un courant fixé, n'évolue plus. Le conditionnement est alors arrêté, et l'excès d'eau recouvrant la cathode est évacué en soufflant de l'air comprimé sec, sur sa surface. La pile est alors considérée comme conditionnée et est prête à être caractérisée.

III.6.1.2 Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert est mesurée par l'intermédiaire du galvanostat – potentiostat. La pile étant alimentée en hydrogène et en oxygène, la mesure est effectuée sans appliquer de courant.

III.6.1.3 Caractérisation quasi-statique

L'objectif de cette caractérisation en régime quasi-statique est d'étudier la stabilité du courant sur une période de temps déterminée. Pour cela, le courant est mesuré au terme d'un palier de tension (0,6V) d'une durée de 5 minutes appliqué aux bornes de la micropile alimentée en hydrogène et en oxygène. Le choix de ces valeurs est arbitraire, mais elles servent de référentiel dans le cas de comparaison de performances électriques.

III.6.1.4 Caractérisation dynamique

L'objectif de la caractérisation en régime dynamique est de pouvoir mesurer le courant maximum que peut délivrer la pile. Contrairement au mode quasi-statique, la pile ne pourra jamais être dans un état stable. Un courant de forme triangulaire est appliqué à la pile alimentée en hydrogène et en oxygène de l'air (Figure III.28). La croissance et la décroissance du signal sont symétriques et varient de 0 à 900 mA et de 900 à 0 mA avec un pas de 30 mA/s (Figure III.28 a). La mesure de la tension aux bornes de la pile est effectuée pendant la phase décroissante du courant, c'est-à-dire pendant la phase de diminution de la production d'eau (Figure III.28 a). De plus, lorsque le courant atteint les 900 mA, l'eau produite par la pile, qui à cet instant est noyée, est rapidement évacuée par soufflage d'air comprimé sec afin de s'affranchir de la phase de « dénoyage » et provoque l'augmentation de la tension de sortie de la pile (Figure III.28 b). En procédant ainsi, nous réduisons le noyage de la cathode pendant la mesure qui produirait une tension de sortie plus faible, à l'instar de la courbe bleue de la figure III.26-b.

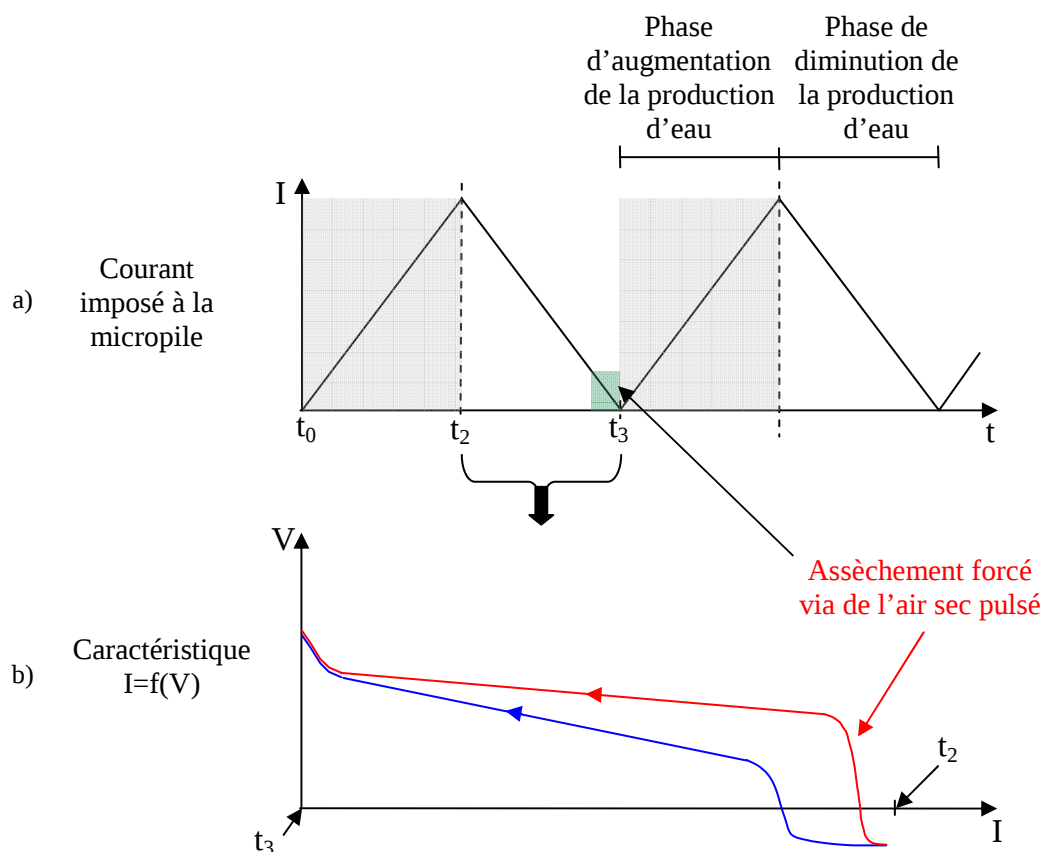


Figure III.28 : Méthode de caractérisation dynamique. (a) courant imposé à la micropile (b) caractéristique $I=f(V)$ avec et sans évacuation de l'eau produite à la cathode

III.6.2 Résultats des tests électriques sur micropiles

III.6.2.1 Tension en circuit ouvert

Théoriquement la tension en circuit ouvert (ΔE^0) d'une PEMFC idéale est de 1,229 V (paragraphe III.3.3.1).

Les tensions en circuit ouvert mesurées sur les micropiles de tests varient quant-à-elles entre 0,8 et 1 V. Cette diminution s'explique du fait de l'existence d'un courant parasite circulant à travers la membrane électrolytique entre l'anode et la cathode et engendrant une chute du potentiel aux bornes de la micropile.

Les valeurs de tension en circuit ouvert sont stables au court du temps. Nous pouvons en déduire que le passage d'hydrogène éventuel au travers de la membrane électrolytique est négligeable (crossover) et ne perturbe pas la tension en circuit ouvert des micropiles.

Les tensions en circuit ouvert mesurées sur nos prototypes sont comparables avec celles mesurées sur d'autres types de GDL.

III.6.2.2 Caractérisations dynamiques et quasi-statiques

Les valeurs de puissance qui vont être annoncées sont données à titre indicatif. Les procédés de fabrication n'étant pas stabilisés, de fortes fluctuations de performances sur les différentes piles de la plaquette en découlent. De plus, nous n'avons pas cherché à optimiser ces résultats, l'objectif initial restant en effet de valider le principe de fonctionnement du prototype.

