UNIVERSITÉ FRANÇOIS - RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire de Microélectronique de Puissance

THÈSE présentée par :

Jugurtha SEMAI

soutenue le : **20 décembre 2010**

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

Discipline/ Spécialité : Electronique

Formation de silicium poreux appliquée à la réalisation de caissons isolants dans le silicium

THÈSE dirigée par :

VENTURA Laurent	Professeur, Université François – Rabelais, Tours

et co-encadrée par :

GAUTIER Gaël	Maître de conférences, Université François – Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :

CHAZALVIEL Jean-Noël	Directeur de Recherche, LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau
CHEVROT Claude	Professeur LPPI, Université de Cergy-Pontoise

JURY :

CHAZALVIEL Jean-Noël	Directeur de Recherche, LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau
CHEVROT Claude	Professeur LPPI, Université de Cergy-Pontoise
GAUTIER Gaël	Maître de conférences, Université François – Rabelais, Tours
VENTURA Laurent	Professeur, Université François – Rabelais, Tours
YAAKOUBI Nourdin	Maitre de conférences, Université du Maine

Dédicace

A mes parents,

Mon frère Massinissa et mes deux sœurs

Et à ma Femme Nadia

Remerciements

Je remercie Monsieur Robert Jérizian, ex-directeur du laboratoire LMP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour son intérêt et sa contribution le long de cette thèse ;

Je remercie Messieurs Laurent Ventura, directeur de ma thèse et Gaël Gautier, mon co-encadrant, pour m'avoir accueilli et encadré. Je leur suis reconnaissant pour m'avoir permis d'acquérir de nouvelles connaissances. Je remercierais particulièrement Monsieur Ventura pour son aide et sa contribution pour le parachèvement de se travail.

Je suis également honoré et tiens à remercier Messieurs Jean-Noël Chazalviel, Directeur de Recherche au CNRS, de l'Ecole Polytechnique, Claude Chevrot professeur émérite à l'Université de Cergy-Pontoise ainsi que Monsieur Nourdin Yaakoubi, Maitre de conférences à l'université du Maine pour avoir accepté d'examiner mon travail et leur participation au jury.

Je remercie également tous les ingénieurs, techniciens et thésards du LMP ainsi que ceux de l'entreprise STMicroelectronics pour avoir contribué de près ou de loin à ce travail.

Je n'oublie pas la contribution et l'accueil de Madame Androula Nassiopoulou, directrice à l'IMEL Demokritos d'Athènes, pour m'avoir accueilli au sein de son institut. Je remercie également tous les membres de cet institut pour leurs conseils, gentillesse et leur sympathie.

Résumé

Le développement du marché des appareils de communication nomades a nécessité l'intégration de composants passifs tels que des inductances planaires sur du silicium. Les performances de ces dernières sont actuellement assurées par l'utilisation de substrats en verre, ce qui donne lieu à des systèmes « *hybrides* ». Le caractère hybride de cette intégration a amené le LMP à rechercher des solutions d'intégration « *monolithiques* » sur silicium. Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la transformation localisée par anodisation de zones de plaquettes de silicium résistives (> 30 Ω.cm) de types P et N en caissons isolants profonds en silicium poreux, compatibles en termes de planéité de surface (silicium micro/mésoporeux) et de tenue mécanique (couches épaisses) avec l'utilisation de technologies microélectroniques de fabrication de composants passif et actifs. La fabrication du silicium poreux passe par la maîtrise de la porosité et de l'épaisseur des couches via le contrôle des conditions d'anodisation (composition de l'électrolyte, densité de courant). Pour des raisons de sécurité et de retraitement des produits chimiques utilisés par le LMP au sein de l'entreprise STMicroelectronics de Tours, il s'est agit également de développer des procédés à base électrolytes exempts de solvants organiques tels que l'éthanol. Ainsi, nos expérimentations nous ont tout d'abord permis de fabriquer du silicium micro/mésoporeux sur silicium type P (30-50 Ω.cm) en substituant l'éthanol par de l'acide acétique. L'étude de l'intégrité mécanique de nos échantillons a montré la forte dépendance liée à la porosité et à l'épaisseur des caissons, elles mêmes dépendantes des conditions d'anodisation. Ceci nous a permis de réaliser des caissons poreux de plus de 400 µm avec des porosités de l'ordre de 50 %. La résistivité du silicium poreux pouvant être augmentée par oxydation thermique, une étude de recuit d'oxydation sous oxygène jusqu'à 700 °C a été menée et a montré la fragilité mécanique de nos échantillons vis-à-vis des conditions d'oxydation telles que le débit d'oxygène, la vitesse de montée et de refroidissement en température et de la durée des paliers de stabilisation. L'ajout d'autre part d'une très faible quantité de tensioactif Triton X-100 a montré une modification drastique des structures poreuses. La porosification d'échantillons de structures implantées NN^+ et PP^+ ont permis de réaliser des structures poreuses double couche (micro/mésoporeux sur silicium macroporeux) avec des états de surfaces compatibles avec des étapes de gravures ultérieures (photolithographie). Les épaisseurs ainsi obtenues (jusqu'à 480 µm) correspondent à presque la totalité de l'épaisseur des plaquettes traitées.

Mots clés : silicium poreux, caissons profonds, silicium micro/mésoporeux, porosité, intégrité mécanique

Résumé en anglais

The rapid expansion of wireless devices caused a tremendous demand of the development of the integration of active and passive devices on silicon. However, the bad insulating properties of silicon make the integration of passive devices such as inductors difficult and are today insured by the use of glass that gives rise to « *hybrid* » systems. The industry of power microelectronics has focused on this topic and led the LMP in partnership with STMicroelectronics to search solutions for a « *monolithic* » integration. The present work aims the transformation by anodization of localized areas of resistive silicon (> 30 Ω.cm) into deep layers of porous silicon (silicon/porous silicon) fulfilling the criteria of surface planarity (micro/mesoporous silicon) and resistivity (thick layers). Porous silicon fabrication allows the control of porous silicon's properties such as thickness, pore diameter and porosity via the tuning of silicon properties and anodization conditions (electrolyte composition, current density, etc.). In the other hand, for safety industrial reasons, the implementation of the porous silicon is realized with ethanol free electrolytes commonly used in the literacy. Thus, our tests led us to fabricate micro/mesoporous silicon on resistive P-type Si (namely 30-50 Ω.cm) by the substitution of ethanol by acetic acid. The fact that our samples suffer from mechanical integrity, has led us to study this parameter, which has been found to be a function of both the porosity in balance with the layers thickness, which depend on the anodization conditions. Thereby, we implemented micro/mesoporous layers with thicknesses up to 400 µm and 50 % of porosity. The resistivity of porous silicon being enhanced by thermal oxidation, a study of the annealing of our samples under oxygen and 700 °C has been realized and shown the sensibility of the mechanical integrity of our samples to the conditions of the oxidation such as oxygen flow rate, temperature rate, the stabilization duration and the cooling rate as well as to the cleaning with a mixture of sulfuric acid and oxygen peroxide. The addition of a tiny amount of a commercial surfactant namely Triton X-100, shown a drastic transformation of the porous layers nature. The realization of an (N^+) implantation on the front of N-type Si wafers and (P^+) implantation on P-type Si wafers and the use of appropriate operating conditions allowed us the fabrication of double layers composed of a thick macroporous stack underneath a micro/mesoporous layer extending within the implanted regions. The total thickness can reach up to 480 µm.

Key words: porous silicon, thick layers, micro/mesoporous silicon, porosity, mechanical integrity

Table des matières

Dédicace 1
Remerciement 2
Résumé 3
Résumé en anglais 4
Table des matières 5
Liste des tableaux 9
Liste des figures 10
Introduction 14
Première Partie 1 Problématique de l'intégration des composants inductifs sur silicium et intérêt du silicium poreux 18
1 Introduction 19
1.1 Technologies d'intégration de composants passifs 20
2 Composants passifs intégrés 22
2.1 Les Résistances 22
2.2 Les condensateurs 22
2.3 Les Inductances Intégrées 23
2.3.1 Substrats isolants pour l'intégration des inductances 24
2.3.1.1 Matériaux isolants massifs 24
2.3.1.2 Intégration sur silicium 25
3 Silicium poreux 28
3.1 Introduction 28
3.2 Potentialités du silicium poreux 29
3.3 Bilan et Objectifs 31
4 Conclusion 33
Bibliographie 35
Deuxième Partie Mise en œuvre du silicium poreux 42
Mise en œuvre du silicium poreux 43
1 Fabrication du silicium poreux 43
1.1 Cellules d'anodisation 44
1.1.1 Cellule d'anodisation à simple cuve 44
1.1.2 Cellule d'anodisation à double réservoir 45
1.1.3 Effets induits par les électrodes 46

1.2 Les électrolytes 48
1.2.1 Mouillabilité du silicium 50
1.3 Autres paramètres influents sur la formation du silicium poreux 52
2 Théories de la formation du silicium poreux 53
2.1 Formation des macropores sur silicium type N selon le modèle dit « breakdown » 53
2.2 Modèle de Beale 54
2.3 Croissance des pores limitée par la diffusion des porteurs 55
2.4 Théorie du confinement quantique (Quantum confinement model) 56
2.5 Formation localisée des pores 56
2.6 Dissolution du silicium par train d'impulsions de courant (Current Burst Theory) 59
3 Mécanismes chimiques induits lors de l'anodisation 63
4 Morphologie du silicium poreux 66
4.1 Les différents types de silicium poreux 66
4.1.1 Le silicium macroporeux 66
4.1.2 Le silicium microporeux 68
4.1.3 Le silicium mésoporeux 68
5 Difficultés de la mise en œuvre du silicium poreux 70
5.1 L'homogénéité et uniformité des couches poreuses 70
5.2 Eclatement lors de la fabrication et du séchage 70
6 Caractérisation du silicium poreux 72
6.1 Microscopie Electronique à Balayage 72
6.2 La Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 72
6.3 L'Ellipsométrie 72
6.4 La Microscopie à force atomique 73
6.5 Détermination de la porosité par mesure pondérale 73
7 Choix de la structure poreuse adaptée à l'intégration de composants passifs 75
8 Conclusion 76
Bibliographie 77
Troisième partie Résultats expérimentaux 84
Résultats expérimentaux 85
Introduction 85
1 Formation de couches poreuses épaisses 87
1.1 Détermination du courant critique J_{ps} 87
1.2 Influence de la durée de réaction 90

1.3 Influence de la densité de courant 91
1.4 Diamètre des pores 93
1.4.1 Influence de la concentration en HF 94
2 Fabrication de couches épaisses de PS 96
2.1 Amélioration de l'homogénéité 97
2.1.1 Impact d'un contact « aluminium » en face arrière 97
2.1.2 Effet d'un agent tensio-actif : Triton® X-100 98
2.2 Conclusion 99
3 Conditions de Formation de Silicium Micro/Mésoporeux sur Silicium Résistif de Type P 30-50 Ω.cm 101
3.1 Effet de l'utilisation d'une solution de HF de 50 % Vol 101
3.2 Influence de l'acide acétique 102
3.2.1 Influence de la concentration d'acide acétique dans la solution 104
3.2.2 Influence de la densité de courant 106
3.2.3 Influence de la durée d'anodisation 108
3.2.4 Comparaison des caractéristiques des couches poreuses en fonction de la concentration volumétrique d'acide HF 109
3.2.5 Évolution des masses de silicium dissous et de silicium poreux formé 111
3.2.6 Stabilité du silicium poreux dans la gamme de concentrations d'acide HF [30 – 40] % vol 114
3.3 Etude de l'oxydation sèche des couches de silicium poreux 116
3.3.1 Conditions d'oxydation 116
3.3.2 Stabilité du silicium poreux à 700 °C 119
3.3.3 Influence du nettoyage sur l'intégrité du PS Micro/Mésoporeux 120
3.4 Conclusion 122
4 Conditions de Formation de Silicium poreux sur Silicium Résistif de Type N (5-10 Ω.cm, 37-46 Ω.cm) 124
4.1 Conditions de formation de Silicium Macroporeux 124
4.1.1 Impact de la durée d'anodisation sur du silicium type N 5-10 Ω.cm 124
4.1.2 Effet du Triton® X-100 sur Si type N 125
4.2 Conditions de formation de Silicium micro/mésoporeux 126
4.2.1 Anodisation de structures N^+/N 126
4.2.2 Effet de l'illumination (Intensité lumineuse) 128

5 Conditions de formation de Structures Micro/Mésoporeuses- Macroporeuses sur Silicium type P 130
5.1 Introduction 130
5.2 Effet du Triton® X-100 130
5.3 Implantation d'une couche P^+ sur Silicium type P 30-50 Ω.cm 133
5.4 Conclusion 135
Bibliographie 137
Conclusion Générale 141
Productions Scientifiques 147

Liste des tableaux

Tableau.1**:** Tension superficielle pour différents solvants en Newton par unité de longueur [16]……48

Tableau 1.1: Taille des pores en fonction de la concentration en Acide Fluorhydrique……...91

Tableau 3.1: Evolution des masses de silicium dissous et de silicium poreux formé en fonction de la densité de courant et de la durée d'anodisation…….109

Tableau 3.2: Exemple de données utilisées pour la construction de la figure 19……...114

Tableau 3.3: Exemples de tests conduits à différentes densités de courant et pour différentes durées de réaction (électrolyte contenant du HF, de l'acide acétique et de l'eau)……..118

Liste des figures

Figure1: Evolution du taux d'utilisation des boîtiers CMS entre 1992 et 1999. Alors que le boîtier de 3mm de long (1206) ne représente plus que 10% du marché en 1999, celui d'1mm de long (402) atteint déjà le même niveau d'utilisation [1]…… 17

Figure 2: Représentation de la pénétration des lignes de champ électrique dans l'épaisseur du substrat, d'après [16]…….21

Figure 1: Cellule d'anodisation simple [3]……42

Figure 2: Cellule d'anodisation à double réservoir [3]……..43

Figure 3: Exemple de courbe i-V de différents types de silicium à 1% Vol. HF d'après [19]……..51

Figure 4: Exemple d'une courbe typique I-V d'anodisation de silicium dans des solutions de HF……..54

Figure 5: Exemple de contrôle d'espacement des pores. Image SEM d'un échantillon de silicium type N (5 Ω.cm, <100>, 3 V, 350 min, 2.5% vol. HF). Le courant électrique est appliqué de façon cyclique en appliquant une densité de courant de 5 $mA.cm^{-2}$ pendant 45 min puis réduite à 3.3 $mA.cm^{-2}$ pendant 5 min [31]……55

Fig.6: Exemple de processus d'oscillation du courant électrique sur du silicium type N illuminé dans des solutions tamponnées de NH_4F. Graphique du haut : 0.1 M NH_4F à différents pH. Graphique du bas : NH_4F à 0.1, 0.2 et 0.4 M à un pH de 4.5, l'intensité lumineuse est de 70 mW cm^{-2} et un potentiel anodique de 6V. [19]……56

Figure 7: Diagramme schématique de l'évolution de la densité de charges en fonction du temps (selon [19])…….58

Figure 9: Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse……...61

Figure 10: Mécanisme d'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique HF en solution aqueuse avec formation de l'oxyde puis dissolution de ce dernier par le HF……..……62

Figure 11: Echelle des tailles des pores. D'après L. T. Canham et al. [42]……...63

Fig.12: P 30-50 Ω.cm, 80mA/cm² (150min), solution aqueuse de HF à 5.0 % .vol., diamètre moyen des pores = 8,50 µm……..64

Fig.14: silicium type P 0.03 Ω.cm, 5 % HF .vol et 15mA/cm²…….65

Fig.15: Exemple d'une image AFM d'un échantillon de silicium poreux [53]……70

Fig.1: illustration de pores dans le silicium……..82

Fig. 2: Cellule électrolytique AMMT de 8.0 L de contenance…….…….83

Fig.3: Exemple de caractéristiques I-V avec et sans échantillon de silicium……..84

Figure 4: courbes I-V d'une solution HF de 6 % Vol……...85

Fig 5: Influence de la durée de réaction, J = 23.2 mA/cm^2, P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 6 % vol. HF……..87

Fig 6: Influence de la densité de courant, P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 90 min….89

Fig. 7: Vues SEM de macropores obtenus à J = 23.2 mA/cm^2 sur silicium type P 30-50 Ω.cm <100>, 6 % vol. HF (eau et Triton® X-100), 150 min. (a) : vue du profil (131 µm) et (b) : vue biaisée du dessus……...90

Fig. 8: Fabrication de couches épaisses de PS, images SEM de silicium P-Si 30-50 Ω.cm <100> à J = 73 mA/cm^2, 15 % vol. HF, 180 min…….93

Fig. 9: Images SEM de silicium type P 30 - 50 Ω.cm <100> avec un contact Al en face arrière, J = 61 mA/cm^2, 15 % vol. HF et 180 min de réaction……..94

Fig. 10: Image SEM d'un échantillon P-Si 30-50 Ω.cm <100> à J = 51 mA/cm^2, 0 % vol. HF, 120 min…….98

Fig.11: Images SEM de silicium micro/mésoporeux de type P 30 - 50 Ω.cm <100> préparé avec J = 87 mA/cm^2, (HF, CH_3COOH, H_2O), 30 % vol. HF et 120 min de réaction…….100

Fig.12: Influence de la concentration en acide acétique sur silicium type P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 87 mA/cm² et 90 min de réaction……102

Fig.13: Influence de la densité de courant sur la porosité du PS sur Si type P 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 38 % vol. Acide Acétique et une épaisseur constante de PS de 250 µm ± 10 µm……...104

Fig.14 : Influence de la durée de réaction sur la porosité et l'épaisseur du PS sur Si type P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'acide acétique.....105

Fig.15: Influence de la concentration en HF sur la porosité du PS à différentes durées de réaction sur Si type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'Ac. Acétique……106

Fig.16: Influence de la durée de réaction sur les masses de silicium dissout et de silicium poreux formé sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'Ac. Acétique……...108

Fig.17: Stabilité mécanique en fonction de l'épaisseur et de la porosité du PS sur silicium type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. Ac. Acétique……...111

Fig.18: Domaines de stabilité mécanique en fonction de l'épaisseur et de la porosité du PS sur silicium type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. Ac. Acétique…….……111

Fig.19: Conditions d'oxydation du silicium poreux obtenu par anodisation de silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>……...113

Fig.20: Stabilité des couches poreuses en fonction de la porosité et de l'épaisseur à 700 °C sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'acide acétique……..116

Fig.21: Image SEM de Si poreux de type N 5-10 Ω.cm <100> à J = 29 mA/cm^2, 6 % Vol. HF et une illumination de 35W…….121

Fig.22: Image SEM de N-Si 37-46 Ω.cm <100> à J = 29 mA/cm^2, 6 % Vol. HF et une illumination de 35W, (a): avec Triton® X-100, (b): sans Triton® X-100……..123

Fig.23: Images SEM de N-Si 37-46 Ω.cm <100>, % Vol. (HF, Ac. Acétique, H_2O: 30 % ; 25 % ; 45 %), 41 mA/cm², 60 min de réaction et une illumination de 110 W, (a): sans traitement KOH, (b): avec traitement KOH, (c): vue de haut des deux structures…….124

Fig.24: Images SEM de N-Si <100>, J = 41 mA/cm², HF : 30 %. vol. ; acide acétique : 25 %. vol. ; H_2O : 45 %. vol. et une durée de 60 min……...125

Fig.25: Vue de coupe d'une couche de micro/mésoporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, (a) formée à 40 % Vol. HF et 25% Vol. Ac. Acétique, 58 mA/cm^2, puis ajout de triton® X-100 après 1 heure de réaction. (b) vue rapprochée de la couche micro/mésoporeuse, (c) vue de haut et (d) vue de la couche macroporeuse après attaque au KOH……128

Fig.26: Vue de coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, formée selon les conditions : 40 % Vol. HF + 25 % Vol. Ac. Acétique, 87 mA/cm^2 et ajout du triton® X-100 après 20 min. (b) : vue de haut après attaque au KOH……...129

Fig.27: Agrandissement SEM d'une coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur macroporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, formée selon les conditions : 45 % Vol. HF + 13 % Vol. Ac. Acétique + 2 ml triton® X-100, 58 mA/cm^2 et 180 min de réaction. (b) Agrandissement de la zone Si macroporeux……...131

Fig.28 : Image SEM d'une coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur macroporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100> avec une épaisseur de 480 µm, formé selon les conditions : 45 % Vol. HF ; 13 % Vol. acide acétique ; 42 % H_20 ; 2 ml triton® X-100, 58 mA/cm^2 et 180 min de réaction. (b) Agrandissement d'une vue de haut, où on distingue le silicium micro/mésoporeux du silicium macroporeux……..131

Introduction

Le développement du marché des appareils électroniques nomades implique de plus en plus la recherche de nouvelles solutions technologiques d'intégration afin d'accroître leurs fonctionnalités et leur autonomie. Ces équipements sont largement utilisés et nous accompagnent dans tous nos déplacements. Ils sont de plus en plus rapides, d'où la montée en fréquence et par conséquent la nécessité d'une intégration accrue, sans augmentation de coûts de fabrication.

Ces équipements communiquants, nécessitent l'intégration de composants passifs performants tels que des inductances planaires dont les performances souhaitées ne se satisfont pas de supports insuffisamment résistifs. Pour pallier le problème, ces composants sont actuellement fabriqués sur des substrats en verre, d'où un niveau d'intégration de systèmes dit « hybride ». Les technologies d'intégration de composants planaires sur silicium offrent une souplesse de conception, une facilité d'intégration et un coût de développement réduit.

Le silicium est un matériau peu onéreux dont les propriétés semi-conductrices, oxydantes et la capacité de gravure ont en fait un matériau de prédilection en matière d'intégration de circuits microélectroniques. Cependant, parmi les composants utilisés en électronique, les composants passifs sur silicium, et notamment les inductances, n'atteignent pas les niveaux de performance souhaités, victimes des pertes ohmiques par induction de courants de Foucault dans le substrat.

De ce fait, de nombreux travaux de recherche ont été menés pour minimiser ces pertes afin de conserver la possibilité de réaliser des structures monolithiques sur silicium sans recourir à l'utilisation de substrats en verre. La formation de caissons isolants localisés dans la plaquette de silicium fait partie des solutions possibles.

Ces caissons isolants peuvent par exemple être réalisés par diffusion profonde de dopants destinée à compenser le dopage du substrat silicium, ou par gravure de tranchées suivie d'un remplissage par un matériau isolant tel que le verre. Une autre solution consiste à réaliser des caissons profonds, voire traversants, en transformant localement le silicium en silicium poreux (fabrication de substrats mixtes silicium/silicium poreux).

Le silicium poreux est constitué de pores de dimensions contrôlables à l'échelle du nanomètre à quelques micromètres. Généralement obtenu par gravure électrolytique dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique, ce matériau possède une résistivité accrue par

rapport à celle du substrat originel en silicium massif. D'autre part, cette résistivité peut encore être augmentée après une oxydation thermique.

La fabrication de caissons en silicium poreux a déjà fait l'objet de nombreux travaux, notamment sur substrats silicium de type P, compatibles avec les technologies CMOS. Ces travaux utilisent principalement des solutions mélangeant de l'acide fluorhydrique et un solvant, le plus généralement de l'éthanol en concentration comparable, voire supérieure. Le solvant est utilisé pour augmenter la mouillabilité de l'électrolyte avec le silicium en fond de pores. Il est également utilisé pendant la phase de rinçage avant séchage afin de réduire les tensions de surface et limiter ainsi les risques de dégradation des zones poreuses. Or, bien que ces procédés aient été largement étudiés jusqu'ici, leurs utilisations ne sont pas compatibles industriellement pour des raisons de sécurité (risques d'explosions) et de difficulté de retraitement des produits (drains acides et solvants séparés).

Notre objectif d'étude est la réalisation de caissons en silicium poreux appliqués à la fabrication de composants inductifs devant se dérouler dans un milieu industriel, du fait de la position du LMP (Laboratoire de Microélectronique de Puissance de l'Université de Tours) au sein de l'entreprise STMicroelectronics de Tours, l'une des problématiques de ce travail de thèse consistera donc à étudier des solutions alternatives à l'introduction de solvants de type éthanol dans les électrolytes.

Ces inductances devant, à terme, intégrer des étages de puissance, il nous a d'autre part semblé intéressant de focaliser nos efforts sur la fabrication de caissons en silicium poreux à partir de plaquettes de silicium résistives, compatibles avec la fabrication de composants actifs de puissance. Le choix de la fabrication de caissons poreux épais dans du silicium fortement résistif constitue la seconde originalité de ce travail de thèse, qui se différencie ainsi des travaux effectués sur silicium de résistivité compatible CMOS.

Ce document présentera dans un premier temps un bref état de l'art sur l'intégration des différents composants passifs et les possibilités d'applications sur le silicium poreux.

La seconde partie sera consacrée à la présentation du silicium poreux et aux solutions adaptées à l'intégration des inductances en conformité avec des contraintes de nature industrielle.

La troisième et dernière partie présentera les résultats de l'étude de la cinétique de formation du silicium poreux ainsi que la faisabilité des caissons épais en silicium poreux. Nous présenterons l'influence de l'utilisation d'acide acétique et du tensioactif Triton X-100 sur la mouillabilité des électrolytes et la porosité des couches à partir de silicium fortement résistif de type P puis de type N.

Une attention particulière sera apportée à l'étude de l'intégrité mécanique du silicium poreux en fonction de la porosité et de l'épaisseur des couches poreuses. Nous nous intéresserons enfin à l'oxydation des caissons.

Première partie
Problématique de l’intégration des composants inductifs sur silicium et intérêt du silicium poreux

Problématique de l’intégration des composants inductifs sur silicium et intérêt du silicium poreux

1 Introduction

En 1995, sur le volume total des ventes de composants électroniques enregistrées, 70% des composants étaient des composants passifs, avec un volume égal de ventes de résistances et de condensateurs.

En outre, le volume des ventes de composants passifs est passé de 350 milliards en 1990 à 650 milliards 1995. Aujourd’hui, malgré Le développement des dispositifs numériques, les besoins en composants passifs sont toujours aussi importants [1].

Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer cette tendance. Néanmoins, on peut citer deux raisons principales.

1- Les technologies d'intégration sur silicium suivent la logique de réduction des coûts et d'augmentation de la fonctionnalité des produits. Le marché des produits tels que les ordinateurs et téléphones portables suit cette logique, en intégrant des fonctions numériques mais aussi des fonctions analogiques (Radio, GPS, Convertisseurs d’énergie, etc.) toujours très gourmandes en composants passifs.

2- Les composants passifs doivent également évoluer en termes de miniaturisation. Ceux-ci ont d’abord évolué sous la forme de composants montés en surface (CMS), dans des volumes de plus en plus restreints (figure 1), améliorant ainsi la fiabilité des contacts électriques ainsi que la compatibilité électromagnétique des systèmes.

Néanmoins, cette concentration de composants dans des volumes réduits s’est accompagnée de l’augmentation d’interférences et de phénomènes de couplage parasites.

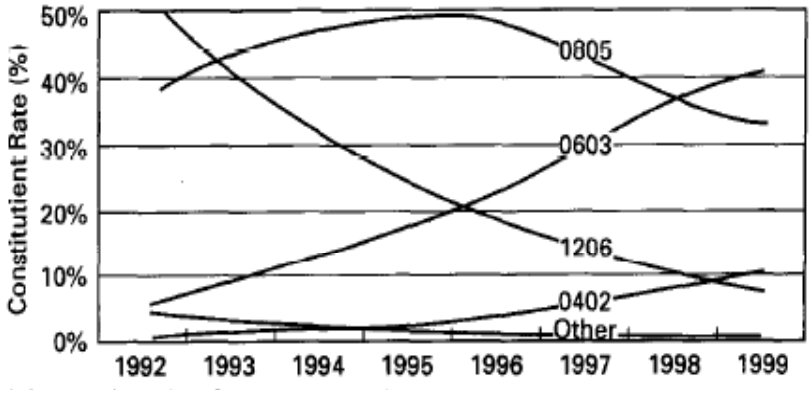


figure1 : Evolution du taux d'utilisation des boîtiers CMS entre 1992 et 1999. Alors que le boîtier de 3mm de long (1206) ne représente plus que 10% du marché en 1999, celui d'1mm de long (402) atteint déjà le même niveau d'utilisation [1].

La technologie CMS atteint aujourd'hui ses limites, pour laisser place à d'autres technologies telles que la technologie IPD (Integrated Passive Devices), qui permet d'intégrer des circuits passifs sur verre ou bien encore la technologie IPAD™ (Integrated Passive Active Devices) avec des composants actifs associés à des composants passifs tels que des condensateurs et des résistances sur silicium.

1.1 Technologies d'intégration de composants passifs

Les technologies d'intégration et de fabrication des composants passifs peuvent être classées dans trois grandes catégories:

- les technologies de fabrication par dépôt de couches minces [1,2]. Les progrès réalisés tant pour les matériaux en couches épaisses que pour les procédés de dépôt de celles-ci, les rendent en général compatibles avec cet usage. En conséquence, les fonctions RF (Radio Fréquence) pour applications de masse font plus largement appel aux techniques couches épaisses et MCM-C (Multi-Chip Module) particulièrement aux LTCC (Low-Temperature Co-Fired Ceramic) qu'aux techniques de couches minces.

  Cependant, certains composants passifs, particulièrement les inductances, peuvent tirer avantage de meilleures précisions de gravure et de traits plus fins. Il en est de même pour d'autres composants pour lesquels une grande précision ou de grandes performances sont requises.

- les technologies sur céramiques obtenues par frittage « low-temperature co-fired ceramic (LTCC) » [2,3]

- les technologies basées sur les prolongements d'interconnexion à haute densité (HDI) [3]

Les technologies HDI (High Density Interconnection) et PCB (Printed Circuit Board) sont les plus communément utilisées dans des applications numériques, où les différentes fonctions peuvent être réalisées avec des rendements de fabrication et des coûts raisonnables. [1]

Les technologies d'intégration des composants passifs doivent tenir compte de leur nature résistive, capacitive ou inductive. Chaque type de composant s'accompagnera d'inconvénients technologiques et techniques différents qui pour certains d'entre eux peuvent encore faire l'objet de développement technologiques intéressants.

2 Composants passifs intégrés

2.1 Les Résistances

La gamme des valeurs de résistances intégrées en couches minces se situe pour la grande majorité des applications entre 10 et 100 Ω [4]. Les matériaux utilisés en couches minces sont choisis selon leur résistivité, leur compatibilité d'intégration dans les processus de fabrication, et leur coefficient de résistance thermique (TCR).

La qualité de la résistance dépendra de la conductivité et du coefficient de température du matériau utilisé. Son fonctionnement ne génère pas de perturbations particulières par rapport au substrat à l'exception des pertes par effet Joule qu'il convient de pouvoir dissiper.

2.2 Les condensateurs

Les technologies de fabrication des condensateurs répondent aux besoins de développement des fonctions de l'électronique RF hautes et basses fréquences. Les matériaux utilisés peuvent être ferroélectriques (PZT) [5,6], accordables (BST) [7,8] ou bien encore non polarisables (SiO_2, Si_3N_4) [9,10].

La qualité des condensateurs dépend de la qualité des matériaux et des interfaces empilés pour former la structure MIM (métal-isolant-métal). Ces films sont généralement déposés en technologie planar [11]. La valeur des condensateurs dépend de la permittivité et de l'épaisseur du diélectrique ainsi que de la superficie du motif définie généralement par gravure plasma.

Des valeurs plus importantes, principalement pour des fonctions RF de découplage [4], peuvent être réalisées avec de l'oxyde d'aluminium ou des films d'oxyde anodisés de tantale [12,13,14].

Dans tous les cas, une attention particulière doit être apportée à la réalisation des interfaces afin de conserver les propriétés des diélectriques et assurer le moins de pertes possibles par insertion de résistances séries et d'inductances parasites. Vis-à-vis du substrat, la qualité du condensateur dépendra avant tout de la qualité des matériaux constituant les électrodes et le diélectrique [15].

Les performances des résistances et des condensateurs dépendront peu de la nature du substrat utilisé, qui peut, de ce fait être indifféremment isolant (verre), métallique, ou bien encore semi-conducteur (silicium fortement résistif, silicium oxydé, silicium métallisé, etc.). Les champs électriques sont en effet confinés entre les électrodes évitant ainsi de générer des pertes par couplage électromagnétique dans le substrat.

2.3 Les Inductances Intégrées

Les inductances constituent moins de 10% des composants utilisés dans un téléphone portable, avec des valeurs comprises entre 1nH et 100nH. Il est essentiel pour une inductance de posséder un coefficient de qualité le plus élevé possible. Sa valeur est fixée par le rapport d'impédances Lω/R, R étant la résistance série du composant. Cette résistance série traduit les pertes par effet Joule dans les spires ainsi que dans le substrat supportant l'inductance.

En ce qui concerne les pertes ohmiques dans les spires, celles-ci dépendent de leur section et la conductivité des métaux utilisés. Ainsi, le cuivre ou l'argent produiront les plus faibles pertes. Des inductances en spirale à une ou plusieurs spires empilées permettent d'atteindre des valeurs jusqu'à 100 nH tout en n'occupant pas plus de 1.5 mm^2.

Outre le problème de l'encombrement, l'intégration des inductances pose également le problème de son interaction magnétique avec les composants et matériaux environnants. Ainsi, les inductances réalisées sur un substrat qui ne serait pas parfaitement isolant, génèreront des courants de Foucault par couplage inductif à l'origine des pertes. Ce couplage sera d'autant plus important que l'inductance sera grande, avec des flux de champ magnétique pouvant traverser l'intégralité de l'épaisseur du substrat supportant l'inductance (figure 2). Cette contrainte, inhérente à la nature même du fonctionnement des inductances, limite leur potentialité d'intégration, notamment sur silicium, à l'inverse des résistances et des condensateurs.

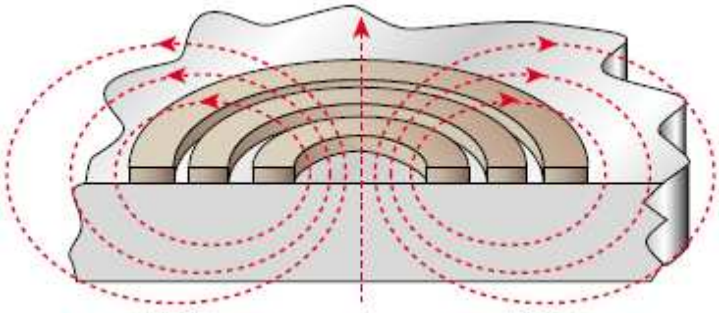


Figure 2 : Représentation de la pénétration des lignes de champ électrique dans l'épaisseur du substrat, d'après [16]

2.3.1 Substrats isolants pour l'intégration des inductances

2.3.1.1 Matériaux isolants massifs

Nous avons vu que le matériau supportant l'inductance joue un rôle important car il conditionne les performances énergétiques du composant, et de ce fait les performances des modules RF intégrés. De nombreux matériaux présentent de bonnes performances en matière de propriétés diélectriques parmi lesquels le verre [17,18] ainsi que des matériaux céramiques (Al_2O_3, etc.) [19,20,21].

D'autres matériaux peuvent être utilisés. On trouve par exemple, des inductances réalisées sur des substrats en polymères organiques tels que des résines phénoliques [22].

Ces substrats permettent de fabriquer des inductances avec de bons facteurs de qualité. Les procédés de fabrication (dépôts, gravures) sont identiques à ceux utilisés en technologie silicium, en revanche, ils nécessitent des équipements dédiés et ne peuvent pas s'insérer dans une filière « silicium ».

D'autre part, l'utilisation de tels substrats suggère implicitement la réalisation de structures *hybrides* alliant une technologie silicium (intégrant des composants actifs, voire passifs : résistances et condensateurs) et une technologie sur verre ou sur céramique pour les inductances. Ces architectures hybrides présentent des inconvénients liés aux interconnexions, notamment en termes de fiabilité des contacts [23], de compatibilité électromagnétique [24,25] de dissipation d'énergie, en plus du coût accru lié à la complexité de l'assemblage en boîtier [26].

2.3.1.2 Intégration sur silicium

Les technologies des circuits radiofréquences intégrés (RFIC's) connaissent un essor sans précédent grâce au développement rapide des applications de communication sans fil. Tandis que les technologies des circuits intégrés migrent vers des dimensions de l'ordre du sub-microns (VDSM), le manque d'inductances compactes à haute fréquence et à rendement élevé sur puce RF (inductance L > 10nH et facteur de qualité Q > 10 à fréquences de l'ordre du Gigahertz) gêne la réalisation de systèmes RF sur puce (SoC : System on Chip) pour des applications commerciales [27].

Le problème est dû à deux facteurs principaux

i- Le premier est l'encombrement du composant. En effet, les inductances sous forme de spirales occupent plus d'espace. L'utilisation de structures empilées permet de répondre à cet inconvénient [28,29]

ii- La seconde raison est due aux mauvaises performances induites par les pertes parasites.

Les pertes parasites sont liées à la fois à la résistance des matériaux composant l'inductance et aux pertes dues au substrat en silicium. Ces difficultés ont motivé de grands efforts de recherches pour le développement d'inductances à rendement élevé pour les applications RF.

De multiples solutions ont été proposées pour pallier les problèmes inhérents aux matériaux composant les inductances, telles que l'utilisation de couches épaisses de métallisation en or [30], couches multiples de métaux en parallèle [31], métallisation au cuivre [32], intégration de matériaux magnétiques composés d'alliages de métaux [33,34].

D'autre part, pour diminuer les pertes entre les inductances et le substrat semi-conducteur, des solutions ont été également proposées, telles que :

i- Utilisation de silicium très résistif de l'ordre de 10 k ohms.cm par la technique float zone (FZ) [35,36],

ii- Suppression du silicium en dessous de l'inductance [37,38],

iii- Isolation des inductances par rapport au substrat par une couche épaisse d'isolants organiques [39]

iv- Implantation de grandes doses de protons [40]

v- Utilisation de la technique MEMS qui représente une importante voie d'application à l'intégration RF [41]

vi- Formation d'un vide « gap » sous-jacent au substrat silicium [42,43]

Malgré les nombreux progrès réalisés, il n'est pas aisé de miniaturiser la taille des inductances et d'allier la haute performance des inductances simultanément.

D'une part, les inductances multicouches ont souvent de grands effets de couplage entre les lignes d'enroulement du métal, qui dégradent le facteur de qualité Q. Dautre part, les inductances utilisant diverses structures exotiques pour diminuer les pertes dues au substrat occupent toujours des dimensions importantes (> 400 μm × 400 μm d'IC), ce qui n'est pas approprié à la conception de dispositifs RF en technologie SoC (System on Chip). Ainsi, il reste beaucoup de défis pour développer des inductances compactes à rendement élevé entièrement intégrées pour des applications RF SoC.

