

ÉCOLE DOCTORALE SST

Laboratoire de Microélectronique de Puissance – EA 3246

THÈSE présentée par :

Loïc COUDRON

soutenue le : 15 avril 2011

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François - Rabelais**
Discipline/ Spécialité : **Electronique**

Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion

THÈSE dirigée par :

M. Laurent VENTURA

Professeur, Université François - Rabelais

RAPPORTEURS :

M. Bernard GAUTHIER-MANUEL

Chargé de recherche, Docteur d'état, FEMTO-ST

M. Vladimir LYSENKO

Chargé de recherche, HDR, INSA de Lyon

JURY :

M. Gaël GAUTIER

Maître de conférence, HDR, Université François - Rabelais

M. Bernard GAUTHIER-MANUEL

Chargé de recherche, Docteur d'état, FEMTO-ST

M. Vladimir LYSENKO

Chargé de recherche, HDR, INSA de Lyon

M. Esidor NTSOENZOK

Professeur, Université d'Orléans

M. François TRAN VAN

Professeur, Université François - Rabelais

M. Laurent VENTURA

Professeur, Université François - Rabelais

M. Wilfried VERVISCH (invité)

Maître de conférence, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III

Résumé

Ces travaux de thèse, effectués dans le cadre du projet de recherche SESAME-CAPI, ont pour but l'évaluation et le développement de briques technologiques en silicium poreux répondant aux problématiques d'intégration monolithique et fonctionnelle accompagnant le concept du "more than Moore". En effet, les procédés de réalisation du silicium poreux sont compatibles avec les filières classiques de réalisation des composants sur silicium. Dans le cadre de notre travail, nous avons d'une part, cherché à tirer partie des propriétés d'isolation électriques des couches micro et mésoporeuses pour la réalisation de substrats destinés à supporter des composants passifs RF, et d'autre part, exploité les caractéristiques morphologiques colonnaires des macropores et certaines propriétés de sélectivité de l'anodisation pour la gravure de via d'interconnexion comme alternative à la gravure plasma.

Le silicium poreux, produit par anodisation du silicium, est un matériau propice à une multitude d'applications. Le silicium micro et mésoporeux, obtenu dans l'obscurité respectivement par gravure du silicium de type p ou par anodisation de substrats fortement dopés ($N_{\text{dopant}} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), présentent des caractéristiques électriques adéquates en termes de fabrication de substrats pour applications RF (inductances planaires et lignes de transmission). Par ailleurs, la gravure anodique de macropores, avec un éclairage de la face arrière du silicium de type n modérément dopé ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), présente des caractéristiques d'anisotropie intéressantes, capables de satisfaire la gravure d'orifice traversant à fort facteur d'aspect. La localisation des couches poreuses est un point crucial que l'on peut résoudre à l'aide de masques durs. Comme les mécanismes de dissolution du silicium poreux nécessitent la présence de charges mobiles positives dans le silicium (trous) près de l'interface électrolyte/silicium, le caractère sélectif de la gravure dans l'obscurité, ainsi que certains mécanismes de gravure impliquant la génération localisée de trous, peuvent également être envisagés en tant que solution à la localisation.

Un état de l'art, sur les caractéristiques électriques du silicium poreux, montre que les performances des composants RF sont intimement liées aux caractéristiques électriques du substrat, à savoir sa conductivité et sa permittivité. Ces deux grandeurs sont beaucoup plus faibles dans le silicium poreux que celles habituellement rencontrées dans un substrat de silicium massif. Ainsi, l'amélioration des performances d'un composant RF sera d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche poreuse sera grande devant celle du substrat massif sous-jacent. Dans cette optique, différents substrats mixtes (silicium poreux/silicium massif) ont été étudiés. Dans du silicium de type p fortement résistif, des couches mésoporeuses épaisses et homogènes, de porosité moyenne aux alentours de 60% peuvent être obtenues.

Dans du silicium de type n fortement dopé, il est possible d'obtenir des couches profondes et homogènes de porosité égale à 25% par le même procédé d'anodisation. Des structures plus complexes superposant deux morphologies différentes (bi-couches méso et macroporeuse) sur silicium de type n ont également été réalisées, en procédant à un dopage phosphore préalable de la surface du silicium avant anodisation. Des inductances en cuivre, réalisées sur un substrat mésoporeux de 200 μm de profondeur et de porosité proche de 60%, ont permis de constater une amélioration de plus de 55% du facteur de qualité à 20 GHz par rapport à celui d'une inductance sur silicium massif. Des inductances en aluminium caractérisées sur des substrats bi-couches ont permis quant à elles d'atteindre des facteurs de qualité du même ordre de grandeur que ceux cités dans la littérature pour des inductances en aluminium sur silicium poreux.

Le second objectif de ce travail de thèse, a concerné la gravure électrochimique de structures anisotropes. La gravure de pores traversants à fort facteur d'aspect peut être réalisée sur une large gamme de résistivités en mettant en œuvre le procédé de matriçage de macropores. Malheureusement, l'étude préalable des matériaux susceptibles de fabriquer des masques durs pour la protection des périphéries et la localisation des zones anodisées n'a pas permis d'éviter le phénomène de surgravure systématique sous le masque. Le procédé de gravure sélective de caisson dopés p par TGZM aluminium permet, quant à lui, une localisation parfaite de la gravure. Cependant, le faible facteur de forme des tranchées obtenues devra être augmenté en tentant notamment de jouer sur le procédé de migration de l'aluminium. Enfin, une dernière technique basée sur la gravure de pores par la mise en conduction localisée du courant en régime d'avalanche, permet d'obtenir des pores à très fort facteur d'aspect. Cette dernière méthode souffre cependant de l'apparition de défauts de branchage tout le long des pores principaux.