III.6.2.2.1 Méthode en dynamique

Les tests dynamiques ont permis d'atteindre une puissance électrique maximale moyenne de 196 mW/cm² sur la plaquette (26 piles) dont une micropile délivrant 251 mW/cm². Un échantillonnage des caractéristiques $V=f(I)$ relevées sur nos micropiles tests, ainsi que la puissance correspondante, sont représentées sur la Figure III.29.

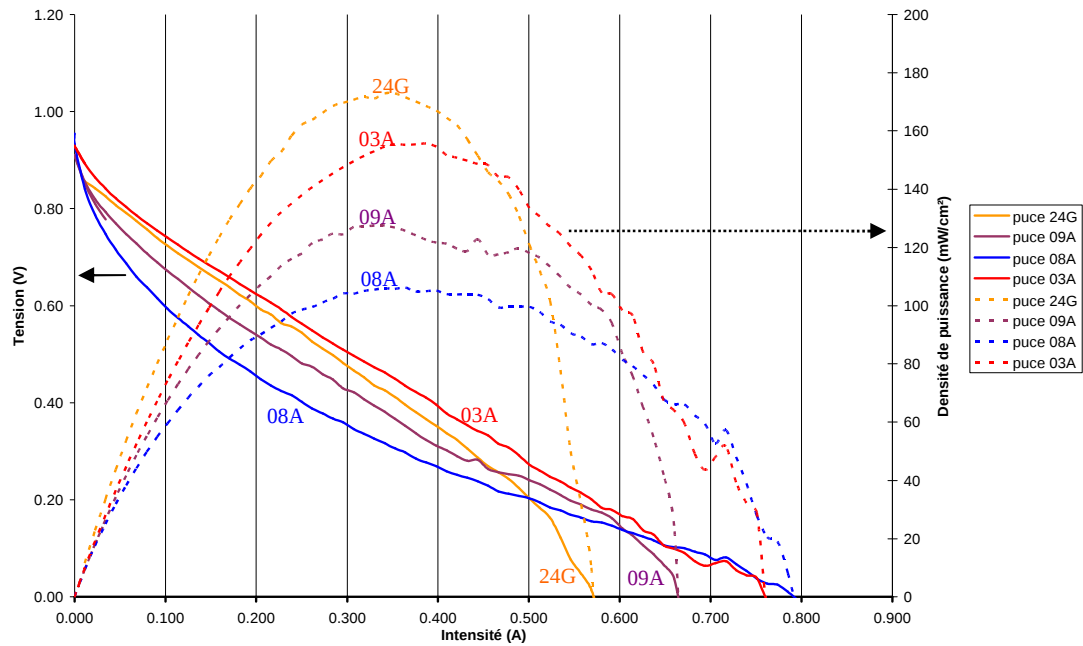


Figure III.29 : Caractéristique $V=f(I)$ en trait plein et $P=f(I)$ en trait pointillé pour différentes piles de la cartographie MPI14

Une caractéristique $V=f(I)$ d'une pile à combustible peut être décomposée en trois phases (cf. III.3.3.2). Nous retrouvons des allures similaires sur certaines piles de tests (puces 09A et 24G), tandis que pour d'autres (puces 03A et 08A), les pertes dues à la polarisation de concentration dans la plage de tests ne sont pas visibles (Figure III.29). Pour ces dernières, cela signifie que les pertes engendrées par concentration (cf. Figure III.3) sont négligeables, comparées aux pertes ohmiques. Il serait donc nécessaire de diminuer les résistances des différentes couches pour améliorer les performances des micropiles.

Nous avons reportés l'ensemble des tensions et des puissances mesurées sur une plaquette de tests sur la Figure III.30.

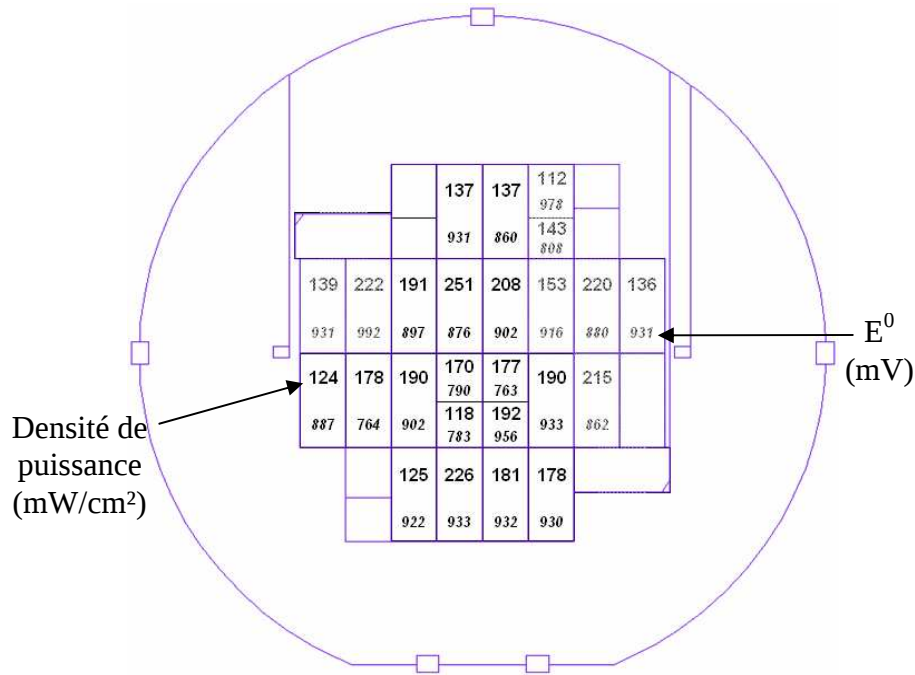


Figure III.30 : Dispersion de la densité de puissance et de la tension en circuit ouvert avec une cartographie MIPI4

Chaque pile est représentée par un rectangle dans lequel la valeur supérieure correspond à la densité de puissance maximale, en milliwatt/cm², et la donnée inférieure, à la tension en circuit ouvert en millivolts. Pour cette plaquette, nous pouvons observer la dispersion des performances électriques des micropiles avec une puissance maximale moyenne de 152 mW/cm² et un écart type de 33 mW/cm². La tension en circuit ouvert moyenne est de 846 mV avec un écart type de 95 mV.

III.6.2.2.2 Méthode en quasi-statique

Seules trois puces ont été testées en mode quasi-statique. Les caractéristiques $I(t)$ pour un palier en tension de 0,6 V aux bornes de la micropile sont présentées Figure III.31.