L'utilisation de substrats de silicium fortement résistifs permet de réduire les pertes par courants de Foucault, mais les performances restent encore trop limitées [26]. A cette raison s'ajoute l'incompatibilité d'utiliser du silicium fortement résistif (de l'ordre du k.ohm.cm) pour les applications CMOS. Les autres techniques telles que la suppression du silicium en-dessous de l'inductance, l'implantation de protons, ne sont pas citées dans la littérature de façon suffisante, probablement pour des raisons de coût ou de contraintes d'élaboration.

La technique MEMS semble prometteuse et suscite un grand intérêt et de nombreuses publications [41,44,45,46]. Cependant, dans l'approche à l'utilisation de cette technologie d'intégration RF sur silicium, une attention particulière est apportée quant au coût, à la compatibilité du processus de fabrication ainsi qu'au rendement [47,48]

Il existe néanmoins une autre voie au développement de l'intégration des inductances et qui est citée comme une possible réponse à ce problème, et qui consiste en la transformation locale partielle des wafers de silicium en silicium poreux.

Le silicium poreux est un matériau très résistif qui présente l'avantage de pouvoir être fabriqué à partir de plaquettes de silicium de différentes résistivités. Il est obtenu par anodisation du silicium et offre ainsi la possibilité d'obtention de substrats mixtes silicium/silicium poreux avec des zones semi-conductrices (Si) et des zones isolantes (silicium poreux) [49,50,51]. Il s'agit d'une technologie monolithique qui pourrait avantageusement remplacer les technologies hybrides.

3 Silicium Poreux

3.1 Introduction

Le premier rapport sur le silicium poreux remonte à 1965. Dans ces travaux, A. Uhlir [52] découvre une sorte de dépôt mate de couleur noire, marron ou rouge sur des échantillons de Si et les considéra comme étant des composés oxydés du silicium.

Peu de temps après, C. S. Fuller et J. A. Ditzenberger, rapportèrent la présence de films similaires formés sans application de courant électrique dans des solutions d'HF/HNO3 à différentes concentrations [53].

Des films formés anodiquement furent étudiés plus tard et avec plus de détails par D. R. Turner, P. F. Schmidt et D. A. Keiper [54,55]. D'autres, formés chimiquement ont été étudiés par R. J. Archer [56].

D. R. Turner détermina qu'un électropolissage se produisait au-delà d'une valeur critique du courant électrique, et que ce dernier augmentait avec l'augmentation de la concentration en HF et de la température. Il relia ce résultat au transfert de masse dans l'électrolyte en suggérant la formation d'oxyde de silicium SiO_2 pendant le processus d'électropolissage avec l'observation d'oscillations du courant et du potentiel pour des courants supérieurs au courant critique [57].

En 1960, A. Gee [52,58] observe pour la première fois un phénomène d'électroluminescence (EL) dans différents électrolytes pendant la formation des films formés électrochimiquement à la surface du silicium.

En 1966, R. Memming et G. Schwandt [59] proposèrent l'idée d'un mécanisme de dissolution du silicium en présence de HF, et suggérèrent l'idée que le film formé puisse être le résultat d'une redéposition du silicium à partir d'un complexe fluoré SiF_2.

C'est en 1970 que des macropores sur silicium type N furent formés pour la première fois par M. J. J. Theunissen et Al [60], où leur dépendance à l'orientation cristalline du silicium fut rapportée.

En 1971, Y. Watanabe et T. Sakai identifient la nature poreuse des films formés électrochimiquement sur silicium [61]. Depuis, le nombre de publications sur le Silicium Poreux (PS) n'a cessé d'augmenter

Le premier modèle de formation des pores sur Si type N, basé sur la théorie dite « breakdown of the depletion layer », a été proposé par M. J. J. Theunissen en 1972 [62].

En 1988, il a été démontré que les macropores pouvaient être formés selon une disposition pré-établie par lithographie [63].

En utilisant les techniques de diffraction d'électrons et d'adsorption de gaz, G. Bomchil et al a pu démontrer en 1983, que les pores formés dans le silicium poreux PS pouvaient atteindre des taille de l'ordre du nanomètre [64].

La transformation du PS en SiO_2 par oxydation thermique est réalisée en 1971 par Y. Watanabe et T. Sakai [61]. D'autres travaux d'oxydation suivront, notamment ceux de Y. Arita [65] et de T. Unagami [66]. L'ensemble de ces travaux permettront le développement et la réalisation des premières structures SOI « silicon-on-insulator » [67].

En 1984, C. Pickering et Al, observeront une photoluminescence (PL) visible à partir de films de silicium poreux à la température de 4.2 K [52,68], qu'ils interprèteront comme le résultat d'un mélange complexe de phases amorphes.

De nombreux travaux ont ensuite permis d'approfondir l'étude de l'origine des propriétés de photoluminescence du silicium poreux, notamment par L. T. Canham et al. [69] et A. Halimaoui et G. Bomchil [70].

3.2 Potentialités du silicium poreux

Le silicium poreux présente de nombreuses propriétés physiques intéressantes à l'origine de nombreuses idées d'applications en tant que matériau photo-luminescent [71], couches sacrificielles dans des systèmes microstructurés (MEMS : Micro Elecromechanical Systems) [72], couches sensibles de capteurs de gaz du fait de sa très grande surface spécifique [73,74] ou dispositifs photovoltaïques [75] et bien sûr, en tant que substrats pour l'isolation électrique [49,50,51].

Parmi les principaux avantages du silicium poreux, on peut citer :

1. Obtention du silicium poreux par une simple réaction électrolytique du silicium.

2. Les solutions utilisées sont compatibles avec les technologies de fabrication des composants microélectroniques sur silicium (acide fluorhydrique, acide acétique, éthanol, etc.). La fabrication du silicium poreux peut être effectuée de façon localisée sur plaquette de silicium, permettant ainsi de localiser des composants passifs et actifs sur une même plaquette (intégration monolithique).

3. le silicium poreux est un très bon isolant avec des résistivités pouvant atteindre 10^6 ohm.cm après formation du silicium poreux [49].

4. Le silicium poreux offre un panel important de morphologies et de tailles de pores (macro, méso ou micro) [76] riche d'applications. Le silicium microporeux pourra par exemple être utilisé pour des opérations de gravures ou de dépôts photolithographiques tandis que les parois verticales du silicium macroporeux pourront à l'inverse être recouvertes d'électrodes ou de diélectriques pour la fabrication de structures 3D.

Malgré ses potentialités d'applications importantes, le silicium poreux (PS) ne semble pas encore avoir atteint une maturité suffisante d'un point de vue industriel. Ainsi, il n'existe pas encore aujourd'hui d'équipement de fabrication compatible avec une production industrielle. En effet, malgré l'apparente facilité de fabrication de ce matériau, son élaboration soulève des problèmes, parmi lesquels :

1. Sa grande fragilité, surtout pendant les étapes de rinçage où les tensions de surface engendrées peuvent conduire à l'éclatement des couches poreuses.

2. Le nombre important de paramètres à maîtriser (concentration de HF en solution, nature des solvants, mouillabilité, densité de courant, température de l'électrolyte, résistivité du silicium, orientation, type, etc.). A ceci s'ajoute l'évolution des caractéristiques des électrolytes avec le nombre d'électrolyses, pouvant causer des difficultés de reproductibilité des résultats.

3. Les périphéries des régions poreuses avec des délimitations entre les parties massives et poreuses le plus souvent tourmentées et étendues.

4. Enfin, le mélange de certains produits chimiques peut présenter des risques et entraîner des interdictions en milieu industriel. C'est malheureusement le cas de la très grande majorité des solutions rapportées dans la littérature scientifique, utilisant un mélange d'acide fluorhydrique et d'éthanol en quantités équivalentes.

3.3 Bilan et Objectifs

L'industrie de la microélectronique de puissance a su diversifier son activité en développant des briques technologiques innovantes afin d'intégrer toujours plus d'électronique analogique de puissance. Ceci a amené l'entreprise STMicroelectronics à développer des familles de produits IPD et IPAD^{TM} utilisant des composants passifs et actifs.

Si la fabrication de résistances et de condensateurs peut être réalisée sur silicium, le développement d'inductances performantes requièrt aujourd'hui l'utilisation de plaquettes en verre. Le développement d'un procédé d'élaboration de caissons en silicium poreux éviterait de faire appel à cette technologie hybride.

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'optique d'étudier un procédé de réalisation de caissons en silicium poreux compatibles avec les exigences industrielles en termes de sécurité et d'intégrité mécanique, et compatibles avec les technologies de dépôt et de gravure de fabrication d'inductances

Les valeurs des inductances utilisées dans les gammes de fréquences standards supposent l'utilisation de substrats isolants de diamètre comparable, voire supérieur, aux diamètres des inductances. Dans ce cas, l'ensemble des lignes de champ magnétique traverse le substrat sous-jacent d'où la nécessité d'utiliser des substrats en verre et les inconvénients liés à cette technologie hybride, notamment en termes d'assemblage.

L'utilisation de caissons en silicium poreux supposera donc que l'on soit capable de fabriquer des caissons poreux profonds, voire traversants. Ceci permettra de remplacer le verre, à condition d'obtenir des conditions expérimentales reproductibles permettant de produire du silicium poreux stable, et offrant des résistivités électriques supérieures ou comparables à celles du verre. La fabrication de caissons en silicium poreux localisés dans le silicium, reviendra à disposer de plaquettes mixtes silicium/silicium poreux rendant ainsi possible la fabrication de circuits RF monolithiques de puissance.

Cependant, le silicium poreux est un matériau d'autant plus fragile et difficile à fabriquer que l'épaisseur et la porosité sont importantes [51,73].

D'autre part, le silicium poreux présente, comme nous l'avons vu précédemment et comme cela sera précisé dans le chapitre II, différentes structures et tailles de pores. Pour une utilisation en tant que substrat de fabrication d'inductances, un état de surface microporeux sera vraisemblablement mieux adapté aux étapes de gravure ultérieures.

Aux difficultés inhérentes à la fabrication du silicium microporeux, notamment en termes de mouillabilité et de rinçage, s'ajouteront des contraintes de nature industrielle avec l'interdiction d'utilisation de certains mélanges d'acides et de solvants en grandes quantités.

Comme nous le verrons également, le silicium poreux est généralement fabriqué à partir de silicium de type P [77], la réaction de formation nécessitant la présence de lacunes électroniques (trous). Ceci explique également la raison de la quantité importante de travaux effectués sur silicium de type P, intérêt renforcé par le développement de la technologie CMOS. Or, la microélectronique de puissance utilise historiquement des substrats fortement résistifs (> 30 Ω.cm) préférentiellement de type N, voire de type P, pour la fabrication des composants électroniques de puissance.

Les développements du silicium poreux étant encore très limités dans cette gamme de résistivité, il nous a semblé intéressant d'approfondir cet axe de recherche, avec le double intérêt de pouvoir proposer une alternative à la fabrication de structures hybrides RF de puissance. Ainsi, pour atteindre cet objectif, il sera indispensable d'étudier les possibilités offertes par de nouvelles solutions électrolytiques susceptibles de produire des caissons profonds et dont l'utilisation et le retraitement seront compatibles industriellement.

Conclusion

Les substrats mixtes *Si/poreux* présentent l'avantage de pouvoir intégrer des composants passifs et actifs de manière monolithique. Les technologies de fabrication des inductances (métallisations, gravures, dépôts de films isolants, photolithographie) sont compatibles avec les technologies de fabrication des composants actifs. La chimie des procédés de fabrication du silicium poreux utilise également des produits chimiques de la microélectronique (acide fluorhydrique, éthanol, acide acétique). Notre objectif consistera à étudier et développer un procédé de fabrication de caissons en silicium poreux dans du silicium fortement résistif habituellement utilisé pour la fabrication des composants de puissance. Ces substrats mixtes résoudront ainsi le problème de l'intégration monolithique d'inductances sur silicium dans le domaine de l'électronique de puissance et de la conception de systèmes RF dans les gammes de l'hyperfréquence.

Bibliographie

1 VAN DE WALLE G. Integration Of Passive Components: An Introduction. *Philips J*, 1998, Res. 51, p 353-36

2 HELMS B.E, DE NEUF J.B and CANNER J.P. A multilayer ceramic series-connected capacitive-resistive device for impedance matching of high-frequency digital signal buses. *IEEE Trans. Comp. Pack. Manuf. Techn. A*, 1994, Vol 17, issue 3, p 354-358

3 Techniques de l'ingénieur [juin 2010] : http://www.techniques-ingenieur.fr/page/e3365niv10003/applicati ons.html3.2

4 ARBUCKLE B. and LOGAN E., Processing technology for integrated passive devices. *Solid State Technology*, 2000

5 SUZUKI H, MIWA Y., NAOE T., MIYAZAKI H., OTA T., FUJI M., TAKAHASHI M., Orientation Control and Electrical Properties of PZT/INO Capacitor Through Chemical Solution Deposition. *J. of the Europ. Ceramic Soc, Conf. Microwave Mat. Appl*., 2006, vol. 26, n° 10-11, p 458

6 ZHANG Ming-Ming, JIA Ze, REN Tian-Ling. Effects of electrodes on the properties of sol–gel PZT based capacitors in FeRAM. *Sol. State Elect.,* 2009, Vol. 53, Issue 5, p 473-477

7 GOUX L., GERVAIS M., GERVAIS F., CHAMPEAUX C., CATHERINOT A. Strongly oriented BST films on $La_{0.9}Sr_{1.1}NiO_4$ electrodes deposited on various substrates for integration of high capacitances on silicon. *Appl. Sur. Sci*., 2006, Vol. 252, Issue 8, p 3085-3091

8 LIU Shi-Jian, ZENG Xiang-Bin, CHU Jun-Hao, "Thermal-Sensitive BST Thin Film Capacitors for Dielectric Bolometer Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Microelect. Journal*, 2004, Vol. 35, Issue 7, p 601-603

9 ELGAID K., ZHOU H., WILKINSON C. D. W., THAYNE I. G. Low Temperature High Density Si_3N_4 MIM Capacitor Technology for MMMIC and RF-MEMS Applications. *Microelect. Eng*., 2004, Vol. 73-74, p 452-455

10 ALBERTIN K.F., PEREYRA I. Study of PECVD SiO_xN_y Films Dielectric Properties with Different Nitrogen Concentration Utilizing MOS Capacitors. *Microelect. Eng*., 2005, Vol. 77, Issue 2, p 144-149

11 BAJOLET A., CLERC R., PANANAKAKIS G., PICOLLET E., SEGURA N., BORET S., BRUYÈRE S., MANCEAU J.P., GIRAUDIN J.-C., DELPECH P., MONTÈS L., GHIBAUDO G. Modeling and optimization of series resistance of planar MIM capacitors. *Solid-State Electr*., 2006, Vol. 50, Issues 7-8, p 1244-1251

12 BRUNET M., SCHEID E., GALICKA -FAU K., ANDRIEUX M., LEGROS C., GALLET I., HERBST M., SCHAMM S. Characterization of ZrO_2 thin films deposited by MOCVD for high-density 3D capacitors. *Microelect. Eng*., 2009, Vol 86, Issue 10, p 2034-2037

13 HE Jilin, YANG Guoqi, PAN Luntao, LIU Hongdong, BAO Xifang, "Flake tantalum powder for manufacturing electrolytic capacitors", *Rare Metals*, 2008, Vol. 27, Issue 1, p 22-26

14 RIEKKINEN T., MOLARIUS J. Reactively sputtered tantalum pentoxide thin films for integrated capacitors. *Microelect. Eng*., 2003, Vol. 70, Issues 2-4, p 392-397

15 NG C. H., HO C.-Sing, CHU Shao-FU Sanford and SUN Shi-Chung. MIM capacitor integration for mixed-signal/RF applications. *Electron Devices, IEEE Transactions*,. 2005, Volume 52, Issue 7, p 1399- 1409

16 LANDRAGIN J-P. Dans toutes ses applications l'inductance se miniaturise, *Electronique* n°148**;** Juin 2004

17 ZIAIE B., KOCAMAN N. K., and NAJAFI K. A Generic Micromachined Silicon Platform for Low-Loss Low-Power Transceivers. Proceedings, 9th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, 1997, p 257

18 WANG S., ZHOU H., LUO L. Sintering and Crystallization of Cordierite Glass Ceramics for High Frequency Multilayer Chip Inductors. *Mat. Resea. Bull*,. 2003, Vol 38, Issue 8, p 1367-1374

19 KIMBRO D. RF inductors: choose ceramics. *Opinion, Electronic News*,Nov 18, 2002

20 TANG Xiao-Li, ZHANG H.W., SU H., SHI Y., JIANG X.D. Characteristics of Thin Film Inductors Using Magnetic Multilayered Films with Ceramic Intermediate Layers. *J. Magnet. and Magnet. Mat*., 2005, Volume 294, Issue 1, 2005, p 49-52

21 MATTERS-KAMMERER M., MACKENS U., REIMANN K., PIETIG R., HENNINGS D., SCHREINEMACHER B., MAUCZOK R., GRUHLKE S., MARTINY C. Material properties and RF applications of high k and ferrite LTCC ceramics. *Microel. and Reliability,*. 2006, Vol. 46, Issue 1, p 134-143

22 PISANI M. B., HIBERT C., BOUVET D., BEAUD P., IONESCU A. M. Copper/polyimide fabrication process for above-IC integration of high quality factor inductors. *Microelect. Eng*., 2004, Volumes 73-74, p 474-479

23 BURGHARTZ Joachim N. Silicon RF Technology - The Two Generic Approaches. http://www.inst.bnl.gov/~poc/wireless/silicon_rf_technology.pdf

24 NG Kiat T., REJAEI Behzad, and BURGHARTZ Joachim N. Substrate Effects in Monolithic RF Transformers on Silicon. *Microwave theory and tech*., 2002, Vol. 50, NO. 1, p 377

25 CAO Yu, GROVES R. A., HUANG Xuejue, ZAMDMER Noah D. PLOUCHART Jean-Olivier, Richard, WACHNIK A., KING Tsu-Jae, HU Chenming. Frequency-Independent Equivalent-Circuit Model for On-Chip Spiral Inductors. *J. Sol. Stat. Circuits*., 2003, VOL. 38, NO. 3, p 419

26 LIU Z., DING Y., LIU L., and LI Z. Fabrication planar coil on oxide membrane hollowed with porous silicon as sacrificial layer. *Sensors and Actuators A*., 2003, Vol 108, Issues 1-3, p 112-116

27 LIU F., YANG C., REN T. L., LIU L. T., FENG H. G., WANG A. Z., LONG H. B., YU J. Fully integrated ferrite-based inductors for RF ICs. *Tech. Digest, IEEE Int. Conf. Solid-State Sensors*, Actuators and Microsystems., 2005, pp 895-898

28 BURGHARTZ J. N., JENKINS K. A., SOYUER M. Multilevel-spiral inductors using VLSI interconnect technology. *IEEE Electron Device Lett.*, 1996, Vol 17, p 428-430

29 ZOLFAGHARI A., CHAN A., RAZAVI B. Stacked Inductors and Transformers in CMOS Technology. *IEEE J. Solid-State Circuits*., 2001, Vol. 36, p 620-628

30 ASHBY K. B., KOULLIAS I. A., FINLEY W. C., BASTEK J. J., and MOINIAN S. High Q inductors for wireless applications in a complementary silicon bipolar process. *IEEE J. Solid-State Circuits*., 1996, Vol. 31, p 4–9

31 BURGHARTZ J. N., SOYUER M., JENKINS K. A., and HULVEY M. D. High-Q inductors in standard silicon interconnect technology and its application to an integrated RF power amplifier. *in IEDM Tech. Dig.*, 1995, p 1015–1017

32 BURGHARTZ J. N., EDELSTEIN D. C., JENKINS K. A., JAHNES C., UZOH C., O'SULLIVAN E. J., CHAN K. K., SOYUER M., ROPER P., and CORDES S. Monolithic spiral inductors fabricated using a VLSI Cu-damascene interconnect technology and low-loss substrates. *in IEDM Tech. Dig.*, 1996, p 99–102

33 YANG C., LIU F., REN T., and LIU L. On-chip integrated inductors with ferrite thin-films for RF IC. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*., 2006, Vol. 19, No. 5, pp 1930-1933

34 YANG C., REN T. -L., LIU L. -T., ZHAN J., WANG X., WANG A., WU Z., and LI X. On-chip soft-ferrite-integrated inductors for RF IC. *IEEE Dig., 15th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS),* 2009, p 785-788

35 OHGURO T., ISHIKAWA T., SAMATA S., KAWASAKI A., NAGANO T., YOSHITOMI T., and TOYOSHIMA T. High performance digital-analog mixed device on a Si substrate with resistivity beyond 1 k ohms.cm. *IEDM Tech. Dig*., 2000, pp 757–760

36 BURGHARTZ Joachim N., Fellow, IEEE, and Behzad Rejaei, On the Design of RF Spiral Inductors on Silicon. *Ieee Transactions On Electron Devices*., 2003, Vol. 50, NO. 3, p 718-729

37 CHANG J. Y.-C., ABIDI A. A., and GAITAN M. Large suspended inductors on silicon and their use in a 2-_m CMOS RF amplifier. *IEEE Electron Device Lett*., 1993, Vol. 14, pp 246–248

38 OZGUR M., ZAGHLOUL M.E., GAITAN M. *IEEE International Symposium on Circuits and System*, Geneva, Switzerland., 2000, pp V185–V188

39 KIM B.-K., KO B.-K., and LEE K. Monolithic planar RF inductor and waveguide structures on silicon with performance comparable to those in GaAs MMIC. *in IEDM Tech. Dig.*, 1995, pp 717–720.

40 LIAO C., HUANG T.-H., LEE C.-Y., TANG D., LAN S.-M., YANG T.-N., and LIN L.-F. Method of creating local semi-insulating regions on silicon wafers for device isolation and realization of high-Q inductors. *IEEE Electron Device Lett.*, 1998, Vol. 19, pp 461–462

41 WANG Xi-Ning, ZHAO Xiao-Lin, ZHOU Yong, DAI Xu-Han, CAI Bing-Chu. Fabrication and performance of novel RF spiral inductors on silicon. *Microelect. J*., 2005, Vol. 36, p 737–740

42 ERZGRÄBER H.B., GRABOLLA T., RICHTER H.H., SCHLEY P., WOLFF A. *in: Proceedings of IEDM,* San Francisco, USA, 1998, pp 535–539

43 FARCY A., CARPENTIER J.-F., THOMAS M., TORRES J., ANCEY P. Integration of high-performance RF passive modules (MIM capacitors and inductors) in advanced BEOL. *Microelect. Eng*., 2008, Vol. 85, p 1940–1946

44 KUNDU A., SETHI S., MONDAL N.C., GUPTA B., LAHIRI S.K., SAHA H. Analysis and optimization of two movable plates RF MEMS switch for simultaneous improvement in actuation voltage and switching time. *Microelect. J., In Press*, Corrected Proof, Available online 13 April 2010

45 SAHA Shimul Chandra, SAGBERG Håkon, POPPE Erik, JENSEN Geir Uri, FJELDLY Tor SÆTHER A., Trond. Tuning of resist slope with hard-baking parameters and release methods of extra hard photoresist for RF MEMS switches. *Sensors and Actuators A: Physical*., 2008, Vol. 143, Issue 2, p 452-461

46 LEE Hee-Chul, PARK Jae-Hyoung, PARK Yong-Hee. Development of shunt type ohmic RF MEMS switches actuated by piezoelectric cantilever. *Sensors and Actuators A: Physical*., 2007, Vol. 136, Issue 1, p 282-290

47 PHAM N. P., K. NG T., BARTEK M., P. SARRO M., REJAEI B., and BURGHARTZ J. N. A Micromachining Post-Process Module for Rf Silicon Technology. *in IEDM Tech. Dig*., 2000, p 481–484.

48 POLYAKOV A., BARTEK M., and BURGHARTZ J. N. Mechanical stability and handling-induced failure of micromachined wafers for RF applications. *Dig. Papers, Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems*., 2001, p 102–109

49 XIE Y.H., FREI M.R., BECKER A.J., KING C.A., KOSSIVES D., GOMEZ L.T., and THEISS S.K. An Approach For Fabricating High Performance Inductors On Low Resistivity Substate. *IEEE J. of Solid-State Circuits*., 1998, Vol. 33, p 1433

50 CHONG K., and XIE Y.H. Low capacitance and high isolation bond pad for high-frequency RFICs. *IEEE Elec. Device. Let*. 2005, Vol. 26, p 746

51 YOU S.Z., LONG Y.F., XU Y.S., ZHU Z.Q., SHI Y.L., LAI Z.S., LI Z.F., LU W. and LI A.Z. Fabrication and characterization of thick porous silicon layers for rf circuits. *Sensors and Actuators A.*, 2003, Vol. 108, p 117

52 UHLIR A., *Bell System Tech. J.*, 1956, Vol *35*,p 333–347

53 FULLER C. S., DITZENBERGER J. A. Diffusion of Donor and Acceptor Element in Silicon. *J.Appl. Phys*., 1956, Vol. 27, p 544–553

54 TURNER D. R. Electropolishing silicon in HF acid solutions. *J. Electrochem. Soc*., 1958, Vol 105, p 402-408

55 SCHMIDT P. F., KEIPER D. A. On the Jet Etching of N-Type Si. *J. Electrochem. Soc*., 1959, Vol. 106, issue 7 ,p 592-596

56 ARCHER R. J. Stain films on Silicon. *J. Phys. Chem. Solids*., 1960, Vol. 14, p 104

57 TURNER D.R. In The Electrochemistry of Semiconductors. (Ed. P. J. Holmes), *Academic Press, London*, New York., 1962, p 155-204

58 GEE A. Electrochemiluminescence at a Silicon Anode in Contact with an Electrolyte. *J. Electrochem. Soc*., 1960, Vol. 45 107, p 787–788

59 MEMMING R., SCHWANDT G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surf.Sci*., 1966, Vol. 4, issue 2, p 109-124

60 THEUNISSEN M. J. J., APPELS J. A., VERKUYLEN W. H. C. G. Application of Preferential Electrochemical Etching of Silicon to Semiconductor Device Technology. *J. Electrochem. Soc*., 1970, Vol. 117, p 959–965.

61 WATANABE Y., SAKAI T. Application of a thick anode film to semiconductor devices. *Rev. Electron. Commun. Labs*., 1971, Vol. 19, p 899-903.

62 THEUNISSEN M. J. J. Etch Channel Formation During Anodic Dissolution of n-type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid. *J. Electrochem. Soc*., 1972, Vol. 119, p 351-360

63 LEHMANN V., FÖLL H. Minority carrier diffusion length mapping in silicon wafers using a Si-electrolyte –contact. *J. Electrochem, Soc*., 1988, Vol. 135, p 2831–2835.

64 BOMCHIL G., HERINO R., BARLA K., PFISTER J C. Pore Size Distribution in Porous Silicon Studied by Adsorption Isotherms. *J. Electrochem. Soc*., 1983, Vol. 130, issue 7, p 1611–1614

65 ARITA Y. Formation and oxidation of porous silicon by anodic reaction. *J. Cryst. Growth*., 1978, Vol. 45, p 383–392

66 UNAGAMI T. Oxidation of Porous Silicon and Properties of Its Oxide Film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, Vol. 2, p 231–241

67 HOLMSTROM R. P., CHI J. Y. Complete Dielectric Isolation By Highly Selective And Self-Stopping Formation Of Porous Silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, Vol. 42, p 386-388

68 PICKERING C., BEALE M. I. J., ROBBINS D. J., P. PEARSON J., GREEF R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon. *J. Phys. Solid State.*, 1984, Vol. 17, p 6535-6552

69 CANHAM L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, Vol. 57, p 1046-1048.

70 BSIESY A., VIAL J.C., F. GASPARD, HÉRINO R., LIGEON M., MULLER F., ROMESTAIN R., WASIELA A; HALIMAOUI A.and BOMCHIL G. *Photoluminescence of High Porosity and of Electrochemically Oxidized Porous Silicon Layers*', Surf. Sci., 1991, Vol 254, 195.

71 CHEN Q., ZHU J.,X. LI G., FAN C.G, ZHANG Y.H. Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etchning. *Phys. Lett. A*., 1996, Vol. 220, p 293-296

72 OHJI H., TRIMP P.J., FRENCH P.J. Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid. *Sensors and Actuators, A*., 1999, Vol. 73, p 95-100

73 HERINO R., BOMCHIL G., BARLA K., BERTRAND C., GINOUX J. L. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, *Journal of the Electrochemical Soc.*, 1987, Vol. 134, No. 8, pp 1994-2000

74 UNNO H., IMAI K., MURAMOTO S. Dissolution reaction effect on porous-silicon density, *J. Electrochem. Soc*., 1987, Vol. 134, p 645–648

75 BERGER S., QUOIZOLA S., FAVE A., OULDABBES A., KAMINSKI A., PERICHON S., CHABANE-SARI N-E., BARBIER D., LAUGIER A. Liquid phase epitaxial growth of silicon on porous silicon forphotovoltaic applications, *PCCG-VI: Polish Conference on Crystal Growth.*, 2001, Vol. 36, N. 8-10, p 1005-1010

76 V. LEHMANN, *Electrochemistry of Silicon*, Verlag GmbH : Wiley-VCH, 2002, 273p.

77 BEALE M. I. J., BENJAMIN J. D., UREN M. J., CHEW N. G., and CULLIS A. G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon, *Journal of Crystal Growth*., 1985, Vol. 73, No. 3, p 622-636

Deuxième partie

Mise en œuvre du silicium poreux

Mise en œuvre du silicium poreux

1 Fabrication du silicium poreux

La fabrication du silicium poreux est effectuée par électrolyse du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique HF ou toute autre solution contenant des ions fluorures F^- soumis à un courant électrique.

L'anodisation du silicium est une réaction électrochimique faisant intervenir plusieurs phénomènes physico-chimiques. Comme pour toute réaction électrochimique, l'anodisation du silicium nécessite l'utilisation d'un réacteur composé de matériaux inaltérables, adaptés au type d'électrolyte utilisé.

La fabrication du silicium poreux doit être réalisée avec précaution, compte tenu de la nature de l'électrolyte principalement composé d'acide fluorhydrique et des intensités de courant électrique très importantes de l'ordre d'une dizaine d'ampères.

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE), plus connu sous le nom commercial « *teflon®* », est généralement utilisé pour la fabrication de ce type de cuve électrolytique. D'autres matériaux peuvent être utilisés tels que le polypropylène (PP) ou le polyfluorure de vinylidène de fluore (PVDF). Le PVC (polychlorure de vinyle) est également un matériau intéressant pour la réalisation de cellules électrolytiques, celui-ci étant peu onéreux avec une résistance mécanique supérieure à celle du PTFE. De plus, les éléments en PVC peuvent être facilement collés, ce qui n'est pas le cas du PTFE [1]. L'ensemble des éléments constitutifs de la cuve tels que les vis, les hublots et les joints, doivent répondre aux mêmes exigences.

Les vis sont généralement en polypropylène ou en PVC. Les hublots peuvent être en PVC transparent, en plexiglas (polymétacrylate de méthyle PMMA) ou bien encore en saphir. Le PMMA est relativement transparent en dessous de 10 % vol. d'acide HF. Celui-ci devient opaque à concentrations supérieures et l'utilisation du PVC devient alors plus appropriée [1].

Les joints sont généralement en acrylonitrile butadiène (tel que le perbunan) [1] et résistent parfaitement jusqu'à des concentrations d'acide HF de 50% vol. Cependant, en cas de risque de contamination du silicium, il conviendra d'utiliser des joints en vinylidene fluoro-hexafluoropropylène (joints viton) [2].

1.1 Cellules d’anodisation

Une cellule électrolytique se compose généralement d’une ou deux cuves, de deux électrodes, d’un porte échantillon, et éventuellement de hublots transparents en saphir pour permettre l’éclairement des échantillons pendant la réaction d’anodisation. On distingue deux types de cellules électrolytiques.

1.1.1 Cellule d'anodisation à simple cuve

Ce type de cellule (figure 1), se compose d’une seule enceinte contenant la solution électrolytique (HF + solvant(s)). La plaquette ou l’échantillon de silicium est placé soit au fond, soit plaqué contre la paroi de la cellule, où un joint torique assure l’étanchéité de l’enceinte. La plaquette de silicium constitue l’anode du système. L’ohmicité du contact arrière est généralement assurée par un dépôt métallique, communément d’aluminium.

Dans le cas du silicium de type N, qui nécessite comme nous le verrons un apport de lumière, le dépôt métallique est remplacé par une grille métallique plaquée de manière à ce que la lumière puisse éclairer l’échantillon ou la plaquette de silicium.

Un dopage de la face arrière peut être nécessaire afin d’améliorer le contact ohmique. Il consiste en une implantation de dopants (typiquement: 10^{15} atomes de bore/ cm^2 à 80KeV pour du silicium de type P ou de phosphore dans du silicium de type N) suivie d'un recuit de réactivation à 1000 °C pendant 30 minutes [3]. On peut également procéder à un dopage par diffusion de dopants à partir d’une source gazeuse (type $POCl_3$ ou B_2H_6) ou bien d’un sol-gel dopé (SOD : *Spin On Diffusion*), déposé par centrifugation. De la qualité du contact ohmique en face arrière des échantillons dépendra l’uniformité des lignes de courant sur toute la surface de la zone anodisée et donc l’homogénéité de la couche de silicium poreux (PS).

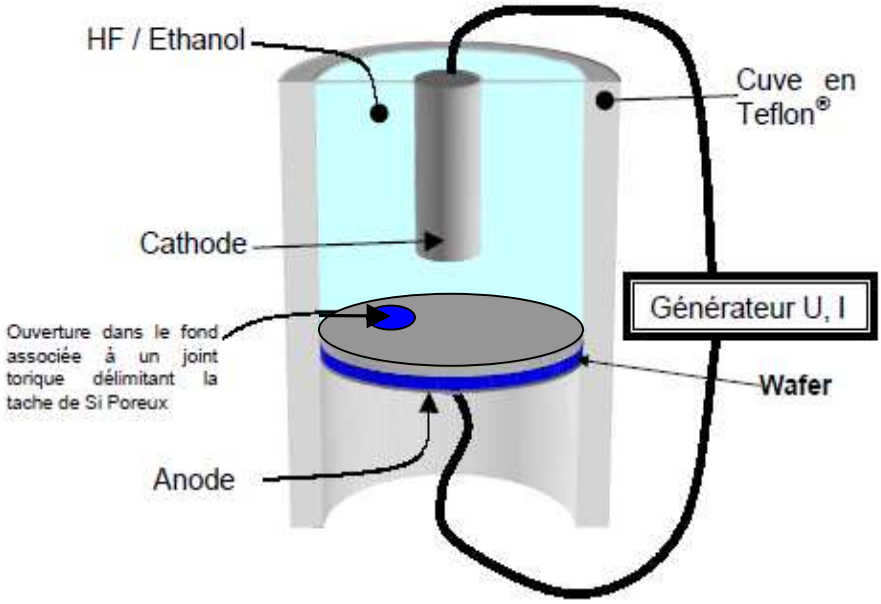


Figure 1 : Cellule d'anodisation simple [3]

L'électrode placée dans le bain électrolytique referme le circuit via la source de courant (Figure 1). L'électrode doit supporter les conditions de la réaction électrolytique du silicium et notamment pouvoir résister à l'attaque de l'acide fluorhydrique. Les électrodes en contact avec la solution électrolytique sont généralement réalisées en platine.

1.1.2 Cellule d'anodisation à double réservoir

Cette cellule, illustrée figure 2, est constituée de deux réservoirs contenant généralement la même solution électrolytique.

Les deux réservoirs sont séparés par un support en Teflon® recevant l'échantillon ou la plaquette de silicium. Il est conçu pour traiter la totalité de la surface d'une plaquette ou n'exposer qu'une partie.

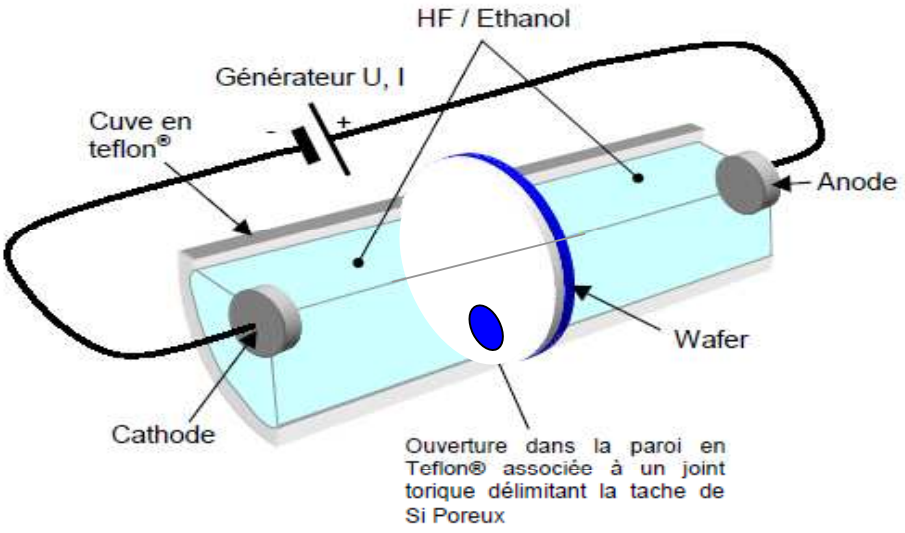


Figure 2 : Cellule d'anodisation à double réservoir [3]

La plaquette de silicium est placée verticalement entre les deux réservoirs contenant la solution électrolytique. L'ouverture au travers de laquelle se produit l'anodisation du silicium est généralement évasée de manière à ce que les bulles qui se forment pendant la réaction chimique puissent s'échapper, assurant ainsi une bonne homogénéité de la couche de silicium poreux sur toute la superficie du motif défini par l'ouverture.

Des électrodes en platine ou en or [4] sont placées à l'extrémité de chaque réservoir. Des hublots en saphir, résistant à l'acide fluorhydrique HF, permettent d'éclairer la face avant ou arrière de l'échantillon.

1.1.3 Effets induits par les électrodes

les électrodes doivent être résistantes vis-à-vis de l'agressivité de la solution électrolytique. Néanmoins, celles-ci peuvent interagir sur la réaction.

Dans le compartiment anodique, les ions organiques de type carboxylates $RCOO^-$ (provenant d'un acide organique tel que l'acide formique, acétique, etc.) peuvent se transformer en alcanes (de formule C_nH_{2n+2}) [5] en milieu aqueux avec dégagement de gaz carbonique.

Dans le compartiment cathodique, une réduction des espèces, notamment en milieu acide peut se produire. A titre d'exemple, les espèces oxygénées telles que les acides carboxyliques se transforment en alcools.

D'autre part, côté anode, les acides carboxyliques tels que l'acide acétique donnent lieu à la formation d'hydrocarbures ou d'alcools selon les réactions de Kolbe et Hofer-Moest respectivement [5]. La réaction dépend de la nature de l'électrode utilisée. Ainsi, en présence d'une électrode de platine ou d'or, l'oxydation des espèces s'effectue par transfert d'un électron, et donnera lieu à un composé hydrocarboné plutôt qu'à un composé oxygéné tel qu'un alcool.