Cette étude a d'ores et déjà permis de dégager des perspectives d'applications intéressantes. Une nouvelle thèse CIFRE poursuit l'étude des performances des composants passifs RF sur les substrats mixtes silicium/silicium poreux. Ensuite, le procédé de matriçage fait actuellement l'objet du projet de recherche ANR-3DCAP, visant à réaliser des condensateurs 3D à forte densité capacitive. Enfin, une seconde thèse dans le cadre du projet de recherche nano2012, exploite le procédé de matriçage dans le but de réaliser des contacts traversant en cuivre par remplissage électrolytique.

Mots clefs : silicium poreux, anodisation, gravure électrochimique, intégration monolithique, composants RF, via traversants, tranchée, substrats mixtes.

Abstract

These thesis works deal with the evaluation and the development of porous silicon technological step in order to answer some of the monolithic integration challenges bring by the “more than Moore” problematic in microelectronics industry. Porous silicon realization is compatible with classical active devices processes on silicon (aka “CMOS” processes). In our study we tried to use electrical isolation properties of micro and mesoporous layers to realize RF substrates. We also dealt with high aspect ratio anisotropic etching by taking advantage of the columnar morphology of ordered macropores as well as selective properties of anodization. Electrochemical etching is believed to offer an interesting alternative of costing process, such as deep reactive ion etching, customarily used for through silicon via etching.

Porous silicon, produced by anodization of silicon, is an appropriate material for several applications. On one hand, micro et mesoporous silicon layers, respectively obtained in the dark by p-type silicon etching or by anodization of highly doped silicon ($N_{\text{impurity}} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), show suitable electrical characteristic to be employed as RF substrates. On the other hand, macropores etching by back side illuminated anodization of moderately doped n-type silicon ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) shows an interesting anisotropic behavior that can be exploited to produce high aspect ratio through silicon via. Localization of the porous layer is studied through the evaluation of several hard mask. Knowing that dissolution mechanism of porous silicon need the supply of holes, selective etching of p-doped region as well as localized hole generation mechanism can be taken into account as a solution for etching localization.

Brief state of the art on electrical characteristics of porous silicon shows that RF components performances are tightly linked to the electrical properties of the RF substrates such as the electrical conductivity or the dielectric permittivity. Those two values have to be minimized to enhanced RF performances. Minimization of the permittivity of a porous layer on a massive substrate can be achieved by maximizing the porous layer thickness. For that purpose, several mixed porous silicon / silicon substrates were studied. In low-doped p-type silicon, thick homogeneous mesoporous layers showing a porosity of 60% can be obtained. We can also obtain thick homogeneous mesoporous layers with a porosity of 25% in highly doped n-type silicon. Bi-layers substrates with two distinct morphology (meso and macropous mopholgy) can be obtained by using, before anodization, phosphorus predeposition as a preliminary doping technique. Copper inductors, realized on 200 μm thick and 60% porosity mesoporous layer, show a quality factor superior to 55% to the one obtained on massive

silicon. Aluminum inductors, realized and characterized on the bi-layer substrate, exhibit a quality factor as good as the one that can be found in literature data.

At last, the focus is made on the electrochemical etching of anisotropic structures. Macropore array etching is used to realize through silicon pores on a large range of silicon resistivity. Masking of periphery, in order to localize the etching zone, shows, for through silicon etching, a systematic over etch defect under the mask. Another process is evaluated. Selective etch of p-doped silicon by aluminum TGZM allows a perfect localization on the p-doped region of the dissolution. However, TGZM trenches aspect ratio needs to be enhanced. For that purpose, some optimization of the migration process is spotted. A last electrochemical etching process shows promising results: Breakthrough pores, obtained by localized avalanche generation, are very localizable and show a very high aspect ratio. This last process, however, needs further investigations.

Very promising application perspectives can be drawn from this study. Industrialization of porous silicon as RF substrate is on the line via a CIFRE PhD convention. Macropore array process will be used in an ANR project to realize high density capacitor. A thesis from the project nano2012 also uses the macropore array for the study of copper filling of high aspect ratio pores.

Keywords: Porous silicon, anodization, electrochemical etching, monolithic integration, RF components, through silicon via, trench.

Table des matières

Remerciements	Erreur ! Signet non défini.
Résumé	3
Résumé en anglais	Erreur ! Signet non défini.
Table des matières	7
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures	11
Introduction et contexte de l'étude	21
Chapitre Un : Le silicium poreux : morphologies, principe de formation et techniques d'élaboration...	25
1.1 Historique	27
1.2 Différents types de silicium poreux	28
1.2.1 Classification des matériaux poreux	29
1.2.2 Une diversité morphologique	30
1.2.3 Porosité	32
1.2.4 Propriétés et applications	33
1.3 Principes d'élaboration.....	35
1.3.1 Préparation par voie chimique ou "Stain etching"	36
1.3.2 Dissolution par anodisation.....	38
1.4 Mécanismes de formations	41
1.4.1 Mécanismes de formation liés à la présence de charges d'espace	44
1.4.2 Formation par effet de confinement quantique	48
1.4.3 Formation par génération localisée	50
1.5 Localisation de la gravure par masquage de la surface anodisée.....	52
1.5.1 Evaluation de l'utilisation des métaux noble en tant que masque	55
1.5.2 Nitrure de silicium	59
1.5.3 Conclusion	65
1.6 Techniques expérimentales d'élaboration du silicium poreux	66
1.6.1 Paramètres d'anodisation	66
1.6.2 Cellules électrochimiques	70
1.6.3 Equipements du laboratoire.....	72
1.7 Conclusion.....	73
Chapitre Deux : Elaboration de substrats mixtes silicium – silicium poreux pour l'intégration de composants RF	75
2.1 Etat de l'art	78
2.1.1 Substrats et composants passifs RF reportés dans la littérature	78
2.1.2 Caractérisation des substrats	79
2.1.3 Caractérisation des dispositifs	81
2.1.4 Simulations	82
2.1.5 Conclusion	84
2.2 Elaboration de substrats mesoporeux dans silicium de type p fortement résistif	85