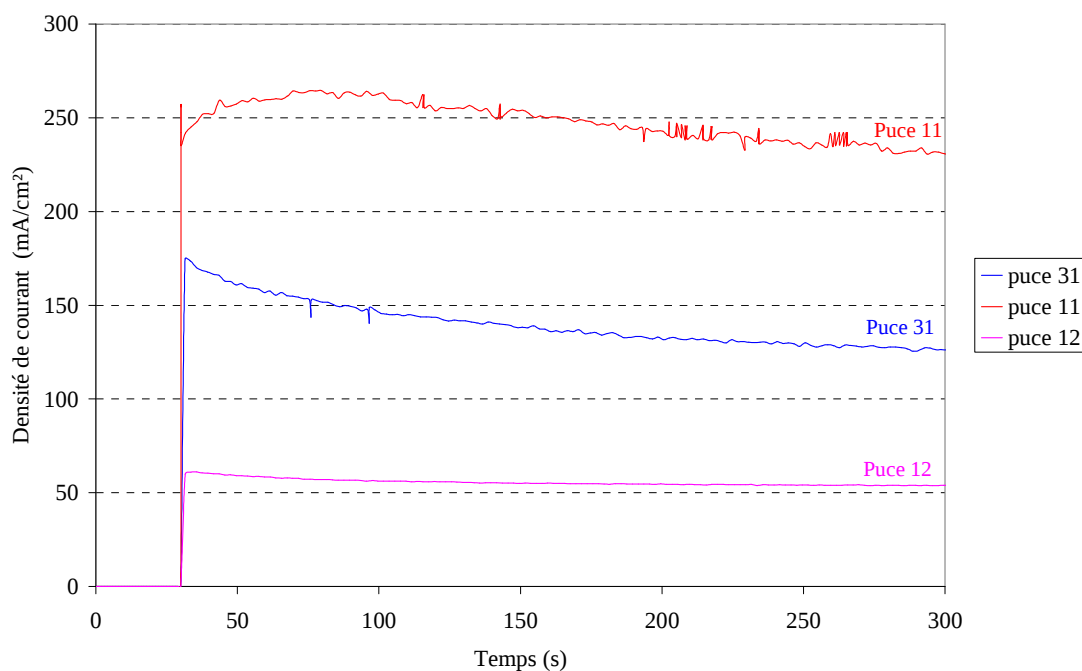


Figure III.31 : Caractéristique $I(t)$ pour une tension constante de 0,6 V

Les densités de puissance obtenues à partir des trois piles identiques sont comprises entre 32 et 140 mW/cm². Nous observons une diminution du courant délivré au cours du temps. Plusieurs facteurs, décrits ci-dessous, peuvent être responsables de cette diminution.

La pile fonctionnant en complète autonomie, l'eau formée à la cathode peut se retrouver en excès et perturber l'apport de l'oxygène à la cathode par un noyage partiel de la couche.

Au repos, nous pouvons supposer que les couches de cathode sont saturées en oxygène. Si lors de son fonctionnement, la quantité d'oxygène consommée est supérieure à la quantité d'oxygène fournie par l'air, la réserve contenue initialement dans les couches s'appauvrit et l'approvisionnement ne se fait plus que par diffusion.

Les variations de la température de la pile lors de son fonctionnement peuvent également influencer les performances.

Pour pallier ces différents problèmes, il est possible de travailler sur la qualité hydrophobe des couches, ou bien de recourir à des systèmes externes pour s'affranchir des variations d'humidité. Pour limiter les fluctuations de la température, il est possible de travailler sur la conduction thermique des matériaux afin de répartir la chaleur dans le volume ou de favoriser les échanges thermiques vers l'extérieur en fonction des conditions climatiques. Nous voyons que l'amélioration des performances électriques de la structure de test utilisée ici, repose sur l'optimisation de nombreux paramètres allant bien au-delà des

considérations techniques et technologiques de mise en œuvre des couches de diffusion de gaz en silicium poreux. La mise au point d'un tel dispositif nécessite une étude en soit.

III.7 Conclusion

En théorie une pile à combustible de type PEMFC peut délivrer une tension de 1,229 V quel que soit le courant. En réalité, le potentiel chute en fonction du courant. Cette chute de tension est due aux pertes d'activation, aux pertes ohmiques et aux pertes par concentration. La pile est également tributaire de son environnement (température et humidité). En effet, une PEMFC lors de son fonctionnement produit entre autres, de l'eau pouvant faire chuter les performances de la pile si elle devait être produite en excès sans être évacuée.

Afin de valider l'intégration du silicium poreux en tant que couche de diffusion de gaz dans ce type de pile, nous avons réalisé un prototype intégrant cette GDL macroporeuse. En effet, en se focalisant sur les couches de diffusion de gaz en silicium poreux précédemment réalisées, seul ce type de couche permet en apport suffisant en hydrogène.

L'analyse fonctionnelle du prototype nous a permis d'identifier les points spécifiques liés à chaque étape d'intégration de cette couche de diffusion de gaz. Le dépôt du collecteur d'anode en or d'un micromètre d'épaisseur, déposé par pulvérisation cathodique, ne diminue pas le débit d'hydrogène traversant la GDL. En revanche, la résistivité du collecteur d'anode est plus importante du fait de son état de surface « accidenté » engendré par la porosité du matériau. La topographie de la surface poreuse nécessite également des conditions particulières de dépôt du catalyseur par jet d'encre, pour éviter son craquèlement lors de son séchage. Les 6 μm d'épaisseur déposés permettent d'obtenir une couche homogène recouvrant l'ensemble des macropores. Ainsi, quelle que soit la technique utilisée pour déposer l'électrolyte (enduction, spray et trempage), aucune pénétration du Nafion[®] dans les pores n'a été observée. Les seuls défauts relevés sont la présence de bulles en périphérie de motif ainsi qu'une inhomogénéité en épaisseur de la membrane. Ces défauts sont principalement liés au procédé de dépôt qui n'est pas encore stabilisé. Dans le cas d'une épaisseur de membrane trop fine (inférieure à 10 μm), le dépôt du catalyseur de cathode par jet d'encre, peut dissoudre en partie le Nafion[®] et entraîner des courts-circuits entre les deux électrodes.

Le prototype réalisé, nous avons procédé à sa caractérisation électrique. L'objectif étant de démontrer la fonctionnalité des micropiles ainsi réalisées, l'optimisation n'a pas été recherchée. Ainsi, les performances présentées sont données à titre indicatif. Nous avons procédé à un conditionnement des piles permettant de les placer dans un état d'humidité et de

« propreté » favorable aux caractérisations électriques en régimes quasi-statiques et dynamiques. Le mode quasi-statique a permis d'étudier la stabilité du courant sur une période de temps déterminée. Le mode dynamique, quant à lui, a permis de déterminer le courant maximum que peut délivrer la pile. Les tests en régime quasi-statique, ont permis de constater une diminution du courant délivré par la pile en fonction du temps. Cette diminution pourrait être reliée à la formation d'eau en excès à la cathode, perturbant ainsi l'apport d'oxygène, et /ou à une concentration d'oxygène limité par les mécanismes de diffusion.