De plus, toujours au niveau de l'anode, les acides carboxyliques en présence de fluorures, donnent lieu à des acides perfluorocarboxyliques [5]. Les composés perfluorés organiques sont inertes chimiquement. Leur formation se fait par électrolyse des composés organiques dans l'acide fluorhydrique à une température comprise entre 0 et 20° C et à un potentiel inférieur à 10V et une densité de courant de l'ordre de 20 mA/cm^2.

Ces phénomènes sont illustrés ci-dessous et on parle d'élimination anodique. Si on exclut le départ de deux atomes d'hydrogène, ce type de réaction engendre l'élimination du CO_2. Nous avons un dégagement de gaz carbonique (eq.1) suivi de l'élimination d'un proton (eq.2) et formation d'un cycloalcane :

Exemple :

$$CH_3CH_2CH_2CO_2^- - 2é \longrightarrow CO_2 + CH_3CH_2CH_2^+ \qquad \textit{Eq.1}$$

$$CH_3CH_2CH_2^+ \longrightarrow H^+ + \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} + CH_3CH{=}CH_2 \qquad \textit{Eq.2}$$

$$CH_2$$

La réaction de Kolbe est un couplage anodique. Elle peut se résumer comme suit :

$$RCO_2^- - 2é \longrightarrow CO2 + R^{\cdot} \qquad \textit{Eq. 3}$$

$$2R^{\cdot} \longrightarrow R\text{-}R \qquad \textit{Eq. 4}$$

R : radical organique composé de carbone et d'hydrogène

$R^{\cdot}$: radical neutre portant un électron. Deux radicaux ainsi formés se combinent ou se couplent (R-R) tel illustré dans l'équation 4

Ce type de réaction est favorisé par :

- Des potentiels positifs et de fortes densités de courant [5]

- Electrode en platine

- Milieu faiblement acide de façon à favoriser l'ionisation du radical carboxylique RCO_2^-

- en présence de solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile

1.2 Les électrolytes

Les électrolytes utilisés pour l'anodisation du silicium sont classés selon leurs constituants ou selon leurs pH. Les électrolytes aqueux sont très souvent utilisés dans les procédés électrochimiques du silicium. Cependant, des électrolytes organiques avec ou sans eau sont également utilisés. L'électrolyse du silicium dans des solutions exemptes d'eau, à base de HF et d'acétonitrile [6,7] ou de diméthylformamide (DMF) [8] sont raportées.

L'acide HF est un acide faible (sa dissociation en solutions aqueuses est faible). En solution aqueuse, l'acide HF se dissocie en ions F^- et H^+, ainsi que sous la forme d'espèces hydrofluorées comme le HF_2^- ou $(HF)_2$, selon les réactions suivantes :

$HF = H^+ + F^-$ *Eq.5*

avec la constante de dissociation

$K_1 = ([F^-]\,[H^+])/[HF] = 6.71 \times 10^{-4}$ mol l^{-1} [1] *Eq. 6*

$HF + F^- = HF_2^-$ *Eq. 7*

avec la constante de dissociation

$K_2 = ([HF]\,[F^-])/[HF_2^-] = 3.86$ l mol^{-1} [9] *Eq.8*

$2HF = (HF)_2$ *Eq.9*

avec la constante de dissociation

$K_3 = [(HF)_2]/([HF])^2 = 2.71$ l mol^{-1} [1] *Eq.10*

Les constantes de dissociation varient avec la concentration initiale de l'acide fluorhydrique HF et sont données ci-dessus. La constante de dissociation K_1 indique la faible dissociation du HF et la forte tendance à la formation des espèces HF_2^- et $(HF)_2$. Les explications avancées sont encore controversées. La faible dissociation est attribuée à la forte liaison H-F, comparée aux énergies de liaison des autres acides halogénés tel que l'acide chlorhydrique, et à la présence du dimère $(HF)_2$ [10] et aux polymères d'acide fluorhydrique qui peuvent se former et qui se présentent sous forme annulaire [11].

Des mesures spectroscopiques montrent la présence de couples $H_3O^+F^-$, qui pourraient être responsables du faible taux de dissociation de la molécule d'HF [12]. Les espèces telles que $(HF)_2F^-$, $(HF)_3F^-$ et $(HF)_4F^-$ ne sont présentes qu'à partir d'une concentration de 1 mol/l [13] et peuvent contribuer davantage à affaiblir le taux de dissociation de l'acide fluorhydrique HF à des concentrations supérieures [14].

C. Serre et al. ont rapporté que lorsque de fortes densités de courant sont appliquées, la réaction de dissolution électrochimique du silicium se produit via la formation d'une couche d'oxyde anodique mince [15]. Ils concluent ainsi, que dans ces conditions d'anodisation du silicium, les espèces HF, $(HF)_2$ et le HF_2^- pourraient être les éléments intervenant dans le mécanisme de dissolution du silicium. Ceci est supporté par le fait que F^- est inactif dans la cinétique de la dissolution électrochimique du silicium [15]. Cependant, Le HF_2^- est inactif dans la gamme des concentrations étudiées (fortes concentrations), et de ce fait, le HF ainsi que ses polymères ($(HF)_N$) restent les espèces électroactives lors de la dissolution du silicium [1].

En solution, les différentes espèces présentes telles que l'eau ou celles issues de solvants organiques, influencent la dissociation de la molécule HF, ce qui impacte le déroulement de la réaction de formation du silicium poreux, via les phénomènes de diffusion des espèces fluorées et autres provenant des solvants à l'intérieur des pores, de solvatation des molécules de HF et des phénomènes de surface via les agents tensioactifs qui peuvent être utilisés.

1.2.1 Mouillabilité du silicium

Le mouvement des molécules dans un électrolyte est bien plus libre en volume qu'en surface. L'addition de nouvelles molécules dans un solvant peut modifier l'équilibre des molécules composant le solvant de façon considérable, sauf si les quantités ajoutées sont faibles. C'est le cas par exemple des solutions dites « diluées ».

Cependant, il existe des molécules, dites « tensioactives » qui, même ajoutées en quantités très faibles, sont capables de modifier très fortement le système et donc les interactions entre les molécules.

Les molécules tensioactives ont pour but d'améliorer le contact entre un fluide (liquide ou gaz) et la surface solide en abaissant la tension superficielle qui s'exprime en Newton par unité de surface.

Dans le tableau 1 sont représentées des valeurs de tensions superficielles de différents liquides. Un liquide sera d'autant plus mouillant que sa tension superficielle (ou de surface) sera faible.

Tableau.1 **:** Tension superficielle pour différents solvants en Newton par unité de longueur [16]

Liquide	**Temp.** (°**C**)	**Tension de surface,** γ (10^{-3} N·m^{-1})
Acide acétique	20	27.6
Acétone	20	23.7
Diéthyl-ether	20	17.0
Ethanol	20	22.3
Ethanol (40%) + Eau	25	29.6
Glycérol	20	63.0
Isopropanol	20	21.7
Méthanol	20	22.6
Octane	20	21.8
Eau	0	75.6
Eau	20	73.0
Eau	25	72.0
Eau	100	58.8
Mercure	20	436.0

Remarque : Les pourcentages des mélanges sont exprimés en pourcentages massiques.

La tension de surface d'un liquide est liée à la température, ainsi, la tension de surface diminue lorsque celle-ci augmente (voir tableau 1).

Ces molécules tensioactives se distribuent plus favorablement dans les couches superficielles de la solution, c'est-à-dire au niveau de l'interface solide-liquide.

1.3 Autres paramètres influants sur la formation du silicium poreux

Les paramètres pouvant influencer la réaction d'anodisation du silicium et sa transformation en silicium poreux sont :

1- L'intensité de l'illumination : qui peut jouer un rôle important, notamment dans le silicium de type N [17,18], avec la génération de paires électrons-trous pour la production de trous. L'illumination est généralement appliquée en face arrière de la plaquette de silicium.

2- Le temps de réaction : la formation du silicium poreux nécessite parfois un délai pour l'initiation des pores. De ce fait, le temps de réaction est un paramètre important de la fabrication du silicium poreux. Il a un impact sur les caractéristiques du silicium poreux du point de vue de l'épaisseur, la porosité et la tenue mécanique comme nous le verronsdans le chapitre III [19].

3- La température : l'influence de la température n'est pas très discutée dans les publications, néanmoins, des travaux ont démontré l'effet de la température sur la porosité du silicium poreux, la vitesse de gravure chimique [20] ainsi que sur la structure et la photoluminescence du silicium poreux [21].

4- L'agitation : l'agitation peut être un paramètre pertinent pour l'homogénéité de la solution et dans la mesure où elle pourrait améliorer l'évacuation des bulles se formant au niveau de l'interface de formation du silicium poreux d'où une meilleure homogénéité de la distribution du courant électrique [1].

2 Théories de la formation du silicium poreux

2.1 Formation des macropores sur silicium de type N selon le modèle dit « breakdown »

Au début des années 70, plusieurs travaux ont mis en évidence la formation de pores dans le silicium de type N, à l'issue d'anodisations dans des solutions d'acide HF dans l'obscurité [22,23]. La taille et le nombre de ces pores dépendaient du niveau de dopage et du potentiel électrique appliqué.

La figure 3 montre des caractéristiques I-V (courant –potentiel) où on note la variation de l'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué pour différents niveaux de dopage de substrats de type P.

En s'appuyant sur les caractéristiques I-V, R. L. Meek [24,25] a noté des valeurs élevées de densité de courant observées lors de l'anodisation du silicium de type N^+ dans l'obscurité, et qu'il attribue à un phénomène appelé « barrier breakdown ».

Ce phénomène est reporté comme étant dû à un effet tunnel entre les états d'énergies à la surface du silicium et la bande de conduction. Ce phénomène d'injection n'est pas uniforme, mais localisé.

D'autres travaux ont montré que la structure du matériau restant était monocristalline, et en ont donc conclu que la structure poreuse formée représente le silicium restant après anodisation [19].

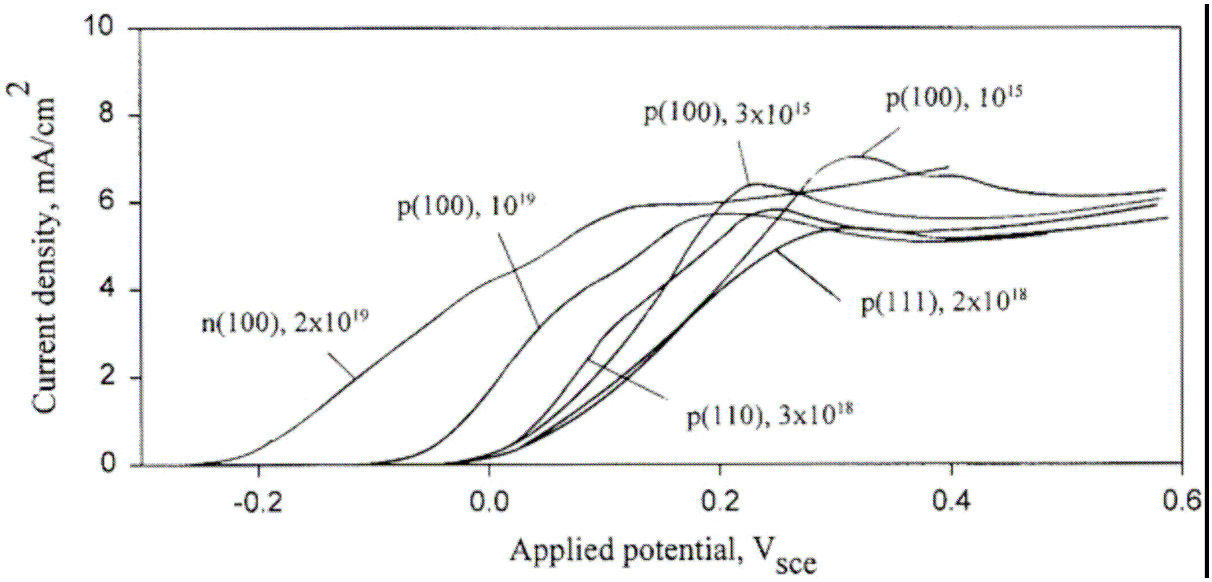


Figure 3 : Exemple de courbe i-V de différents types de silicium à 1% Vol. HF d'après [19]

2.2 Modèle de Beale

Cette théorie proposée par M. I. J. Beale repose sur l'idée d'une désertion des parois du silicium poreux par les porteurs libres, de sorte qu'aucun échange de charges ne puisse se produire à l'exception du passage du courant au fond des pores. Le fond des pores est le lieu où le champ électrique sera le plus élevé, et sera d'autant plus important que le rayon de courbure au fond des pores sera petit [19].

Dans le silicium de type P faiblement dopé, le transfert de charge se fait par émission thermoïonique. Plus le rayon de courbure à l'extrémité des pores sera petit, plus la hauteur de barrière Schottky sera faible et plus l'intensité du courant sera grande.

X. G. Zhang rapporte que dans les matériaux fortement dopés [19], le courant traverse le fond des pores par effet tunnel. Ici encore, la diminution du rayon de courbure au fond des pores entraîne une diminution de la largeur de la zone de déplétion et une augmentation de la densité du courant au fond des pores.

L'initiation des pores est supposée se produire sur les inhomogénéités de la surface du silicium. Les lignes de courant se focalisent sur les petites dépressions.

Le modèle de M. I. J. Beale apporte une bonne compréhension de la localisation du courant électrique nécessaire à la formation du silicium poreux sur différents substrats de

silicium ainsi que sur la corrélation entre la dimension des pores et la largeur de la zone de déplétion [19].

Cependant, vu que ce modèle ne prend en compte que l'aspect physique du semi-conducteur et ne considère pas les réactions chimiques, il n'apporte que très peu d'information sur la question du changement de la dimension et de morphologie des pores en fonction de la densité de courant et de la concentration en HF.

2.3 Croissance des pores limitée par la diffusion des porteurs

R. L. Smith et al [26,27] ont proposé un modèle qui décrit l'évolution de la morphologie du silicium poreux, en s'appuyant sur l'hypothèse d'une croissance des pores limitée par la diffusion des trous à l'extrémité des pores. La structure du pore est déterminée par la concentration de trous à l'interface et leur longueur de diffusion.

Un trou progressant vers le pore en formation, se dirigera préférentiellement vers le pore le plus proche. Ceci signifie que les extrémités des pores sont plus susceptibles de capter les trous.

Selon ce modèle, la morphologie du silicium poreux est essentiellement déterminée par la longueur de diffusion des trous L_p, qui est une fonction du niveau de dopage. Ainsi, l'espacement entre les pores ne pourra pas dépasser deux fois la longueur de diffusion des trous $2L_p$.

Bien que ce modèle ait permis de retrouver par simulation certaines évolutions morphologiques du silicium poreux, il est malgré tout considéré comme étant trop général pour pouvoir prévoir les différentes morphologies possibles dans les différents types de substrats de silicium. Ainsi par exemple, le passage du courant dans un matériau de type N sous obscurité intervient principalement par injection d'électrons dans la bande de conduction à partir de la surface, et ceci ne peut être expliqué par ce modèle.

En outre, ce modèle ne tient pas compte de la nature des réactions électrochimiques à l'interface et le rend de ce fait incomplet.

2.4 Théorie du confinement quantique (Quantum confinement model)

Pour expliquer la formation de pores de quelques nanomètres formés sur silicium de type P, V. Lehmann et U. Gösele [28] ont proposé, au début des années 90, un modèle qui s'appuie sur l'existence d'un mécanisme de confinement quantique des porteurs.

Le confinement est dû à une augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium et de l'énergie de la hauteur de barrière provoquées par la dimension quantique des cavités poreuses, préservant ainsi les parois entre les pores de toute intrusion de porteurs, et notamment de trous, et empêchant ainsi leur dissolution pendant l'anodisation.

Cette description a ensuite été complétée par St. Frohnhoff et al. [29] pour rendre compte de la distribution des diamètres de pores formés dans le silicium de type P. Le franchissement des trous par effet tunnel des cristallites de silicium a également été proposé comme mécanisme responsable de la formation de la structure poreuse de dimensions quantiques.

Le courant tunnel oscille en fonction de la taille des cristallites, et a été considéré comme responsable de la distribution inégale de la taille des pores et de la stabilité des cristallites de petites tailles dans le silicium poreux.

Cependant, ce modèle n'est pas général et n'explique pas clairement ce qui définit le diamètre des pores dans tous les types de silicium. Or, si la formation des cristallites par confinement quantique - qui n'est pas reliée au niveau de dopage et à la concentration en HF - , était effective, celle-ci devrait alors se produire quel que soit le type de substrat de silicium utilisé. Or, le silicium microporeux ne se forme pas dans tous les cas, ainsi, on ne le retrouve pas dans le silicium de type N placé dans l'obscurité [19].

2.5 Formation localisée des pores

Des travaux entrepris par V. Lehmann et H. Föll [30] en 1990 pour la réalisation de pores localisés sur le silicium de type N, ont montré que l'on pouvait réaliser des macropores verticaux équidistants avec des parois intérieures parfaitement lisses, en localisant le lieu de formation des pores par masquage photolithographique et illumination en face arrière. L'illumination permet de moduler la valeur du courant à potentiel constant, voire de faire varier le potentiel d'anodisation à courant constant.

En agissant sur le niveau d'illumination, V. Lehmann a constaté que les pores se propageaient à des vitesses similaires, quelle que soit la densité de courant appliquée. Il a alors considéré que le front de progression du silicium poreux pouvait être limité par un transfert de masse dans l'électrolyte, au-dessus d'une certaine valeur de courant critique J_1 de formation du silicium poreux [19].

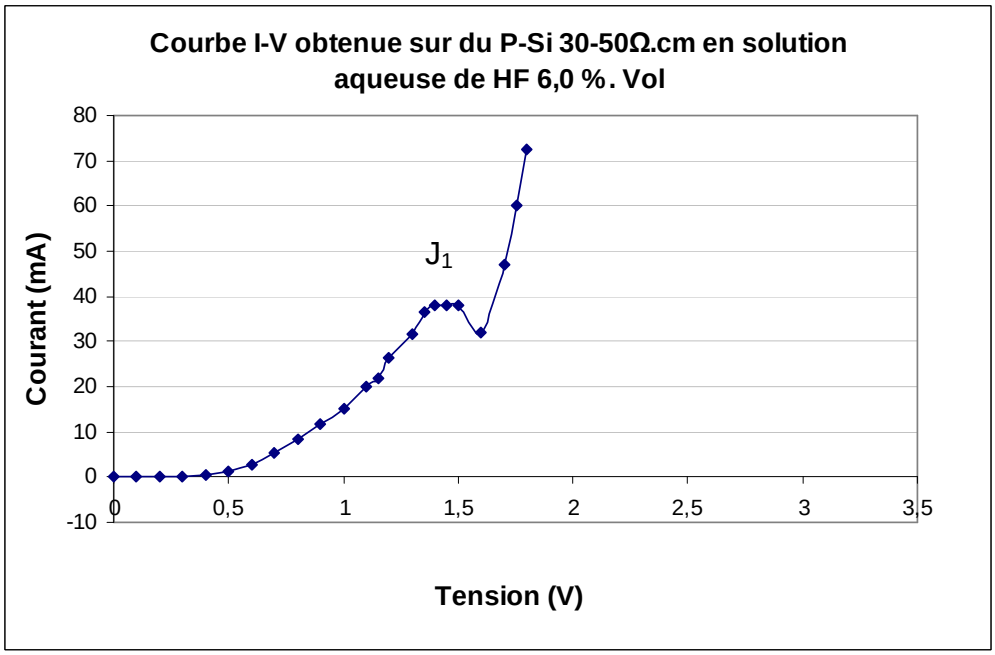


Figure 4 : Exemple d'une courbe typique I-V d'anodisation de silicium dans des solutions de HF

Ainsi, les vitesses relatives de diffusion des porteurs de charges dans le silicium et de transfert de masse dans l'électrolyte détermineraient la morphologie du silicium poreux dans le silicium de type N [19].

A faible densité de courant, la vitesse de réaction serait limitée par le transport des porteurs dans le substrat de silicium jusqu'à l'interface silicium poreux/silicium. Il n'y a aucune accumulation de trous à l'interface de sorte que seule la dissolution du silicium en fond des pores se produit, alors que les parois des pores cessent d'évoluer en raison de l'absence de trous.

A fortes densités de courant, la réaction aux fonds des pores est limitée par le transfert de masse. Les trous s'accumulent aux fonds des pores. L'excès de trous se dirige vers les parois, provoquant ainsi leur dissolution et un élargissement de leurs diamètres.

Quand la concentration des trous dans les parois se rapproche de celle en fonds des pores, la section des pores se met à croître au détriment de leur progression verticale, et donc au détriment de la formation du silicium poreux.

Le taux de croissance des macropores dans le silicium de type N est indépendant du courant d'électrolyse lorsque celui-ci approche la valeur du courant critique J_1 qui est le courant limite au-dessus duquel se produit le phénomène de l'électropolissage [19].

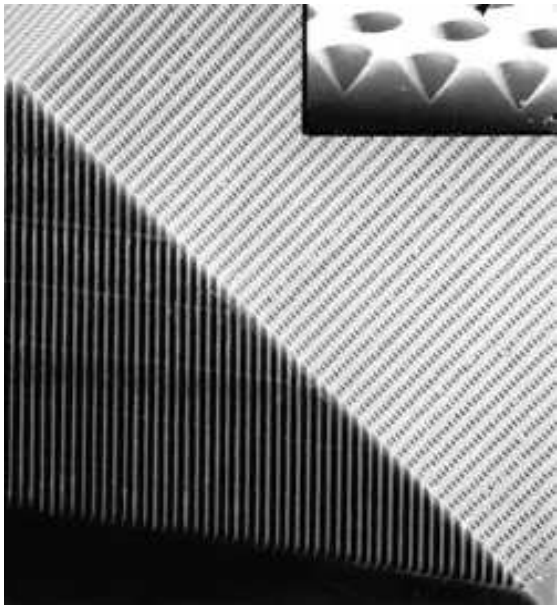


Figure 5 : Exemple de contrôle d'espacement des pores. Image SEM d'un échantillon de silicium de type N (5 Ω.cm, <100>, 3 V, 350 min, 2.5% vol. HF).
Le courant électrique est appliqué de façon cyclique en appliquant une densité de courant de 5 mA.cm^{-2} pendant 45 min puis réduite à 3.3 mA.cm^{-2} pendant 5 min [31] .

Dans une étude réalisée sur du silicium de type N faiblement dopé, et en reportant le diamètre des pores en fonction du courant d'électrolyse et de l'écartement des pores, V. Lehmann [31] a établi que le diamètre évoluait selon la relation suivante :

$$d = p\,(I/J_1)^{1/2} \qquad \textit{Eq. 11}$$

avec p, l'espacement entre deux pores fixé par masquage photolithographique (fig 5). En considérant une croissance parfaitement verticale, l'épaisseur des parois est alors donnée par :

$$W = p\,[1 - (I/J_1)^{1/2}] \qquad \textit{Eq. 12}$$

Les expressions 12 et 13 sont des relations empiriques reliant le diamètre des pores et l'écartement des pores à la densité de courant, pour une concentration en acide fluorhydrique HF et un niveau de dopage donnés dans des conditions spécifiques [19]. Celles-ci ne sont valables que pour des densités de courant d'anodisation relativement faibles par rapport au courant critique J_1, i.e. inférieures à 10 % de la valeur de la densité de courant critique J_1, où

le taux de croissance des pores est supposé augmenter de manière significative avec l'augmentation du courant.

En outre, toujours selon les résultats de V. Lehmann, la réduction de la concentration d'acide fluorhydrique au fond des pores, sous l'effet de la diminution de la diffusion des espèces fluorées, ne serait que de 20% environ, pour une épaisseur de silicium poreux de 150 µm. Ceci indique que la limitation de la diffusion des espèces fluorées n'est pas le seul processus impliqué dans la détermination de la vitesse de progression des pores [19].

2.6 Dissolution du silicium par train d'impulsions de courant (Current Burst Theory)

La théorie proposée par H. Föll et al [32,33] décrit le mécanisme de dissolution du silicium comme une série de réactions électrochimiques qui se produisent dans des unités microscopiques qui se caractérisent par des états de réactivité différents en fonction du temps. Selon ce modèle, l'état de réactivité de ces unités oscille par le même mécanisme d'oscillation impliqué dans la formation-dissolution de l'oxyde de silicium dans des solutions acides contenant des ions fluorures à potentiels anodiques.

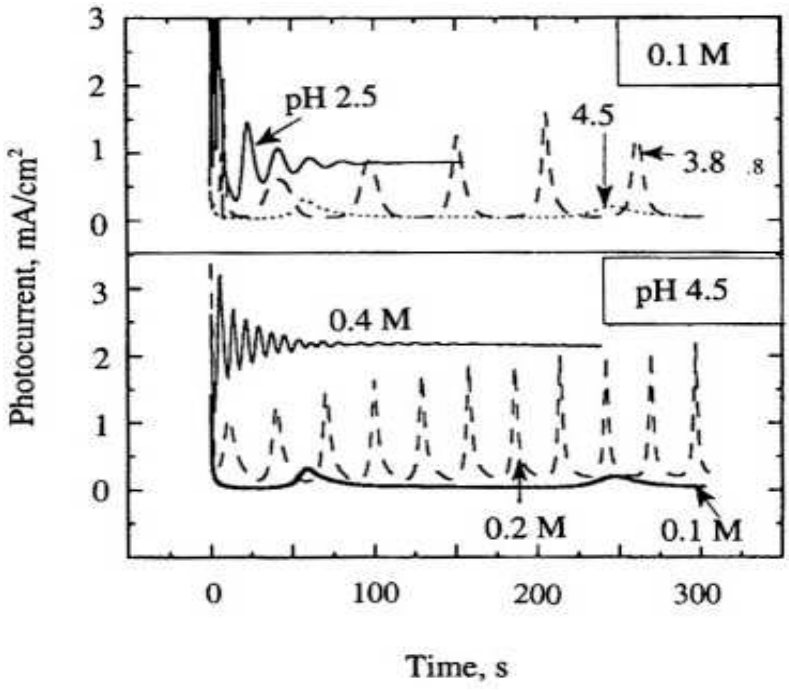


Fig.6 : Exemple de processus d'oscillation du courant électrique sur du silicium de type N illuminé dans des solutions tamponnées de NH_4F.
Graphique du haut : 0.1 M NH_4F à différents pH.
Graphique du bas : NH_4F à 0.1, 0.2 et 0.4 M à un pH de 4.5, l'intensité lumineuse est de 70 mW cm^{-2} et le potentiel anodique de 6V. [19]

Pour expliquer ce phénomène d'oscillation du courant, H. Föll et al ont proposé plusieurs hypothèses :

- La distribution et la circulation du courant n’est pas homogène en fonction du temps et de l’espace, elle est aléatoire à l’interface électrolyte / silicium.

- Chaque microréaction électrochimique, localisée à l’interface, donne lieu à un sursaut de courant correspondant à une dissolution directe du silicium ou bien à une formation puis une dissolution de l’oxyde de silicium

- Les liaisons pendantes à la surface du silicium tendent à se lier aux ions hydrogène en solution, passivant ainsi la surface. Cette passivation influence localement la largeur de la zone d’espace de charge qui oscille également dans le temps.

- Le mécanisme de passivation de surface par l’hydrogène n’étant pas instantané, il participe de ce fait au processus d'oscillation du courant.

- Le nombre de terminaisons hydrogène varie avec l'orientation cristalline. Etant plus élevé dans le plan <111>, la probabilité d’une réaction localisée dans la direction <111> serait plus faible.

Ce modèle est résumé dans la figure 7. Il décrit un cycle de transformation du silicium en fonction du temps et des charges mises en jeu pour chaque cycle par unité de réaction à l’interface électrolyte/silicium. Ainsi, la dissolution directe du silicium se produit au début du cycle à un certain niveau de charge. Le cycle de formation de l’oxyde suit le cycle de la dissolution directe du silicium et fait intervenir un plus grand nombre de charge. S’en suit la dissolution de l’oxyde qui ne fait intervenir aucune charge puisque la dissolution est purement chimique via l’acide fluorhydrique. Le cycle se termine par la passivation via une terminaison hydrogène [19].

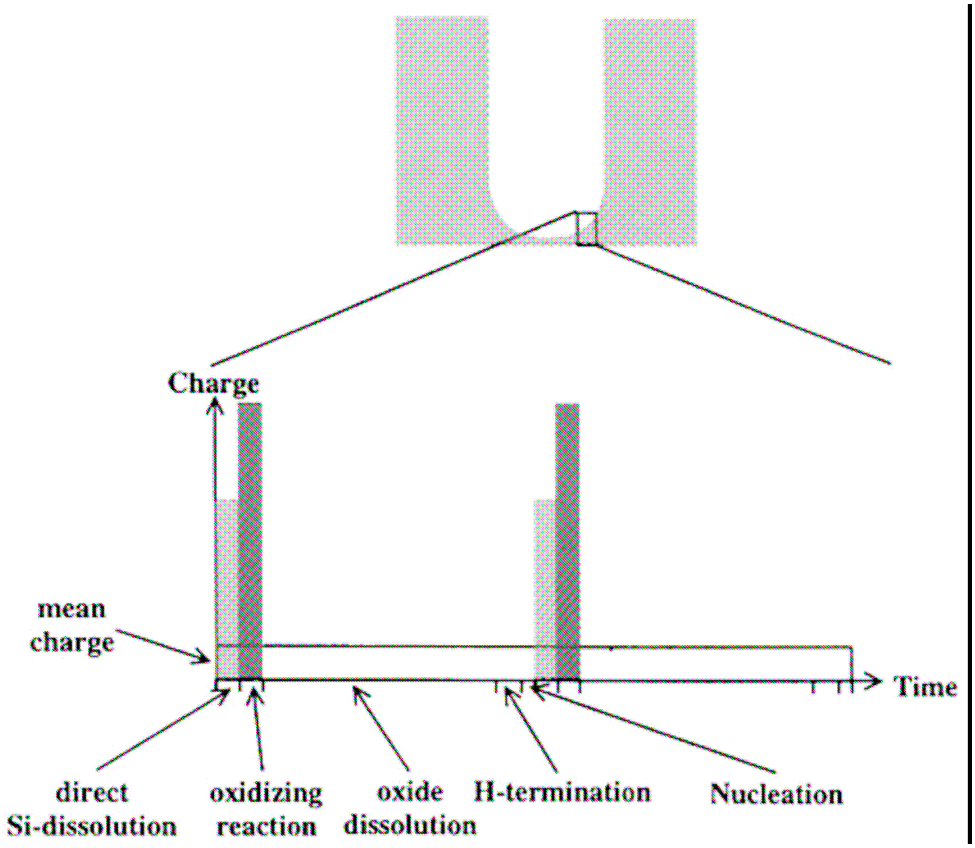


Figure 7 : Diagramme schématique de l'évolution de la densité de charges en fonction du temps (selon [19])

Néanmoins, il ne s'agit ici encore que d'un modèle comportemental décrivant la dissolution du silicium et la formation du silicium poreux. Selon H. Föll et al, il est extrêmement difficile à un modèle d'exprimer sous forme mathématique tous les phénomènes induits dans la formation du silicium poreux, car une expression mathématique devrait inclure tous les paramètres opératoires et expliquer tous les phénomènes observés [19]. Aussi, certaines des règles énoncées dans cette théorie sont incertaines. A titre d'exemple, il n'y a aucune base physique et chimique que l'oxyde couvrant l'unité de réaction soit complètement dissous avant la formation d'un nouvel oxyde [19].

Les différentes approches présentées ici permettent d'apporter quelques éléments à la compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des pores. Quelques modèles tels que celui proposé par V. Lehmann et H. Föll peuvent corréler les résultats obtenus expérimentalement dans des cas spécifiques.

De ce fait aucun modèle n'est encore assez proche d'une description globale des évolutions morphologiques du silicium poreux [19].

3 Mécanismes chimiques induits lors de l’anodisation

La formation du silicium poreux se produit lors de l’anodisation du silicium dans des solutions principalement composées d'acide fluorhydrique HF. Le wafer de silicium est alors soumis à un courant électrique constant (régime galvanostatique) [34] ou une différence de potentiel constante (régime potentiostatique) [35]. La réaction de formation du silicium poreux se produit sur les surfaces polarisées positivement par rapport à la cathode en platine (pôle négatif) [36,37].

La dissolution du silicium est rendue possible grâce à la circulation du courant électrique et à la présence des ions H^+ et F^- issus de la dissolution de l’acide HF. Sans l’application d'un courant électrique, la dissolution du silicium est très lente car la surface du silicium est alors protégée par une couche de passivation via des liaisons hydrogène qui se créent en surface [4].

D’autres espèces sous forme d’ions ou constituants peuvent également entrer dans la composition de la solution électrolytique, tels que l’éthanol [38], le DMSO (di-méthyl sulfoxide) [39] ou l’acide acétique [40]. Il s’agit le plus souvent de solvants qui ne participent pas directement à la dissolution du silicium mais interviennent en tant qu’agents de solvatation ou de mouillage [41].

La dissolution du silicium dans des solutions contenant du HF se déroule selon un processus de formation et de rupture de liaisons. Le mécanisme est induit par l’arrivée d’un ion fluorure F^- et la migration d’une charge positive provenant des lacunes électroniques induites par les dopants du silicium en arrière de la liaison Si-H qui se polarise (fig.8). Le fluor forme une liaison avec l’atome de silicium et entraîne la rupture de la liaison Si-H.

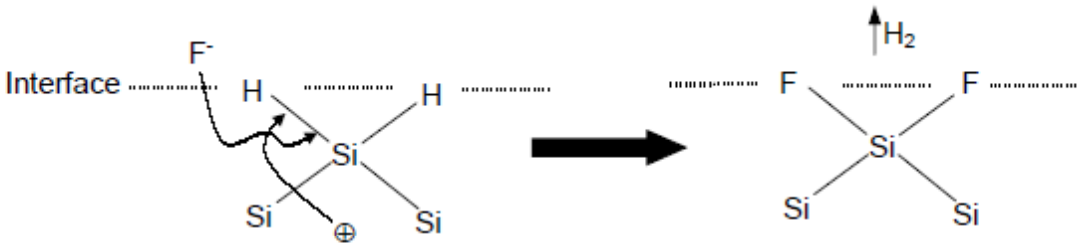


Figure 8 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F- et l'apport de trous (d'après Lehmann, V et Gösele, U [28])

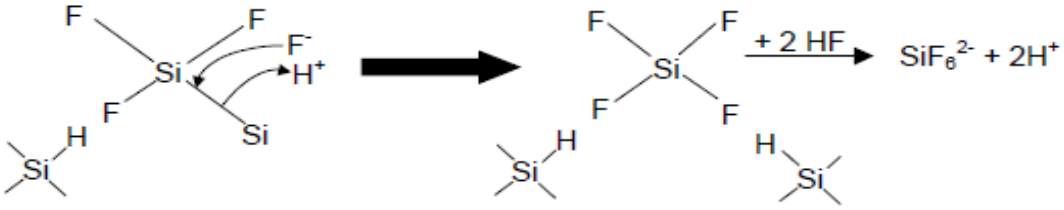


Figure 9 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des complexes de silicium SiF_6^{2-}

Cette première substitution se poursuit par une seconde attaque et le départ d'une molécule de dihydrogène H_2. Les liaisons Si-F étant très fortement polarisées [3], elles fragilisent les liaisons Si-Si qui sont à leur tour attaquées par les ions fluorures (fig.9) jusqu'à formation d'une molécule de SiF_4 et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène. Le départ de la molécule de SiF_4 laisse une lacune de la taille d'un atome de silicium [3]. Ceci modifie la topographie de la surface de silicium et influence la distribution du champ électrique. Les trous migrent préférentiellement vers les inhomogénéités créées en surface, ce qui amorce la formation des pores.

Pour des valeurs de potentiels anodiques importantes, un oxyde est formé sur la surface du silicium. L'ion hydroxyle OH^- provenant de l'eau diffuse à l'interface et établit des liaisons Si-O-S oxydes (étape 1 et 2). Il s'en suit une substitution nucléophile de l'ion hydroxyle par un ion fluorure F^- (étape 3) et la formation d'une liaison Si-F et une attaque électrophile des ions H^+ de la liaison arrière Si-O.

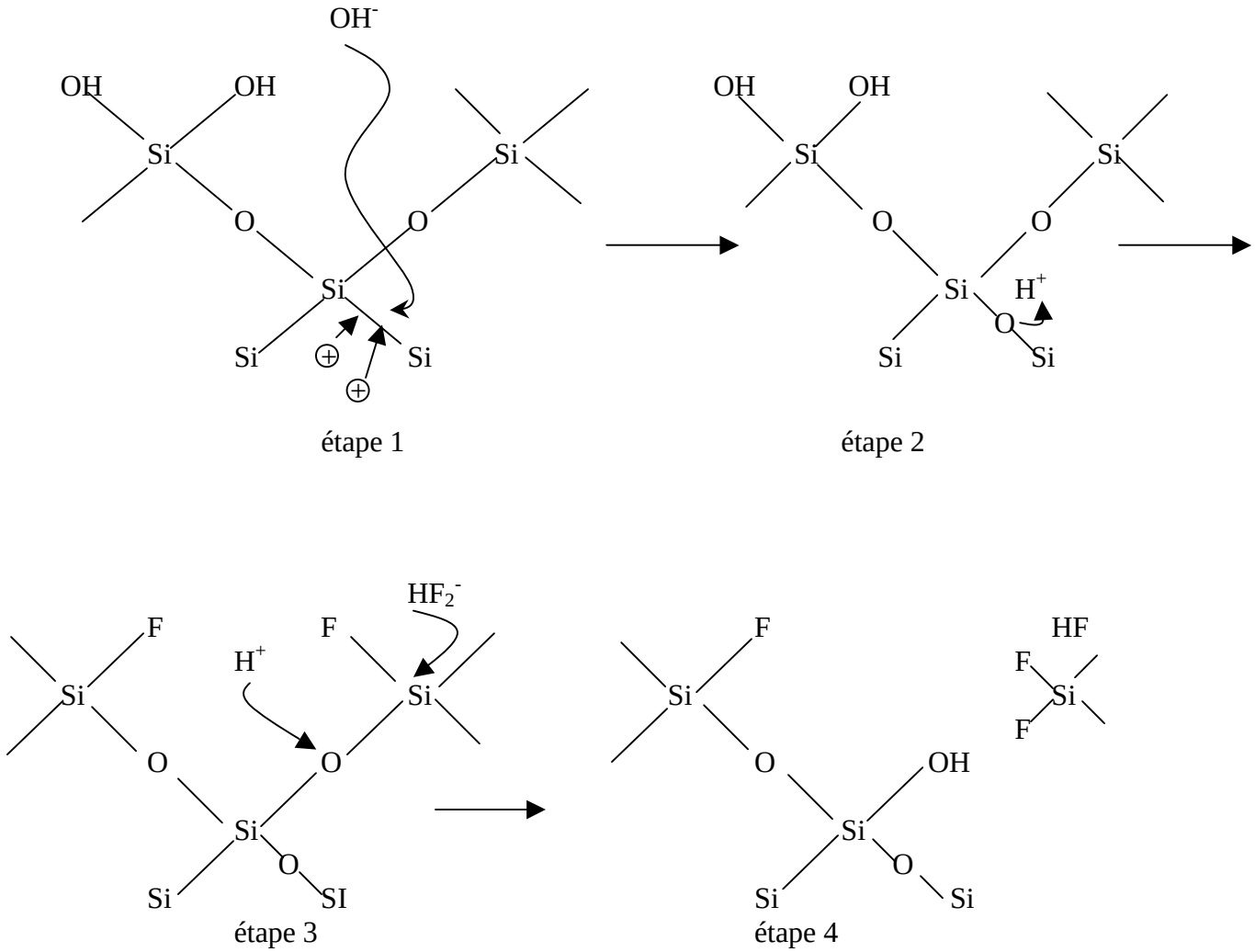


Figure 10 : Mécanisme d'attaque du silicium par l'acide fluorhydrique HF en solution aqueuse avec formation de l'oxyde puis dissolution de ce dernier par le HF

En conclusion, la dissolution chimique du silicium et sa transformation en silicium poreux se produit en plusieurs étapes et où différentes espèces actives interviennent pour affaiblir les liaisons Si-Si et établir par la suite des liaisons qui passivent la surface du silicium. Cependant, la valeur du potentiel appliqué peut modifier la nature des espèces intervenant dans la dissolution du silicium et modifie ainsi la nature du résultat obtenu, comme c'est le cas lors de l'électropolissage.