2.2.1	Conditions d'obtention de couches de silicium poreux nanostructurées dans du silicium de type p fortement résistif	86
2.2.2	Procédé d'élaboration de couches profondes de silicium mesoporeux, dans du silicium de type p fortement résistif.	94
2.2.3	Conclusion	98
2.3	Elaboration de substrats mesoporeux dans silicium de type n fortement dopé	99
2.3.1	Evolution de la porosité	99
2.3.2	Evolution de la vitesse de gravure	101
2.3.3	Effet du surfactant.....	103
2.3.4	Auto-oscillation.....	106
2.3.5	Conclusion	107
2.4	Elaboration de structures multicouches silicium mesoporeux/silicium macroporeux.	107
2.5	Réalisation de composants RF passifs.....	111
2.5.1	Procédés de réalisation des composants RF	111
2.5.2	Mesure des performances de composants RF sur substrats mixtes silicium / silicium poreux	117
2.5.3	Conclusion	126
2.6	Conclusions et perspectives	127
Chapitre Trois : Procédés de gravure anisotrope par voie électrochimique		129
3.1	Développement du procédé de gravure profonde par matricage électrochimique.	132
3.1.1	Procédés d'élaboration de matrices : Etat de l'art	133
3.1.2	Préparation des échantillons	137
3.1.3	Paramètres de gravure et principales interactions	139
3.1.4	Gravure stabilisée de matrices carrées	146
3.1.5	Amélioration de la qualité de surface des matrices.	158
3.1.6	Bilan et perspectives d'applications.....	161
3.2	Gravure sélective de caissons dopés aluminium par TGZM.	163
3.2.1	La thermomigration d'aluminium.....	163
3.2.2	Gravure sélective des caissons dopés aluminium.....	164
3.2.3	Autres utilisations de la TGZM.....	170
3.2.4	Conclusion	175
3.3	Evaluation de procédés basés sur la génération localisée de minoritaires	175
3.3.1	Procédé de gravure localisée en régime d'électroérosion	176
3.3.2	Localisation par conduction en avalanche.....	180
3.4	Conclusions et perspectives	187
Conclusion		189
Résumé		222
Résumé en anglais		Erreur ! Signet non défini.

Liste des tableaux

Tableau 1. Classification des matériaux poreux selon le diamètre des pores d'après la norme préconisée par l'IUPAC.	29
Tableau 2. Tableau récapitulatif des Propriétés, morphologies et mécanismes de formation pour les trois types de silicium poreux.....	33
Tableau 3. Synthèse des facteurs influent sur les caractéristique de la couche poreuse	42
Tableau 4. Etat de surface de métaux soumis à une solution d'acide HF 30% et d'acide acétique. Les métaux ont été déposés sur silicium par PVD (Physical Vapor Deposition) avec une puissance de 500 W (DC) (sauf TiWN), pour une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm. Les couches TiWN et TiW sont utilisées en tant que couches d'accroche (50 nm) sur 300 nm d'or. TiWN est déposé par pulvérisation réactive de la cible de TiW sous azote en puissance RF 350 W).....	55
Tableau 5. Comparaison des nitrures de silicium réalisés par des procédés standards accessibles au laboratoire	60
Tableau 6. Conditions de réalisation de couches minces de nitrure de silicium non stœchiométrique par PECVD, avec une puissance de 50 W RF et un débit de diazote de 1000 sccm sous 2 Torr pendant 2,5 min	62
Tableau 7. Conditions d'élaboration et caractéristiques estimées des substrats poreux retenus.	114
Tableau 8. Conditions d'élaboration de matrices rappelant la résistivité, la concentration en HF notée [HF], le courant d'électroérosion noté J_{PS} , le mode de contrôle (J/V), les paramètres Φ et i , la densité de courant J et la porosité p. Les valeurs suivies d'un astérisque sont calculées sur la base de la formule de Lehmann (équation 26).	136
Tableau 9. Présentations des échantillons. Les épaisseurs des différents échantillons sont indiquées.	138
Tableau 10. Points de procédés de gravures stables. La condition 1,55/5/15 correspond à une structure dont les pores sont légèrement branchés.	150

Liste des figures

Figure 1. Vue en coupe transversale de couches poreuses. (a) Cliché MET de silicium microporeux dans un substrat de résistivité $1 \Omega \cdot \text{cm}$ d'après [22]. (b) Cliché MEB d'une couche de silicium mesoporeux obtenu par anodisation dans $\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ (4,63:2,14:1.43) à $43,6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pendant 20 min d'un substrat type n de résistivité $10\text{-}15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. (c) Cliché MEB d'une couche de silicium macroporeux obtenue par anodisation dans HF 15% aqueux et Triton® X 100 à 3.5 V pendant 80 min d'un substrat type p de résistivité $30\text{-}50 \Omega \cdot \text{cm}$ 30

Figure 2. Caractéristiques morphologiques du silicium poreux d'après [24]..... 31

Figure 3. Vue schématique de la caractéristique I-V d'une anode en silicium dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique. L'origine du graphique est prise à l'OCP (Open Circuit Potential). V_t représente la tension de seuil, induite par la hauteur de barrière formée à l'interface $\text{HF}|\text{Si}$, au-delà de laquelle est amorcée la gravure. 39