Les tests dynamiques, quant à eux, ont permis d'atteindre une puissance électrique maximale moyenne de 196 mW/cm² sur une plaquette contenant 26 puces, dont une délivrant 251 mW/cm². Des allures typiques de caractéristiques $I=f(V)$ ont été observées à l'analyse de certaines piles. D'autres piles en revanche, présentent des pertes ohmiques plus importantes masquant la partie de caractéristique due aux pertes par concentration. Ainsi, il apparaît nécessaire, en première amélioration, de diminuer la résistance des différentes couches et d'améliorer leur contact.

Nous avons ainsi démontré la fonctionnalité des couches de diffusion de gaz en silicium poreux au travers de la mise en œuvre d'une micropile de test.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse avaient pour objectif l'étude de procédés d'intégration de couches de diffusions de gaz (GDL) en silicium poreux dans des micropiles à hydrogène. Deux approches ont été menées. La première a consisté à étudier des procédés de fabrication de couches en deux dimensions et la seconde, en trois dimensions via une texturation de surface préalable.

Le silicium poreux dérive du silicium et permet donc l'utilisation des techniques d'intégration spécifiques de la microélectronique. Ce matériau conjugué aux technologies de la microélectronique, offre une multitude d'applications nouvelles.

Le silicium poreux possède de nombreuses morphologies (I.3). Le diamètre des pores peut varier du nanomètre (silicium microporeux) à quelques micromètres (silicium macroporeux) en passant par toute une gamme intermédiaire correspondant au silicium mésoporeux. La morphologie du silicium poreux varie fortement selon la taille des pores, leur branchage, leur degré d'interconnexion. En effet, le silicium microporeux, dont les pores croissent sans direction préférentielle, est connu pour posséder un réseau de pores fortement interconnecté. A la différence, le silicium mésoporeux et le silicium macroporeux présentent des pores indépendants et orientés (I.3.2).

Dans le cadre de la réalisation de couches de diffusion de gaz, nous avons retenus l'utilisation du silicium mésoporeux et du silicium macroporeux. Le silicium mésoporeux peut faciliter l'empilement ultérieur de couches sur la GDL, et le silicium macroporeux pour faciliter la conduction du gaz. Pour cela, les macropores de quelques micromètres de diamètre se devaient d'être les plus rectilignes possibles, avec le minimum de branchage afin de limiter les volumes morts. Pour satisfaire ces différents critères, nous avons choisi de travailler avec du silicium de type N de résistivité comprise entre 26 et 33 $\Omega\cdot\text{cm}$. Le niveau de dopage de ce matériau étant inférieur à 10^{18} cm^{-3} , une illumination de la face arrière était nécessaire (I.4.5.1). Pour procéder aux anodisations, nous avons utilisé un mélange constitué d'acide fluorhydrique (50%), d'eau et d'acide acétique avec un ratio volumique respectif de 3,2 : 1 : 1,5.

Deux techniques ont été employées pour localiser des couches planes de diffusion de gaz (approche 2D).

La première a consisté à définir les motifs par un dopage préalable du silicium. Nous nous sommes appuyés pour cela sur la technique de dopage thermomigration d'aluminium (TGZM). Celle-ci permet d'obtenir des colonnes dopées P^+ traversant de part en part la plaquette de silicium. Ce dopage, suivi d'une anodisation, a permis de réaliser deux types de structures de GDL (II.3.1). Le premier type de structure se présentait sous la forme de

colonnes entièrement mésoporeuses et la seconde, sous la forme de « bouchons » poreux surplombant des via. Seules les conditions expérimentales de réalisation de la première structure ont pu être stabilisées. Cependant, les déformations rédhibitoires des plaquettes, engendrées pendant l'étape de TGZM, ne nous ont pas permis de poursuivre l'intégration des GDL, faute de compatibilité des plaquettes avec les équipements.

La seconde technique de localisation de GDL 2D a consisté à ouvrir des motifs au travers d'un masque dur constitué d'une couche de silicium polycristallin déposée sur un oxyde thermique de silicium (I.8.1). Cette technique nous a permis de tester deux types de structures GDL. La première se présentait sous la forme d'une structure bi-couche (II.3.2.2 a) composée d'une couche de silicium mésoporeux reposant sur une couche de silicium macroporeux, obtenue après un dopage N^+ localisée dans les ouvertures du masque dur, suivi d'une anodisation sur l'épaisseur totale de la plaquette à courant constant. La seconde structure, quant à elle était entièrement macroporeuse (II.3.2.2 b) avec des diamètres de pores croissants entre 4 et 14 μm , entre la face d'initiation des pores (future sortie de gaz de la GDL) et la face d'émergence des pores. Dans ce cas, l'anodisation était contrôlée en mode potentiostatique.

Quel que soit le type de couche de diffusion de gaz (bi-couche ou monocouche macroporeuse), une anodisation seule ne permet pas d'assurer l'émergence des pores de manière homogène sur une plaquette 6 pouces. L'émergence des pores des GDL bi-couches ne pouvant pas s'appuyer sur un procédé de gravure par voie humide (KOH), du fait de la présence du silicium mésoporeux, nous avons donc eu recours à une technique de gravure sèche du silicium. Nous ne sommes cependant pas parvenus à découvrir l'ensemble des pores sans toucher à l'intégrité de la face arrière des GDL, notamment en modifiant le diamètre des pores et l'épaisseur de la GDL localement. Cette limitation ne concernait pas les GDL macroporeuses pour lesquelles nous sommes parvenus à un résultat satisfaisant en procédant à une gravure sèche suivie d'une gravure humide par KOH du polysilicium présent en face arrière de la plaquette (II.3.2.2 b).

L'approche 3D a fait l'objet de deux études distinctes impliquant, dans chacun des cas, un procédé de texturation différent avant anodisation (II.4). Nous avons tout d'abord testé l'efficacité d'une texturation par gravure profonde RIE du silicium. Des via verticaux ont ainsi été réalisés puis ont été dopés N^+ , à l'instar du dopage de surface des GDL bi-couches. Le second type de texturation a été réalisé par gravure humide TMAH du silicium, avec la formation de cuvettes avec des pentes à 54,7°. La protection avant anodisation était assurée par masquage de polysilicium sur oxyde de silicium. Les premiers résultats d'anodisation ont

mis en évidence la formation privilégiée de macropores en fond de via comme en fond de cuvette, perturbant ainsi la croissance des macropores sur le flanc des parois. Nous ne sommes pas parvenus à distribuer les pores uniformément, sur la face d'émergence. Cet objectif fait toujours l'objet d'études en continuité de ces travaux, une solution faisant notamment appel à l'initiation des pores par la face non texturée, est envisagée.