4 Morphologie du silicium poreux

4.1 Les différents types de silicium poreux

La figure 11 établit la classification des types de silicium poreux en fonction de la taille des pores. Les macropores sont caractérisés par une taille de pores comprise entre 100 nm et 10 µm, les mésopores se caractérisent par une taille de pores comprise entre 2 nm et 100 nm, et en-dessous de 2 nm les couches obtenues sont dites microporeuses.

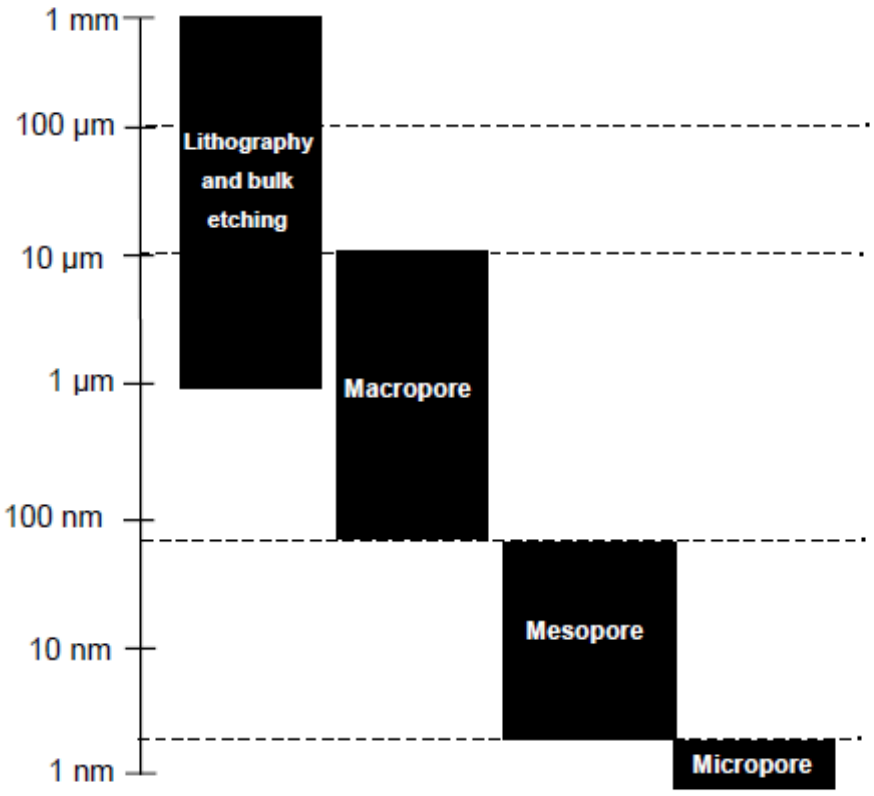


Figure 11 : Echelle des tailles des pores. D'après L. T. Canham et al. [42].

4.1.1 Le silicium macroporeux

L. T. Canham distingue principalement 3 classes de silicium poreux. Le silicium macroporeux présente des tailles de pores supérieures à 100 nm.

Les macropores se forment aisément et préférentiellement dans du silicium de type N faiblement dopé, dans l'obscurité [4] ou en présence de lumière [30,43], ainsi que dans le silicium de type *P* faiblement dopé [40,44].

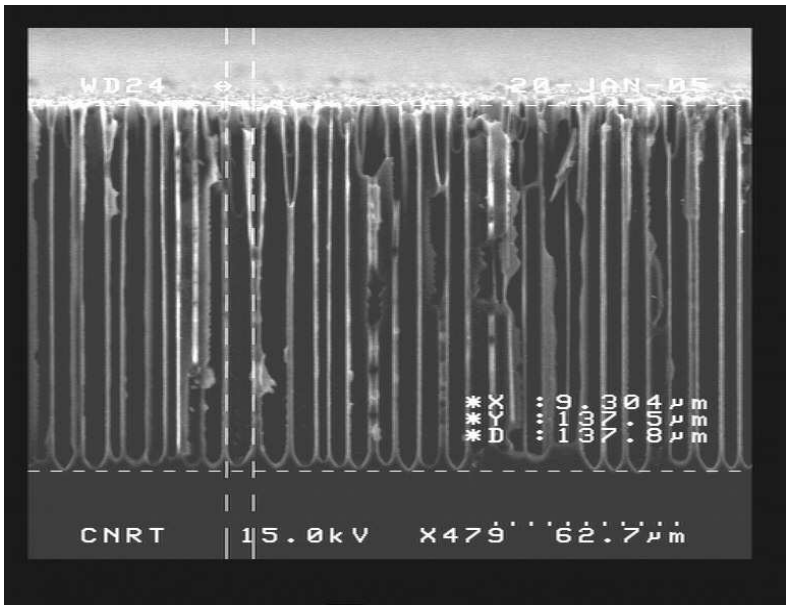


Fig.12 : P 30-50 Ω.cm, 80mA/cm² (150min), solution aqueuse de HF à 5.0 % .vol., diamètre moyen des pores = 8,50 µm

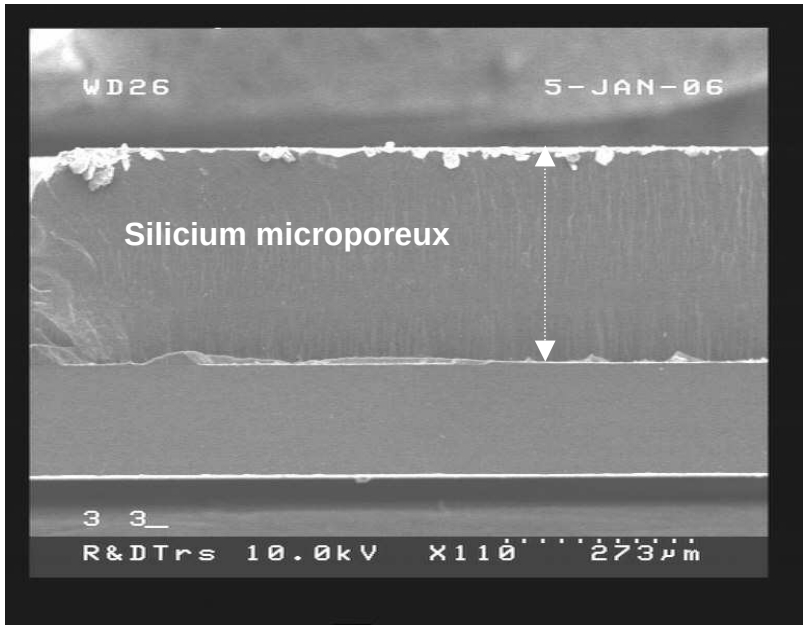


Fig.13 : silicium de type P 30-50 Ω.cm, 30 % HF.vol avec acide acétique

La composition de la solution électrolytique joue également un rôle important sur le dimensionnement des pores. Ainsi, comme nous le verrons dans le chapitre expérimental, il est possible d'obtenir des macropores dans du silicium de type *P* fortement dopé, dans certaines conditions électrolytiques (fig.14).

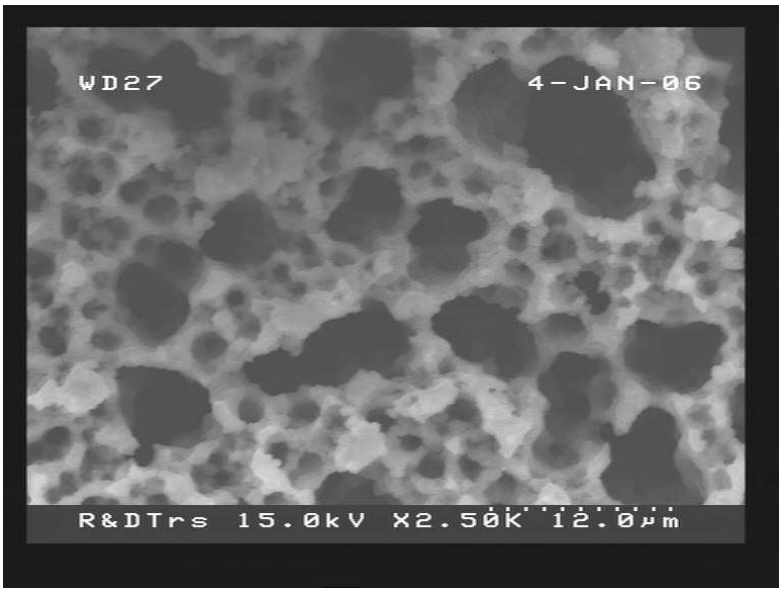


Fig.14 : silicium de type P 0.03 Ω.cm, 5 % HF .vol et 15mA/cm²

4.1.2 Le silicium microporeux

Le silicium microporeux (dont la taille des pores est inférieure à 2 nm) est obtenu préférentiellement à partir de silicium de type *P* faiblement dopé [4,45] et de silicium type N faiblement dopé sous éclairement [46]**.**

Les couches microporeuses ne nous permettent pas de distinguer les pores en microscopie électronique à balayage comme c'est le cas pour le silicium macroporeux (figure n°12). Expérimentalement, le silicium microporeux est facilement dissous dans une solution de KOH ou de TMAH.

4.1.3 Le silicium mésoporeux

Le silicium mésoporeux est obtenu à partir de silicium de type P ou N fortement dopé. La dépendance du silicium mésoporeux avec le niveau de dopage et la densité de courant dans des solutions d'acide fluorhydrique aqueuses et organiques a été étudiée par V. Lehmann [1] qui rapporte que le point commun à toutes les couches de silicium mésoporeux formées sur les substrats fortement dopés, est la présence d'une interface que l'on peut distinguer entre la couche mésoporeuse et le silicium non transformé. La présence de cette interface non

transformée en silicium poreux est une indication de la désertion du silicium par les trous à son niveau et ce qui favoriserait la dissolution dans les parois des pores [1].

5 Difficultés de la mise en œuvre du silicium poreux

5.1 Homogénéité et uniformité des couches poreuses

L'un des critères de qualité de fabrication du silicium poreux concerne l'uniformité de la surface poreuse et l'homogénéité de l'épaisseur des couches poreuses.

Les problèmes d'homogénéité peuvent avoir pour cause une mauvaise distribution du courant électrique, qui peut être liée à la présence de bulles d'hydrogène qui évoluent en surface de l'échantillon et à l'intérieur des pores [1]. Ce point peut être également lié à un problème de contact ohmique. Il est alors préconisé de réaliser un sur-dopage en face arrière des plaquettes de silicium, notamment lors de la réalisation de silicium poreux dans des cuves à doubles réservoirs et lorsque la résistivité des plaquettes de silicium est importante, de façon à ce que l'application de fortes densités de courant devient difficile.

5.2 Eclatement lors de la fabrication et du séchage

Pendant le séchage du silicium poreux, des fissures peuvent apparaître du fait des tensions capillaires de la solution de rinçage à la surface et dans les pores du silicium poreux. L'apparition de fissures est particulièrement sensible en cas de fabrication de couches épaisses de l'ordre de quelques centaines de micromètres et de porosité élevée [47,48]

Il existe plusieurs techniques de séchage permettant de limiter les risques d'éclatement et de fissuration des échantillons PS, parmi lesquelles [49] :

- Le Séchage supercritique : cette technique a été appliquée au séchage du silicium poreux par L. T. Canham en 1994 [50]. Elle consiste à utiliser des fluides particuliers tels que le dioxyde de carbone (point critique 31.1 °C à 7.39 MPa), le fréon (25 à 30 °C à 3,50-4.00 MPa). L'eau peut être également utilisée comme liquide supercritique, dans des conditions extrêmes 374 °C et une pression de 22.06 MPa [51]. Le fluide contenu dans les pores est ainsi surchauffé au-dessus du point critique pour éviter l'influence de la tension de surface. Le séchage supercritique est considéré comme étant une technique efficace mais onéreuse et difficile à mettre en œuvre vu les conditions d'utilisation des fluides en question.

- Séchage cryogénique : cette technique a été appliquée au silicium poreux par U. Grüning et A. Yelon en 1995 [52]. Elle consiste à geler le liquide contenu dans les pores à très faible température (-260 °C), opération suivie d'une sublimation (passage direct de l'état solide à l'état gazeux) sous vide.

- Séchage au pentane : le pentane possède une faible tension de surface 15.48 x 10^{-3} $N \cdot m^{-1}$ (25 °C) et ne montre aucune interaction chimique avec le silicium poreux (à la différence de l'éthanol) [53]. Cependant, le séchage par le pentane nécessite l'utilisation d'un liquide intermédiaire tel que le méthanol qui est miscible à l'eau avant l'utilisation du pentane.

6 Caractérisation du silicium poreux

Le silicium poreux peut être caractérisé par des techniques d'analyses optiques ou spectrales afin de déterminer des paramètres tels que l'indice de réfraction, l'épaisseur de la couche poreuse, la nature chimique, l'hydrophobicité, etc. Parmi ces techniques on cite :

6.1 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM, est une méthode appropriée pour l'observation des couches poreuses de silicium. Elle permet la détermination de la structure, de la taille et de la forme des pores, plus particulièrement, dans le cas du silicium méso et macroporeux [54].

Pour le silicium microporeux, la microscopie SEM ne permet pas de distinguer les pores, tout au plus l'interface de démarcation entre le silicium poreux et le substrat (fig.13). Elle permet ainsi l'évaluation des épaisseurs des couches poreuses [55,56]. Les images SEM de matériaux microporeux présentent également des niveaux de gris qui peuvent être liés à différents degrés de porosité [57,58].

6.2 La Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Le domaine spectral est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Cette technique permet la détermination des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon de silicium poreux via la détection des vibrations caractéristiques de chaque liaison chimique et ainsi, la détermination des fonctions chimiques présentes dans le matériau [59].

6.3 L'Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive employée couramment pour la mesure d'épaisseurs et d'indices de réfraction de films minces [60]. Lorsque ces mesures sont réalisées à différentes longueurs d'onde elles permettent d'évaluer l'indice de réfraction

complexe, la rugosité d'interface, l'épaisseur des couches multiples et la composition chimique des films [61].

Dans le cas du silicium poreux, l'ellipsométrie est employée pour déterminer les propriétés optiques des couches poreuses [62,63] ainsi que la porosité sans destruction de l'échantillon.

6.4 La Microscopie à force atomique

Cette technique est couramment employée pour l'analyse des couches poreuses de silicium. Des images AFM sont obtenues par la mesure de la force créée entre une pointe et la surface de l'échantillon. Cette faible force est maintenue constante avec un mécanisme de rétroaction. Le déplacement de cette pointe sur l'échantillon permet de créer des images tridimensionnelles de la surface (fig.15 selon [53]).

Les études AFM sont pratiques pour la caractérisation à l'échelle nanométrique des couches poreuses de silicium et permettent d'étudier les inhomogénéités de la couche [64], les aspérités du substrat [65], et la morphologie du silicium poreux [66,67].

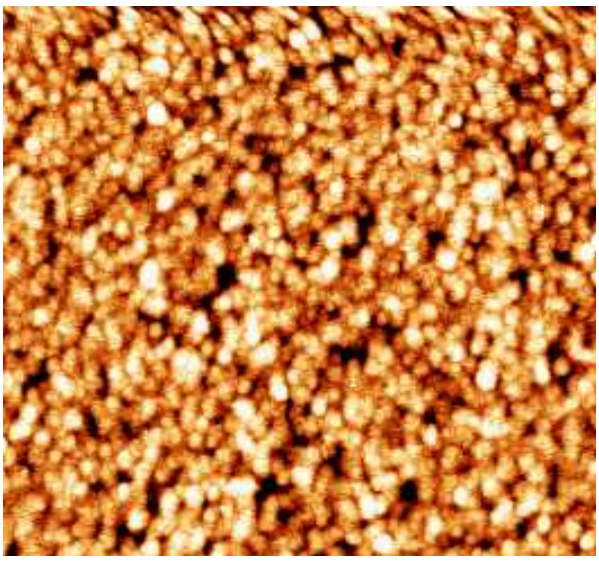


Fig.15 : Exemple d'une image AFM d'un échantillon de silicium poreux [53]

6.5 Détermination de la porosité par mesure pondérale

La porosité est un paramètre qui exprime le taux de vide. Elle se mesure par une méthode pondérale destructive. L'échantillon est d'abord pesé avant anodisation (m_1), puis

pesé après la formation du poreux (m_2) et enfin pesé après le retrait de la couche poreuse par attaque KOH (m_3). La porosité est donnée par l'expression :

$$P = (m_1 - m_2) / (m_1 - m_3) \qquad Eq.13$$

La porosité du silicium poreux augmente avec l'augmentation de la densité de courant ainsi que la concentration en HF [4,40].

Des valeurs de porosité de l'ordre de 90% peuvent être obtenues, mais ces couches présentent une très faible stabilité mécanique lors du séchage [40]. Des études réalisées par G. Amato et al. [49] et L. T. Canham et al. [50] montrent que le séchage cryogénique permet de garantir l'intégrité et la stabilité mécanique du silicium poreux jusqu'à des valeurs de porosités de 95%.

7 Choix de la structure poreuse adaptée à l'intégration de composants passifs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la fabrication d'inductances nécessite l'utilisation d'un support isolant tel que le verre avec un état de surface compatible avec les étapes de gravure photolithographique ultérieures [68].

Ainsi, le silicium microporeux se présente comme une alternative intéressante à l'utilisation du verre, en tant que matériau support d'inductances. Le diamètre des pores en surface permet d'envisager le dépôt de films minces isolants (SiO_2, Si_xN_y) suivi d'un dépôt métallique.

De nombreux travaux [48,69,70] font d'ores et déjà état de réalisations d'inductances sur silicium microporeux. Ces exemples d'applications utilisent du silicium de type P de faible résistivité compatible avec des applications CMOS [71,72], voire de quelques dizaines de mΩ.cm [73].

Outre la qualité de l'état de surface, nous avons vu également dans le chapitre 1 que la fabrication d'inductances nécessitait la réalisation de caissons en silicium poreux épais. Des travaux rapportent la fabrication de *PoSi* dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques centaines de micromètres [74] afin d'éliminer le maximum de silicium massif, et à cet effet, le silicium restant peut être poli mécaniquement.

De plus, les réalisations de caissons microporeux rapportées jusqu'ici utilisent des électrolytes mélangeant de l'acide fluorhydrique et de l'éthanol, incompatibles avec un développement industriel tel que ceux mis en œuvre sur le site STMicroelectronics de Tours. Compte tenu de l'intérêt de la microélectronique de puissance pour l'intégration d'inductances, il nous a semblé intéressant d'étudier des procédés alternatifs de fabrication de caissons poreux épais compatibles avec l'utilisation de plaquettes de silicium de type P ou N de résistivités supérieures à 30 Ω.cm, sans recourir à l'utilisation de mélanges à base d'éthanol.

Ces contraintes de fabrications devront répondre aux exigences de réalisation d'inductances, en termes de planéité et de qualité de l'état de surface, d'épaisseur de caisson et d'isolation électrique.

8 Conclusion

Les différents modèles proposés pour l'explication de la formation du silicium poreux apportent des approches qui permettent d'expliquer des résultats expérimentaux, sans pour autant apporter une réponse globale pour tous les cas de figures.

Les possibilités de modification et d'optimisation des paramètres de la mise en œuvre du silicium poreux (composition de l'électrolyte, type du silicium, densité de courant, etc.) ont offert des perspectives permettant la mise en œuvre de différentes structures (macro, méso, microporeux, cavités, etc.) et pour différentes applications (laboratoires sur puces, MEMS, isolation électrique, etc.).

Dans cette perspective, la fabrication de couches micro ou mésoporeuses permettrait l'utilisation du silicium poreux comme support pour des inductances. Cet objectif est néanmoins conditionné par le respect de nos contraintes industrielles liées à la non utilisation de solvants à base d'alcool. D'où la nécessité de recherche de nouvelles conditions pour atteindre cet objectif.

Bibliographie

1 LEHMANN V. *Electrochemistry of Silicon*, Verlag GmbH : Wiley-VCH, 2002, 273 p.

2 American Seal, USA; K & M Seals, USA d'après [1]

3 MERY E. *Intégration du Silicium Poreux dans des Microsystèmes Fluidiques : Applications aux Laboratoires sur Puce*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, novembre 2006, 179 p.

4 ROUSSEL P. *Microcapteur de conductivite thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine*, Thèse de doctorat, , Institut National des Sciences Appliquées de Lyon , Novembre 1999.

5 TALLEC A. *Généralités sur l'électrochimie organique : électrochimie organique : synthèses et mécanismes*, Paris : Masson, 1985,

6 RIEGER M. M., KOHL P. A. Mechanism of (111) silicon etching in HF-acetonitrile. *J. Electrochem. Soc.*,1985, 142, p. 1490-1495

7 PROPST K., KOHL P. A. The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, Vol. 141, p.1006-1013

8 OHJI H., FRENCH P. J., TSUTSUMI K. Fabrication of mechanical structures in p-type silicon using electrochemical etching. *Sens. Actuators*, 2000, Vol. 82, p. 254–258

9 LUDWIG M. H., AUGUSTIN A., HUMMEL R. E., GROSS Th. On the formation process of luminescing centers and spark-prossed silicon. *J. Appl. Phys*., 1996, Vol. 80, p. 5318–5324.

10 WINTON M. J., RUSSEL S. D., GRONSKY R. Observation of competing etches in chemically etched porous silicon. *J. Appl. Phys*., 1997, Vol. 82, p. 436–441

11 HIRATA M., SUZUKI K., TANIGAWA H. Silicon diaphragm pressure sensor fabricated by anodic oxidation etch-stop. *Sens. Actuators*, 1988, Vol.13, p. 63-70

12 GIGUERE P. A., TURRELL A. The nature of hydrofluoric acid. A spectroscopic study of the proton- transfer complex H,CT-F. *J. Am, Chem. Soc*., 1980, 102, p. 5473

13 FARRER H. N., ROSOTTI F. J. C. Proton-fluoride association in sodium perchlorate media. *J. Inorg, Nucl Chem,*. 1964, Vol.26, p. 1959-1965

14 MCTIGUE P., O'DONNEL T. A., VERITY B. The Determination of Fluoride-Ion Activities in Moderately Concentrated Aqueous Hydrogen-Fluoride. *Aust. J. Chem.*, 1985, Vol.38, p. 1797-1807

15 SERRE C., BARRET S., HERINO R. Influence of the electrolyte composition and pH on the anodic dissolution of p-type Si in aqueous HF solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1994, 370, p. 145-149

16 http://fr.wikipedia.org/wiki/Tension_superficielle#Son_importance_en_industrie : Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed. p 1661–1665

17 LEHMANN V., FÖLL H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc*. 1990, Vol. 137, p.653–659

18 MEERAKKER J. E. A. M., MELLIER M. R. L. Kinetic and diffusional aspects of the dissolution of Si in HF solutions. *J. Electrochem. Soc*., 2001, Vol. 148, p.166-171

19 ZHANG Xiaoge Gregory. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2004, 499 p.

20 BALAGUROV L.A., LOGINOV B.A., PETROVA E.A., SAPELKIN A., UNAL B., YARKIN D.G. Formation of porous silicon at elevated temperatures. *Electroch. Acta*, 2006, Vol. 51, Issue14, p. 2938-2941

21 BLACKWOOD D. J., ZHANG Y. The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted from, and the morphology of, p-type porous silicon. *Electroch. Acta*, 2003, Vol. 48, Issue 6, p. 623-630

22 MEEK R. L. Electrochemically thinned n/n+ epitaxial silicon—Method and applications. *J. Electrochem Soc*., 1971, Vol. 118, p. 1240-1246

23 THEUNISSEN M. J. J. Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid. *J. Electrochem. Soc*., 1972, Vol. 119, p. 351-360

24 MEEK R. L. Anodic dissolution of N silicon. *J. Electrochem. Soc*., 1971, Vol. 118, p. 437

25 MEEK R. L. n+ silicon–electrolyte interface capacitance. *Surf. Sci*., 1971, Vol. 25, Issue 3, p. 526-536

26 SMITH L. and COLLINS S. D. Porous Silicon Formation Mechanisms. *J. Appl. Phys*. 1992, Vol. 71 (8), R1-R7

27 SMITH L., COLLINS S. D. and CHUANG S. F. A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon. *J. Electron. Mater*., 1988, Vol. 17, p. 533-541

28 LEHMANN V. and GÖSELE U. "Porous silicon formation: A quantum wire effect", *Appl. Phys. Lett*., 1991, Vol 58, N°8, p. 856-858

29 FROHNHOFF St., MARSO M., BERGER M. G., THÖNISSEN M., LUTH H. and MUNDER H. An extended quantum model for porous silicon formation. *J. Electrochem. Soc*. 1995, Vol. 142, N°2, p. 615-620

30 LEHMANN V. and FÖLL H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *J. Electrochem. Soc*., 1990, Vol.137, N°2, p.653-659

31 LEHMANN V. The physics of macro-pore formation in low doped n-type silicon. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, Vol. 140, p.2836.

32 CARSTENSEN J., CHRISTOPHERSEN M. and FÖLL H. Pore formation mechanism for the Si-HF system. *Mater, Sci. Eng*., 2000, Vol. 23, B69-70

33 FÖLL H., CARSTENSEN J., CHRISTOPHERSEN M. and HASSE G. A new view of silicon electrochemistry. *Phys. Status Solidi. A*, 2000, Vol. 182, N°1, p. 7-16

34 BARDWELL J. A., CLARK K. B., MITCHELL D. F., BISAILLION D. A., SPROULE I. G., MacDOUGALL B., BARIBEAU M. J. G. Growth and characterization of room temperature anodic SiO_2 films. *J. Electrochem. Soc*, 1993, Vol. 140, N° 8, p. 2135-2138

35 LEHMANN V., STENGL R., LUIGART A. On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon. *Mater. Sci. Eng., B*, 2000, 69/70, p.11–22

36 BARDWELL J. A., LEBRUN L., EVANS R. J., CURRY D. G., ABBOTT R. Cleanroom Compatible Anodization Cell for 150 MN Si Wafers. *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, Vol. 67, N° 6, p.2346–2350

37 PARK H. S., KANG T. S., and KIM K. J. Influence of etching current density on visible electroluminescence from porous n-Si under cathodic bias. *J. Electrochem. Soc*., 1999, Vol. 146 (5), p. 1991-1995

38 KNOTTER D. M., DENTENEER T. J. J. D. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF Based Solutions. *J. Electrochem. Soc*, 2001, Vol. 148, N°3, F43-46

39 OZANAM F. and CHAZALVIEL J.-N. In-situ infrared vibrational study of the early stages of silicon oxidation at the interface with a non-aqueous electrolyte. *J. Electroanal. Chem*., 1989, Vol. 269, Issue 2, p. 251-266

40 SEMAI J., GAUTIER G. and VENTURA L. Study of Thick Microporous Silicon on Highly Resistive Silicon. *J. of Nanosci. and Nanotechn*., 2008, Vol.8, p. 1-5

41 PEINER E., SCHLACHETZKI A. Anodic Dissolution during Electrochemical Carrier-Concentration Profiling of Silicon *J. Electrochem. Soc*., 1992, 139, p. 552-557

42 CANHAM L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett*., 1990, Vol 57, p.1046-1048

43 LEHMANN V. The physics of macro-pore formation in low doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc*., 1993, Vol. 140, p. 2836-2843

44 R. B. Wehrspohn, J.-N. Chazalviel, and F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc*, 1998, Vol 145, 2958

45 CHRISTOPHERSEN M. *Untersuchungen zur Makroporenbildung in Silizium und deren technologischen Nutzung*. Thèse de doctorat, Kiel, 2002. 155 p.

46 THÖNISSEN M., BERGER M. ARENS-FISCHER G. R., GLÜCK O., KRÜGER M., LÜTH H. Illumination-assisted formation of porous silicon. *Thin solid Films*, 1996, Vol. 276, p. 21-24.

47 Wikipedia. [2009]. http://en.wikipedia;org/wiki/porous_silicon

48 YOU S.Z., LONG Y.F., XU Y.S., ZHU Z.Q., SHI Y.L., LAI Z.S., LI Z.F., LU W. and LI A.Z. Fabrication and Characterization of Thick Porous Silicon Layers for RF Circuits. *Sensors and Actuators A*, 2003, Vol. 108, N°1-3, p. 117-120

49 AMATO G. and BRUNETTO N. Porous silicon via freeze drying. *Mater. Lett*., 1996, Vol 26, p. 295-298

50 CANHAM L. T, CULLIS A. G., PICKERING C., DOSSER O. D., COX T. I., LYNCH T. P. Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying. *Nature*, 1994, Vol. 368 N° 6467, p. 133-135

51 Wikipedia. [2010]. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_drying

52 GRÜNING U., YELON A. Capillary and Van der Waals forces and mechanical stability of porous silicon. *Thin Solid Films*, 1995, Vol. 255, N°1-2, p.135-138.

53 PÉREZ Elisabet Xifré. Design, Fabrication and Characterization of Porous Silicon Multilayer Optical Devices. Thèse de doctorat, 2007

54 CHARRIER J., GUENDOUZ M., HAJI L., and JOUBERT P. Porosity Gradient Resulting from Localised Formation of Porous Si: The Effect on Waveguiding. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, Vol. 182, p. 431-436

55 SQUIRE E.K., SNOW P.A., St.RUSSELL P., CANHAM L.T., SIMONS A.J. and C.L. REEVES. Light emission from porous silicon single and multiple cavities**.** *J. Luminescence*, 1998, Vol. 80, p. 125-128

56 GHULINYAN M., OTON C.J., BONETTI G., GABURRO Z., and PAVESI L. Free-standing porous silicon single and multiple optical cavities. *J. Appl.Phys*., 2003, Vol. 93, p. 9724-9729

57 BRUYANT A., LÉRONDEL G., REECE P.J., and GAL M.. All-silicon omnidirectional mirrors based on one-dimensional photonic crystals. *Appl. Phys. Lett*. 82, 3227 (2003).

58 KORDÁS K., BEKE S., PAP A.E., UUSIMÄKI A., LEPPÄVUORI S. Optical properties of porous silicon.: Part II: Fabrication and investigation of multilayer structures. *Opt. Mat*., 2004, Vol. 25, N° 3, p. 257-260

59 Biophyresearch. [Juin 2010]. http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf

60 FENG Z.C., and TSU R.. Porous Silicon. *World Scientific, Singapore* (1994).

61 JELLISON G.E., MERKULOV V.I., PURETZKY A.A., GEOHEGAN D.B., ERES G., LOWNDES D.H. and CAUGHMAN J. B. Characterization of Thin-Film Amorphous Semiconductors Using Spectroscopic Ellipsometry. *Thin Solid Films*, 2000, Vol. 68, p. 377-378

62 AGARWAL V., and DEL RÍO J.A. Tailoring the Photonic Bandgap of Porous Silicon Dielectric Mirror. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, Vol. 82, p. 1512-1514

63 PRABAKARAN R., RAGHAVAN G., SUNDARI S.T., KESAVAMOORTHY R. and XAVIER F.P. Ellipsometry studies on the effect of etching time in porous silicon. *Physica E - Low - Dimensional Syst. & Nanostruct*., 2002, Vol. 15, Issue 4, p. 243-251

64 BEN-YOUNES O., OUESLATI M., and BESSAIS B.. Anodisation-Related Structural Variations of Porous Silicon Nanostructures Investigated by Photoluminescence and Raman Spectroscopy. *Appl. Surface Science*., 2003, Vol. 206, p. 37-45

65 SOLANKI C.S., BILYALOV R.R., POORTMANS J., BEAUCARNE G., VAN-NIEUWENHUYSEN K., NIJS J., and MERTENS R. Characterization of free-standing thin crystalline films on porous silicon for solar cells. *Thin Solid Films*, 2004, Vol. 451-452, p. 649-654

66 LEE J., CHAKRABARTY K., and YI J. Photoluminescence and Morphological Studies of Porous Silicon. *Appl. Surface Science*, 2003, Vol. 211, p. 373-378

67 TSARGORODSKAYA A., NABOK A.V., RAY A.K. Study of Electroluminescence in Porous Silicon for Sensing Applications. *IEE Proc. Circuits, Devices and Systems*, 2003, Vol. 150 (4), p. 355-359

68 ZIAIE B., KOCAMAN N. K., and NAJAFI K. A Generic Micromachined Silicon Platform for Low-Loss Low-Power Transceivers. *Chicago, USA, Proceedings, 9th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators*, 1997, p. 257-260

69 XIE Y.H., FREI M.R., BECKER A.J., KING C.A., KOSSIVES D., GOMEZ L.T., and THEISS S.K. An approach for fabricating high-performance induc- tors on low-resistivity substrates. *IEEE J. of Solid-State Circuits*, 1998, Vol. 33, N° 9, p. 1433-1438

70 CHONG K., and XIE Y.H. Low capacitance and high isolation bond pad for high-frequency RFICs. *IEEE Elec. Device. Let.*, 2005 Vol. 26, N° 10, p. 746-748

71 EL KAAMOUCHI M., DELATTE P., SI MOUSSA M., RASKIN J.-P., VANHOENACKER-JANVIER D. Temperature Behaviour of Spiral Inductors on High Resistivity Substrate in SOI CMOS Technology. *Solid-State Electronics*, 2008, Vol. 52, p. 1915–1923

72 LI Chen, HUAILIN Liao, YANG Li, HUANG Ru. High-performance integrated inductor and effective crosstalk isolation using post-CMOS selective grown porous silicon (SGPS) technique for RFIC applications. *Solid-State Electronics*, 2007, Vol. 51, p. 989–994

73 BEALE M. I. J., BENJAMIN J. D., UREN M. J., CHEW N. G., and CULLINS A. G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *Journal of Crystal Growth*, 1985, Vol. 73, N°. 3, p. 622–636

74 CHONG K., XIE Y-H., YU K-W., HUANG D. and CHANG M-C.F. High performance inductors integrated on porous silicon. *IEEE Elec. Device. Let*., 2005, Vol. 26, N°2, p. 93-95

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Résultats expérimentaux

Introduction

Ce travail vise à étudier les conditions de fabrication du silicium poreux en couches épaisses avec l'objectif de pouvoir servir de support pour la fabrication de composants passifs inductifs.

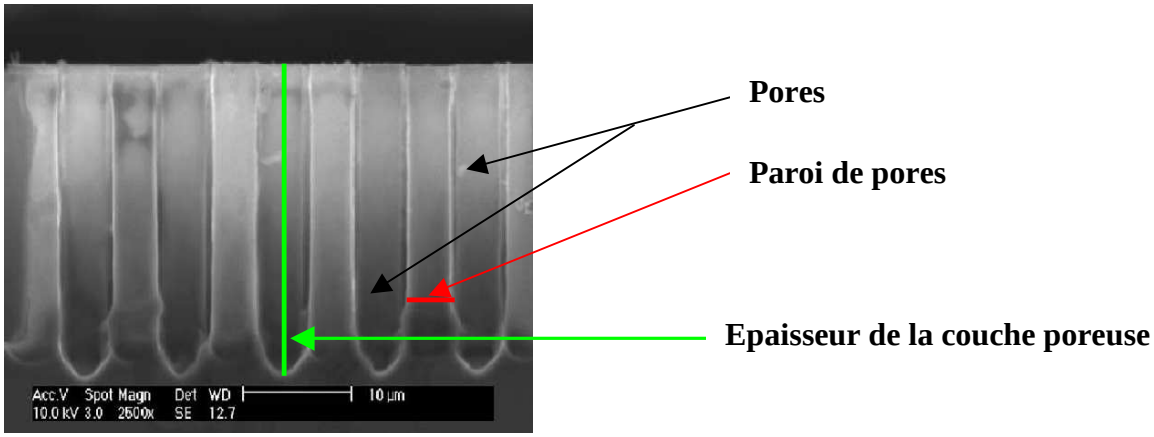


Fig.1: illustration de pores dans le silicium

Nous nous sommes fixés comme objectif de fabriquer des couches de ~~du~~ silicium poreux (PS) répondant aux critères de qualité suivants:

- Un état de surface compatible avec des étapes photolithographiques ultérieures,
- Une bonne intégrité mécanique des couches qui ne se délitent pas au rinçage, ni au séchage.
- Des couches homogènes
- Des couches poreuses les plus épaisses possibles.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, au regard de nos objectifs et de notre partenariat industriel, nous avons décidé de travailler avec du silicium résistif de type P de résistivité 30-50 Ω.cm et type N 37-46 Ω.cm.

Nous avons effectué plusieurs séries d'anodisation du silicium en faisant varier la concentration des constituants de la solution électrolytique (acide fluorhydrique, de l'acide

acétique, etc.), la densité du courant ainsi que les durées d'électrolyse.

Nous avons également testé l'influence de l'ajout d'un tensioactif industriel (Triton® X-100) afin d'obtenir une meilleure uniformité et homogénéité du silicium poreux. Cet agent tensioactif ayant comme effet de diminuer la tension superficielle à l'interface électrolyte silicium.

Bien qu'avant tout intéressés par l'anodisation du silicium résistif, nous avons toutefois également effectué des tests comparatifs sur du silicium de différentes résistivités (6-8 Ω.cm, 1.86 - 3.65 Ω.cm et 0.03 Ω.cm pour le type P et 5-10 Ω.cm pour le type N).