Figure 4. Mécanisme de dissolution anodique divalente d'une électrode de silicium dans une solution de HF. 40

Figure 5. Phénomènes physiques à l'origine de la passivation des parois des pores et leurs répercussions sur les morphologies de la structure poreuse en regard des conditions d'éclairement et du dopage du silicium (d'après [80]). 43

Figure 6. Illustration des étapes d'initiation de la gravure de macropores. (1) Cratère de nucléation. (2) Zone d'initiation des macropores. (3) Gravure stabilisée. 45

Figure 7. Illustration du phénomène de passivation des parois par l'apparition d'une ZCE pendant l'anodisation d'un substrat de silicium de type n modérément dopé. Les paires électron-trou sont générées par illumination de la face arrière. Les minoritaires diffusent vers l'interface électrochimique. Ils peuvent traverser la ZCE pour être consommés par la réaction électrochimique à l'extrémité des pores où le champ électrique est maximal. Le champ électrique au sein de la ZCE est par ailleurs symbolisé..... 45

Figure 8. Caractéristiques principales d'une gravure de silicium de type n modérément dopé ($N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec éclairage de la face arrière dans le cas d'un substrat pré-texturé. Graphiques extraits de [17]. (a) Profondeur L (rond) et diamètre d (carré) des pores pour différents courant d'anodisation dans HF 3% pendant 30 min. (b) Vitesse de gravure v en fonction de la concentration c en HF. Les limites fixées par la valence n de la réaction sont indiquées. 46

Figure 9. Distribution des porteurs majoritaires et de la ZCE (ligne pointillée) dans du silicium de type p fortement résistif soumis à un potentiel anodique. Sont représentés le déséquilibre entre courant de diffusion et courant de conduction ainsi que la direction du champ électrique dans la ZCE..... 47

Figure 10. Illustration de l'effet de confinement quantique ("Quantum Wire Effect") responsable de la désertion en trous des parois, d'après [7]. (a) Dessin en coupe transversale de l'interface Si poreux| Si . (b) Diagramme de bande de l'interface Si poreux| Si . (c) Diagramme de bande de l'interface $\text{HF}|\text{Si}$ 49

Figure 11. Evolution du diamètre moyen des pores en fonction du niveau de dopage (types n et p) pour différentes densités de courant (Zhang, d'après Lehmann) [23]. Le "régime mésoporeux" est restreint aux dopages supérieurs à 10^{18} cm^{-3}	51
Figure 12. Cliché MEB de macropores obtenus par « claquage » lors de l'anodisation de silicium de type N {100} de résistivité 26-33 Ω .cm dans l'obscurité dans un électrolyte constitué de HF 15% avec Triton® X 100. (a) Grossi 600 fois. (b) Grossi 9000 fois.....	52
Figure 13. Couche de diffusion de gaz en silicium macroporeux localisée à l'aide d'un masque de gravure constitué d'un empilement poly-Si / SiO_2 (photographie tiré de [96]).....	54
Figure 14. Courbes I-V des différents échantillons étudiés, réalisées dans HF 30% et acide acétique, avec éclairage en face arrière. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s	56
Figure 15. Résultat de l'anodisation à tension constante d'échantillon de silicium de type n 37-46 Ω .cm avec éclairage de la face arrière. Ces échantillons sont recouverts d'un masque en face avant constitué d'or (a), d'or sur nitrure de titane-tungstène (b) et de tungstène (c) et (d) et sont anodisés à 3 V (a) et 2,5 V (b), (c) et (d)	57
Figure 16. Résultat de l'anodisation dans un électrolyte constitué de HF 5% et d'éthanol (HF 50% : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O – 1 : 2 : 7) à tension constante pendant une heure de silicium de type n 37-46 Ω .cm dont une partie de la surface est masquée par un dépôt métallique. (a) Anodisation à 3 V au travers d'un masque d'or. (b) Anodisation à 2,5 V avec un masque constitué d'or et d'une couche d'accroche de tungstène. (c) Anodisation à 3 V avec un masque de platine. (d) Anodisation à 2,5 V au travers d'un masque de tungstène.....	58
Figure 17. Evolution du ratio silicium/azote dans une couche de nitrure de silicium en fonction de son indice de réfraction. (d'après [101]). Est figuré le Si_3N_4 stœchiométrique.....	60
Figure 18. Vitesse d'attaque de couches de nitrure non stœchiométrique dans HF (5% et 30%) et une solution de KOH en fonction de la proportion de silicium.....	63
Figure 19. Courbes I-V obtenues à partir de la variation du potentiel anodique avec un balayage de 27 mV/s pour des échantillons de silicium type n 26-33 Ω .cm, éclairés en face arrière, avec un masque de nitrure PECVD comprenant différents taux d'ouverture.	64
Figure 20. Cliché MEB après l'anodisation sous 5V d'un échantillon masqué par un film de nitrure PECVD fortement enrichi en silicium (ratio de 4,6), dans une solution HF : EtOH : H_2O (1 : 2 : 7) pendant deux heures. La face arrière de l'échantillon est illuminée.....	65
Figure 21. Spectre d'irradiance type d'une lampe QTH 1000 W (d'après les données du fabricant Oriel)	68
Figure 22. Spectre d'irradiance linéarisé typique d'une lampe halogène dans la bande de longueur d'onde 400-1100 nm (d'après Oriel et [104]).....	68
Figure 23. Influence de l'intensité lumineuse en face arrière sur le photo-courant limitant l'injection pour du silicium de type n modérément dopé. D'après [38].	69
Figure 24. Schéma d'une cuve à simple réservoir.....	70
Figure 25. Schéma d'une cellule d'électrolyse à double réservoir et représentation des réactions électrochimiques de l'application d'un potentiel anodique sur la face avant (à droite) avec éclairage de la face arrière (à gauche) d'une plaquette de silicium. De gauche à droite se	