Nous avons caractérisé la perméabilité des couches de diffusion de gaz 2D et notamment mesuré les débits d'hydrogène à pression constante (II.5.2). Ces débits ont été comparés avec ceux issus d'autres GDL poreuses (céramique poreuse, graphite) ou d'autres structures silicium (GDL-TSV pour Through Silicon Via) (II.6). Ainsi, nous avons montré que les performances des GDL macroporeuses se positionnaient entre celles des GDL-TSV et des GDL en céramiques poreuses. En revanche, les GDL bi-couches présentent quant-à-elles des débits bien inférieurs à toutes celles étudiées. Ce comportement est principalement lié au diamètre des pores. Par conséquent, le choix du type de couches de diffusion de gaz sera fonction de l'application visée.

Ainsi, dans le cadre d'une application micropile à combustible de type PEMFC avec une densité de courant visée de 900 mA/cm^2 , seule l'utilisation d'une GDL macroporeuse peut satisfaire le débit d'hydrogène théorique nécessaire de $6,8 \text{ ccm/cm}^2$. En effet, nous avons montré que nous pouvions atteindre ce débit avec une pression relative de 2,5 mbar en entrée de GDL.

Afin de valider la compatibilité technologique d'intégration des GDL en silicium macroporeux dans une micropile à combustible de type PEMFC, nous avons entrepris de réaliser un prototype. Cela nous a permis d'identifier les paramètres critiques d'empilement des différentes couches actives constitutives de ce type de pile (III.5) et de le valider. Le dépôt du catalyseur de cathode par jet d'encre nécessite des conditions spécifiques adaptées à l'état de surface de la GDL, afin qu'il ne craquelle pas. L'épaisseur du Nafion[®] doit être suffisante afin qu'il ne soit pas dissout lors du dépôt du catalyseur de cathode engendrant également le craquèlement des couches précédemment empilées.

Les micropiles prototypes ont atteint des densités de puissances de 250 mW/cm^2 . Chaque étape d'élaboration d'une micropile, au-delà de la phase de fabrication de la couche de diffusion de gaz, nécessite un travail d'optimisation dépassant le cadre de cette thèse. Néanmoins, la réalisation de ce prototype aura permis de valider l'utilisation du silicium poreux en tant que couche de diffusion de gaz d'une micropile à combustible hydrogène de type PEMFC.

Bibliographie

- [1] H. Martínez, N. Rincon, J. Torres, and J. Alfonso, "Porous silicon thin film as co sensor," *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 11, pp. 1354 – 1355, 2008.
- [2] P. Steiner and W. Lang, "Micromachining applications of porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 255, pp. 52–58, Jan. 1995.
- [3] A. Loni and L. Canham, "Mesoporous silicon in toothpaste," *En cours de publication*, 2008.
- [4] C. Striemer, T. Gaborski, J. McGrath, and P. Fauchet, "Charge-and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes," *Nature*, 2007.
- [5] G. Barillaro, A. Nannini, and M. Piotto, "Electrochemical etching in hf solution for silicon micromachining," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 102, pp. 195–201, Dec. 2002.
- [6] G. Kaltsas and A. Nassiopoulou, "Frontside bulk silicon micromachining using porous-silicon technology," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 65, pp. 175–179, Mar. 1998.
- [7] K. Chu, S. Gold, V. Subramanian, C. Lu, M. Shannon, and R. Masel, "A nanoporous silicon membrane electrode assembly for on-chip micro fuel cell applications," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 15, no. 3, pp. 671–677, 2006.
- [8] T. Pichonat, *Etude, conception et réalisation d'une pile à combustible minia pour applications portables*. PhD thesis, UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté, 2004.
- [9] C.-Y. Lee and C.-W. Chuang, "A novel integration approach for combining the components to minimize a micro-fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 115–120, Oct. 2007.
- [10] A. Ulhir, "Electronic shaping of germanium and silicon," *Bell Systems Technical Journal*, vol. 35, p. 333, 1956.
- [11] C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, "Diffusion of donor and acceptor elements in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 5, pp. 544–553, 1956.
- [12] V. Parkhutik, "Analysis of publications on porous silicon: From photoluminescence to biology," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 363–366, 2000.
- [13] K. Imai and Y. Yoriome, "Application of IPOS technique to MOS ICs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 281–285, 1979.

- [14] X. Zhang, "Morphology and formation mechanisms of porous silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, p. C69, 2004.
- [15] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [16] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 856 – 858, 1991.
- [17] P. Ferrand, "Le silicium nanoporeux : microstructuration diélectrique et application aux structures photoniques avancées," *Ann. Phys. Fr*, vol. 27, no. 2, pp. 16–25, 2002.
- [18] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 3, pp. 347–349, 1992.
- [19] K. Hirschman, L. Tsybeskov, S. Duttagupta, and P. Fauchet, "Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits," *Nature*, vol. 384, no. 6607, pp. 338–341, 1996.
- [20] P. Roussel, *Microcapteur de Conductivité Thermique du Caisson Epais de Silicium Poreux pour la Mesure de la Microcirculation Sanguine*. PhD thesis, Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.
- [21] L. Canham, "Pore type, shape, size, volume and surface area in porous silicon," in *Properties of porous silicon*, pp. 83 –88, INSPEC publication, 1997.
- [22] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [23] L. T. Canham, "Porous semiconductors: A tutorial review," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, vol. 452, pp. 29–42, 1997.
- [24] A. G. Cullis, L. T. Canham, and O. D. Dosser, "The structure of porous silicon revealed by electron microscopy," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, vol. 256, pp. 7–12, 1992.
- [25] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, and T. P. Lynch, "Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying," *Nature*, vol. 368, pp. 133–135, 1994.
- [26] A. Halimaoui, "Porous silicon formation by anodisation," in *Properties of Porous Silicon*, INSPEC publication, 1997.
- [27] X. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*. Kluwer Academic Pub, 2001.

-
- [28] V. Lehmann and U. Grüning, "The limits of macropore array fabrication," *Thin Solid Films*, vol. 297, pp. 13–17, Apr. 1997.
- [29] S. Rönnebeck, J. Carstensen, S. Ottow, and H. Föll, "Crystal orientation dependence of macropore growth in n-type silicon," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, no. 3, p. 126, 1999.
- [30] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, "Formation and application of porous silicon," *Materials Science & Engineering R*, vol. 39, no. 4, pp. 93–141, 2002.
- [31] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart, "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon," *Materials Science & Engineering B*, vol. 69, p. 11, 2000.
- [32] M. Beale, J. Benjamin, M. Uren, N. Chew, and A. Cullis, "An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 73, no. 3, p. 622, 1985.
- [33] M. Beale, N. Chew, M. Uren, A. Cullis, and J. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 46, p. 86, 1985.
- [34] R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, and F. Ozanam, "Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 8, pp. 2958–2961, 1998.
- [35] S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, and M. Roy, "Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 4, pp. 2180–2184, 2007.
- [36] G. Gautier, P. Leduc, L. Ventura, L. Coudron, and G. Guegan, "Vers l'intégration monolithique d'inductances RF et de composants de puissance sur substrats mixtes silicium – silicium poreux," in *Conférence EPF 2008*, 2008.
- [37] V. Lehmann and S. Rönnebeck, "The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 8, pp. 2968–2975, 1999.
- [38] V. Lehmann and H. Föll, "Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 2, pp. 653–659, 1990.
- [39] M. J. J. Theunissen, J. Apples, and W. Verkuylen, "Application of preferential electrochemical etching of silicon to semiconductor device technology," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 117, p. 959, 1970.
-