Les expériences ont été réalisées dans une cellule électrolytique AMMT à double réservoir de 8.00 litres de contenance, permettant l'étude sur des plaquettes de silicium de 6 pouces (fig.2). L'une des caractéristiques de cette cuve est que l'échantillon est placé verticalement, pouvant ainsi être facilement éclairé sur l'une des deux faces au travers de hublots en saphir. Deux porte-échantillons sont disponibles. Le premier permet de traiter des plaquettes de 6 pouces, le second avec une petite ouverture (pour les différents tests) permet d'obtenir des échantillons dont la surface poreuse sera de 3.44 cm².

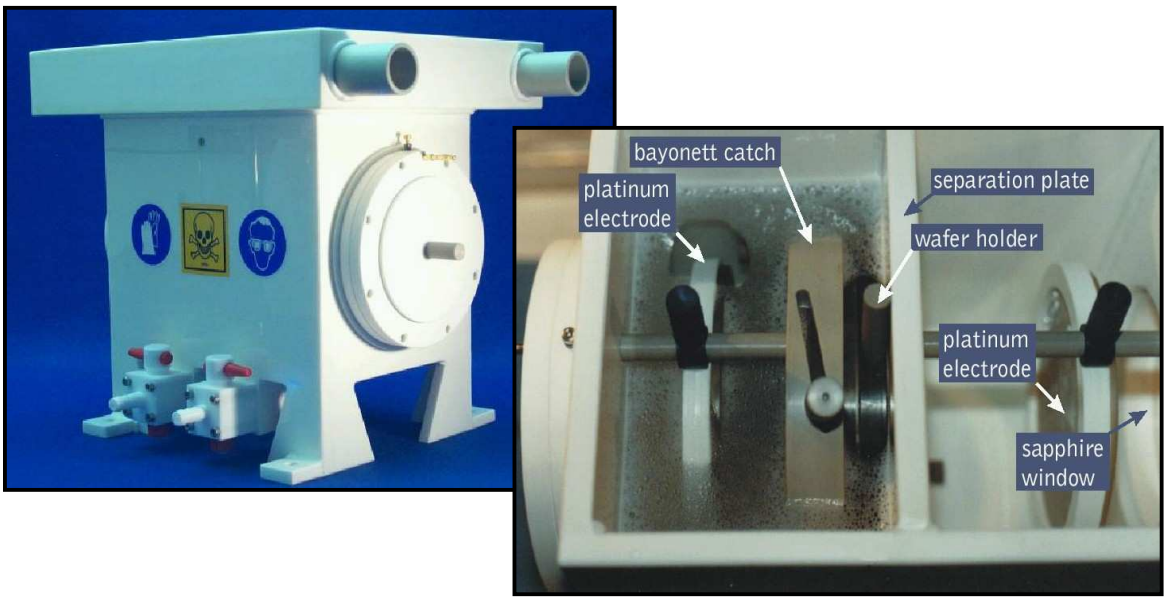


Fig. 2 : Cellule électrolytique AMMT de 8.0 L de contenance

1 Formation de couches poreuses épaisses

1.1 Détermination du courant critique J_{ps}

La fabrication de silicium poreux passe d'abord par l'acquisition des caractéristiques I-V du système afin notamment de déterminer la valeur du courant critique, au-delà duquel la formation du silicium poreux laisse place au mécanisme d'électropolissage. Cette caractérisation est obtenue en enregistrant la variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué, et ceci est effectué pour chaque nouvelle condition d'électrolyse (type et niveau de dopage du silicium, électrolyte).

Nous avons donc dans un premier temps, après la mise en service de la cuve électrolytique et du générateur de courant associé (AMMT 36 V- 20 Ampères), réalisé une série de tests. Cependant, les caractéristiques du générateur de courant ne nous permettaient pas de déterminer le courant limite J_{ps}. Nous avons donc utilisé un autre générateur de courant *Keithley*. L'électrolyte contenait une solution aqueuse de HF à 6 %. Vol. Un exemple de caractéristiques I-V est représenté figure 3.

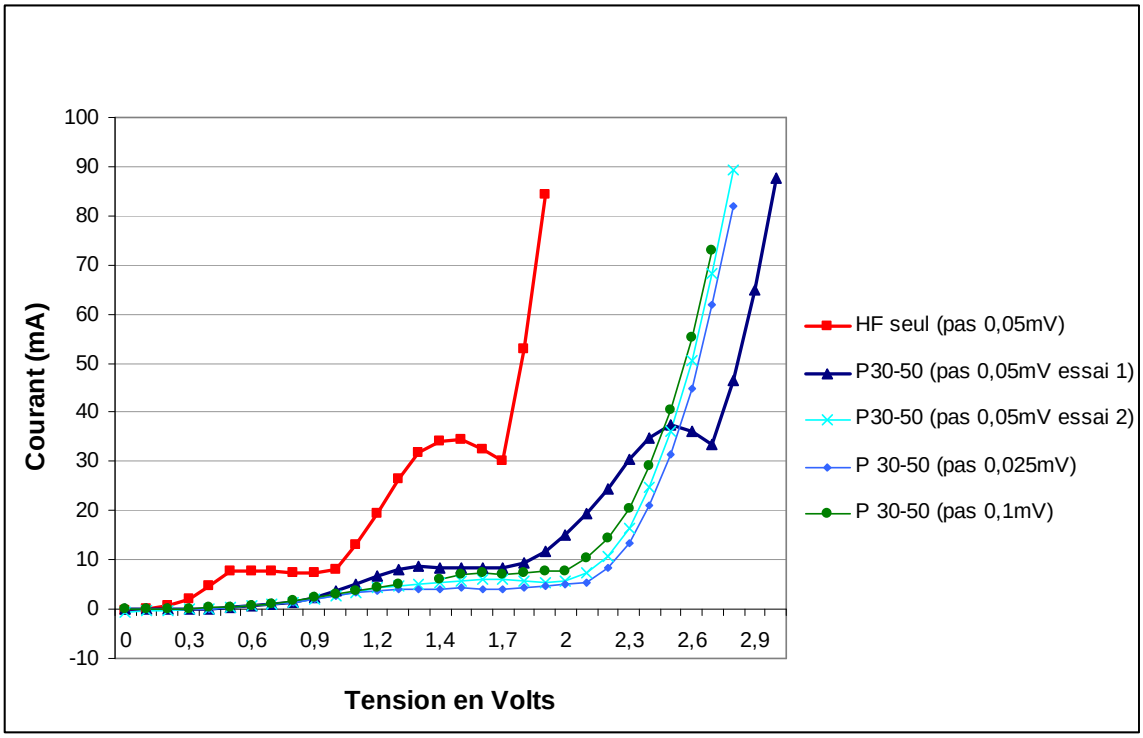


Fig.3 : Exemple de caractéristiques I-V avec et sans échantillon de silicium de type P 30-50 Ω.cm

Malgré le changement de sources, les caractéristiques de la figure 3 ne nous ont pas permis de déterminer le courant J_{ps}. Ceci est dû probablement au fait que la littérature utilise des concentrations en HF de l'ordre de 1 %, ce qui n'est pas notre cas. [1,2,3]. En effet, la valeur du courant J_{ps} est reliée à la concentration en HF, avec une valeur d'autant plus élevée que la concentration sera élevée.

La relation qui relie J_{ps} à la concentration en HF [1] est donnée par :

$$Jps = \{(0.1[HF_2^-] + 0.01[HF])^{-1} + (10[HF_2^-])^{-1}\}^{-1} \qquad equa.1$$

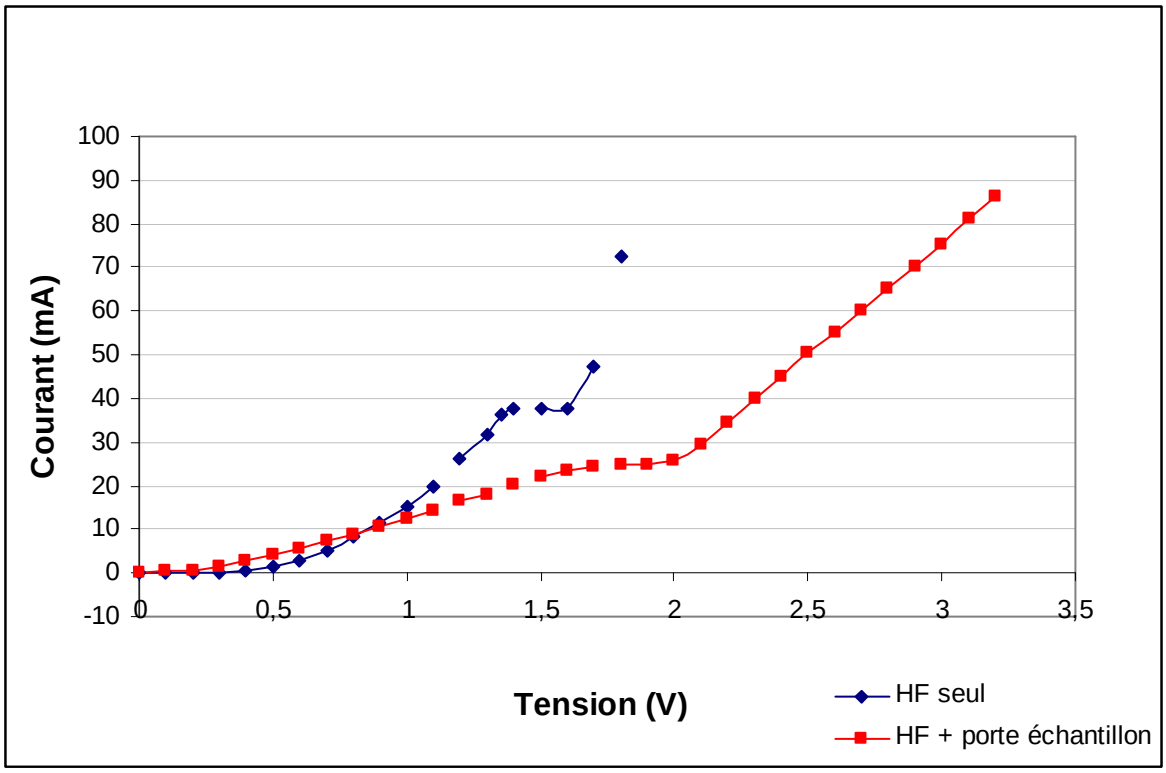


Figure 4 : courbes I-V d'une solution HF de 6 % Vol.

Il apparaît clairement de la figure 3a et des autres tests que les tests effectués après le premier test ont une allure similaire et sont décalés par rapport au premier test. Cette remarque est en accord avec des études rapportées dans la littérature [1]. Ceci est dû au fait que dans le premier test où l'échantillon de silicium n'est pas encore transformé en silicium poreux, la surface du silicium passe de l'état Si à l'état poreux [2] et que les tests suivants sont obtenus avec une couche de silicium poreux de plus en plus épaisse.

Ce comportement est rapporté comme étant dû au fait que le courant dans les solutions concentrées en HF, et à des valeurs de potentiel élevées, dépend de la vitesse de balayage, et diminue sur les courbes successives mesurées sur le même échantillon [1]. Ceci se vérifie sur

nos résultats, où la caractéristique I-V de la figure 3 obtenue avec un pas de 0.1 mV/sec présente des valeurs de courant plus élevées que pendant un balayage à 0.05 mV/sec. Ceci s'explique par le mécanisme physique de transport de masse dans la couche croissante du silicium poreux, dans ces solutions [1].

Aussi, il est à noter à partir de ces tests, que l'allure des caractéristiques I-V mesurées en l'absence d'échantillons de silicium est semblable à celles effectuées en présence d'échantillons de silicium. Le décalage peut être attribué à la résistance supplémentaire apportée par le silicium, mais le comportement semble être dicté par le HF.

Les éléments chimiques composés d'un élément anionique (portant une charge négative) et d'un élément cationique (portant une charge positive) se dissocient en solution selon leur constante de dissociation, dans le cas présent le pKa (constante de dissociation des acides).

L'acide fluorhydrique est un acide faible (faible dissociation), et ceci est dû à la forte électronégativité du fluor. Néanmoins, soumis à un champ électrique, la dissociation des composés chimiques se modifie. Par conséquent, l'équilibre des espèces en solution se modifie et a une influence sur le déroulement de la réaction.

1.2 Influence de la durée de réaction

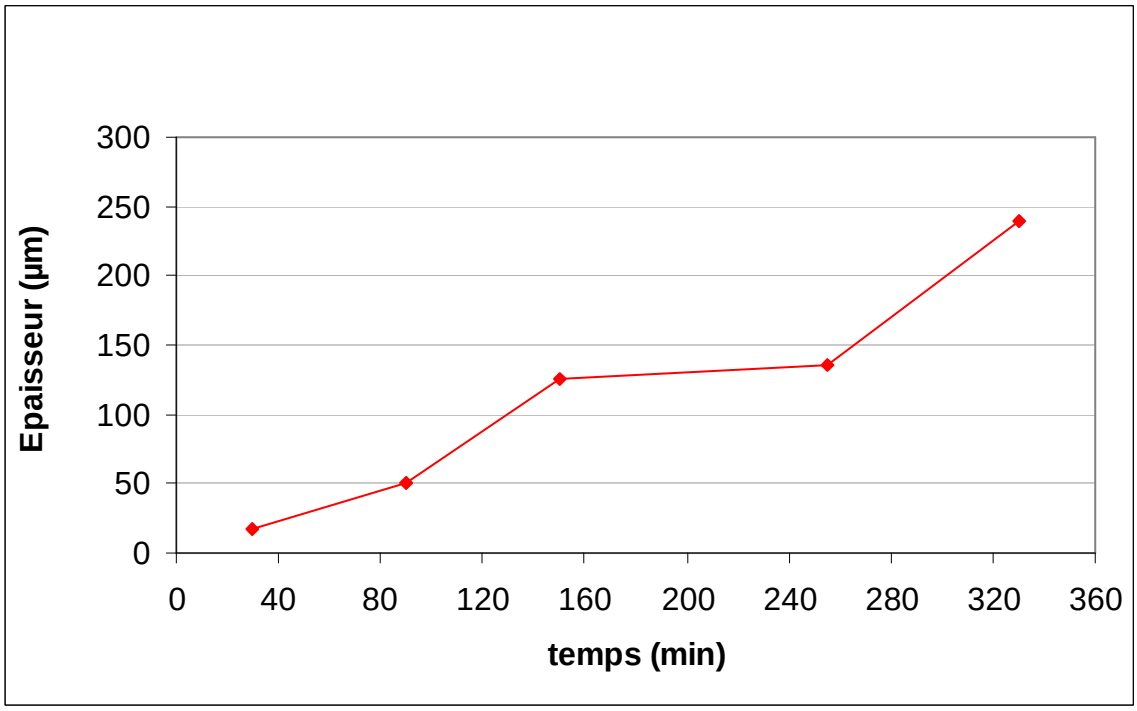


Fig 5: Influence de la durée de réaction, J = 23.2 mA/cm^2,

P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 6 % vol. HF

Les expériences que nous avons effectuées montrent que l'épaisseur augmente de façon quasi-linéaire avec la durée de la réaction. Les écarts entre les épaisseurs obtenues pour chaque durée de réaction sont de l'ordre de 4 à 8 µm.

Ies écarts peuvent être dus à l'inhomogénéité des échantillons. Il est à noter également que l'étude de la formation du silicium poreux en fonction du temps est associée aux phénomènes de diffusion qui s'accentuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse. En outre, au cours de la réaction, nous avons une génération de bulles qui gênent les ions fluorures (F^-) les empêchant ainsi d'atteindre l'interface où se produit la réaction et pouvant modifier ainsi la vitesse de la réaction.

A ceci s'ajoute la variation du diamètre des pores, qui impacte également le phénomène de diffusion *(encombrement stérique)*.

Selon la littérature [1], l'allure exponentielle de la courbe courant-potentiel dans la région de formation du silicium poreux indique que le phénomène de transport de masse

influe peu sur la formation du silicium poreux. Ceci est confirmé par le fait que le courant pendant la formation du silicium poreux est essentiellement indépendant de l'épaisseur du silicium poreux. [2,4,5]. Ceci reste vrai lorsqu'on travaille en régime galvanostatique. Néanmoins, en régime potentiostatique, la densité de courant varie avec le temps et augmente au fur et à mesure que progresse l'anodisation. Ceci est dû au fait que le silicium non transformé devient au fur et à mesure moins épais, et de ce fait le courant trouve moins de résistance à traverser le silicium.

À fortes épaisseurs, la croissance peut se modifier en fonction des épaisseurs de silicium poreux et selon les conditions opératoires [1]. Ainsi l'évolution de l'épaisseur du silicium poreux peut être non-linéaire, et ceci est rapporté comme étant dû soit à l'augmentation de la surface effective au niveau du front de la dissolution, soit à une augmentation de la valence effective de dissolution, ce qui indique un effet dû à la diffusion de l'électrolyte dans les pores [6].

Il est également rapporté que la concentration de HF à l'intérieur des pores est égale à celle de la solution [5]. Cependant, lorsque la couche de silicium poreux devient plus épaisse, la diffusion commence à limiter la vitesse de réaction à fortes densités de courant. De plus il a été rapporté qu'à partir d'une certaine épaisseur et en fonction de la fraction volumique en HF et de la densité de courant, la croissance ralentit [1]. Il a été constaté que pour des épaisseurs importantes de silicium poreux (de l'ordre de 150 µm), une différence d'environ 20% de la concentration en HF existe entre le fond des pores et la solution environnante [6]. Ceci est en accord avec nos résultats, où une inflexion de la courbe est enregistrée à environ 150 µm.

1.3 Influence de la densité de courant

La figue 6 donne les résultats obtenus à une fraction volumique en HF de 15% (composition de la solution : eau et Triton® X-100) pendant 90 min de réaction. Les densités de courant appliquées s'étendent de 23.2 mA/cm^2 à 73 mA/cm^2.

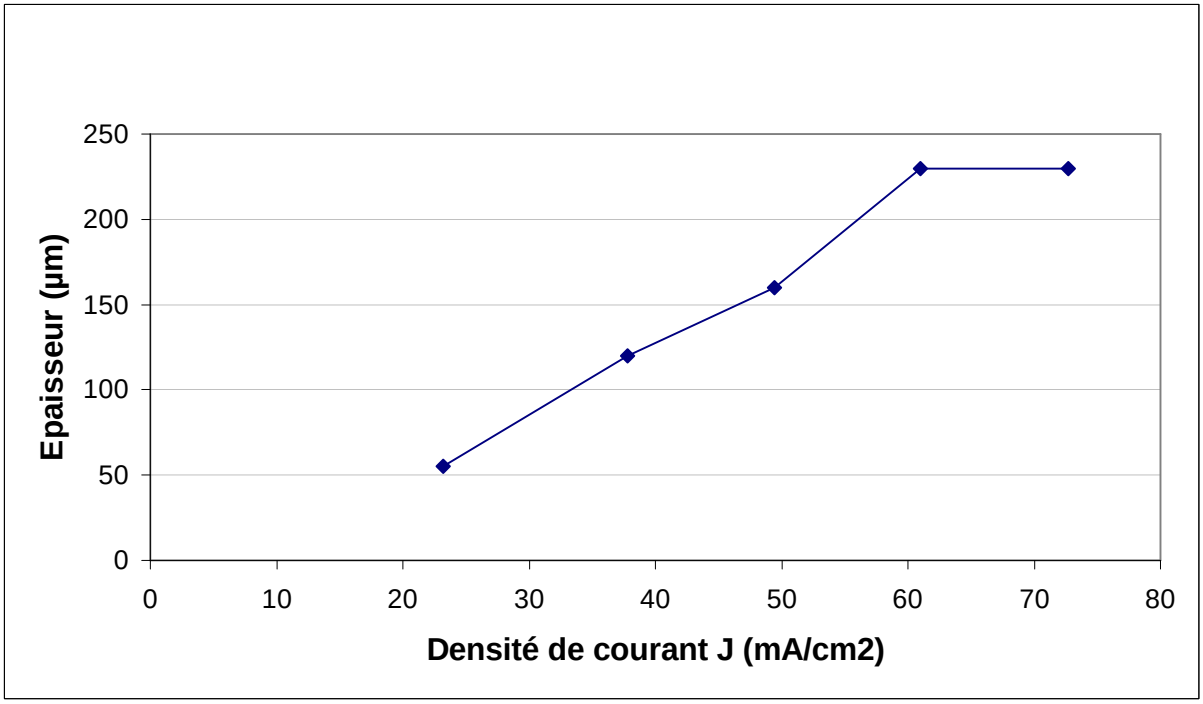


Fig 6 : Influence de la densité de courant, P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 90 min

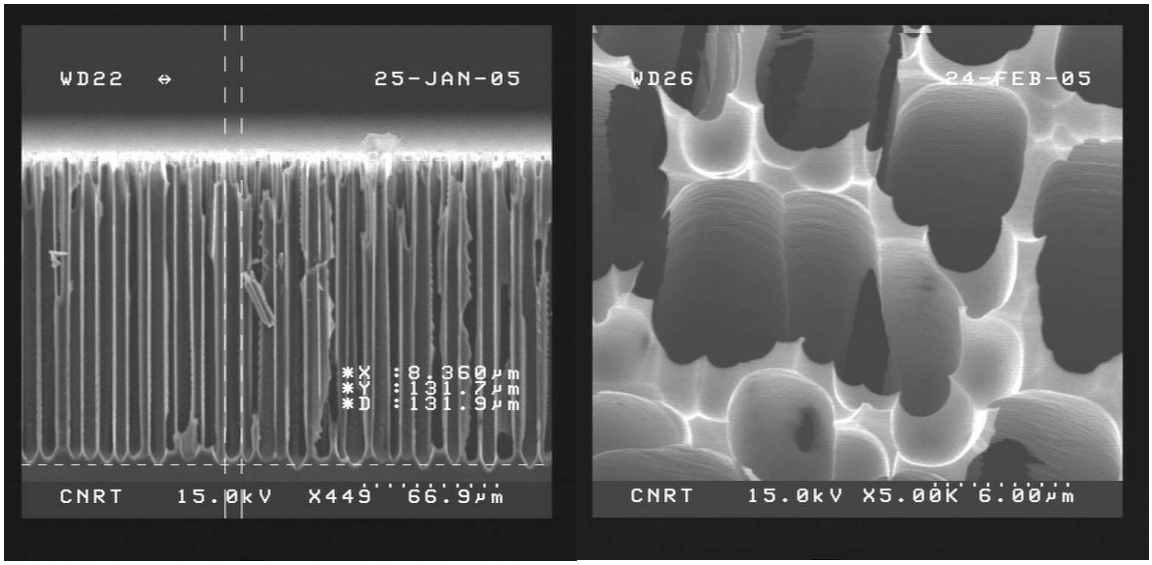
La figure 6 montre que l'épaisseur des couches de silicium augmente avec l'augmentation de la densité de courant, à durée d'anodisation constante. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de densité de courant, la formation du silicium poreux laisse place au régime d'électropolissage, qui se caractérise par la dissolution chimique du silicium poreux à l'interface. Cette dissolution peut être attribuée à une oxydation du silicium poreux qui est ensuite dissous chimiquement par l'acide HF. Nous reviendrons sur la formation de cet oxyde à l'interface qui reste encore un sujet controversé. Ces phénomènes (rencontrés en I-2) sont illustrés dans les figures 7a et 7b.

Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, la couche de silicium poreux augmente linéairement avec l'augmentation de la densité de courant [4]. D'autre part, l'épaisseur de la couche croît linéairement avec la concentration du dopage [1]. Enfin, la température de l'électrolyte n'a qu'une faible influence sur le taux de croissance du silicium poreux [7,8].

1.4 Diamètre des pores

Comme première approche, afin de pallier la difficulté de détermination du courant J_{ps}, nous avons commencé l'étude de la réalisation des couches épaisses de silicium poreux en faisant varier la densité de courant et la durée de la réaction. La figure 7 montre le silicium poreux obtenu avec du silicium de type P 30-50 Ω.cm aux conditions citées ci-dessous.

A partir de cette figure, nous pouvons noter l'importance de la taille des pores qui est de l'ordre de 8 µm (entre 8 et 10 µm).



(a) **(b)**

Fig. 7: Vues SEM de macropores obtenus à J = 23.2 mA/cm^2 sur silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>, 6 % vol. HF (eau et Triton® X-100), 150 min.

(a) : vue du profil (131 µm) et (b) : vue biaisée du dessus

L'un de nos objectifs étant de diminuer la dimension des pores afin d'obtenir une surface plane pouvant subir des opérations de photolithographie et de dépôt de métaux, ce type de pore ne convient pas. Une étude de l'influence de la concentration en HF sur le diamètre des pores est effectuée.

1.4.1 Influence de la concentration en HF

La dimension des pores étant importante, le tableau 1.1 ci-dessous représente la taille des pores obtenus pour des solutions aqueuses à différentes concentrations en acide fluorhydrique. Ces essais sont réalisés avec la même densité de courant (23.2 mA/cm2) et la même durée de réaction (90 min).

Tableau 1.1 : Taille des pores en fonction de la concentration en Acide Fluorhydrique et la même densité de courant

Fraction volumique en HF	**Diamètre moyen des pores en µm**	**Vitesse de gravure en µm/min**
6.0	8.5	0.55
15.0	5.0	0.60
30.0	2.3	0.97

Comme nous pouvons le voir, la taille des pores diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en HF, tandis que la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de la fraction volumique.

Également nous pouvons noter que la vitesse de réaction n'est pas linéaire avec la fraction volumique en HF. Comme exemple, quand nous augmentons la concentration en HF de 15 à 30 % en volume et donc le double, l'augmentation de la vitesse de réaction est de l'ordre de 62 %. Aussi, l'augmentation de la fraction volumique de 6.0 à 30 % en HF, conduit à une diminution du diamètre des pores de l'ordre de 4 fois (3.7 fois), et une augmentation de la vitesse de gravure de l'ordre de 76 %.

Ce résultat peut être interprété par la limite de diffusion et de dissociation de l'acide fluorhydrique. En effet, l'augmentation de la vitesse de gravure et la diminution de la taille des pores ne sont pas proportionnelles à l'augmentation de la fraction volumique en HF.

Le diamètre des pores augmente généralement avec l'augmentation du potentiel et de la densité de courant [9,10].

Pour un substrat donné, la sensibilité du diamètre des pores à une fraction volumique en HF donné, dépend fortement du solvant. [11,12]. Le diamètre des pores diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en HF.[13,14].Il a été constaté que dans les mêmes conditions, les macropores peuvent être formés dans des solutions organiques et pas dans les solutions aqueuses [15]. Ceci est en total désaccord avec nos résultats, où les macropores sont très facilement obtenus avec l'eau.

2 Fabrication de couches épaisses de PS

L'un des objectifs de ce travail est la réalisation de couches poreuses épaisses pouvant atteindre, dans la limite du possible, l'épaisseur d'une plaquette de silicium (entre 300 et 500 µm). Nous avons commencé l'étude de la fabrication de couches épaisses en fonction de la densité de courant, du temps de réaction, et de la concentration d'acide HF.

La figure 8 montre que l'épaisseur de la couche poreuse devient irrégulière au-delà d'une certaine épaisseur de PS (300 µm dans le cas présent), effet pouvant être attribué à une mauvaise distribution des lignes de courant électrique.

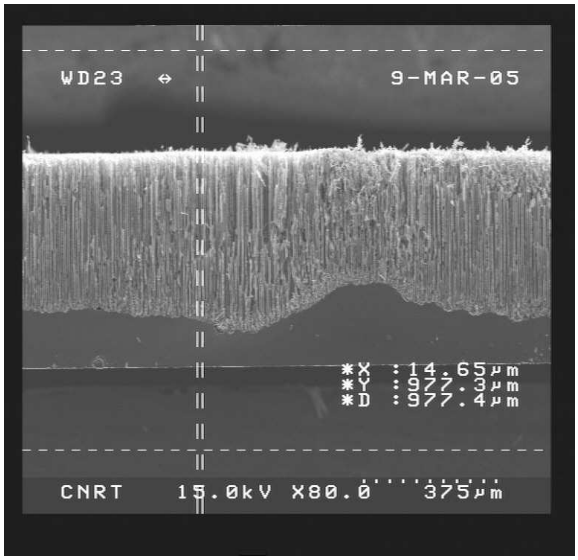


Fig. 8 : Fabrication de couches épaisses de PS, images SEM de silicium P-Si 30-50 Ω.cm <100> à J = 73 mA/cm^2, 15 % vol. HF, 180 min.

En outre, ce problème peut être dû à des problèmes de transfert de masse des espèces, qui se produit par convection ou diffusion [1]. Etant donné les conditions de formation du PS, la convection à l'intérieur des pores par l'intermédiaire de l'agitation physique, est seulement possible par la formation, la croissance, et le mouvement des bulles d'hydrogène. Il a été noté [5] que les pores durant leur croissance ne sont pas entièrement remplis d'électrolyte, dû très probablement à la formation de l'hydrogène. Ce point peut expliquer partiellement le résultat obtenu dans la figure 8. Cependant, selon V. Lehmann [6], les bulles d'hydrogène ne peuvent pas être formées durant le transfert de masse dans les pores, car si c'était le cas, ces dernières bloqueraient les pores et réduiraient de ce fait de manière significative, le taux de transfert de

masse. Cette dernière remarque reste cependant liée à la dimension relative des pores et des bulles d'hydrogène.

2.1 Amélioration de l'homogénéité

2.1.1 Impact d'un contact « aluminium » en face arrière

Afin de réaliser des couches épaisses homogènes, nous avons réalisé un dépôt en aluminium en face arrière dans le but d'améliorer le contact ohmique et ainsi la distribution du courant électrique.

Les tests ont été effectués à *IMEL-Demokritos* (en Grèce) en gardant les mêmes conditions expérimentales, à la seule différence que la cuve électrolytique utilisée était une cellule simple en gardant les mêmes proportions dans la solution électrolytique 15 % vol. HF (30 ml HF (soit 15 % vol. HF pur dans la solution électrolytique) et 70 ml H_2O), nous avons également utilisé du Triton® X-100 et avons appliqué une densité de courant de 61 mA/cm² pour une durée de réaction de 3 à 4 heures.

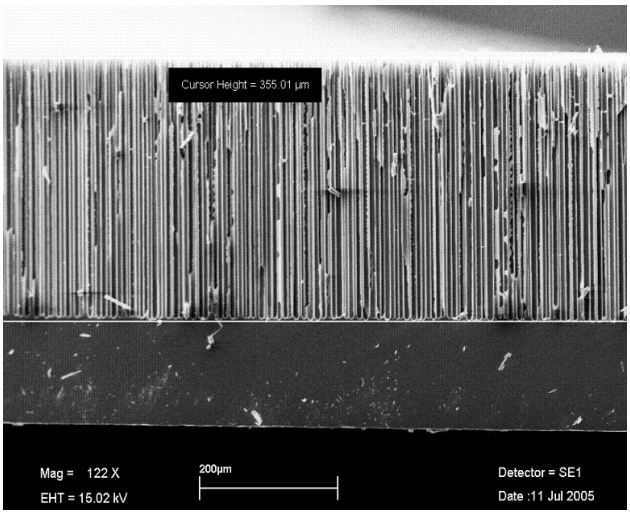


Fig. 9 : Images SEM de silicium type P 30 - 50 Ω.cm <100> avec un contact Al en face arrière, J = 61 mA/cm², 15 % vol. HF et 180 min de réaction

La figure 9 montre l'amélioration apportée par le contact en aluminium, et son effet sur l'homogénéité de la couche poreuse. La couche présente des macropores de 5 µm de diamètre avec une épaisseur de 350 µm.

.

2.1.2 Effet d'un agent tensio-actif : Triton® X-100

Deux essais réalisés avec une concentration d'HF de 6.0 % vol. sans Triton® X-100 et une densité de courant de 23 mA/cm^2 pendant 2h30 ont montré que le phénomène prédominant est l'électropolissage localisé dans quelques zones de l'échantillon où le courant électrique s'est concentré, et ainsi, des macropores ont été formés sporadiquement, probablement en raison d'une distribution inhomogène du courant électrique.

A titre de comparaison, en présence de triton® X-100 (100 gouttes (3 ml) pour 100 ml de solution) des macropores de diamètre moyen de 8.5 µm avec une épaisseur de PS de 120 µm pour 2h30 de réaction ont été formés (fig.7).

Ces résultats montrent que cet agent tensioactif (Triton® X-100) joue un rôle important dans la mouillabilité du système (en diminuant la tension de surface). Il contribue également à homogénéiser la distribution des lignes de courant J dans le silicium, probablement par l'amélioration de l'évacuation des bulles d'hydrogène se formant à l'interface silicium poreux – silicium et qui gêneraient la diffusion des ions fluorures jusqu'au fond des pores.

Le polissage électrochimique se produit au-delà du potentiel fixant la valeur du courant crête J_{ps}. Selon X. G. Zhang et al, la formation du PS se produit également, mais la couche de PS ne couvre pas complètement la surface de l'échantillon [2], ce qui est en accord avec nos observations (formation de zones électropolies et de PS sporadique). Le régime d'électropolissage est inhibé en cas d'utilisation de solutions anhydres, du fait de l'absence d'eau [1].

La production d'hydrogène se produit simultanément lors de la formation des pores dans la région exponentielle de la courbe I-V et son taux diminue avec le potentiel et cesse presque au-dessus de la valeur crête J_{ps}. L'existence de ces différents phénomènes (électropolissage, production d'hydrogène) est également constatée dans d'autres solutions contenant des ions fluorures de différentes compositions et de valeurs de pH [16,17].

L'électropolissage résulte de la formation de l'oxyde de silicium SiO ou SiO_2 à la surface de l'*électrode Silicium*. La formation de cet oxyde a été prouvée expérimentalement [18].

Cependant, cette explication ne fait pas l'unanimité. En effet, dans un système électrochimique, nous savons que les réactions qui se produisent dans le compartiment cathodique, donc relié au pôle négatif du générateur de courant, sont des réactions de réduction. On parle alors de *réduction cathodique* par captation d'électrons, or les espèces ainsi réduites ne peuvent pas s'oxyder.

De plus, il est rapporté par J.-N. Chazalviel [19] que le comportement électrique du silicium dans l'électrolyte aux faibles potentiels prouve la présence d'espèces intermédiaires fortement réductrices dans le mécanisme réactionnel. L'existence de ces produits réactionnels intermédiaires par spectroscopie in-situ n'a jusqu'ici pas encore été prouvée [20,21]. L'absence d'oxyde apparaît être naturelle au regard de l'expérience sur les métaux, où le régime de départ du courant anodique est en général attribué à une attaque directe de l'électrode (sans formation d'oxyde) [19].

Reste que la présence du triton® X-100 influence le comportement en solution en empêchant la formation de zones électropolies. L'étude de l'influence de cet agent tensioactif sera approfondie dans les sections suivantes.

2.2 Conclusion

A partir de cette première partie, nous pouvons résumer les différents résultats comme suit :

- Les courbes I-V ne nous ont pas permis de déterminer la valeur critique J_{ps}. Ceci est probablement dû au fait que nous n'avons pas utilisé de faibles fractions volumiques en HF (de l'ordre de 1 % selon la littérature). Néanmoins, le courbe I-V de l'acide fluorhydrique seul présente une allure semblable à celle du silicium et qui est décrite dans la littérature.

- Les conditions opératoires utilisées nous ont permis d'obtenir des couches macroporeuses de silicium poreux.

- L'épaisseur du silicium poreux varie de façon quasi-linéaire avec la durée de réaction. Néanmoins, l'augmentation de l'épaisseur fait intervenir des phénomènes de transfert de matière qui peuvent limiter la vitesse de réaction. L'épaisseur évolue de façon croissante en fonction de la densité de courant à

durée de réaction constante. Néanmoins, cette croissance dépend de la fraction volumique en HF et la nature de l'électrolyte. En effet, cette croissance laisse place au régime d'électropolissage lorsqu'une valeur limite de densité de courant est atteinte.

• Le diamètre des pores décroît de façon non-proportionnelle avec l'augmentation de la fraction volumique en HF.

• L'amélioration du contact ohmique en face arrière a conduit à l'amélioration de l'homogénéité des couches poreuses épaisses. Aussi, l'utilisation d'une faible quantité de tensioactif industriel a permis d'aboutir à l'uniformité des couches poreuses.

La nature des pores obtenus ne correspondant pas à nos critères de réalisation d'étapes de lithographie et de dépôts métalliques, nous allons tenter dans la section suivante de remédier à ce problème par l'utilisation d'un solvant organique en substitution partielle de l'eau.

3 Condition de Formation de Silicium Micro/Mésoporeux sur Silicium Résistif de Type P 30-50 Ω.cm

3.1 Effet de l'utilisation d'une solution de HF de 50 % Vol

Comme nous avons pu le constater précédemment, l'augmentation de la concentration en acide HF dans la solution électrolytique conduit à la diminution du diamètre des pores (table I-1). Nous nous sommes posé la question de la limite de ce comportement.

Les premières expériences réalisées sur cette résistivité (P 30-50 Ω.cm) nous ont permis de montrer que le diamètre des pores passe de 8.5 µm à 2.3 µm pour des concentrations en HF de 6.0 % vol. à 30 % vol. respectivement.

Dans cette perspective nous avons étudié l'effet de l'utilisation d'une solution de 50 % Vol. en HF et de l'addition de triton® X-100 sur la formation des pores.

Les différents tests réalisés dans ces conditions, ont montré pour cette concentration en HF, que la densité de courant optimale se situe entre 50 et 70 mA/cm^2. En effet, une densité de courant égale à 80 mA/cm^2 mène à la destruction de la couche poreuse après 2 heures de réaction.

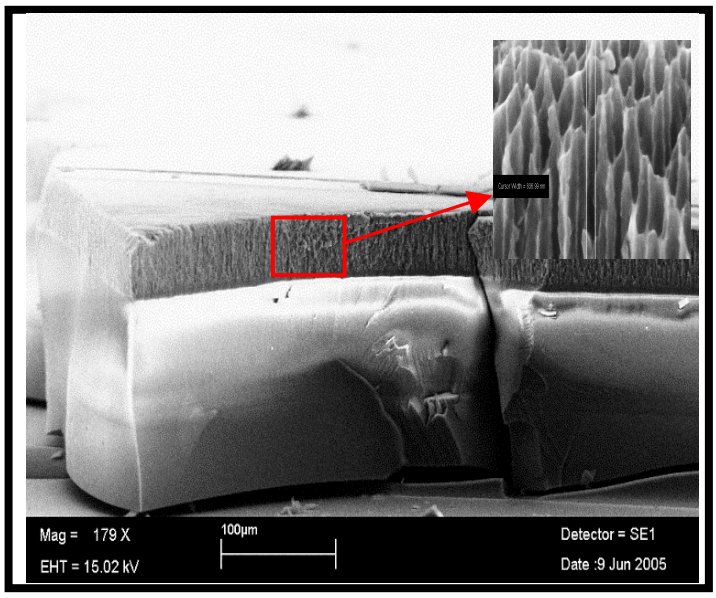


Fig. 10: Image SEM d'un échantillon P-Si 30-50 Ω.cm <100> à J = 51 mA/cm^2, 50 % vol. HF, 120 min.