trouvent l'anode en platine, la cathode en silicium (face arrière de la plaquette), l'anode de silicium (face avant de la plaquette, siège des réactions de gravure), la cathode de platine.	71
Figure 26. Coupe transversale et vue globale de la cellule électrochimique pour plaquettes de diamètres six pouces, développée par AMMT.	72
Figure 27. Hotte d'électrochimie du silicium avant raccordement des cuves.	72
Figure 28. Evolution de la permittivité relative en fonction de la porosité de couches meso ou microporeuses. Les mesures ont été effectuées à 1 MHz par différents auteurs. Extrait de [113]	80
Figure 29. Schéma général d'une inductance spiralée. Les principaux paramètres de l'inductance sont indiquées : W est la largeur de la piste, S est l'espacement inter-piste, R_{int} est le rayon de courbure interne et S_g est la distance au plan de masse [117].	82
Figure 30. Evolution typique du facteur de qualité d'une inductance en fonction de la fréquence mesuré (point) et simulé (ligne) dans le cas d'une inductance sur verre [112].	83
Figure 31. Simulation sous HFSS de l'évolution du facteur de qualité maximum et de la fréquence de résonance d'une inductance reposant sur 300 μm de silicium poreux en fonction de sa porosité [112].	83
Figure 32. Evolution du facteur de qualité maximum d'une inductance simulée en fonction de l'épaisseur d'une couche de silicium poreux de porosité égale à 60% [112].	84
Figure 33. Structure obtenue pour une durée de 1h à 29 mA/cm^2 dans un électrolyte composé de HF et d'eau (30% vol.) + Triton® X100. La plaquette de type p (100) 30-50 ohms.cm a été préalablement dopée par pré-dépôt de bore sur les 2 faces. L'évolution du niveau de dopage actif initial, mesurée par spreading resistance, est représentée en superposition.	85
Figure 34. Clichés MEB montrant plusieurs résultats d'anodisations à courant constant du silicium de type p de résistivité de 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$. (a) Anodisation à 11 mA/cm^2 dans HF 30% et Triton® X100 pendant une heure. (b) Anodisation à 11 mA/cm^2 dans HF 15% et Triton® X100 pendant trois heures. (c) Anodisation à 22 mA/cm^2 dans HF 15% et Triton® X100 pendant trois heures.	87
Figure 35. Vitesse de gravure et diamètre moyen des pores en fonction de la densité de courant injectée à l'anode, dans le cas de la gravure de silicium de type p 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ dans des électrolytiques contenant 15 et 30% de HF accompagnés de Triton® X100 en tant que surfactant.	88
Figure 36. Clichés MEB montrant le résultat de l'anodisation de silicium de type p (30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$) dans de l'acide HF 30% additionné de Triton® X100 pendant six heures à 22 mA/cm^2 . (a) Haut de la couche, en début de gravure (x2500). (b) Fond de la couche, en fin de gravure (x4500).	90
Figure 37. Diagramme de bandes d'énergie à l'interface HF Si. Les espèces ionisées dans le silicium sont représentées. (a) HF aqueux sans additifs. (b) HF aqueux avec adjonction d'acide acétique.	91
Figure 38. Silicium mesoporeux obtenu par anodisation d'un substrat de silicium fortement résistif 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ dans un électrolyte constitué de HF 50% : CH_3COOH : H_2O (4,63 : 2,14 : 1,43). (a) Cliché MEB de la tranche d'un échantillon anodisé à 60 mA/cm^2 pendant une heure. (b) et (c)	

Clichés de couches anodisées à 29 mA/cm ² (a) et 58 mA/cm ² (b) obtenus par reconstitution tomographique, d'après des clichés TEM, réalisés au Karlsruhe Institute of Technology.	92
Figure 39. Nano-fils de silicium réalisés par retrait par gravure KOH du matériau mesoporeux obtenu par anodisation du silicium de type p fortement résistif dans une solution de HF 30% et d'acide acétique, à 20 mA/cm ² pendant 420 min.	93
Figure 40. Porosité et épaisseur de la couche de silicium poreux réalisée, à différentes densités de courant d'anodisation pendant une heure, dans du silicium de type p 30-50 Ω.cm en fonction de la concentration en HF de l'électrolyte, contenant par ailleurs de l'acide acétique et de l'eau (d'après [112]).	94
Figure 41. Porosité moyenne de la couche de silicium poreux de type p 30-50 Ω.cm en fonction de la durée d'anodisation pour différents forts courants dans un électrolyte HF : CH ₃ COOH : H ₂ O (6.56 : 0.98 : 0.65) correspondant à une concentration en HF de 40% [130].	96
Figure 42. Porosité et profondeur de la couche de silicium poreux obtenue par après une anodisation de 45 min dans un électrolyte composé de HF 30% et d'acide acétique, en fonction de la densité de courant. La plage de densité de courant étudiée permet de contrôler la vitesse de gravure à porosité quasi constante.	97
Figure 43. Evolution de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'électrolyte, lors de l'anodisation de silicium de type p 30-50 Ω.cm à 58 mA/cm ² dans un électrolyte constitué de HF : CH ₃ COOH : H ₂ O (4,63 : 2,14 : 1,43) pendant une heure. L'incertitude relative sur la mesure de porosité est estimée à 1.2%. Elle est de 5% sur la mesure de vitesse de gravure.	98
Figure 44. Evolution de la porosité de couches mesoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans HF 50% : CH ₃ COOH : H ₂ O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la densité de courant d'anodisation pour différentes durées.	100
Figure 45. Evolution de la porosité de couches mesoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans HF 50% : CH ₃ COOH : H ₂ O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la durée d'anodisation, pour différentes densités de courant.	101
Figure 46. Evolution de la vitesse de gravure de couches mesoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans HF 50% : CH ₃ COOH : H ₂ O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la durée d'anodisation, pour différentes densités de courant.	102
Figure 47. Evolution de la vitesse de gravure de couches mesoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans HF 50% : CH ₃ COOH : H ₂ O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la densité de courant d'anodisation, pour différentes durées.	102
Figure 48. Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la durée d'anodisation du silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans une solution d'acide HF 30% avec différents additifs, pour deux densités de courant.	103
Figure 49 Evolution de la porosité en fonction de la durée d'anodisation du silicium de type n ⁺ (10-15 mΩ.cm) dans une solution d'acide HF 30% avec différents additifs, pour deux densités de courant.	104