- [40] V. Parkhutik, "Morphology of porous silicon layers. experimental studies and theoretical modelling," in *Porous Silicon* (Z. Feng and R. Tsu, eds.), pp. 301–328, World Scientific, 1994.
- [41] T. Sudesh, T. Wijesinghe, E. Teo, and D. Blackwood, "Potentiostatic formation of porous silicon in dilute HF: Evidence that nanocrystal size is not restricted by quantum confinement," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 13, pp. 4381–4386, 2008.
- [42] H. Gerischer, "Electrochemical behavior of semiconductors under illumination," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, pp. 1174–1182, 1966.
- [43] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH Weinheim, 2002.
- [44] W. Lang, P. Steiner, and H. Sandmaier, "Porous Silicon: a novel material for microsystems," *Sensors and actuators. A, Physical*, vol. 51, no. 1, pp. 31–36, 1995.
- [45] U. Gösele and V. Lehmann, *Porous silicon*, ch. 2, p. 17. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994.
- [46] X. G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, "Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 136, no. 5, pp. 1561–1565, 1989.
- [47] X. Zhang, "Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, p. 3750, 1991.
- [48] M. H. A. Rifai, M. Christophersen, S. Ottow, J. Carstensen, and H. Foll, "Dependence of macropore formation in n-si on potential, temperature, and doping," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 2, pp. 627–635, 2000.
- [49] P. Searson, J. Macaulay, and F. Ross, "Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, pp. 253–258, 1992.
- [50] M. Thönissen, M. Krüger, and R. Lerondel, G. and Romestain, "Optical applications of porous silicon," in *Properties of Porous Silicon*, INSPEC publication, 1997.
- [51] M. Thönissen and M. Berger, "Multilayer structures of porous silicon," in *Properties of Porous Silicon*, INSPEC publication, 1997.
- [52] M. Berger, C. Dieker, M. Thonissen, L. Vescan, H. Luth, H. Munder, W. Theiss, M. Wernke, and P. Grosse, "Porosity superlattices: a new class of si heterostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, pp. 1333–1336, 1994.
- [53] S. Frohnhoff, M. G. Berger, M. Thönissen, C. Dieker, L. Vescan, H. Munder, and H. Lüth, "Formation techniques for porous silicon superlattices," *Thin Solid Films*, vol. 255, pp. 59–62, Jan. 1995.

-
- [54] S. Hossain, J. Das, S. Chakraborty, S. Dutta, and H. Saha, "Electrode design and planar uniformity of anodically etched large area porous silicon," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 1, pp. 55–59, 2002.
- [55] C. Solanki, R. Bilyalov, J. Poortmans, J. Celis, and J. Nijs, "Effect of the composition of electrolyte on separation of porous silicon film by electrochemical etching," *Physica Status Solidi(a)*, vol. 197, no. 2, pp. 507–511, 2003.
- [56] G. M. O'Halloran, M. Kuhl, P. J. Trimp, and P. J. French, "The effect of additives on the adsorption properties of porous silicon," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 61, pp. 415–420, June 1997.
- [57] M. M. Rieger and P. A. Kohl, "Mechanism of (111) silicon etching in hf-acetonitrile," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, pp. 1490–1495, May 1995.
- [58] P. Kan and T. Finstad, "Bi-stable pore size during electrochemical etching of n-type silicon during a thermal ramp," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5241–5247, May 2007.
- [59] V. Lehmann, "The physics of macroporous silicon formation," *Thin Solid Films*, vol. 255, pp. 1–4, Jan. 1995.
- [60] V. Lehmann, "The physics of macropore formation in low doped n-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 10, pp. 2836–2843, 1993.
- [61] E. Mery, C. Malhaire, B. Remaki, and D. Barbier, "Electrical study of microfluidic channels isolated with chemically modified porous silicon," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 4, no. 6, pp. 2098–2102, 2007.
- [62] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel, "A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 280, pp. 494–500, Sept. 2006.
- [63] J. Zheng, M. Christophersen, and P. L. Bergstrom, "Formation technique for macroporous morphology superlattice," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, pp. 1662 – 1667, 2005.
- [64] J. Wallner and P. Bergstrom, "A porous silicon based particle filter for microsystems," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 5, pp. 1469–1473, 2007.
- [65] L. Wang, A. Nichelatti, H. Schellevis, C. de Boer, C. Visser, T. Nguyen, and P. Sarro, "High aspect ratio through-wafer interconnections for 3D-microsystems," *Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE The Sixteenth Annual International Conference on*, pp. 634–637, 2003.
- [66] G. Lammel and P. Renaud, "Free-standing, mobile 3d porous silicon microstructures," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 85, pp. 356–360, Aug. 2000.
-

- [67] Y. Tao and M. Esashi, “Local formation of macroporous silicon through a mask,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 10, pp. 1411–1415, 2004.
- [68] Y. Tao and M. Esashi, “Macroporous silicon-based deep anisotropic etching,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 4, pp. 764–770, 2005.
- [69] G. Kaltsas and A. Nassiopoulou, “Bulk silicon micromachining using porous silicon sacrificial layers,” *Microelectronic Engineering*, vol. 35, no. 1-4, pp. 397–400, 1997.
- [70] D. Pagonis and A. Nassiopoulou, “Formation of confined macroporous silicon membranes on pre-defined areas on the Si substrate,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, no. 5, pp. 1335–1339, 2007.
- [71] M. Christophersen, P. Merz, J. Quenzer, J. Carstensen, and H. Föll, “Deep electrochemical trench etching with organic hydrofluoric electrolytes,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 88, pp. 241–246, Jan. 2001.
- [72] G. Gautier, L. Ventura, and R. J  risian, “Influence of geometrical and electrical parameters of masking layers on the electrochemical etching of silicon for single trench formation,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 10, no. 1, pp. 251–254, 2005.
- [73] B. Morillon, “Statut TGZM au 04/10/05,” tech. rep., STMicroelectronics, 2005.
- [74] S. Kouassi, G. Gautier, L. Ventura, J. Semai, C. Boulmer-Leborgne, B. Morillon, and M. Roy, “Innovative electrochemical deep etching technique involving aluminum thermomigration,” *Physica Status Solidi (c)*, vol. 4, no. 6, pp. 2175–2179, 2007.
- [75] B. Morillon, *Etude de la Thermomigration de l'aluminium dans le Silicium pour la Réalisation Industrielle de Murs d'isolation dans les Composants de Puissance Bidirectionnels*. PhD thesis, Université de Rennes, 2002.
- [76] MTIinstruments,
“http://www.mtiinstruments.com/mtiuniversity/appnotes/mtiuniversity-appnotes-wafer_measurement.aspx,” novembre 2008.
- [77] T. Unagami, “Observation of a sharp notch at a si-pn junction formed by anodization in hf solution,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 3, pp. G181–G184, 2004.
- [78] V. Semiconductor, “The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO₂ and Si₃N₄,” 2002.
- [79] K. Williams and R. Muller, “Etch rates for micromachining processing,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 5, no. 4, pp. 256–269, 1996.
- [80] J. Y. W. Seto, “The electrical properties of polycrystalline silicon films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 12, pp. 5247–5254, 1975.