Avec ces conditions expérimentales, nous obtenons la formation d'une couche macroporeuse au-dessus d'une couche microporeuse. Le diamètre des macropores est de 800 nm avec une épaisseur avoisinant les 50 µm. Notons également la présence d'un film mince très fragile de couleur jaunâtre, recouvrant la surface macroporeuse, et qui se détache de l'échantillon par un simple flux d'air lors du séchage.

La structuration macro sur silicium microporeux ne peut pas s'expliquer par le biais d'une limitation de la concentration des ions fluorures en fond de pores. En effet, une limitation de la diffusion devrait alors produire une structure inversée, c'est dire, une couche microporeuse sur des macropores.

3.2 Influence de l'acide acétique

Jusqu'à présent, nous avons mis en œuvre des couches épaisses de silicium poreux dans du silicium résistif, où différents diamètres, épaisseurs et structures (macroporeux, structure macro sur microporeux) ont été observés.

Les travaux suivants ont été réalisés dans les conditions définies, dans la double cuve électrolytique représentée figure 2. Les échantillons ont été préalablement surdopés avec du bore en face arrière par diffusion à partir d'une solution sol-gel contenant du bore (*SOD* :*Spin On Diffusion*), assurant ainsi un contact ohmique de type P^+ pour une meilleure uniformité des lignes de courant dans le silicium pendant l'étape d'anodisation.

L'état de surface des couches macroporeuses obtenues jusqu'ici ne peut pas satisfaire les conditions de dépôts ultérieurs, compatibles avec la réalisation de dispositifs passifs par gravure lithographique.

Nous avons donc recherché le moyen d'améliorer la qualité de l'état de surface, en formant des couches microporeuses, tout en conservant l'objectif de réalisation de couches épaisses dans du silicium de forte résistivité.

Des travaux [1,22,23] ont montré qu'il était possible de fabriquer des couches microporeuses à partir d'électrolytes mixant acide fluorhydrique et solvants organiques. En effet, de l'acide fluorhydrique en concentrations adéquates mélangé à de l'éthanol permet l'obtention de couches microporeuses.

Cependant, les contraintes industrielles imposées à notre laboratoire, de par sa

présence sur le site industriel STMicroelectronics, ne nous permettent pas d'employer de tels mélanges organiques pour des raisons de sécurité et de compatibilité des équipements de retraitement des effluents acides et des solvants.

Afin de pallier le problème, nous avons choisi d'étudier l'utilisation d'acide acétique, proche de l'éthanol de par sa formulation chimique, mais conservant toutefois sa qualité d'acide et nous permettant de le mélanger à de l'acide fluorhydrique.

L'utilisation de l'acide acétique nous a permis de fabriquer des couches micro/méso-poreuses avec un état de surface compatible avec le dépôt de films conducteurs ou isolants, et de résines photosensibles. Nous avons cependant remarqué que les échantillons présentaient également de mauvaises propriétés mécaniques, avec des cas de fissuration, voire de décollement de couches.

Nous avons recherché les conditions d'obtention de couches micro/mésoporeuses épaisses mécaniquement fiables. Pour se faire, nous avons systématiquement effectué des mesures de porosité des couches poreuses et corrélé cette grandeur avec l'épaisseur et la stabilité des couches.

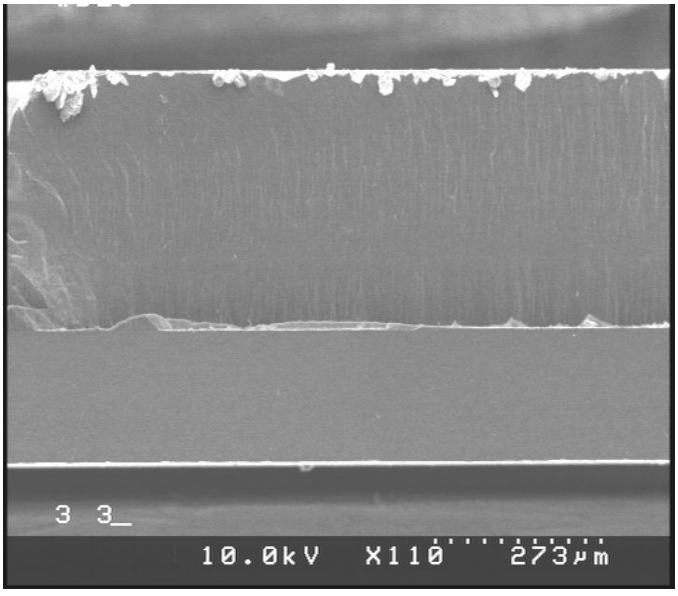


Fig.11 : Images SEM de silicium micro/mésoporeux de type P 30 - 50 Ω.cm <100> préparé avec J = 87 mA/cm^2, (HF, CH_3COOH, H_2O), 30 % vol. HF et 120 min de réaction.

Les ions chargés au contact d'un solvant sont entourés de molécules constituant le solvant. Tout en conservant les propriétés d'attraction ou répulsion entre les ions. Les ions dans cet état sont dits en association de paires d'ions intimes ou non intimes.

Pour que ces paires d'ions puissent subsister, il faut que l'énergie associée à leur interaction (attraction ou répulsion) soit supérieure à l'énergie cinétique liée au mouvement des molécules de solvant.

Dans le cas de l'eau les choses sont différentes. En effet, les forces d'attraction se trouvent très affaiblies en présence d'eau. La raison est que la constante diélectrique D de l'eau est très importante et est égale à 78.5 à 25°C. Ainsi, il est possible de considérer que les paires d'ions n'existent pas en milieu aqueux.

Cependant, ceci reste vrai tant que l'on considère un milieu dilué. Dans le cas des solutions concentrées, le nombre d'ions est plus important et de ce fait l'énergie de formation des paires d'ions peut devenir du même ordre que l'énergie d'agitation thermique des molécules de solvants qui tend à détruire l'association des ions.

En milieu concentré, la conductivité électrique peut être inférieure à celle attendue, compte tenu de l'association des ions et du fait que les couples ioniques ne sont pas conducteurs. Ce qui pourrait être le cas des solutions électrolytiques utilisées dans la formation du silicium poreux.

3.2.1 Influence de la concentration d'acide acétique dans la solution

Les équipements que nous avons utilisés sont identiques à celui de la figure 1. Nous avons fait varier les quantités d'acide acétique afin de déterminer la quantité optimale nous permettant de fabriquer des couches les plus épaisses possible avec un état de surface compatible avec les étapes de dépôts et de photogravures ultérieures. Pour chaque concentration, nous avons mesuré l'épaisseur et le pourcentage de porosité. Les résultats sont représentés dans la figure 12.

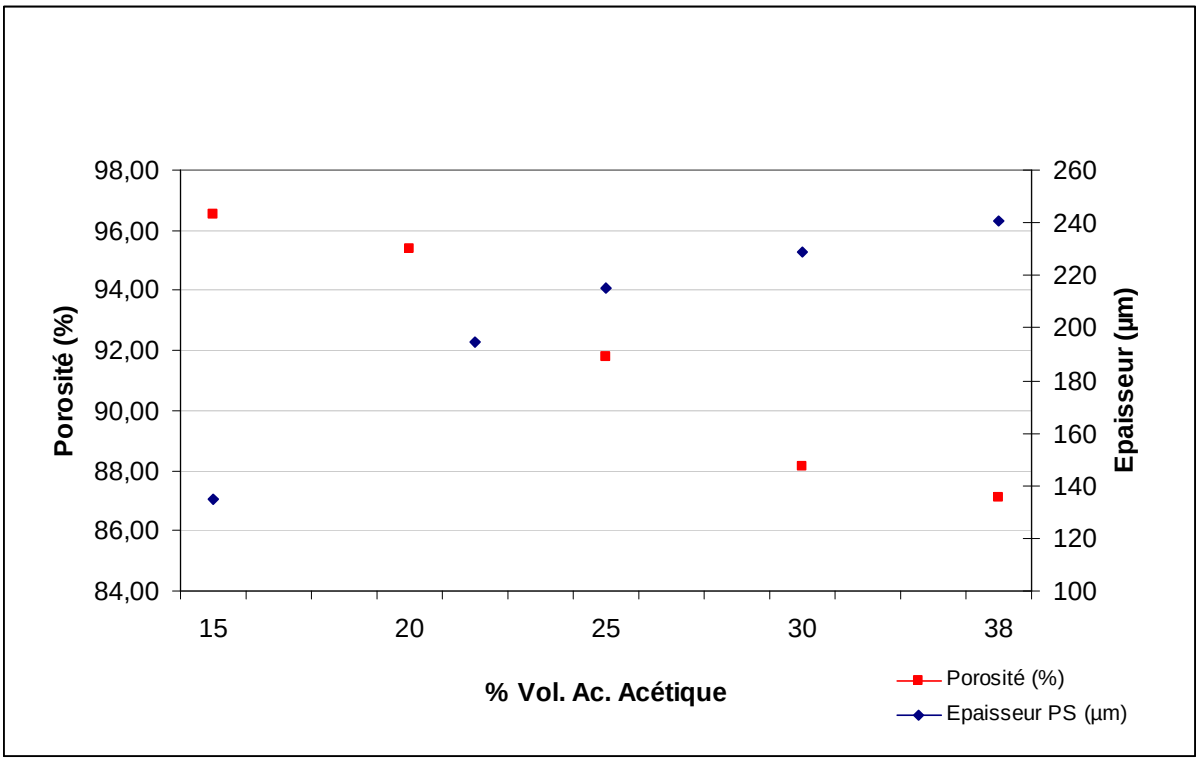


Fig.12 : Influence de la concentration en acide acétique sur silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 87 mA/cm² et 90 min de réaction

Nous avons fait varier la quantité d'acide acétique de 15 à 40 % vol. d'où il apparaît que :

- L'épaisseur du silicium poreux augmente avec la fraction volumétrique de l'acide acétique. Nous observons une augmentation de 71 % quand la concentration passe de 15%.vol (140 µm) à 40 %.vol (240 µm).

- La porosité diminue avec l'augmentation du pourcentage d'acide acétique. Les valeurs de la porosité sont très élevées, diminuant de plus de 96.00 % à 87.00 % pour des concentrations en acide acétique comprises entre 15 et 40 % .

- Nous avons également comparé les masses dissoutes de silicium par rapport aux masses de silicium poreux formées. Ainsi, nous notons que la masse dissoute de Si augmente avec l'augmentation de la quantité d'acide acétique. Cette augmentation atteint 64.90 % quand la quantité d'acide acétique est augmentée de 15 à 40 % .vol.

Parallèlement, les masses de silicium poreux augmentent de 82 % quand nous passons de 15 à 40 % vol. d'acide acétique. Cette augmentation de la quantité de silicium poreux explique la meilleure stabilité mécanique de cet échantillon. En effet, les échantillons préparés à plus faible quantité en acide acétique présentent des fissures et se délitent lors du séchage.

Étant donné que la stabilité mécanique des couches de silicium poreux augmente avec la quantité d'acide acétique en solution, nous avons conservé, pour le reste de l'étude, un pourcentage élevé de cet acide et qui sera fixé à 38 % vol.

3.2.2 Influence de la densité de courant

Compte tenu du fait que notre objectif est de produire des couches d'épaisseurs de silicium poreux les plus élevées possibles avec des vitesses de gravure importantes, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la densité de courant.

Afin de souligner l'influence du courant sur la porosité des couches, indépendamment de leur épaisseur, nous avons réalisé à chaque fois des couches de même épaisseur (250 µm ± 10 µm) dans la gamme des densités de courant étudiées.

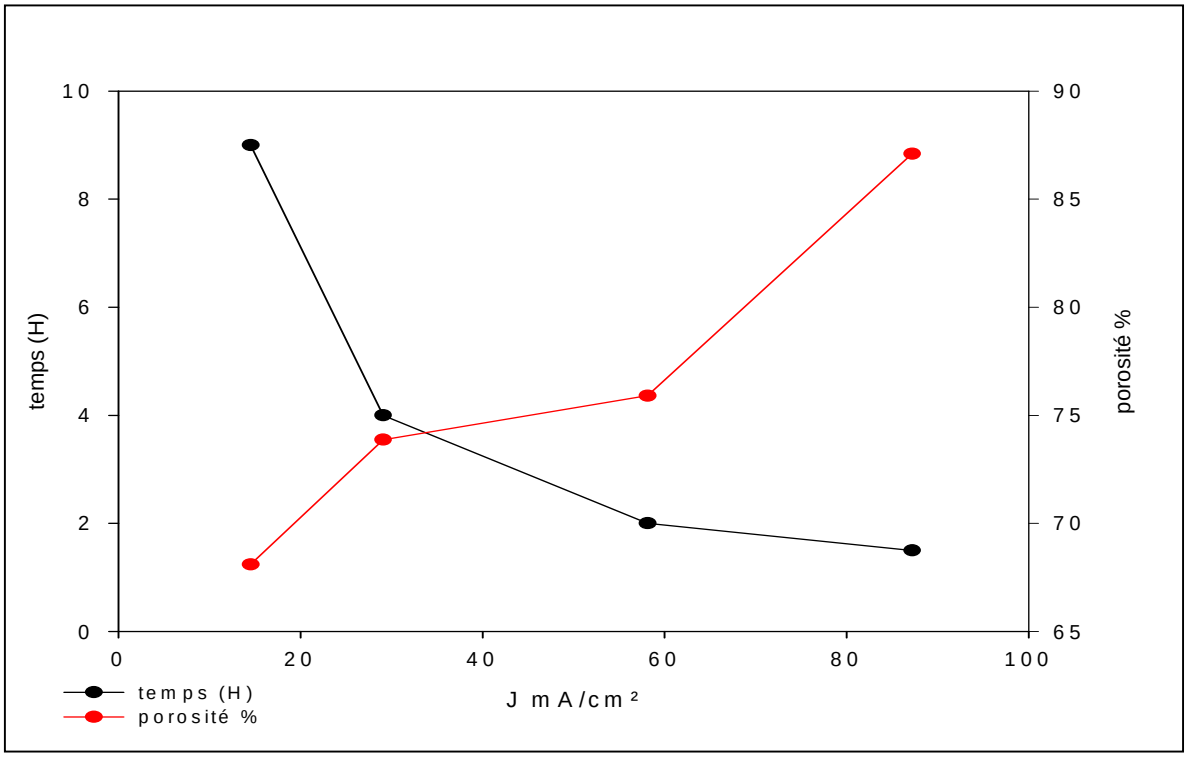


Fig.13 : Influence de la densité de courant sur la porosité du PS sur Si de type P 30-50 Ω.cm <100>, 15 % vol. HF, 38 % vol. Acide Acétique et une épaisseur constante de PS de 250 µm ± 10 µm

Les caractéristiques de la figure 13 montrent l'augmentation de la porosité avec la densité de courant. On retrouvera cette tendance quel que soit le volume d'acide HF étudié, ce qui est en accord avec les observations rapportées dans la littérature scientifique.

En outre, le fait que nous ayons différentes porosités pour une même épaisseur signifie que la densité de courant conditionne non seulement la vitesse de gravure mais aussi la diffusion des espèces réactives. En effet, une augmentation de la porosité peut être liée à une diminution de la concentration des espèces fluorées.

Ces résultats sont en accord avec les observations données dans la littérature [4,10,25,26] qui fait état d'une diminution de la densité du silicium poreux, que ce soit dans du silicium de type P ou de type N. Ces études ont montré que la densité du silicium poreux augmentait avec l'augmentation de la densité de courant, pour atteindre un maximum et diminue par la suite.

3.2.3 Influence de la durée d'anodisation

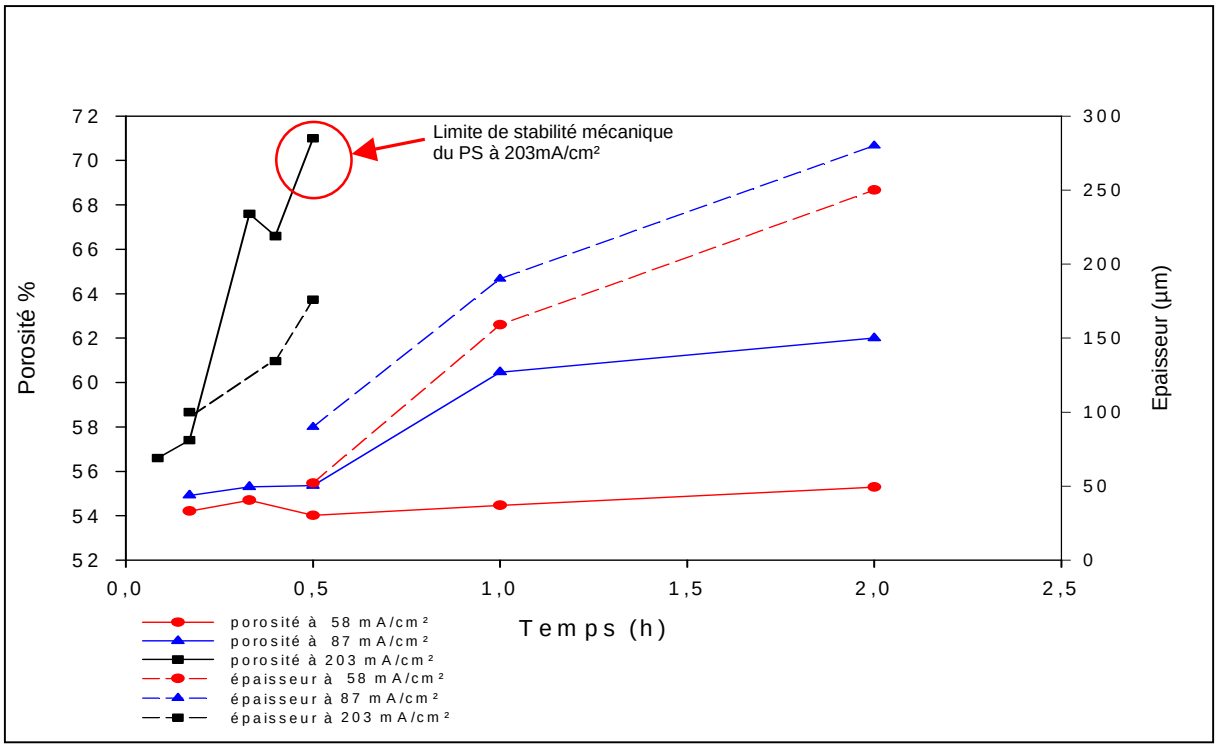


Fig.14 : Influence de la durée de réaction sur la porosité et l'épaisseur du PS sur Si de type P 30-50 Ω.cm <100>, 40 % vol. HF, 38 % vol. d'acide acétique

Les caractéristiques de la figure 14 montrent la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et de la durée de réaction. Ainsi, nous observons une légère variation de la porosité à faible densité de courant sur la plage de durées de réaction étudiées. En revanche, la porosité varie fortement avec le temps à densité de courant élevée.

Comme exemple, la porosité à 58 mA/cm² demeure quasi-constante. En effet nous avons mesuré une porosité de 54 % pour des épaisseurs passant de 60 à 250 µm.

A 87 mA/cm², une augmentation importante de la porosité est observée après une heure de réaction, avec 60 % de porosité pour une épaisseur du 200 µm. Une faible augmentation de la porosité est ensuite obtenue entre 200 et 280 µm.

La variation de la porosité est nettement plus marquée à 203 mA/cm² où celle-ci passe de 56.50 % à 71.60 %, pour des durées de réaction comprises entre 5 à 30 min respectivement, avec une croissance importante de l'épaisseur des couches de silicium poreux entre 70 et 180 µm respectivement.

Ce résultat montre la dépendance de la porosité et de l'épaisseur des couches poreuses avec la densité de courant et la durée de réaction. Ces deux paramètres ont une incidence sur la diffusion des espèces actives et la vitesse de réaction à l'interface (densité de courant). La littérature rapporte la diminution de la concentration des espèces fluorées dans les pores profonds et qui est en partie provoquée par la présence des bulles d'hydrogène se formant à l'interface Silicium/Silicium poreux. Cette diminution de la concentration des espèces fluorées pourrait être amplifiée par la densité de courant qui augmente la vitesse de réaction et appauvrit ainsi le fond des pores.

3.2.4 Comparaison des caractéristiques des couches poreuses en fonction de la concentration volumétrique d'acide HF

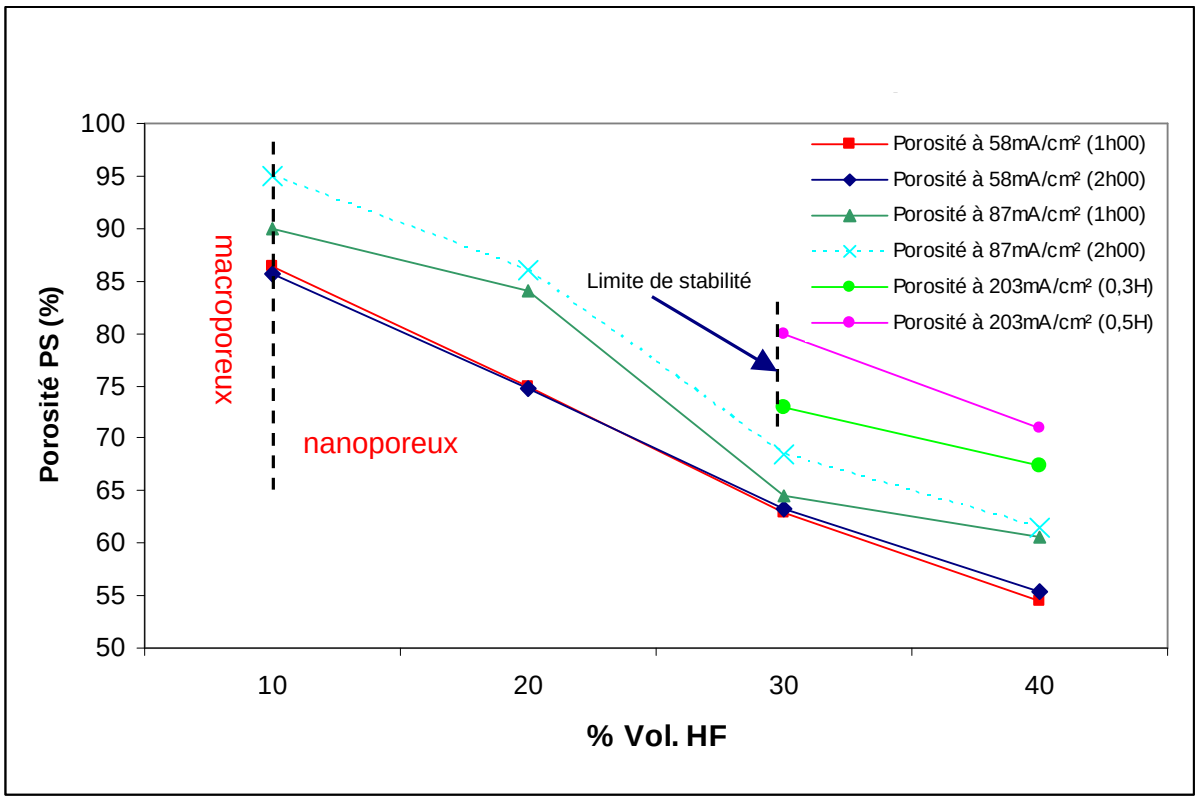


Fig.15 : Influence de la concentration en HF sur la porosité du PS à différentes durées de réaction sur Si de type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'Ac. Acétique

Les caractéristiques de la figure 15 représentent les différents résultats obtenus à différentes fractions volumiques d'acide HF, à différentes valeurs de densités de courant.

Nous avons également gardé le même rapport volumique entre l'eau et l'acide acétique ($V_{Ac.\ Acétique}$ / V_{H2O} = 1.5).

Ces courbes montrent que la porosité diminue avec l'augmentation de la quantité volumique en HF dans la solution électrolytique et ceci quelles que soient la densité de courant et la durée de réaction.

Les problèmes de stabilité mécanique des échantillons poreux à fortes densités de courant (203 mA/cm²) ne nous ont pas permis de réaliser des anodisations avec des durées de réaction au-delà de 30 min et à de faibles concentrations en HF.

Ces caractéristiques montrent également que l'on peut atteindre des valeurs élevées de la porosité, proches de 90% et plus, à basses concentrations en HF, même avec des densités de courant relativement modérées (87 mA/cm²).

Des études confirment la validité de ces résultats où l'on a constaté que la porosité et la densité du silicium poreux diminuent avec l'augmentation de la concentration en HF [26,27,28]. D'autres travaux ont montré également que la porosité augmentait et que la densité du silicium poreux diminuait avec l'augmentation de la durée d'anodisation et donc de l'épaisseur du silicium poreux [6,27-30].

3.2.5 Évolution des masses de silicium dissous et de silicium poreux formé

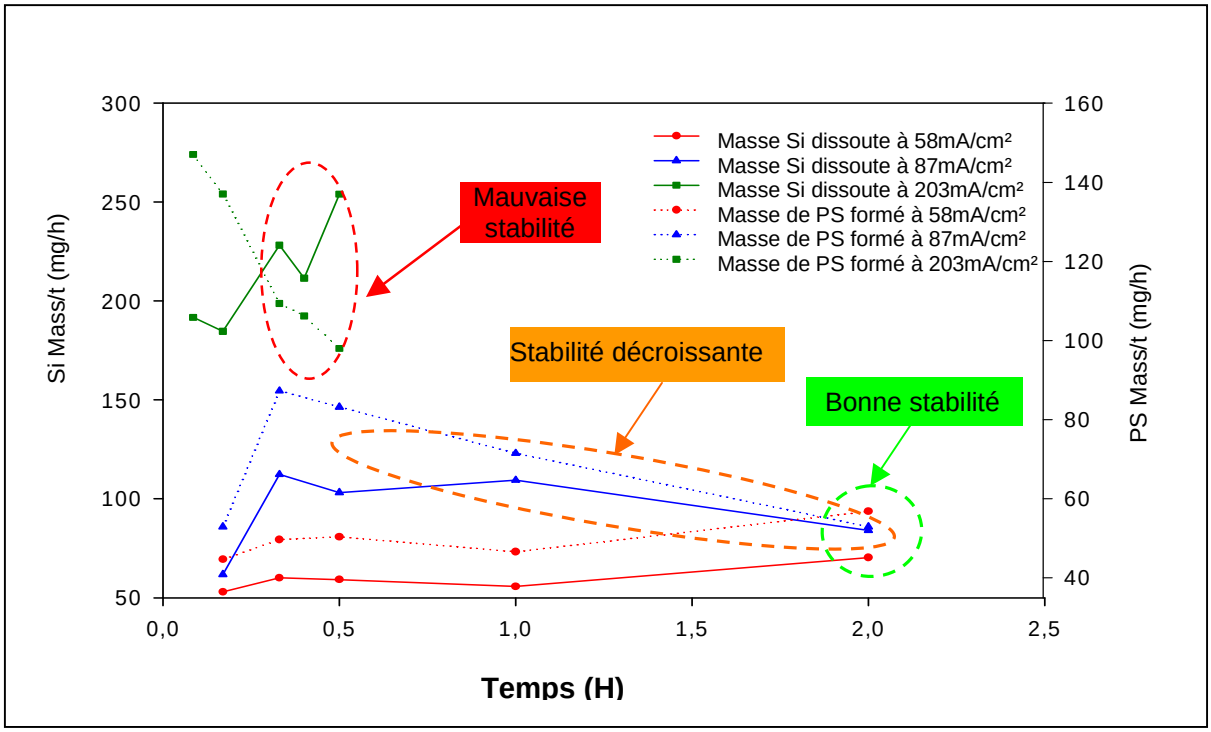


Fig.16 : Influence de la durée de réaction sur les masses de silicium dissous et de silicium poreux formé sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'Ac. Acétique.

Tableau 3.1 : Evolution des masses de silicium dissous et de silicium poreux formé en fonction de la densité de courant et de la durée d'anodisation

Densité de courant (mA/cm²)	Durée de Réaction (Heure)	Si dissous (m_1-m_2) (mg)	SiP formé (m_2-m_3) (mg)	Epaisseur W (µm)	Densité de matière (m_1-m_2) / W (mg/µm)	Densité de matière (m_2-m_3) / W (mg/µm)
58.00	1.00	86.00	65.00	160.00	0.53	0.41
58.00	2.00	141.00	114.00	250.00	0.56	0.46
87.00	1.00	109.00	72.00	190.00	0.57	0.38
87.00	2.00	168.00	107.00	280.00	0.60	0.38
203.00	0.50	127.00	49.00	176.00	0.72	0.29

Où m_1 est la masse de l'échantillon avant anodisation, m_2 la masse de l'échantillon après formation du poreux et m_3 la masse de l'échantillon après le retrait de la couche poreuse par attaque KOH.

Peu de travaux font l'état de l'analyse des masses de silicium dissous ou de silicium poreux formé. Nous avons trouvé intéressant de représenter ces résultats qui apportent un élément de compréhension des observations faites quant à la résistance mécanique de nos échantillons.

A partir des courbes de la figure 16 et du tableau 3.1, nous notons qu'à 58 mA/cm², les masses varient très légèrement en fonction de la durée d'anodisation. A partir de la figure 16, nous remarquons également qu'à 87 mA/cm², une légère diminution du taux de dissolution du silicium après une heure de réaction, tandis qu'une diminution plus forte de la masse de silicium poreux formé est enregistrée dès 20 minutes de réaction. Avec une densité de courant

de 203 mA/cm², nous observons une diminution importante de la masse de silicium poreux (32 %) dès les 30 premières minutes de réaction.

En comparant les résultats obtenus à 58 mA/cm² et 87 mA/cm² après 2 heures de réaction, nous pouvons noter que la quantité de silicium poreux est plus importante pour un courant de 58 mA/cm² avec 0.46 mg/µm contre 0.38 mg/µm à 87 mA/cm².

De même, les quantités de silicium poreux formé à 58 mA/cm² augmentent légèrement entre 1 heure et 2 heures de réaction (0.41 et 0.46 mg/µm respectivement). Tandis qu'à 87 mA/cm² les quantités de silicium poreux formé restent constantes pour les mêmes durées de réaction. Ceci expliquerait la stabilité des échantillons élaborés à 58 mA/cm² et le début de dégradation de celui formé à 87 mA/cm².

Aussi, si nous comparons les résultats obtenus à 87 mA/cm² après une heure de réaction et celui obtenu à 203 mA/cm² après 25 min de réaction (190 µm et 176 µm respectivement), nous notons que les épaisseurs sont pratiquement équivalentes. Cependant, l'analyse des quantités dissoutes de silicium sont respectivement égales à 109 et 254 mg/h. Ceci signifie que la densité de matière dans l'échantillon préparé à 203 mA/cm² (25min) est plus de deux fois moins importante que celle de l'échantillon préparé à 87 mA/cm². Concernant les masses de silicium poreux formé, nous avons enregistré 74 et 98 mg/h respectivement. Ces quantités de silicium poreux formé représentent 40.40 % de tout le volume ((PS formé + Si dissous) = 109 + 74 = 183 mg/h) à 87 mA/cm² (1 heure de réaction) et 27.80 % de tout le volume (254 + 98 = 352 mg/h) à 203 mA/cm² (25min).

Puisque le volume est équivalent (épaisseur et surface de formation du PS), ceci signifie que le vide (représenté par le Si dissous) à 203 mA/cm² est plus important et ainsi, la densité du matériau (mg/cm^3) à 87 mA/cm² est plus importante, ce qui expliquerait également dans ce cas-ci la meilleure stabilité mécanique de cet échantillon.

La diminution des masses de silicium dissous et de silicium poreux formé en fonction du temps, qui s'accompagne de l'augmentation de la porosité, est caractéristique des fortes épaisseurs. Ceci est attribué à la différence des propriétés de la solution électrolytique entre les pores profonds et ceux plus proches de la surface [31] et qui pourrait être liée à l'appauvrissement de l'électrolyte au fond des pores.

3.2.6 Stabilité du silicium poreux dans la gamme de concentrations d'acide HF [30 – 40] % vol.

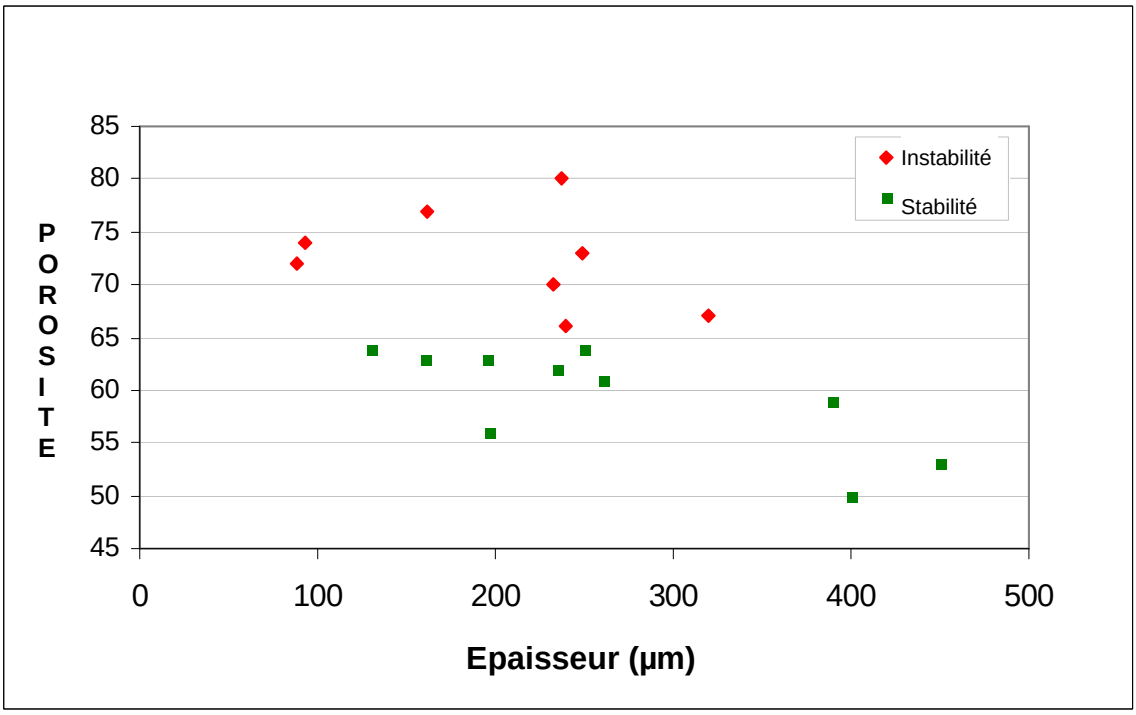


Fig.17 : Stabilité mécanique en fonction de l'épaisseur et de la porosité du PS sur silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. Ac. Acétique.

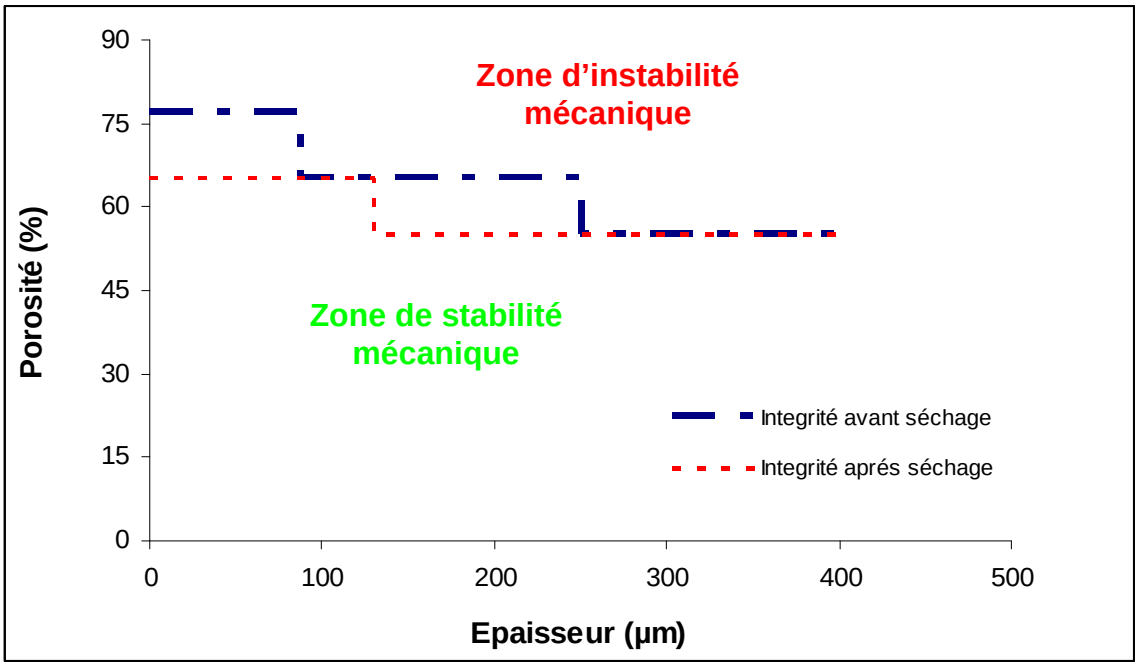


Fig.18 : Domaines de stabilité mécanique en fonction de l'épaisseur et de la porosité du PS sur silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. Ac. Acétique.

Les deux figures 17 et 18 permettent d'apprécier le domaine de stabilité du silicium poreux pour des quantités volumiques de HF comprises entre 30 et 40 % Vol. La figure 18 reprend les résultats de la figure 17 en délimitant les zones de stabilité avant et après le séchage. Néanmoins, des craquements et explosions des échantillons de silicium poreux peuvent se produire à l'intérieur de la cellule lorsque des porosités plus élevées sont atteintes et à des épaisseurs supérieures aux limites données dans la figure 17.

On constate que plus l'épaisseur de la couche est élevée plus sa porosité doit diminuer. Ainsi, avec une porosité de 50 %, nous pouvons fabriquer des couches d'épaisseur pouvant atteindre plus de 400 µm à des densités de courant inférieures à 29 mA/cm².

A l'inverse, de fortes porosités supérieures à 70 % ne nous permettent pas de garantir des épaisseurs au-delà de 100 µm.

Dans la figure 18, nous voyons que les limites de stabilité sont affectées par le séchage qui est effectué à l'azote N_2. A titre d'exemple, à 65 % de porosité, les échantillons ayant des épaisseurs jusqu'à 250 µm conservent leur tenue mécanique sans dégradation à l'issue des étapes d'anodisation et de rinçage. En revanche, après séchage, seuls les échantillons avec une épaisseur inférieure ou égale à 150 µm supportent le stress du séchage. A partir de 50%, il semble que le stress du séchage des couches n'entraîne plus de dégradation.