Figure 50. Cliché MEB de la tranche de couches de silicium mesoporeux produit par anodisation à 43.6 mA/cm ² pendant 30 min dans un électrolyte de concentration en HF 30% avec différents additifs. (a) HF et acide acétique. (b) HF et Triton® X100. (c) et (d) HF sans additif, à différents grossissements.....	105
Figure 51. Analyse des auto-oscillations du système. (a) Cliché MEB de la tranche stratifiée obtenue par anodisation à 43,6 mA/cm ² dans HF 30% sans additif. (b) Spectre du signal de sortie (tension) échantillonné à 1 Hz obtenu par FFT sur les mesures V(t) issue de l'anodisation à 43.6 mA/cm ² dans HF 30% avec différents additifs.....	106
Figure 52. Cliché MEB en tilt (30°) de la surface d'une couche de silicium macroporeux.....	108
Figure 53. Profils de dopage actif mesurés par la technique de "spreading resistance" sur des échantillons après une implantation ionique avec une dose de 10 ¹⁶ cm ⁻² à 100 keV suivie d'un recuit à 1150°C pendant 20 heures (a), un pré-dépôt POCl ₃ suivi d'un recuit de 5 heures 30 minutes (b) et un pré-dépôt POCl ₃ suivi d'un recuit de 8 heures 30 minutes (c). Les courbes rouges en gras correspondent aux profils de dopage. Les deux autres courbes correspondent à l'évolution de la résistance carrée R _□ et de la résistivité. Leurs ordonnées ne sont pas représentés.	108
Figure 54. Cliché MEB du résultat de l'anodisation à 4,3 V pendant 1 heure 30 min avec éclairage de la face arrière du substrat n ⁺ /n diffusé par pré-dépôt POCl ₃ suivi d'un recuit à 1150°C pendant 8 heures 30 min.	110
Figure 55. Evolution de la densité de courant au cours de l'anodisation à 4,3 V pendant 1 heure 30 min avec éclairage de la face arrière de substrat n ⁺ /n dopé par pré-dépôt de POCl ₃ suivi d'un recuit à 1150°C pendant 8 heures 30 min.	110
Figure 56. Valeurs de fléchissements de plaquettes mesurées après un recuit à 300°C pendant une heure, sous azote, en fonction du rapport de l'épaisseur de la couche de silicium poreux sur l'épaisseur du substrat massif sous-jacent. Il s'agissait de plaquettes de diamètre six pouces, avec une surface d'anodisation correspondant à la surface totale de la plaquette à l'exception de la bordure des plaquettes sur un centimètre de large. Zone (1) : Rapports d'épaisseurs qu'il est possible d'appliquer pour limiter la déformation des plaquettes et pouvoir les intégrer dans des lignes de production telles que celles de l'entreprise STMicroelectronics (valeurs du fléchissement inférieures à 400 µm). Zone (3) : Rapport d'épaisseurs entraînant un fléchissement ≥ 1 cm. les plaquettes ne peuvent être insérées dans aucun procédé technologique. Zone (2) : conditions d'élaboration qu'il serait possible d'intégrer à un procédé de fabrication sans garantie de réussite (problème de vide sur les équipements par exemple).	113
Figure 57. Valeurs des fléchissements mesurées après un recuit à 300°C pendant une heure sous azote, en fonction du rapport des épaisseurs (silicium poreux/substrat) pour des plaquettes de type n ⁺ , d'épaisseur 240 µm et de diamètre six pouces, avec quatre zones anodisées de surface égale à 3.44 cm ² chacune.	113
Figure 58. Plaquette photographiée à la fin du processus de réalisation de composants passifs. Les zones en pointillés délimitent les zones anodisées.	114