-
- [81] A. Koponen, M. Kataja, and J. Timonen, "Permeability and effective porosity of porous media," *Physical Review E*, vol. 56, no. 3, pp. 3319–3325, 1997.
- [82] P. Kan and T. Finstad, "One-step etch-through porous silicon membrane with an open cavity and pore size tuning,," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 203, no. 15, pp. 3743–3747, 2006.
- [83] V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, and D. Barbier, "Gas permeability of porous silicon nanostructures," *Physical Review E*, vol. 70, no. 1, p. 17301, 2004.
- [84] H. Seidel, "The mechanism of anisotropic, electrochemical silicon etching in alkaline solutions," pp. 86–91, 1990.
- [85] CEA, "Les nouvelles sources d'énergie miniatures pour applications nomades," tech. rep., Commissariat à l'Energie Atomique, 2008.
- [86] M. Boudellal, *La pile à combustible*. 2007.
- [87] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. 2004.
- [88] Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson, "Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, p. 1254, 2005.
- [89] U.S. Department of Energy, *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*. 2002.
- [90] V. Ramani, "Fuel Cells," *Electrochemical Society Interface*, p. 41, 2006.
- [91] T. Riis, G. Sandrock, O. Ulleberg, and P. Vie, "Hydrogen Storage—Gaps and Priorities," *IEA Hydrogen Implementing Agreement (IEA, Paris, 2005)*.
- [92] J.-H. Wee, "A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 155, pp. 329–339, Apr. 2006.
- [93] T. Yamaguchi, M. Ibe, B. N. Nair, and S. ichi Nakao, "A pore-filling electrolyte membrane-electrode integrated system for a direct methanol fuel cell application," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, no. 11, pp. A1448–A1453, 2002.
- [94] T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel, and D. Hauden, "New proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2004, pp. 11–14, Aug. 2004.
- [95] Société Suédoise myFC-AB, "<http://www.myfc.se/aboutus.html>," octobre 2008.
- [96] M. Hayase, T. Kawase, and T. Hatsuzawa, "Miniature 250 μm thick fuel cell with monolithically fabricated silicon electrodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 8, pp. A231–A234, 2004.
- [97] S. Kelley, G. Deluga, and W. Smyrl, "Miniature fuel cells fabricated on silicon substrates," *AIChE Journal*, vol. 48, no. 5, pp. 1071–1082, 2002.
-

- [98] J. Yu, P. Cheng, Z. Ma, and B. Yi, "Fabrication of a miniature twin-fuel-cell on silicon wafer," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1537–1541, May 2003.
- [99] S. Hirano, J. Kim, and S. Srinivasan, "High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited pt layer electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 10, pp. 1587–1593, 1997.
- [100] E. J. Taylor, E. B. Anderson, and N. R. K. Vilambi, "Preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchange-membrane fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, no. 5, pp. L45–L46, 1992.
- [101] G. S. Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy, "High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 285–290, Feb. 1995.
- [102] S. Towne, V. Viswanathan, J. Holbery, and P. Rieke, "Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell meas utilizing inkjet print technology," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 575–584, Sept. 2007.
- [103] P. Calvert, "Inkjet Printing for Materials and Devices," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 10, pp. 3299–3305, 2001.
- [104] S. Kouassi Kouassi, *Synthèse de nanotubes de carbone dans le cadre de la mise en oeuvre de substrats texturés pour l'intégration 3D*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.

Annexe

Annexe 1 Banc de perméation

Le principe est d'imposer une pression constante en entrée de la couche de diffusion de gaz (face d'émergence des pores) et de mesurer le débit à la sortie de la GDL (face d'initiation des pores).

La production d'hydrogène est réalisée par un électrolyseur d'eau modèle 40H de la marque « Domnick Hunter Scientific », permettant de délivrer de l'hydrogène pur à 99,9999 % avec un débit de $250 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ à une pression maximale de 7 bars.

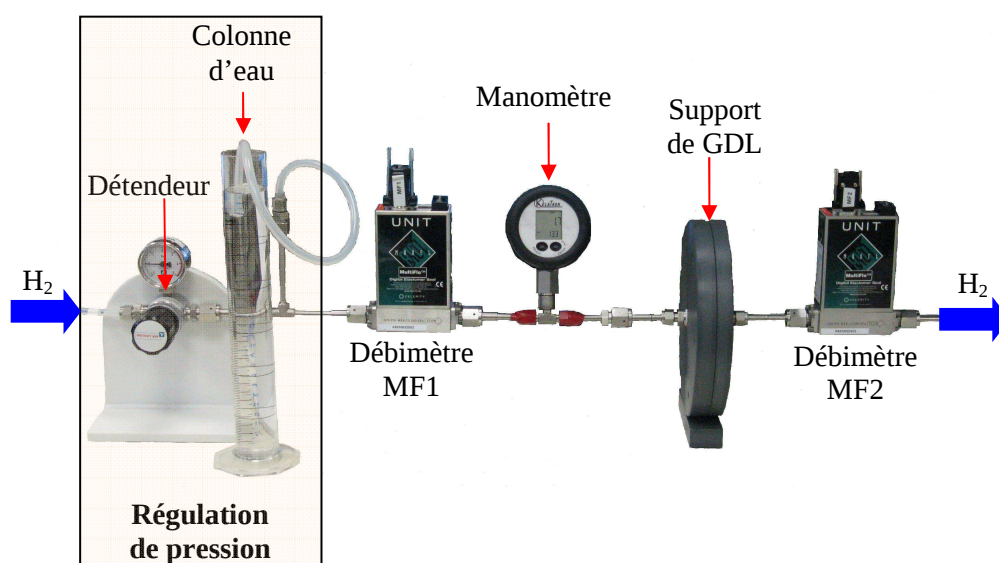


Figure 1 : Banc de perméation

Afin de s'affranchir des variations de la pression atmosphérique, la pression relative appliquée à l'entrée de la couche de diffusion de gaz est contrôlée hydro-statiquement via une colonne d'eau (Figure 1). Cette pression croît linéairement en fonction de la hauteur de la colonne d'eau, à raison de 1 mbar/cm. Si la pression en amont de la colonne d'eau fournie par le générateur d'hydrogène, est trop importante, le gaz s'échappe par bullage. Afin de limiter ce bullage un détendeur est placé entre la source de gaz et le tube plongeur. Cette technique permet d'imposer une pression relative avec une précision d'environ 0,5 mbar compte tenu de la précision de la mesure de la profondeur d'immersion du tube plongeur. Afin d'améliorer la précision et de s'affranchir du système de fixation du tube plongeur, nous avons placé un manomètre numérique de haute précision (Kelatron modèle LEX1) au plus près de la GDL. Le manomètre utilisé fonctionne dans la gamme -1 à 2 bars (pression absolue) avec une