La raison peut être attribuée à la densité du matériau qui est importante dans les cas des faibles porosités et où les dimensions des parois des pores sont suffisamment importantes pour résister aux contraintes dues au séchage.

Des couches de porosités plus élevées pourraient être obtenues en utilisant des techniques de séchage plus efficaces, telles que celles décrites dans le chapitre 2.

V. Lehmann rapporte que la contrainte dans le silicium poreux est due à l'élargissement de la surface interne. Cette contrainte conduit à des courbures macroscopiques [22]. Des contraintes compressives et de tension semblent être présentes dans les couches poreuses de fortes porosités, ce qui augmenteraient ou diminueraient l'espace inter-atomique de plusieurs pourcent [32]. En outre, les contraintes sont rapportées comme une conséquence des interactions entre les liaisons Si-H recouvrant la surface interne du PS [33,34]. Ceci pourrait expliquer l'influence des différentes techniques de séchage sur la stabilité mécanique des échantillons de silicium poreux.

3.3 Etude de l’oxydation sèche des couches de silicium poreux

3.3.1 Conditions d'oxydation

Le recuit d'oxydation du silicium poreux est destiné à augmenter la résistivité du matériau. Cette étape peut être effectuée pour oxyder partiellement les parois des pores. La croissance de l’oxyde peut entraîner une dégradation de la couche de silicium poreux, en raison des contraintes compressives provoquées par l'expansion de la couche poreuse en cours d’oxydation**.**

Nous avons réalisé l’étude de l’oxydation thermique de nos échantillons en se basant sur des données rapportées dans la littérature (rampe de chauffage et débit d’oxygène) et que nous avons modifié par la suite, en tenant compte des résultats obtenus sur nos échantillons de silicium poreux. Ainsi, nous avons effectué des tests sur des échantillons caractérisés par des épaisseurs et des porosités variables auxquels nous avons réalisé des oxydations thermiques en faisant varier les rampes de chauffage, les paliers de stabilisation ainsi que les débits d’oxygène. Ceci nous a permis de tracer le diagramme ci-dessous qui représente les conditions opératoires garantissant l’intégrité mécanique de la majeur partie de nos échantillons.

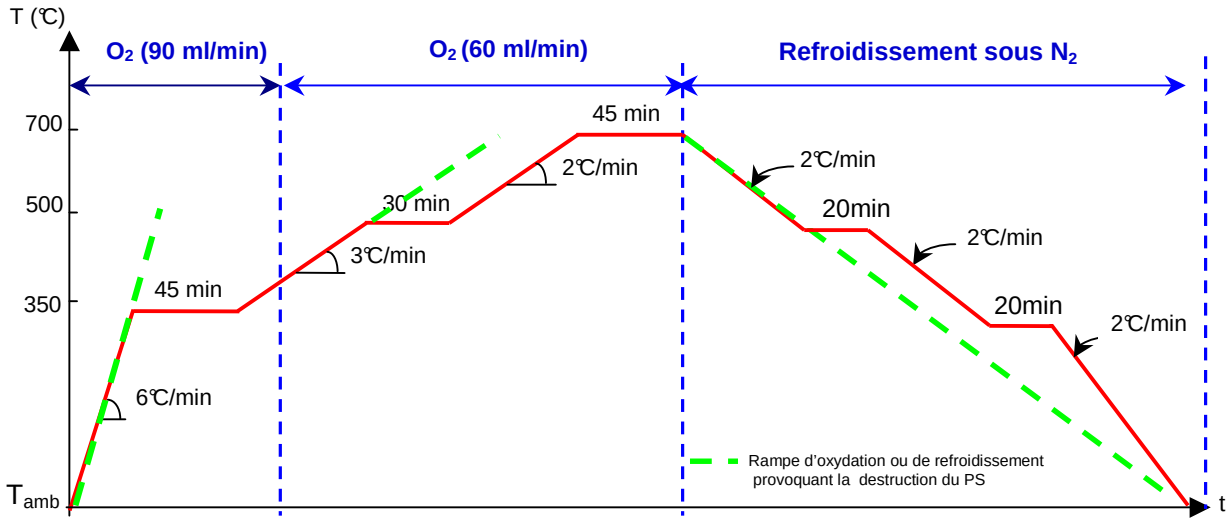


Fig.19 : Conditions d’oxydation du silicium poreux obtenu par anodisation de silicium de type P 30-50 Ω.cm <100>.

Tableau 3.2 : Exemple de données utilisées pour la construction de la figure 19

Echantillon	Recuit n°1	Recuit n°2	Recuit n°3	Recuit n°4	Epaisseur (µm)
1	1	1	1	1	64
2	1	1	1	1	80
3	1	1	1	1	100
4	1	1	1	1	117
5	0	1	1	1	140
6	0	0	1	1	174-190
7	0	0	1	1	181
8	0	0	0	1	200-215
9	0	0	0	1	206-225
10	0	0	0	0	282

0 : destruction ; 1 : non détruit

- Recuit 1 : chauffage avec une rampe de 6 °C/min jusqu'à 700 °C et 90 ml/min de O_2
- Recuit 2 : chauffage avec une rampe de 6 °C/min jusqu'à 350 °C (palier de stabilisation à 350 °C), 3 °C/min jusqu'à 700 °C et 90 ml/min de O_2
- Recuit 3 : chauffage avec une rampe de 6 °C/min jusqu'à 350 °C (palier de stabilisation à 350 °C) et 90 ml/min de O_2 , 3 °C/min jusqu'à 500 °C (palier de stabilisation à 500 °C), 2 °C/min jusqu'à 700 °C et 60 ml/min de O_2

- Recuit 4 : chauffage avec une rampe de 6 °C/min jusqu'à 350 °C (palier de stabilisation à 350 °C) et 90 ml/min de O_2 , 3 °C/min jusqu'à 500 °C (palier de stabilisation à 500 °C), 2 °C/min jusqu'à 700 °C et 60 ml/min de O_2, refroidissement avec rampe lente

Le nombre important de tests ne nous permet pas de représenter la totalité des essais effectués pour la construction de la figure 19 et nous ont permis d'aboutir à des rampes d'oxydation permettant d'oxyder nos couches de silicium poreux sans altération mécanique. Les paramètres critiques rencontrés lors de l'oxydation sont :

- La vitesse de montée en température ; une augmentation trop rapide de la température peut dégrader la couche.

- Le débit d'oxygène ; nous avons constaté que la diminution du débit d'oxygène était nécessaire au cours de la phase de montée en température.

- La durée minimale des paliers de températures ; leur présence est nécessaire aussi bien pendant la phase de montée que pendant la phase de refroidissement.

- La vitesse de refroidissement sous azote ; nous avons en effet constaté qu'une vitesse trop rapide pouvait également dégrader mécaniquement la couche de silicium poreux.

Bien que le protocole d'oxydation de la figure 19 nous permette de conserver l'intégrité mécanique des couches poreuses, sans fissuration ni éclatement de celles-ci, ce dernier ne nous permet pas d'éviter la déformation des échantillons dès 700°C. Cette déformation sera d'autant plus importante que la surface des échantillons oxydés sera grande, comme c'est le cas de nos échantillons dont la surface est de l'ordre du cm^2.

3.3.2 Stabilité du silicium poreux à 700 °C

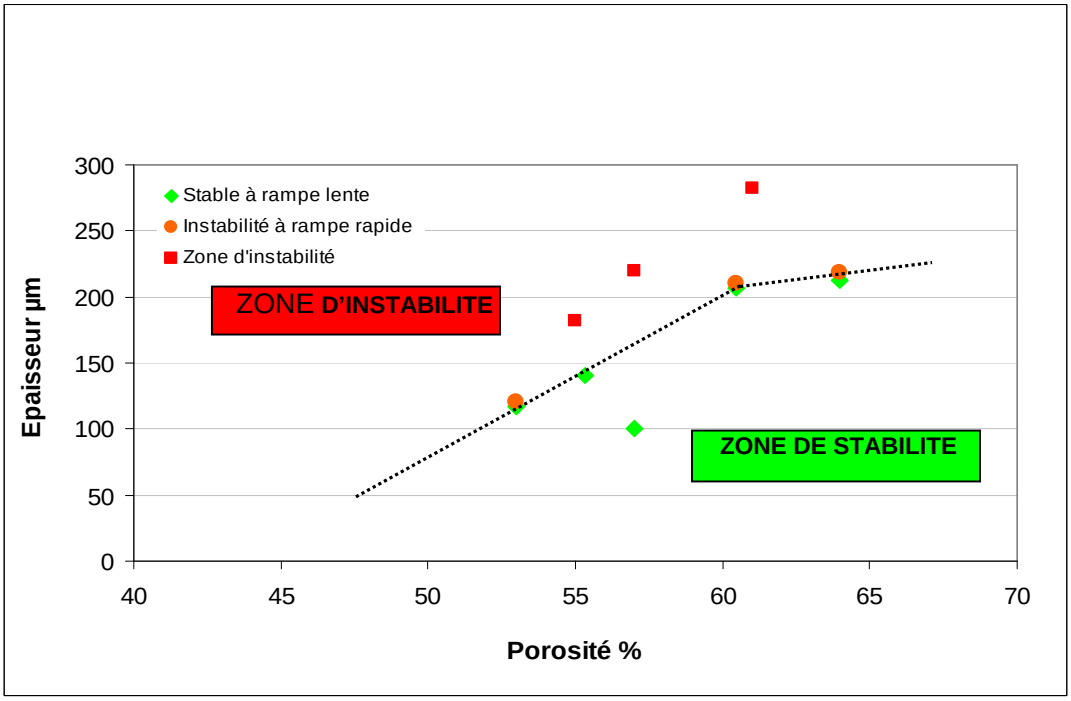


Fig.20 : Stabilité des couches poreuses en fonction de la porosité et de l'épaisseur à 700 °C sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, 38 % vol. d'acide acétique

La figure 20 montre les conditions pour lesquelles des couches de silicium poreux conservent leur stabilité mécanique en fonction de l'épaisseur et de la porosité.

Les cercles orange représentent les échantillons qui se dégradent quand l'oxydation est effectuée avec une montée rapide en température (supérieure à 2 °C/min) et sans respect des paliers de stabilisation de la température jusqu'à 700°C. Les mêmes échantillons sont cependant stables si l'augmentation de la température se fait de manière lente.

Les carrés rouges représentent les échantillons dont les valeurs d'épaisseur et de porosité ne permettent pas de supporter les conditions d'oxydation décrites dans la figure 19.

Cependant, il est probable que l'affinement des conditions de la figure 19 en terme de rampes de chauffage, paliers de température et de débit d'oxygène, permettent d'éviter l'éclatement des échantillons. A titre d'exemples, certains échantillons instables lors du chauffage jusqu'à 700 °C (représentés en carrés rouges et cercles oranges) supportent le recuit si une stabilisation à 600 °C (non représentée dans la figure 19) est réalisée.

3.3.3 Influence du nettoyage sur l'intégrité du PS Micro/Mésoporeux

Nous avons sélectionné quelques échantillons de silicium poreux, lesquels ont été traités par un nettoyage qui consiste à immerger ces échantillons dans un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 appelé CARO.

Les échantillons ont été préparés dans les conditions opératoires décrites précédemment avec une proportion volumique en HF comprise entre 30 et 40 % Vol. à des densités de courant comprises entre 58 mA/cm^2 et 87 mA/cm^2 et pour des durées d'anodisation comprises entre 1 et 3h30.

Le tableau 3.3 résume les différentes manipulations effectuées ainsi que l'état des échantillons après traitement au CARO (50 % d'H_2SO_4 et 50 % d'H_2O_2) pendant 10 min, suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée et d'un séchage à l'air libre. En effet un séchage préalable à l'azote a donné lieu à l'éclatement des échantillons.

Tableau 3.3 : Exemples de tests conduits à différentes densités de courant et pour différentes durées de réaction (électrolyte contenant du HF (40 % vol.), de l'acide acétique (38 % vol.) et de l'eau)

Densité de courant J mA/cm^2	Durée de d'anodisation (h)	Epaisseur / vitesse de gravure du poreux (µm) / (µm/min)	Etat de l'échantillon à la sortie de la cuve	Etat de l'échantillon après nettoyage
58	3h30	295 / 1.40	Pas d'éclatement	Eclatement 50 % des cas
58	1h45	106 / 1.00	Pas d'éclatement	Pas d'éclatement
87	3h00	340 / 1.88	Eclate parfois	Eclatement 100 % des cas
87	2h00	260 / 2.16	Pas d'éclatement	Pas d'éclatement
87	1h00	104 / 1.73	Pas d'éclatement	Pas d'éclatement

Les porosités sont comprises entre 50 à 65 % pour les échantillons reportés dans le tableau 3.3. L'éclatement de certains échantillons peut survenir à l'intérieur de la cuve électrolytique.

On note aussi que les échantillons ayant des épaisseurs de l'ordre de 300 µm ne supportent pas toujours le nettoyage au CARO, qui se manifeste dans certains cas par une explosion. Ceci a également été rapporté par D. Kovalev et Al. [35] qui notent des explosions pouvant survenir à l'intérieur de la cuve et pouvant également entraîner dans certains cas des déformations de certains éléments de la cuve électrolytique, tels que les électrodes.

La tension superficielle aux interfaces liquide-gaz est responsable de la pression dans le volume poreux. La pression augmente avec la diminution du diamètre des pores. La fissuration et le craquement des films mésoporeux et microporeux pendant le séchage sont la conséquence de ces forces capillaires [22].

Les fissurations des couches poreuse peuvent intervenir si le film dépasse une épaisseur critique D, donnée par :

$$D = (d / 2\,\gamma_L)^2\, E_{Si}\,(1 - p)^3\,\gamma_{Si} \qquad \textit{equa.2}$$

avec d le diamètre des pores, p la porosité, γ_L la tension superficielle du liquide, E_{Si} le module de Young (140 GPa) et γ_{Si} la tension superficielle moyenne du silicium (1 $J.m^{-2}$).

Les fissurations dues aux forces capillaires peuvent être réduites en évitant de rincer les échantillons à l'eau (γ_L =72 $mJ.m^{-2}$), mais en utilisant plutôt un liquide de basse tension superficielle comme le pentane (γ_L = 14 mJ m^{-2}) [36]. Dans ce cas, de l'éthanol pur doit être utilisé comme liquide de transition entre l'eau et le pentane qui ne sont pas miscibles.

Pendant le processus de séchage les tensions s'élèvent jusqu'à des valeurs de 10 MPa, ce qui conduit à l'apparition de fissurations dans les échantillons à fortes porosités.

Les forces compressives dans le silicium poreux décroissent lorsqu'un recuit au-dessus de 350°C est réalisé. Le processus est cependant réversible [33]. Seul un recuit au-dessus de 500 °C donne lieu à une couche de PS stable [37].

Le nettoyage au CARO n'ayant pas donné de résultats permettant de garantir l'intégrité de la totalité de nos échantillons, il est préconisé d'éviter ce type de nettoyage car ce traitement a provoqué dans certains cas des explosions et la formation d'étincelles lors de l'immersion des échantillons, et d'autant plus que les constituants de cette solution présentent des risques supplémentaires (acide sulfurique concentré).

3.4 Conclusion

Bien que nous soyons parvenu à réaliser des couches épaisses de silicium micro/mésoporeux de plus de 400 µm, avec un état de surface pouvant intégrer des opérations de lithographie et de dépôts métalliques, les problèmes rencontrés lors du nettoyage, du

séchage et du recuit d’oxydation nécessitent d'autres tests afin améliorer le processus de mise en oeuvre du silicium poreux. Nous pouvons récapituler nos principaux résultats comme suit :

- La substitution d'une partie de l'eau par l'acide acétique nous a permis de former des couches micro/mésoporeuses.

- L'incidence des différents paramètres opératoires (durée de réaction, densité de courant, fraction volumique en HF et en acide acétique) dans la structure du silicium poreux et de sa résistance mécanique.

- L'importance de la porosité dans la stabilité des couches poreuses

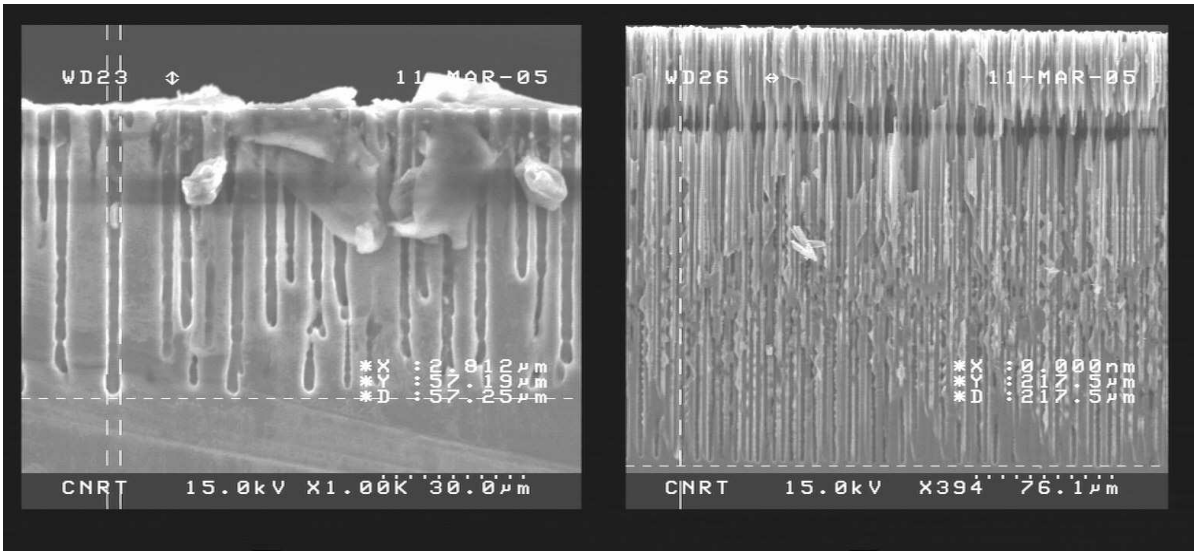
- La complexité de la réalisation du recuit thermique sur nos échantillons qui présentaient d’importantes épaisseurs et valeurs de porosité ainsi que la sensibilité de nos échantillons aux étapes de nettoyage et de séchage.

4 Conditions de Formation de Silicium poreux sur Silicium Résistif de Type N (5-10 Ω.cm, 37-46 Ω.cm)

4.1 Conditions de formation de Silicium Macroporeux

4.1.1 Impact de la durée d'anodisation sur du silicium de type N 5-10 Ω.cm

Les figures ci-dessous montrent le résultat d'une anodisation de silicium de type N de résistivité comprise entre 5-10 Ω.cm <100>, avec une illumination en face arrière de 35 W. La solution aqueuse se compose de 6 % Vol. HF. Ces tests sont réalisés sans Triton® X-100.



(a) : 2 heures de réaction **(60 µm)** **(b) :** 4 heures de réaction **(220 µm)**

Fig.21: Image SEM de Si poreux de type N 5-10 Ω.cm <100> à J = 29 mA/cm^2, 6 % Vol. HF et une illumination de 35W

Les pores de la figure 21 présentent un diamètre égal à 2.5 µm. On constate une augmentation notable de l'épaisseur des couches de silicium poreux. Ainsi, quasiment le double de l'épaisseur prévue (220 µm au lieu de 120 µm) est obtenu après quatre heures de réaction, tandis que nous n'obtenons que 60 µm d'épaisseur après deux heures de réaction.

Ce comportement est vraisemblablement dû au temps de nucléation qui est très long et en conséquence, après deux heures de réaction, une épaisseur relativement faible est gravée.

En outre, une illumination étant appliquée en face arrière, il est possible d'attribuer ce résultat, du moins en partie, à l'augmentation du nombre de paires électron-trou

photogénérées, au fur et à mesure de l'avancée du front de la réaction. En d'autres termes, plus profonds sont les pores, plus rapide sera la vitesse de réaction et donc la variation d'épaisseur de la couche de silicium poreux. Des résultats similaires sont observés sur silicium de type P et seront exposés.

4.1.2 Effet du Triton® X-100 sur Si de type N

Nous avons testé l'influence du Triton® X-100 sur l'anodisation du Silicium de type N. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de résistivité égale à 37-46 Ω.cm <100> avec une densité de courant de 29 mA/cm^2, une illumination de 35 W et une concentration d'acide de 15 % vol. HF et pour la même durée de réaction.

La figure 22 compare deux échantillons, l'un anodisé dans un électrolyte contenant du Triton® X-100 et le second sans.

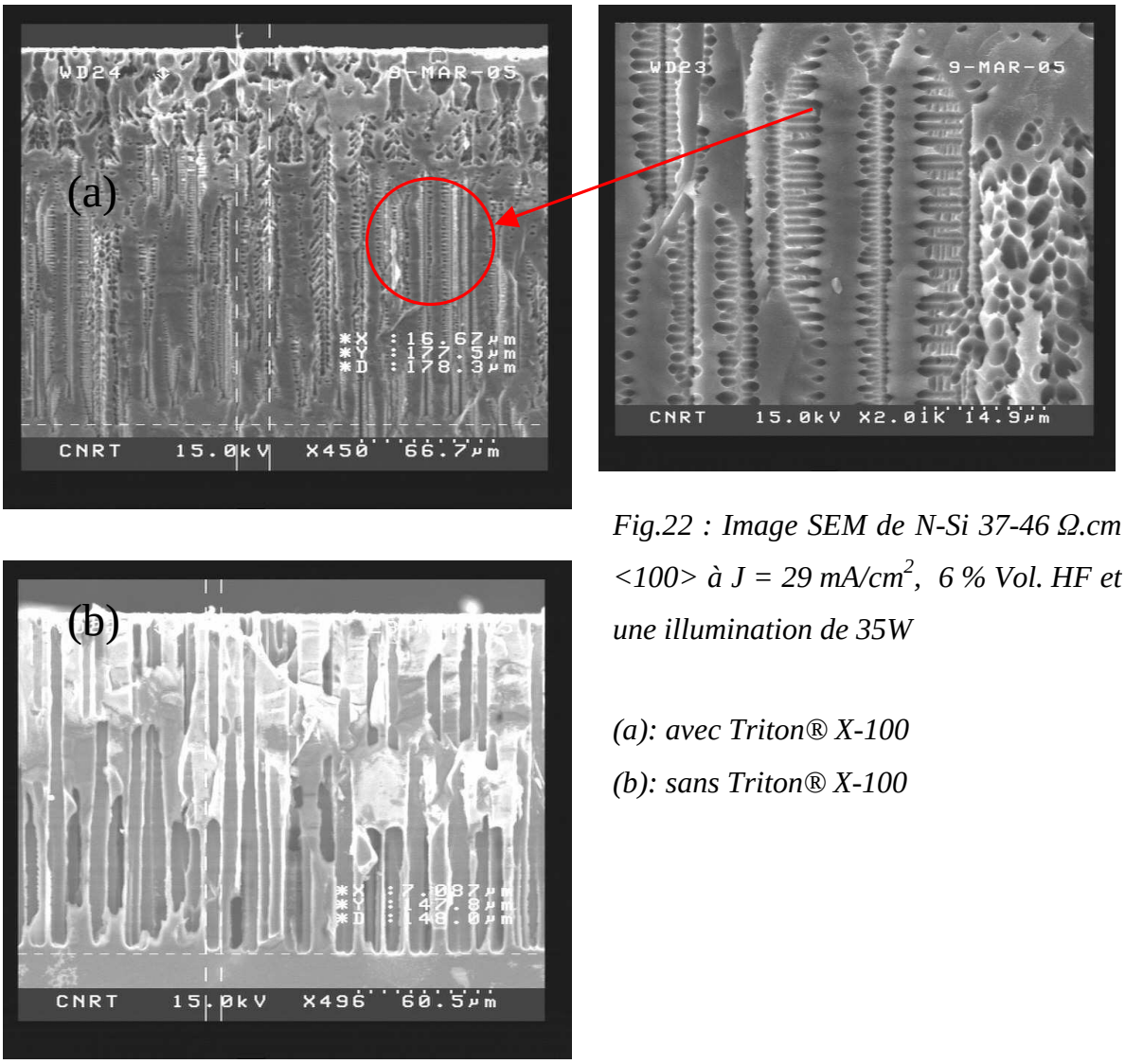


Fig.22 : Image SEM de N-Si 37-46 Ω.cm <100> à J = 29 mA/cm^2, 6 % Vol. HF et une illumination de 35W

(a): avec Triton® X-100

(b): sans Triton® X-100

Comme nous pouvons le voir sur cette image SEM, la présence du Triton® X-100 change considérablement la structure des pores (fig.22a) avec un branchage latéral des pores contrairement aux pores produits sans tensioactif (fig.22b). Les épaisseurs sont quant à elles relativement quasi-égales, 177 µm (a) et 147 µm (b).

4.2 Condition de formation de Silicium micro/mésoporeux

4.2.1 Anodisation de structures N+ / N

Les performances en matière d'isolation étant plus importantes lorsque le substrat de silicium est transformé en silicium poreux, avec une résistivité d'autant plus grande que la

porosité augmente, nous avons entrepris des essais de réalisation d'une couche de silicium micro/mésoporeux.

L'obtention de silicium micro/mésoporeux sur des échantillons de silicium de type N 37-46 Ω.cm <100> n'ayant pas été obtenue en faisant varier la fraction volumique en HF et la substitution d'une partie de l'eau par de l'acide acétique, nous avons réalisé une implantation de phosphore en face avant des échantillons (3 x 10^{15} atomes/cm^2, E = 100 keV, 1250 °C pendant 24 heures sous N_2/O_2) afin de produire des structures N^+/N.

Nous avons utilisé la solution électrolytique organique employée précédemment pour les échantillons de type P à savoir (HF - acide acétique et H_2O : 30 %. Vol. ; 25 %. Vol. ; 45 %. vol.). La figure 23 montre les clichés MEB correspondants.

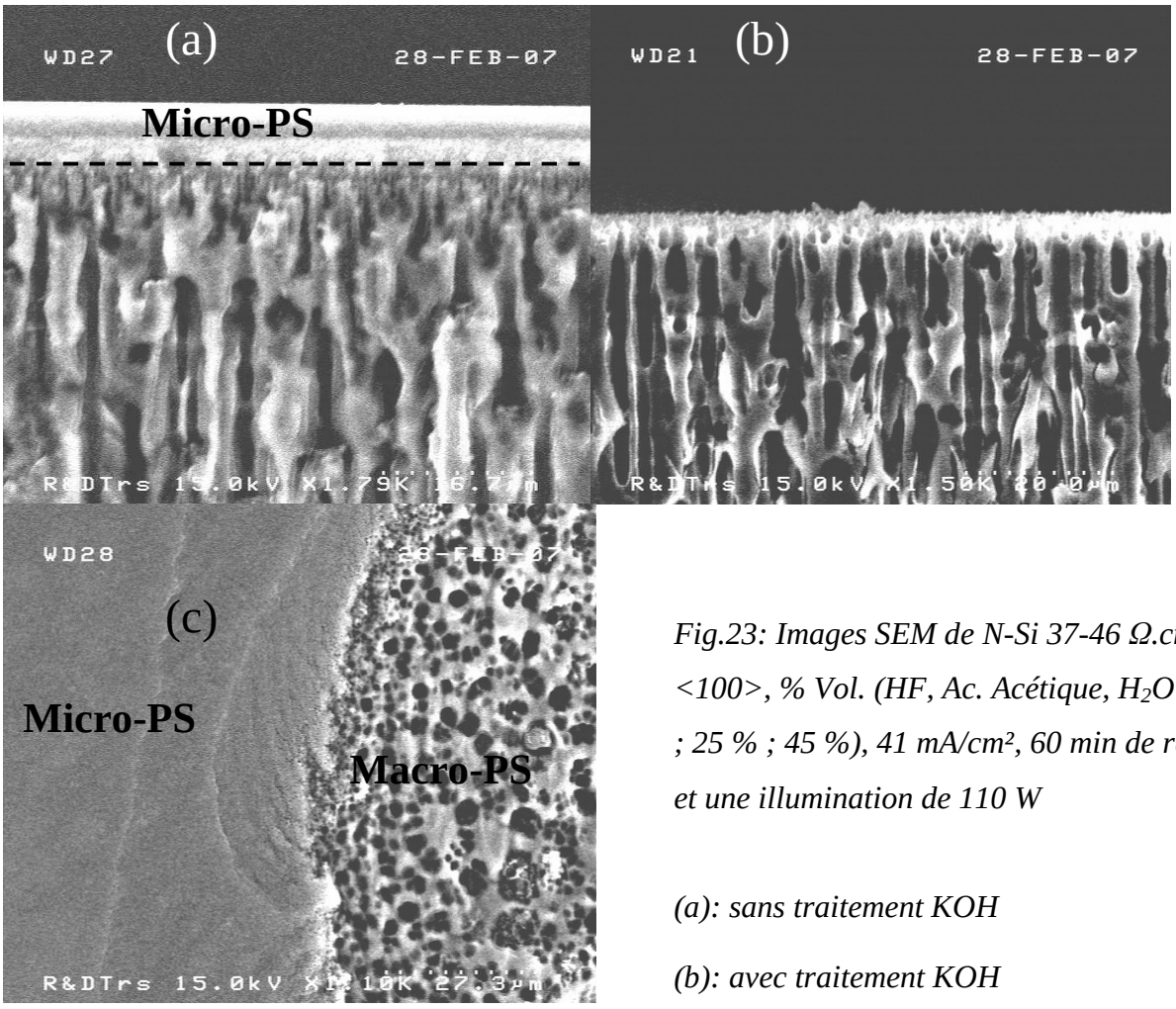


Fig.23: Images SEM de N-Si 37-46 Ω.cm <100>, % Vol. (HF, Ac. Acétique, H_2O: 30 % ; 25 % ; 45 %), 41 mA/cm², 60 min de réaction et une illumination de 110 W

(a): sans traitement KOH

(b): avec traitement KOH

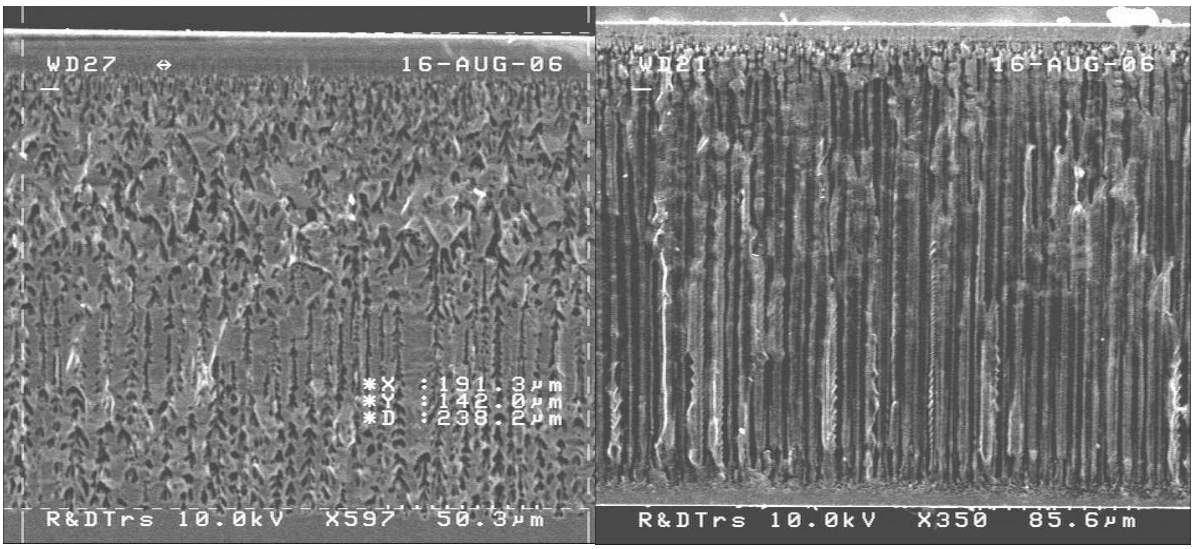
(c): vue de haut des deux structures

La figure 23 montre une structure à double couche composée d'une couche de silicium micro/mésoporeux de 9 µm correspondant à l'anodisation de la couche N^+, au-dessus d'une couche macroporeuse de Si (fig.23a et 23c).

La gravure au KOH (ou au TMAH) permet l'élimination de cette couche micro/mésoporeuse et n'affecte pas la couche macroporeuse, qui supporte quant à elle l'attaque au KOH (fig.23b).

4.2.2 Effet de l'illumination (Intensité lumineuse)

Afin d'illustrer l'influence de l'éclairement sur l'anodisation de ce type de structure, nous avons effectué deux tests dans les mêmes conditions (HF 30 %. vol. ; acide acétique 25 %. vol. ; H_2O 45 %. vol., à une densité de courant de 41 mA/cm² avec une durée de 60 min de réaction), avec deux intensités de lumière (60 et 110 W). Les plaquettes possédaient une épaisseur de 250 µm. Les structures obtenues sont représentées figure 24.



(a): 60 W *(b): 110 W*

Fig.24 : Images SEM de N-Si <100>, J = 41 mA/cm², HF : 30 %. vol. ; acide acétique : 25 %. vol. ; H_2O : 45 %. vol. et une durée de 60 min

Nous observons clairement que les deux structures présentent une double couche, avec une couche micro/mésoporeuse au-dessus et une couche macroporeuse au-delà de la jonction N^+ (10 µm approximativement).

Cependant, ces deux échantillons présentent une structure macroporeuse différente. L'échantillon 24a est caractérisé par des macropores branchés tandis que l'échantillon 24b présente des pores rectilignes.

Une seconde influence induite par l'intensité de la source lumineuse concerne l'épaisseur des couches poreuses qui est de l'ordre de 142 µm pour l'échantillon 24a et 240 µm pour l'échantillon 24b, d'où une vitesse de gravure plus importante.

La formation de doubles couches (micro/mésopores sur macropores) est rapportée dans la littérature être possible dans certaines conditions pour le silicium de type N, où l'illumination est appliquée en face avant [6,11,38,39]. Dans notre cas, ce type de doubles couches a été obtenu avec un éclairement en face arrière.

5 Conditions de formation de Structures Micro/Mésoporeuses-Macroporeuses sur Silicium de type P

5.1 Introduction

La dégradation de l'intégrité mécanique des échantillons épais de silicium micro/mésoporeux préparés à partir de plaquettes de silicium de type P, étant due à des problèmes de tensions capillaires et donc de mouillabilité de la solution, et toujours dans un souci de recherche de conditions d'obtention d'un support poreux, stable, épais et présentant une surface adaptée aux dépôts de couches ultérieures pour l'intégration de composants passifs, nous avons ajouté à l'électrolyte à base de HF, acide acétique et eau, une faible quantité de triton® X-100 (2.50 ml dans 8 L d'électrolyte).

5.2 Effet du Triton® X-100

Pour surmonter les problèmes d'intégrité mécanique rencontrés lors des tests de mise en œuvre des couches micro/mésoporeuse épaisses de silicium de type P 30-50 Ω.cm, nous avons ajouté à notre électrolyte organique (contenant de l'acide acétique), une petite quantité de triton® X-100. En effet, l'éclatement des couches micro/mésoporeuses est lié aux tensions de surface au sein des pores micro/mésoporeux, et l'utilisation d'agents tensioactifs destinés à abaisser la pression capillaire s'exerçant dans les pores nous a paru comme une solution possible.

Notons que la quantité de cet agent est de l'ordre de 3.30×10^{-2} %. Vol, soit quelques gouttes (2.50 ml environ) dans les 8.0 L de volume de notre cellule électrolytique. Cependant, le triton® X-100 est ajouté à la solution pendant la formation du silicium poreux et ainsi après le commencement de la réaction. Des exemples de résultats obtenus sont représentés dans les figures 25 et 26.

Les tests réalisés à différentes fractions volumiques en HF, d'eau et d'acide acétique ont tous donné lieu à la formation de couches de silicium micro/mésoporeux plus ou moins épaisses, variant d'une dizaine de microns jusqu'à cent microns suivies de couches de macroporeux, l'épaisseur de l'ensemble des empilements pouvant aller jusqu'à 460 µm. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de la première couche (Si micro/mésoporeux) peut être

modulée par l'addition de l'agent tensioactif dans l'électrolyte à différents moments après le début de la réaction.