Figure 59. Vue schématique des empilements technologiques formant une inductance en cuivre (1,5 tours).....	115
Figure 60. Motifs des 4 niveaux de masquage nécessaires à la réalisation d'une inductance planaire spiralée sur caissons poreux localisé. (a) Niveau d'ouverture de la couche de masquage pour la réalisations des caissons localisé. (b) Niveau de gravure de l'aluminium pour la réalisation de la spirale de l'inductance. (c) Niveau de gravure de l'oxyde de passivation USG pour la reprise de contact. (d) Niveau de gravure de l'aluminium pour la réalisation des ponts et des plots de mesure.....	116
Figure 61. Vue schématique des différents empilements technologiques nécessaires à la fabrication d'une inductance (1,5 tours) en aluminium. Un oxyde de passivation, ou d'encapsulation, USG est utilisé pour séparer les niveaux de métallisation.	117
Figure 62. Mesure de la permittivité effective relative par une méthode en réflexion en fonction de la fréquence, de substrats de type p 30-50 Ω .cm sur lesquels différentes épaisseurs de silicium mesoporeux ont été élaborées. La porosité du silicium poreux est de l'ordre de 60 % et l'épaisseur totale du substrat est de 500 μ m.....	118
Figure 63. Permittivités relatives mesurées à 10 GHz en fonction de l'épaisseur de silicium poreux. L'abscisse 0 correspond à un substrat de silicium	119
Figure 64. Photographie d'une ligne de transmission coplanaire avec ses paramètres géométriques.	119
Figure 65. Evolution du paramètre S_{21} pour des lignes coplanaires de longueur 1000 μ m et de largeur 30 μ m en fonction de la fréquence, pour différentes épaisseurs de silicium poreux de porosité 60%. La mesure sur verre figure sur le graphique en guise de référence.	120
Figure 66. Inductance de type 1ML réalisée sur silicium poreux, avec ses paramètres géométriques : $W = 50 \mu$ m, $S = 10 \mu$ m, $R_{int} = 75 \mu$ m, $N_t = 2,5$ et $S_g = 50 \mu$ m.....	121
Figure 67. Inductance de type 2ML (double enroulement) réalisé sur silicium poreux. Les paramètres géométriques de l'inductance sont : $W = 30 \mu$ m, $S = 10 \mu$ m, $R_{int} = 75 \mu$ m, $N_t = 2,5$ et $S_g = 50 \mu$ m	122
Figure 68. Evolution de la valeur de l'inductance (2ML) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silicium poreux. Sont également représentés, les références silicium massif et verre.....	123
Figure 69. Evolution du facteur de qualité (2ML) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silicium poreux. Sont également représentés, les références silicium massif et verre.....	123
Figure 70. Evolution du facteur de qualité en fonction de la fréquence pour des inductances planaires 1ML de dimensions $W = 50 \mu$ m, $S = 10 \mu$ m, $R_{int} = 78 \mu$ m et $N_t = 1,5$ sur substrat verre et silicium mesoporeux/macroporeux.	125
Figure 71. Evolution de la valeur d'une inductance en fonction de la fréquence, pour des inductances planaires de dimensions $W = 50 \mu$ m, $S = 10 \mu$ m, $R_{int} = 78 \mu$ m et $N_t = 1,5$, sur substrat verre et silicium mesoporeux/macroporeux.	125

Figure 72. Cliché MEB de la périphérie d'une zone poreuse localisée, obtenue par l'anodisation à 255 mA/cm ² pendant une demi-heure d'un échantillon de silicium de type n 10-15 mΩ.cm avec un masque de nitrure de silicium de ratio [Si]/[N] = 4,55. La vitesse de gravure est de 2,8 μm/min pour une épaisseur de 85 μm.	127
Figure 73. Agencement de motifs matricés. (a) Matrice carrée. (b) Matrice hexagonale. (c) Matrice "triangulaire"	132
Figure 74. Gamme du diamètre des pores en fonction de la résistivité pour une croissance stable, telle que définie par V. Lehmann (d'après [61]).	134
Figure 75. Paramètres de dessin d'une matrice carrée : le pas i et la largeur L du motif dans l'oxyde.	135
Figure 76. Pointes pyramidales obtenues par gravure des ouvertures dans l'oxyde dans une solution de KOH de concentration massique 20% chauffée à 80°C.....	137
Figure 77. Face arrière d'un échantillon 26-33/5/15 après anodisation à 17,4 mA/cm ² pendant 4h et retrait par RIE de la pellicule de silicium restante.....	139
Figure 78. Caractéristiques I-V d'une anode en silicium de type n 26-33 Ω.cm dans HF : Ethanol : H ₂ O (1 : 2 : 7) pour différentes conditions d'illumination.	141
Figure 79. Matrices de macropores formées par anodisation d'un échantillon 26-33/5/15 à 17 mA/cm ² jusqu'à l'émergence des pores en face arrière. Vue en coupe (a) et vue de la face arrière (b) dans le cas de conditions d'éclairage usuelles : $J_{\max} \approx 30$ mA/cm ² , $V = 3$ V. (c) et (d) Vue respectives en coupe et de la face arrière dans le cas où le filtre IR est positionné en sortie de lampe ($J_{\max} \approx 15$ mA/cm ² , $V = 6,5$ V)	142
Figure 80. Mise en évidence de l'influence de la longueur de diffusion sur la qualité de la gravure, dans le cas de l'anodisation d'un échantillon 1,55/2/6 à 23,6 mA/cm ² éclairé par une lampe QTH de 150 W pendant 90 min. (a) Vue en coupe de la couche poreuse, les pointillés bleus délimitent la zone au-delà de laquelle les pores croissent claquage dans les parois. (b) Evolution de la tension d'anodisation faisant apparaître les deux régimes de formation des pores.	143
Figure 81. Vue en coupe d'un échantillon 26-33/5/15 après anodisation dans HF 5% et éthanol pendant 4h. (a) 11,6 mA/cm ² . (b) 17,4 mA/cm ² . (c) 23,3 mA/cm ² . Cette dernière valeur est supérieure à $J_{s \min}$ mais reste dans la plage de stabilité au-delà de laquelle l'élévation du courant jusqu'à J_{\max} conduit à l'apparition de phénomène de claquage dans les parois.....	144
Figure 82. Géométrie de matrices obtenues à partir de différents substrats dans HF : EtOH : H ₂ O (1 : 2 : 7) pour une injection J_{\max} maximisée (éclairage à 150 W). (a) Matrice (traversante) avec $\Phi = 4,5$ μm et $i = 6$ μm. (b) Matrice avec $\Phi = 6$ μm et $i = 9$ μm. (c) Matrice (traversante) avec $\Phi = 10$ μm et $i = 15$ μm. (d) Matrice (traversante) avec $\Phi = 17,3$ μm et $i = 30$ μm.	147
Figure 83. Synthèse des résultats de gravure stable de matrices. La densité de courant est indiquée pour chaque couple (ρ ; i) par le code couleur de la légende.	149
Figure 84. Evolution de la densité de courant $J_{s \min}$ en fonction de la résistivité des substrats pour chaque valeur de pas.	151
Figure 85. Evolution de la densité de courant $J_{s \min}$ en fonction de la densité de pores des substrats pour chacune des trois résistivités étudiées.	151