résolution de 0,1 mbar. Sa précision est de 0,05 % de la pleine échelle. Il peut également être taré avant chaque test, pour s'affranchir des variations de la pression atmosphérique au cours du temps.

Un débitmètre (mass flow) est placé entre la colonne d'eau et le manomètre. Ce mass flow (MF1) permet de mesurer le débit de gaz en entrée, en retournant l'image du débit sous la forme d'un potentiel compris entre 0 et 5 V. Le mass flow numérique multi-gaz utilisé, de la marque Celerity, permet d'imposer ou de mesurer (suivant le mode de fonctionnement « Controller » ou « Meter ») des débits compris entre 2 et 100 % de la pleine échelle, cette dernière étant configurable entre 30 et 90 sccm. La précision de ce mass flow est de ± 1 % de la valeur de consigne pour des débits compris entre 35 et 100 % de la pleine échelle, et de $\pm 0,35$ % de la pleine échelle pour des débits inférieurs à 35 %. Il est compatible avec un grand nombre de gaz dont l'hydrogène. Un second débitmètre (MF2) est placé en sortie de ligne, après le support de GDL. Il permet de mesurer le débit de gaz sortant de la GDL. Il est similaire au mass flow MF1 à l'exception suivante. Lorsque le débit mesuré est supérieur à 90 sccm à faible pression, nous utilisons un mass flow avec des caractéristiques similaires mais avec une plage configurable entre 250 et 750 sccm. Le mass flow MF2 nous permet de relever le débit traversant la couche de diffusion de gaz, à température ambiante, en fonction de la pression relative appliquée à l'entrée. Nous pouvons également contrôler l'étanchéité du support de la GDL en comparant le débit entrant et sortant. La précision du banc de mesure du LMP est estimée à $\pm 0,2$ % de la pleine échelle.

Le support de caractérisation utilisé pour maintenir la couche de diffusion de gaz est représenté sur la Figure 2-b. Il est composé de deux chambres venant se placer de part et d'autre de la plaquette. L'étanchéité sur chaque face est assurée par des joints toriques venant pincer la plaquette lors du serrage du support. Il peut accueillir des plaquettes 4 ou 6 pouces (Figure 2 a et b) ainsi que des échantillons de 40 mm de diamètre minimum (Figure 2 b).

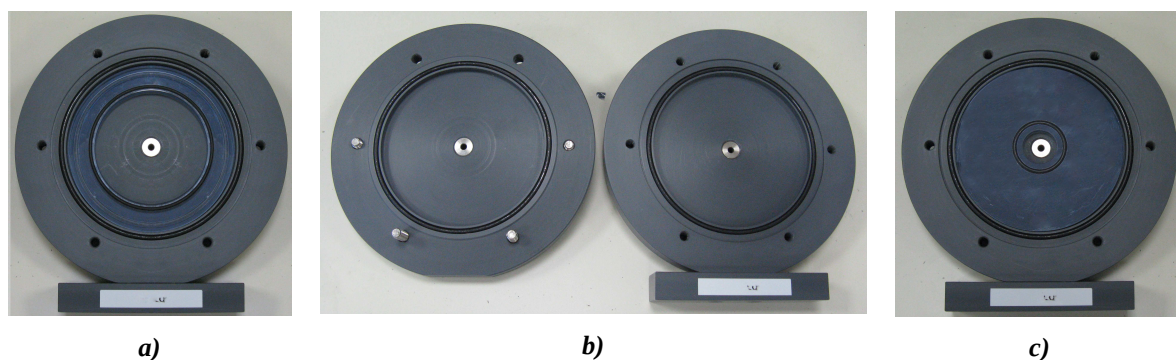


Figure 2 : Support de GDL pour plaquettes 6 pouces (b). Adaptateur 5 pouces (a) et échantillons (c)

Sébastien DESPLOBAIN



ETUDE ET REALISATION DE COUCHES DE DIFFUSION DE GAZ EN SILICIUM POREUX APPLIQUEES A LA FABRICATION DE MICROPILES A HYDROGENE



Résumé

L'objectif de cette thèse a consisté à étudier des procédés de fabrication de couches de diffusion de gaz (GDL) en silicium poreux appliqués à l'intégration de micropiles à combustible de type PEMFC sur plaquette de silicium. Deux types de couches ont été étudiés : sur surface plane (2D) et sur surface texturée (3D).

Les couches de diffusion de gaz ont été réalisées par l'anodisation de silicium de type N fortement résistif. Une localisation des motifs poreux a été obtenue par ouverture d'un masque en polysilicium sur oxyde thermique de silicium. Seules les GDL 2D entièrement macroporeuses assuraient un débit d'hydrogène compatible avec les objectifs de fabrication d'une micropile prototype. Le prototype a permis de valider la compatibilité de la couche de diffusion de gaz avec les étapes d'empilement des couches actives constitutive de la micropile. Son fonctionnement nous a permis d'atteindre une densité de puissance de 250 mW/cm².

Mots clés

Silicium poreux, couche de diffusion de gaz, micropile à combustible, PEMFC, hydrogène

Résumé en anglais

This thesis work deals with porous silicon gas diffusion layer (GDL) fabrication process. The aim was to integrate this GDL into proton exchange membrane micro fuel cells (PEMFC). Consequently, the GDL must be localized in specific wafer areas. We have also developed 2D and 3D structures.

To produce a GDL, we have anodized low doped N type silicon substrates. Thus, we have fabricated macroporous GDL and double layer structures made up of a mesoporous layer on a macroporous one. Patterning of the GDL has been obtained through a hard mask (polysilicon on top of a silicon oxide layer) or using a localized doping. We have concluded this work by achieving micro fuel cell prototypes with macroporous silicon gas diffusion layers. After validation of micro PEMFC active layer mechanical stacking, we have measured a maximum power density of about 250 mW/cm².

Keywords

Porous silicon, gas diffusion layer, micro fuel cell, PEMFC, hydrogen