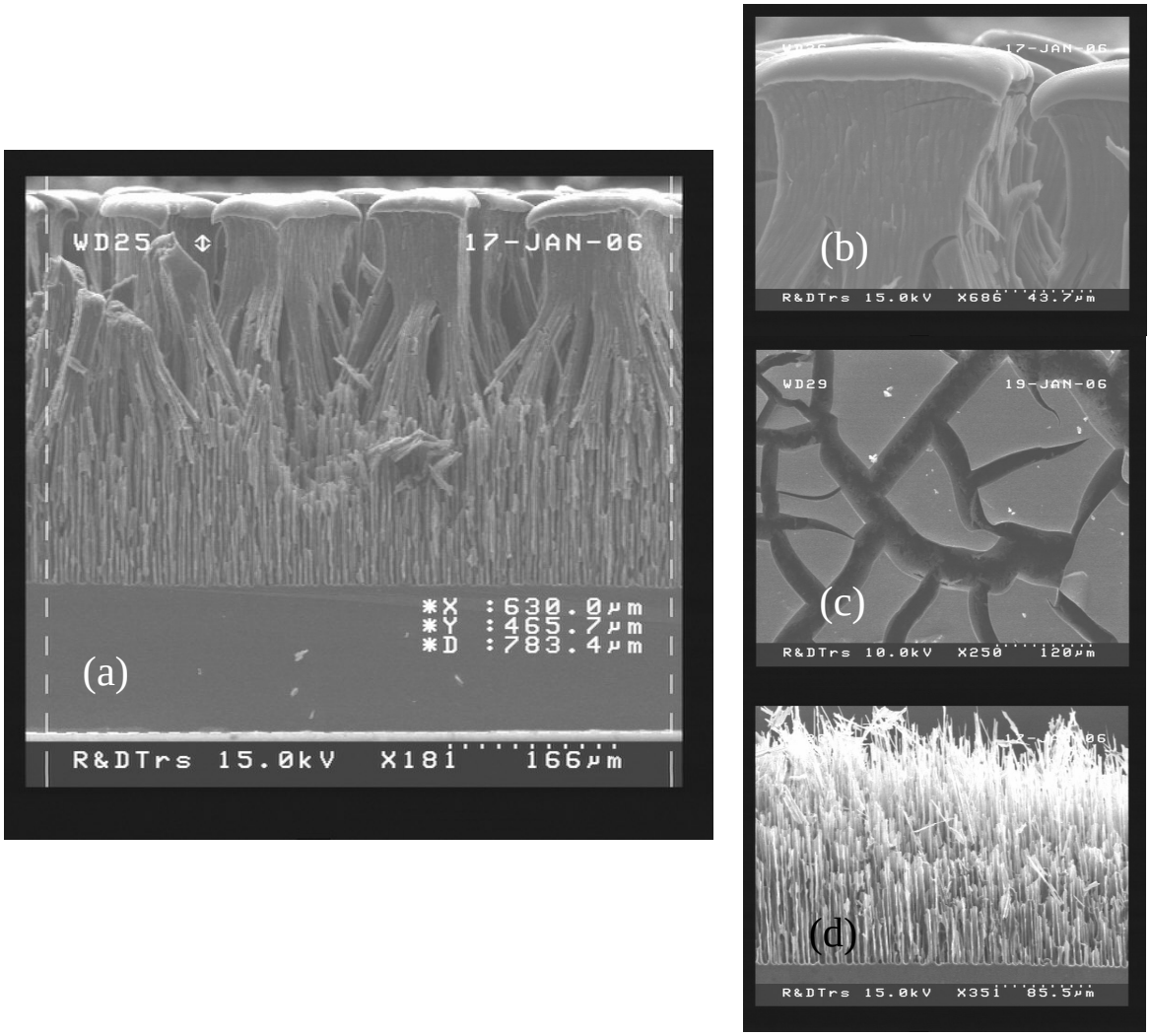


Fig.25 : Vue de coupe d'une couche de micro/mésoporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, (a) formée à 40 % Vol. HF et 25% Vol. Ac. Acétique, 58 mA/cm^2, puis ajout de triton® X-100 après 1 heure de réaction. (b) vue rapprochée de la couche micro/mésoporeuse, (c) vue de haut et (d) vue de la couche macroporeuse après attaque au KOH

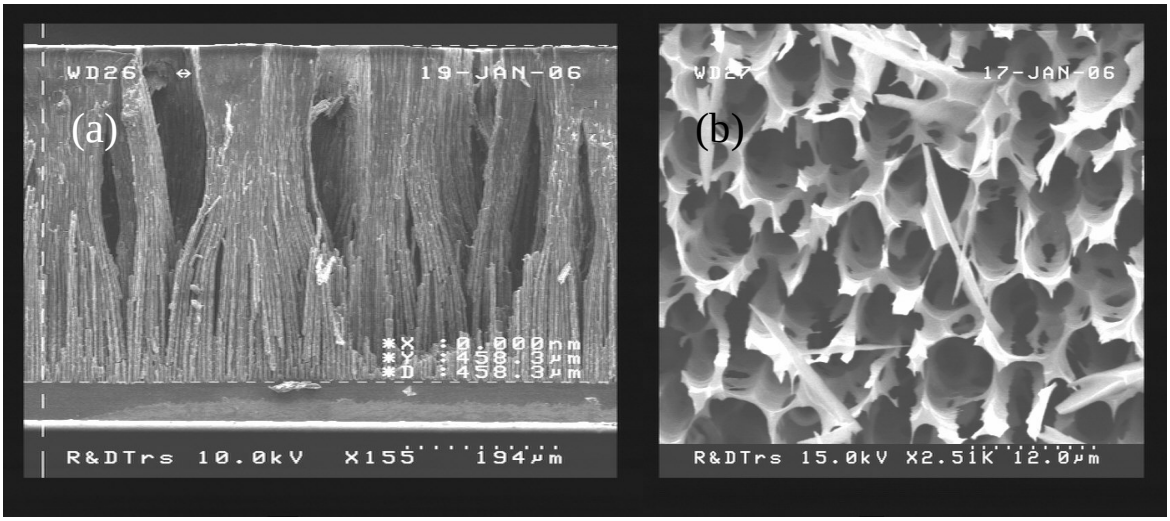


Fig.26 : Vue de coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, formée selon les conditions : 40 % Vol. HF + 25 % Vol. Ac. Acétique, 87 mA/cm² et ajout du triton® X-100 après 20 min. (b) : vue de haut après attaque au KOH

La série de tests réalisés a montré la nécessité d'abaisser la densité de courant de départ pour favoriser la formation du micro/mésoporeux (< 29 mA/cm²).

Nous distinguons deux couches poreuses de natures différentes. La première couche est une couche micro/mésoporeuse craquelée. Les échantillons présentent une bonne intégrité mécanique lorsqu'ils sont retirés de la solution électrolytique et présentent une couleur bleuâtre. Les fissures apparaissent pendant le processus de séchage. La deuxième couche est du silicium macroporeux. Celle-ci résiste à la gravure KOH (fig.25d).

Nous notons également à partir de la figure 26b que la taille des pores est de l'ordre de 6 µm, ce qui est appréciable au regard de la forte proportion volumique en HF (40 % Vol.). A titre de comparaison une solution aqueuse de HF à 30 % Vol. donne des diamètre de pores de l'ordre de 2.30 µm (table I-1).

Malgré l'aspect craquelé de la surface des échantillons, l'épaisseur des deux couches peut atteindre 460 µm sans pour autant se désintégrer (éclater au séchage) comme c'était le cas lors de l'obtention de couches épaisses de micro/mésopores sur toute l'épaisseur du silicium poreux.

A partir de ces tests, nous pouvons noter l'action notable de l'addition d'une faible quantité de cet agent tensioactif dans le résultat final. En effet, comme cité ci-dessus, la fraction volumique du triton® X-100 dans l'électrolyte est 3.30 x 10^2 %. vol., cependant, cette très faible quantité a modifié de façon importante la structure du silicium poreux qui est censé être du Si micro/mésoporeux en présence d'acide acétique. L'origine de ce résultat pourrait s'expliquer par la modification des conditions de la solution au fond des pores par l'inhibition de l'action de l'acide acétique ou par l'appauvrissement en ions fluorures, ce qui corrèlerait le diamètre important des pores dans la zone macroporeuse.

5.3 Implantation d'une couche P^+ sur Silicium de type P 30-50 Ω.cm

Après avoir obtenu les résultats décrits dans la section V-2, nous avons souhaité tester l'anodisation d'une structure implantée P^+P, afin de reproduire le même type de double couche obtenu à partir de structures N^+N. Nous avons pris soin de choisir une solution électrolytique nous permettant de produire du silicium de type P macroporeux, sauf sur l'épaisseur du silicium implanté.

En effet, le silicium de type N favorise la formation de silicium macroporeux comme nous l'avons vu dans les sections IV-2. Néanmoins, moyennant la formation d'une couche N^+ et l'utilisation d'un électrolyte adéquat (HF/Acide acétique/eau), nous avons pu former une couche micro/mésoporeuse sur toute l'épaisseur de redistribution du dopant.

L'inverse peut donc se produire, c'est-à-dire que des conditions proches de la production de silicium macroporeux sur silicium de type P, peuvent donc donner lieu à la formation de silicium micro/mésoporeux d'épaisseur correspondant à l'épaisseur de la couche P^+.

Partant de cette idée, nous avons réalisé une implantation bore sur la face avant de nos plaquettes de type P 30-50 Ω.cm, avec une dose de 3 x 10^{15} atomes/cm^2, une énergie de 100 keV à une température de 1250 °C pendant 24 heures sous un flux de N_2/O_2.

Des exemples de résultats sont illustrés dans les figures 27 et 28.

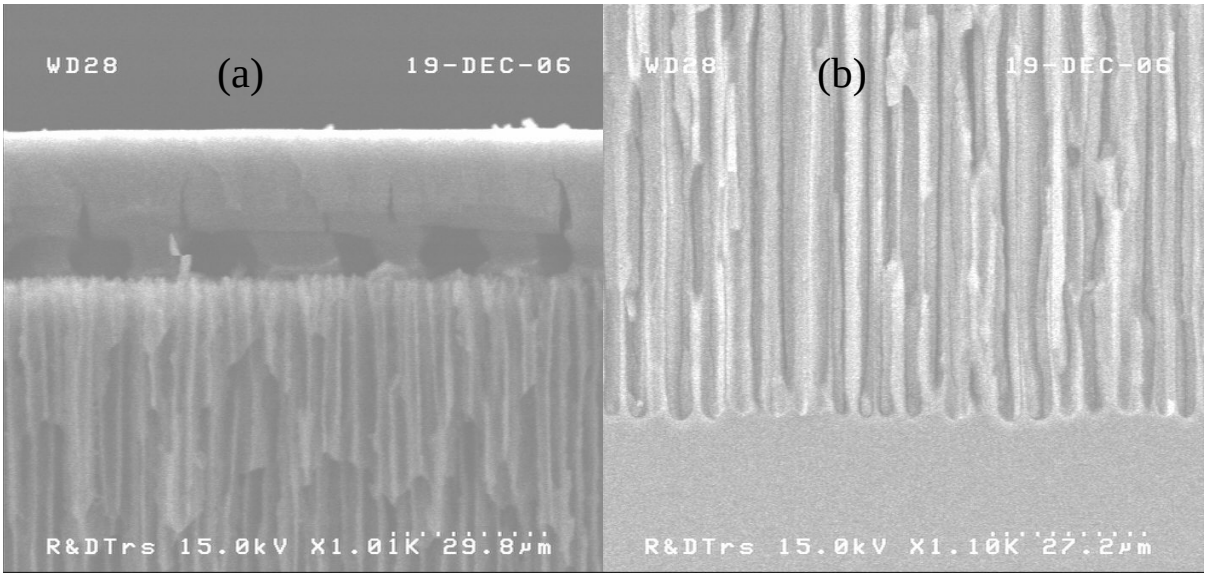


Fig.27 : Agrandissement SEM d'une coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur macroporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100>, formée selon les conditions : 45 % Vol. HF + 13 % Vol. Ac. Acétique + 2 ml triton® X-100, 58 mA/cm^2 et 180 min de réaction. (b) Agrandissement de la zone de Si macroporeux

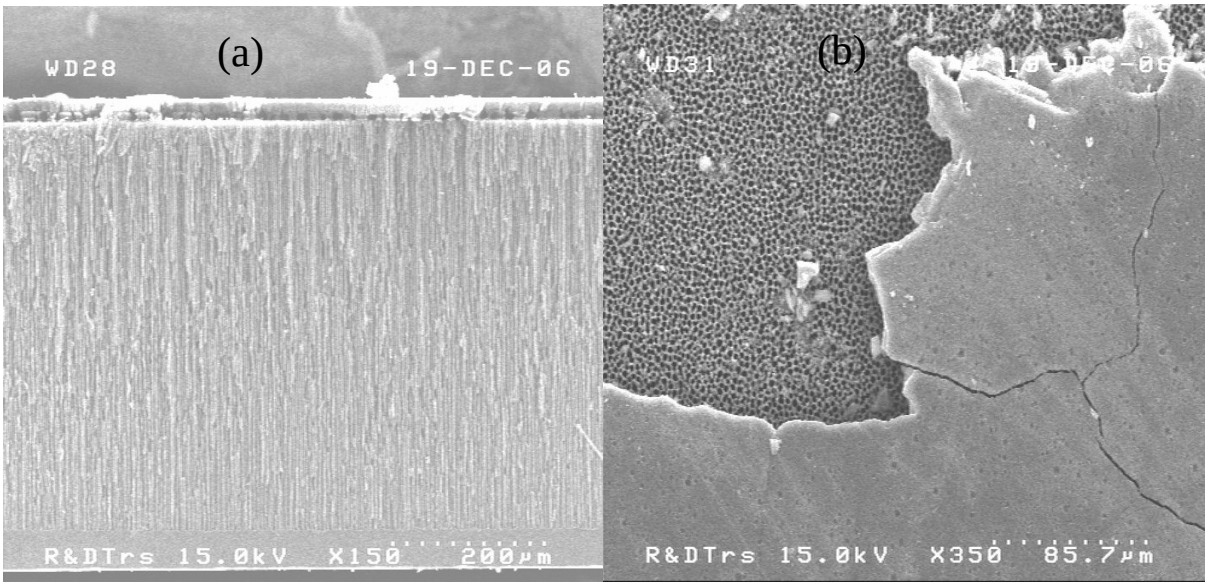


Fig.28 : Image SEM d'une coupe d'une couche (a) de micro/mésoporeux sur macroporeux sur P-Si 30-50 Ω.cm <100> avec une épaisseur de 480 µm, formé selon les conditions : 45 % Vol. HF ; 13 % Vol. acide acétique ; 42 % H_20 ; 2 ml triton® X-100, 58 mA/cm^2 et 180 min de réaction. (b) Agrandissement d'une vue de haut, où on distingue le silicium micro/mésoporeux du silicium macroporeux

A partir des figures 27 et 28, nous observons la formation d'une couche de silicium micro/mésoporeux d'une trentaine de microns, suivie par une couche de macroporeux. L'épaisseur des deux couches est de l'ordre de **480 µm** dont 30 µm de couche micro/mésoporeuse. Les images SEM 27 et 28, montrent clairement la différence de structure où l'on distingue le silicium macroporeux en dessous du silicium micro/mésoporeux. Ces échantillons gardent une très bonne stabilité mécanique et ne craquent pas après séchage sauf sur de petites zones de la couche micro/mésoporeuse.

Le diamètre des macropores est de l'ordre de 2.50 µm en moyenne. Ce diamètre est proche de celui obtenu dans les mêmes conditions sans acide acétique (tableau 1.1). On peut noter également la grande vitesse de gravure qui est de l'ordre de 2.67 µm/min.

La littérature fait état de la formation de PS micro/mésoporeux sur du silicium de type P [38,39,40] et est rapporté être dépendante de la résistivité du silicium, de la nature du solvant, de la fraction volumique en HF et de la densité de courant. Ainsi, dans des solutions aqueuses de HF, les macropores sous jacents d'une couche micro/mésoporeuse se forment sur des substrats de résistivité supérieure à 5 Ω.cm [39]. Cependant, le même type de structure est rapporté comme pouvant être formé sur des substrats de résistivité inférieure à 1 Ω.cm dans des solutions de HF à 2M de concentration en mélange avec du DMF [38].

La présence d'eau dans les solvants organiques tend à réduire l'épaisseur de la couche micro/mésoporeuse. Il a été constaté que des structures en double couche de silicium poreux pouvaient être formées à partir de silicium de type P faiblement dopé dans des solutions anhydres de HF et de MeCN (acétonitrile) et que l'addition d'eau a comme conséquence la formation de macropores sans couche supérieure de micro/mésopores [41].

Si certaines de ces remarques sont en accord avec nos résultats, d'autres sont en désaccord. En effet, même si les conditions expérimentales diffèrent, nous avons pu réaliser des doubles couches (micro/mésoporeux et macroporeux) avec des électrolytes contenant de l'eau en importantes proportions (42 % Vol.).

5.4 Conclusion

La série de tests réalisés sur du silicium résistif de type N de conductivité égale à quelques dizaines d'ohms.cm a permis dans un premier temps d'évaluer le type de pores et de

structures possibles dans une gamme de fractions volumiques préalablement utilisée dans l'étude du silicium de type P.

Les pores formés sont de type macroporeux et sont sensibles à la durée de réaction et à l'intensité de l'illumination.

L'addition d'une faible quantité de tensioactif a eu comme conséquence une importante modification de l'aspect de la structure poreuse.

L'utilisation d'acide acétique sur nos échantillons de silicium résistif (37-46 Ω.cm) n'a pas permis l'obtention de silicium micro/mésoporeux. Néanmoins la réalisation d'une implantation pour la création d'une zone N^+ a permis la mise en œuvre de structures micro/mésoporeuses recouvrant l'épaisseur en dessus de la jonction N^+N.

L'étude des échantillons implantés a permis la mise en œuvre de doubles structures composées d'une couche micro/mésoporeuse et d'une couche macroporeuse sous-jacente.

Des tests visant l'amélioration de la stabilité mécanique par addition de Triton® X-100 dans des solutions (HF + acide acétique) favorisant la formation de silicium micro/mésoporeux sur silicium de type P 30-50 Ω.cm, ont donné lieu a des doubles couches (micro/mésopores et macropores sous-jacents), et dont l'épaisseur de la couche micro/mésoporeuse peut être modulée par variation du délai de l'addition de l'agent tensioactif. Néanmoins, ces doubles couches présentent des craquelures qui surviennent lors du séchage.

La réalisation d'une implantation de type P^+ sur nos plaquettes de type P 30-50 Ω.cm et le choix d'une solution adéquate en terme de fraction volumique des différents constituants (HF, Acide acétique et eau) et l'addition de Triton® X-100 ont permis la fabrication de doubles couches. Ces résultats sont partiellement en accord avec la littérature qui rapporte l'utilisation d'électrolytes anhydres [41].

Bibliographie

1 ZHANG X. G. *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2004, 499 p.

2 ZHANG X. G, COLLINS S. D, and SMITH R. L. Porous silicon formation and electrochemical polishing of silicon by anodic polarization in HF solutions, *J. Electrochem. Soc.* 136, 1561, 1989.

3 OTTOW S, POPKIROV G. S, FÖLL H. Determination of flat-band potentials of silicon electrodes in HF by means of ac resistance measurements, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, *455*, 29–37.

4 ARITA Y. and SUNAHAMA Y. Formation and properties of porous silicon film, *J. Electrochem. Soc.* 124, 285, 1977.

5 UNAGAMI T. Formation mechanism of porous silicon layer by anodization in HF solution, *J. Electrochem. Soc.* 127, 476, 1980.

6 LEHMANN V., The physics of macro-pore formation in low doped n-type silicon, *J. Electroanal. Chem.* 140, 2836, 1993.

7 TURNER D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. Electrochem. Soc.* 105, 402, 1958.

8 FRYE R. C. The formation of porous silicon and its applications to dielectric isolation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 33, 53, 1984.

9 HERINO R, BOMCHIL G, BOALA K., and BERTRAND C. Porosity and pore size distribution of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.* 134, 1994, 1987.

10 BOMCHIL G, HERINO R, BARLA K, and PFISTER J. C. Pore size distribution in porous silicon studied by adsorption, *J. Electrochem. Soc.* 130, 1611, 1983.

11 LEVY C., LAGOUBI A., and TOMKIEWICZ M. Morphology of porous n-type silicon obtained by photoelectrochemical etching, *J. Electrochem. Soc.* 141, 958, 1994.

12 LEHMANN V. and RONNEBECK S. The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon, *J. Electrochem. Soc.* 146, 2968, 1999.

13 CHAZALVIEL J.-N, WEHRSPOHN R. B, and OZANAM F. Electrochemical preparation of porous semiconductors From phenomenology to understanding, *Mater. Sci. Eng.*B69–70, 1, 2000.

14 CARSTENSEN J, CHRISTOPHERSEN M, and FÖLL H, Parameter dependence of pore formation in silicon within a model of local current burst, *Phys. Status Solidi*, (a),182, 1, , 2000. p. 63

15 CHRISTOPHERSEN M, CARSTENSEN J, and FÖLL H, Macropore formation of highly doped n-type silicon, *Phys. Status Solidi*, (a) 2000, Vol. 182, issue 1, p. 45

16 MEMMING R and SCHWANDT G. Potential distribution and formation of surface states at the silicon–electrolyte interface, *Surf. Sci.* 4, 109, 1966.

17 EDDOWES M. J, Anodic dissolution of p- and n-type silicon kinetic study of the chemical mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 280, 297, 1990.

18 BELAIDI A, SAFI M OZANAM, F, CHAZALVIEL J. N, and GOROCHOV O. Surface chemistry during porous silicon formation in dilute fluoride electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 46, 2659, 1999.

19 CHAZALVIEL J.-N. journal de physique IV Colloque Cl, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, janvier 1994

20 LEHMANN V. et GÖSELE U. Porous Silicon Formation : A Quantim Wire Effect, *Appl. Phys. Lett. 5* 8 (1991) 856

21 GERISCHER H, ALLONGUE P, COSTA-KIELING V, BUNSENGES Bm. The Mechanism of the Anodic Oxidation of Silicon in Acidic Fluoride Solutions Revisited, *Phys. Chem.* 1993, Vol 97, Issue 6, p. 753-757.

22 LEHMANN V. *Electrochemistry of Silicon*, Verlag GmbH : Wiley- VCH, 2002, 273 p.

23 GUENDOUZ M, JOUBERT P, SARRET M. Effect of Crystallographic Directions on Porous Silicon Formation on Patterned Substrates, *Mater. Sci. Eng. B*, 2000, *69–70*, p. 43–47.

24 TALLEC A. *Généralités sur l'électrochimie organique : électrochimie organique : synthèses et mécanismes*, Paris: Masson, 1985.

25 BAI D. X, LIU B. X, LAN E. D, MA C. L, and CHAI J. Formation of porous silicon and its mechanism, *Cailiao Bohu* 29, 3, 1996.

26 BEALE M. I. J, BENJAMIN J. D, UREN M. J, CHEW N. G, and CULLIS A. G. Dissolution reaction effect on porous-silicon density, *J. Cryst. Growth* 73, 622, 1985.

27 PARKHUTIK V. P, GLINENKO L. K, and LABUNOV V. A. Kinetics and mechanism of porous layer growth during n-type silicon anodization in HF solution, *Surf. Technol*, 20, 265, 1983.

28 UNNO H, IMAI K, and MURAMOTO S. Dissolution reaction effect on porous silicon density, *J. Electrochem. Soc.* 134, 645, 1987.

29 FRANCIA G. D. and SALERNO A. Electrical charge and HF concentration effect on porous silicon formation, *J. Electrochem. Soc.* 141, 689, 1994.

30 AL RIFAI M. H, CHRISTOPHERSON M, OTTOW S, CARSTENSEN J, and FOLL H, Dependence of macropore formation in n-Si on potential, temperature, and doping, *J. Electrochem. Soc.* 147, 627, 2000.

31 LABUNOV V, BARANOV I, and BONDARENKO V. Investigation of porous silicon formation during anodic treatment in aqueous HF, *Thin Solid Films* 64, 479, 1979.

32 LEHMANN V, JOBST B, MUSCHIK T, KUX A, PETROVA-KOCH V. Correlation between Optical Properties and Crystallite Size in Porous Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, *32*, 2095–2099.

33 SUGIYAMA H, NITTONO O. Microstructure and Lattice Distortion of Anodized Porous Silicon Layers, *J. Cryst. Growth*, 1990, Vol. 103 issue 1-4, p. 156–163.

34 BUTTARD D, BELLET D, DOLINO G. X‐ray‐diffraction investigation of the anodic oxidation of porous silicon, *J. Appl. Phys.*, 1996, Vol. *79* issue 10, p. 8060–8070.

35 KOVALEV, TIMOSHENKO. VY, GROSS. E, KOCH. F. Strong Explosive Interaction of Hydrogenated Porous Silicon with Oxygen at Cryogenic Temperatures, *Phys. Rev. Lett.* 2001, Vol. 87 issue 6.

36 BELMONT O, FAIVRE C, BELLET D, BRECHET Y. About the Origin and the Mechanisms Involved in the Cracking of Highly Porous Silicon Layers Under Capillary Stresses, *Thin Solid Films*, 1996, Vol. 276 Issue 1-2, p. 219–222.

37 HALIMAOUI A, CAMPIDELLI Y, LARRE A, BENSAHEL D. Thermally Induced Modifications in the Porous Silicon Properties, *Phys. Status Solidi B*, 1995, Vol. 190 issue 1, p. 35–40.

38 PONOMAREV E. A. and LEVY-CLEMENT C. Macropore formation on p-type Si in fluoride containing organic electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1, 42, 1998.

39 LEHMANN V. and RONNEBECK S., The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon, *J. Electrochem. Soc.* 146, 2968, 1999.

40 WEHRSPOHN R. B, CHAZALVIEL J.-N, and OZANAM F. Macropore Formation in Highly Resistive P-Type Crystalline Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 145(8), 2958, 1998.

41 CHRISTOPHERSEN M, CARSTENSEN J, FEUERHAKE A, and FOLL H. Crystal orientation and electrolyte dependence for macropore nucleation and stable growth on p-type Si, *Mater. Sci. Eng.* B69–70, 194, 2000.

Conclusion générale

La recherche de procédés de fabrication de caissons épais en silicium poreux sans recourir à l'utilisation d'électrolyte à base d'éthanol à constitué la principale motivation de ce travail, dans l'optique de développer, à terme, des substrats adaptés à la réalisation d'inductances planaires.

Les principales techniques d'intégration des structures RF utilisent des assemblages hybrides sur la base de matériaux isolants comme le verre ou des céramiques. L'utilisation de substrats mixtes silicium / silicium poreux permettrait d'éviter l'assemblage de technologies hybrides et de proposer une solution entièrement monolithique.

Ainsi, les travaux de thèse ont été réalisés en respectant des conditions industrielles inhérentes aux consignes de sécurité de non utilisation de mélanges à base d'acides fluorhydrique et d'alcools. Nous avons donc utilisé des solvants compatibles et répondant à ces critères. Cette approche constituait l'une des originalités de cette thèse qui se différencie de la quasi-majorité des travaux rapportés dans la littérature scientifique, utilisant des électrolytes à base d'éthanol.

La nature des substrats de silicium, en termes de type et de résistivité, utilisés dans cette étude a constitué également pour nous une contrainte imposée supplémentaire avec le choix de travailler sur des substrats résistifs (> 30 Ω.cm) de type N ou P compatibles avec la fabrication des composants électroniques de puissance.

Il s'agissait de mettre en œuvre des caissons profonds voire traversants en silicium poreux, présentant un état de surface compatible avec les étapes de fabrication ultérieures (photolithographie, métallisations, gravures, dépôts de films isolants) de composants inductifs planaires. Ainsi, la réalisation de structures micro ou mésoporeuses, voire plus complexes mixant une couche micro/mésoporeuse sur un caisson macroporeux, nous est apparue indispensable pour le type d'application qui nous intéresse.

Les travaux menés avec des solutions aqueuses (H_2O) sur des plaquettes de silicium de type P (30-50 Ω.cm), contenant du Triton® X-100 à des proportions volumiques en acide fluorhydrique comprises entre 6 et 30 % Vol, ont donné lieu à la fabrication de macropores dont la taille décroît avec l'augmentation de la proportion volumique en HF.

La mise en œuvre de couches épaisses en silicium poreux a montré que la croissance de celle-ci devient non-linéaire en fonction du temps et de la densité de courant. Ainsi, la

cinétique de progression des couches épaisses réalisée dans cette étude semble être affectée par un mécanisme de diffusion limitant la progression des espèces fluorées en fond de pores, provoquant ainsi l'appauvrissement de ces derniers (fonds de pores) en ions fluorures.

Aussi, l'obtention de couches poreuses épaisses nécessite une bonne distribution des lignes de courant. Pour notre part, nous avons assuré l'homogénéité de la distribution en procédant à un dopage par diffusion à partir d'une couche d'oxyde dopée déposée par centrifugation (sol-gel dopé bore ou phosphore) en face arrière des plaquettes destinées à être traitées dans notre cellule électrolytique à double cuve.

Nos premiers travaux expérimentaux ont été réalisés avec des solutions aqueuses contenant un agent tensioactif pour améliorer l'homogénéité des couches poreuses. Cependant, les pores obtenus étant de nature macroporeuse, nous avons donc modifié la nature de la solution aqueuse en ajoutant différentes proportions volumiques d'acide acétique (entre 15 et 40 % Vol.). Ceci nous a permis d'obtenir des couches micro/mésoporeuses.

Les différents travaux réalisés ont montré que la réalisation de couches épaisses de silicium micro/mésoporeux s'accompagnait de problèmes de délitement et d'éclatement de nos échantillons. Nous avons ainsi montré au travers de mesures de porosité, que la fabrication de couches épaisses de silicium micro/mésoporeux nécessitait une diminution de la porosité.

La conservation de l'intégrité mécanique des couches constituant l'un des points importants de cette étude, nous avons réalisé une série d'échantillons destinés à déterminer des conditions de fabrication optimales. Nous avons constaté que la porosité diminuait avec l'augmentation des quantités d'acide acétique, avec un optimum compris entre 30 à 40 %. De plus, l'augmentation des proportions volumiques en acide fluorhydrique permettait de diminuer d'avantage la porosité.

Ces expériences nous ont permis de retrouver des comportements connus, notamment, que la porosité augmentait en fonction de la durée de l'anodisation et de la densité de courant.

Ainsi, des couches de silicium micro/mésoporeux d'épaisseurs aussi importantes que **400 µm** avec une porosité de l'ordre de 50 % ont été préparées à partir d'échantillons de silicium de type P (30-50 Ω.cm), en utilisant des solutions contenant de l'acide acétique et en appliquant de faibles densités de courant (< 29 mA/cm²).

Les couches épaisses ainsi préparées restent sensibles à l'étape de rinçage et de séchage à l'azote. L'intégrité mécanique des couches est compromise du fait des tensions de surface qui induisent des pressions importantes s'exerçant sur les parois des pores lors du séchage. Nous avons donc mené des travaux qui nous ont permis de définir des conditions de fabrication nous permettant de garantir la conservation de l'intégrité mécanique de nos couches du silicium micro/mésoporeux pour une épaisseur et une porosité voulues.

Les travaux d'oxydation thermique destinés à améliorer les propriétés diélectriques du silicium poreux ont montré combien les couches micro/mésoporeuses épaisses étaient sensibles aux conditions d'oxydation utilisées. Ainsi, il est important d'appliquer des rampes lentes et d'insérer des paliers de température à 300, 500 et 700 °C pendant au moins une trentaine de minutes. Le débit d'oxygène doit également être réduit à température élevée. La vitesse de refroidissement doit être également maintenue avec une rampe de refroidissement, de l'ordre de 2 °C/min, afin d'éviter les chocs thermiques. Néanmoins, il est important d'approfondir cette étude afin d'optimiser les paramètres de cette étape afin de préserver l'intégrité de caissons poreux toujours plus épais.

Nous avons testé la tenue des couches vis-à-vis de solutions de nettoyage habituellement utilisées en microélectronique pour retirer les traces de résidus organiques telles que le mélange H_2O_2/H_2SO_4 (Caro). Les tests ont montré que les échantillons épais et de fortes porosités ne supportaient pas ce type traitement, du fait de la forte réactivité de la solution sur la surface des pores.

L'utilisation de l'acide acétique nous a permis d'obtenir du silicium micro/mésoporeux. Cependant, les travaux réalisés ont montré que ce type de structure réalisée en couches épaisses présentait des problèmes de délitement liés à la forte porosité. Ainsi, la réalisation de couches épaisses en silicium micro/mésoporeux ne peut être obtenue qu'avec de faibles porosités et ceci peut être réalisé en travaillant avec de fortes quantités en acide fluorhydrique et de faibles densités de courant. Les couches ainsi obtenues restent néanmoins sensibles vis-à-vis des conditions de rinçage et des conditions de recuit d'oxydation. Il est donc nécessaire de compléter l'étude de ces étapes afin d'en améliorer les résultats.

Concernant le silicium de type N 37-46 Ω.cm <100>, l'addition du *Triton® X-100* en faible concentration (de l'ordre de 3.30 % Vol.), suffit à modifier la nature des pores. En effet,

sur les échantillons de type N 37-46 Ω.cm <100> illuminés en face arrière, les macropores obtenus sans addition de *Triton® X-100* sont rectilignes, alors que l'addition de ce tensioactif donne lieu au branchage des pores. Ce résultat ne pourrait être expliqué qu'en réalisant des analyses physicochimiques in situ (durant la réaction), quantitatives afin de déterminer la concentration des espèces en solution, et qualitatives afin de déterminer si l'addition du *Triton® X-100* modifie la nature des espèces présentes en solution, ce qui semblerait être le cas en raison de l'importance des modifications observées.

On retrouve également un changement de type de pores dans le silicium de type P 30-50 Ω.cm lorsqu'on ajoute ce tensioactif. En effet, l'addition d'une même quantité de *Triton® X-100* dans des solutions contenant déjà de l'acide acétique, produisant initialement des pores micro/mésoporeux, produit après adjonction de Triton, une double couche avec des pores micro/mésoporeux au-dessus d'une couche macroporeuse qui résiste à la gravure au KOH. L'addition de ce tensioactif, à différents instants après le début de la réaction, a permis la fabrication de doubles couches dont les épaisseurs des couches micro/mésoporeuses et des couches macroporeuses peuvent être modulées. Ceci montre que le *Triton® X-100* modifie vraisemblablement la concentration des ions fluorures en solution mais semblerait également inhiber l'action de l'acide acétique.

Les fissures observées sur la couche micro/mésoporeuse de nos échantillons se produisant lors du séchage (à l'azote), pourraient être évitées par une méthode de séchage plus adéquate, tel que le séchage avec du pentane, et permettrait ainsi d'exploiter des échantillons d'épaisseurs importantes jusqu'à 450 µm.

La recherche de conditions expérimentales de réalisation de couches micro/mésoporeuses sur silicium de type N, en utilisant des solutions contenant de l'acide acétique, qui favorisaient la formation de ce type de structures sur silicium de type P, n'a été rendue possible qu'après la réalisation d'échantillons implantés phosphore en face avant (structures N^+N). Cette technique assure la formation d'une couche micro/mésoporeuse dont l'épaisseur correspond à celle de la couche N^+, le substrat de type N sous-jacent restant macroporeux. Ces doubles couches pourraient être intéressantes pour les applications RF mais aussi dans d'autres applications qui viseraient l'utilisation des macropores, par exemple comme réservoirs et la couche micro/mésoporeuse comme interface ou comme membranes.

Ce type de double structure a également été obtenu sur silicium de type P par la réalisation d'une implantation P^+ en face avant. Néanmoins, la composition de l'électrolyte doit être telle que la quantité d'acide acétique dans la solution favorise la formation du silicium micro/mésoporeux dans la zone P^+, tandis que la présence du *Triton® X-100* favorise la formation de silicium macroporeux. De ce fait, la réalisation de couches P^+ ou N^+ favorisent la formation de silicium micro/mésoporeux lorsque l'électrolyte contient un solvant organique en concentration suffisante.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont permis la réalisation de structures poreuses pouvant servir de support pour la fabrication d'inductances pour des applications en haute fréquence. Ainsi, des couches poreuses possédant un état de surface adéquat pour des opérations de photolithographie et de dépôt de métaux, avec des épaisseurs recouvrant presque la totalité de l'épaisseur des plaquettes de silicium ont été mises en œuvre. Cependant, la fragilité mécanique de certains échantillons lors des opérations de rinçage, de séchage ou de recuit d'oxydation nécessite la recherche de conditions permettant de préserver la bonne intégrité mécanique du silicium micro/mésoporeux.

Production scientifique

1 SEMAI J., GAUTIER G., et VENTURA L. Mise au point d'un procédé de gravure de couches microporeuses en vue d'applications radio-fréquences, *JNRDM, Rennes,* 2005

2 PAGONIS D. N, SEMAI J. and NASSIOPOULOU A. G. Macroporous silicon with regular arrays of vertical pores on p-type wafers, *D. N., XXI Panhellenian Conference on Solid State physics and Materials Science, Nicosia, Cyprus*, 28-31 August 2005

3 PAGONIS D. N., SEMAI J. and NASSIOPOULOU A. G. Free -Standing Macroporous Silicon Membranes Over Nanoporous/Cavity by Electrochemical Process, *3rd International Symposium on Nanomanufacturing (ISNM 2005), Nicosia, Cyprus*, November 3-5, 2005

4 PAGONIS D. N., SEMAI J., NASSIOPOULOU A. G. Technology for the formation of Macroporous silicon over Cavity, *Nano-Engineering 2005, www.mne05.org, Vienna, Austria*, 19 – 22 September 2005

5 SEMAI J., GAUTIER G., and VENTURA L. Study of Thick Microporous Silicon Layer from Highly Resistive Silicon, *Portugal, J. Nanosci. Nanotechnol*. 9, 3652–3656 (2009)

6 KOUASSI S., GAUTIER G., VENTURA L., SEMAI J., BOULMER-LEBORGNE C., MORILLON B., and ROY M. Innovative electrochemical deep etching technique involving aluminum thermomigration, Physical Status Solidi C, Vol. 4, 2007, p 2175-2179

7 DESPLOBAIN S., GAUTIER G., SEMAI J., VENTURA L., and ROY M. Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors, Physical Status Solidi C, Vol. 4, 2007, p 2180-2184

8 SEMAI J., GAUTIER G., LEDUC P. and VENTURA L. Thick microporous silicon isolation layers for integrated rf inductors , Micro&Nano 2007 Conference, *Grèce* Nov 2007

9 GAUTIER G., LEDUC P., SEMAI J. and VENTURA L. Thick microporous silicon isolation layers for integrated rf inductors , Physical Status Solidi C, Vol. 5, N°12, 2008, p 3667-3670

Jugurtha SEMAI

Formation de silicium poreux appliqué à la réalisation de caissons isolants dans le silicium

Résumé

Le développement du marché des appareils de communication nomades, a nécessitait l'intégration de composants passifs et actifs sur du silicium via des montages « *hybrides* ». Ceci a amené le LMP partenaire de l'entreprise STMicroelectronics à rechercher des solutions pour une intégration « *monolithique* ». Le silicium micro/mésoporeux est un candidat potentiel pour satisfaire les exigences de cette intégration. Ce travail traite de la réalisation de caissons profonds de silicium poreux sur silicium résistif de type P 30-50 Ω.cm et N 37-46 Ω.cm. L'utilisation de l'acide acétique comme solvant industriellement compatible nous a permis de réaliser des structures micro/mésoporeuses. L'intégrité mécanique de nos échantillons a été étudiée via la mesure de la porosité en fonction de l'épaisseur. Ainsi des caissons poreux avec des épaisseurs de plus de 400 µm et 50 % de porosité ont été fabriqués. La réalisation d'une couche N^+ sur du silicium type N 37-46 Ω.cm a permis la mise en œuvre de doubles couches composées d'une dizaine de micromètres de micro/mésoporeuse sur une couche de 200 µm de silicium macroporeux. Des changements importants ont été observés par addition d'une très faible quantité d'un tensioactif (triton X-100®) a notre solution électrolytique et où des doubles couches ont été obtenues sur silicium type P 30-50 Ω.cm.

Mots clés : silicium poreux, caissons profonds, silicium micro/mésoporeux, porosité, intégrité mécanique

Résumé en anglais

The rapid expansion of wireless devices caused a tremendous demand of the development of active and passive devices integration on silicon via « *hybrid* » systems. The search of a « *monolithic* » integration has led the LMP in partnership with STMicroelectronics to focus on this topic. Micro/Mesoporous silicon is a good candidate to fulfill the requirements to achieve this purpose. The present work deals with the realization of thick porous silicon layers on low doped P type (30-50 Ω.cm) and N type Si (37-46 Ω.cm). The use of a particular solution based on HF-H_2O and acetic acid allowed the implementation of micro/mesoporous Si structures. The mechanical integrity is studied via the porosity and the PS layer thickness. Thus layers with a thickness up to 400 µm have been implemented with a porosity of 50 % on P Type Si samples. Double layers with micro/mesoporous layer of tenth micrometers on a macroporous layer stack up to 200 µm have been realized on N-Type Si samples via the realization of an N^+ layer by phosphorous implantation. Important changes occurred when a tiny amount of surfactant (triton X-100®) has been introduced into our organic electrolyte and allowed the implementation of double layers on P type Si.

Key words : porous silicon, thick layers, micro/mesoporous silicon, porosity, mechanical integrity