Figure 86. Evolutions expérimentales et théoriques (équation 34) de J_{s_min} dans HF 5%. Les symboles de couleur blanche correspondent à des conditions de gravure stable au-delà de J_{s_min}	152
Figure 87. Graphe reportant des valeurs de densités de courant expérimentales ayant donné lieu à la formation de matrices de pores stable en régime galvanostatique, en fonction des valeurs théoriques J_{s_min} correspondantes, calculées à partir de l'équation 34. La courbe en pointillé représente la limite inférieure théorique définie par J_{s_min} . Chaque point expérimental est accompagné de sa référence bibliographique ainsi que de la porosité.	155
Figure 88. Diamètre des pores en fonction de la résistivité. Nos valeurs expérimentales sont représentées par des ronds bleus et les valeurs issues de la littérature scientifiques, par des triangles blanc (cf. tableau 8). (a) Données présentées en échelle log-log, reprenant les limites déterminées par Lehmann [61]. (b) Données présentées en échelle semi-log faisant apparaître l'évolution logarithmique des largeurs limites minimales et maximales de pores en fonction de la résistivité du matériau.	157
Figure 89. Résultat de la gravure d'échantillon de résistivité 1,55 Ω .cm. (a) Echantillon 1,55/5/15 anodisé à 11,63 mA/cm ² , $\phi/i = 0,5$. (b) Zoom du (a). (c) Echantillon 1,55/10/30 anodisé à 1,45 mA/cm ² , les pores sont branchés.	157
Figure 90. Echantillon 26-33/5/15 après anodisation à J_{s_min} suivi d'une gravure dans une solution diluée de KOH 2% et d'isopropanol 20%, pendant quatre heures à la température ambiante. (a) Face avant. (b) Face arrière.	159
Figure 91. Vue en coupe de la périphérie d'une matrice réalisée par anodisation d'un échantillon 26-33/5/15 à 11,63 mA/cm ² ($J < J_{s_min}$).....	160
Figure 92. Résultat de l'anodisation pendant 240 min d'un échantillon 26-33/5/15 dont la surface est recouverte, y compris entre les pores, d'un nitrure de silicium LPCVD "low stress", à 2,9 mA/cm ² (a) et 5,8 mA/cm ² (b).....	160
Figure 93. Schéma de principe d'un condensateur s'appuyant sur l'empilement de couches conductrices et isolantes, sur les parois d'une matrice de pores (projet ANR-3DCAP).....	162
Figure 94. Premier essai de remplissage intégral de pores sur des échantillons 26-33/5/15 par un procédé "bottom-up" d'électrolyse cuivre à -0,25 V (référence : électrode au calomel saturée) pendant 7h.	162
Figure 95. Motif double-grilles gravés dans l'aluminium	165
Figure 96. Régime et vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation de substrat double-grilles thermomigrés dans un électrolyte constitué de HF 30% et Triton® X100 [158]. .	166
Figure 97. Tranchées localisées de largeur 50 μ m après une anodisation à 87 mA/cm ² pendant 30 min dans HF 30% et Triton® X100 suivie d'une gravure alcaline dans une solution de KOH diluée à 5%, obtenues à partir de substrats thermomigrés avec des motifs à double-grilles.	166
Figure 98. Différents motifs destinés à étudier la qualité de la gravure de caissons de type p réalisés par dopage aluminium TGZM. (a) Tranchées croisées. (b) Motifs de Hilbert.	167
Figure 99. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique à 58,1 mA/cm ² pendant 1h d'un échantillon recouvert de motifs carrés de 40 μ m de large. La	

thermomigration a été effectuée à la température de 1300°C pendant 600s. (a) Après anodisation (b) Après anodisation et gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min.	168
Figure 100. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique à 58,1 mA/cm ² pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min. L'échantillon était recouvert de motifs rectangulaires de 20 µm de large. La thermomigration a été effectuée à la température de 1300°C pendant 350s. Lors de la migration, la goutte s'élargie pour atteindre 38 µm de large.....	168
Figure 101. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique, à 43,6 mA/cm ² pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min d'un échantillon contenant des motifs de type : (a) tranchées croisées et (b) fractale de Hilbert (l=20 µm). La thermomigration aluminium a été préalablement réalisée à 1300°C pendant 600s.	170
Figure 102. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique, à 43,6 mA/cm ² pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min d'un échantillon contenant des motifs de type : (a) tranchées croisées et (b) fractale de Hilbert (l=20 µm). La thermomigration aluminium a été préalablement réalisée à 1300°C pendant 400s.	170
Figure 103. Coupe transversale d'un échantillon thermomigré après révélation chimique du dopage	171
Figure 104. Résultat de l'anodisation en face avant d'un échantillon de type n partiellement thermomigré en face arrière par TGZM d'aluminium, avec un courant de 30 mA/cm ² pendant 2 heures dans un électrolyte constitué de HF 30% et d'acide acétique.....	172
Figure 105. Simulation de répartition de la densité de courant de trous injectés par des caissons p ⁺ thermomigrés, pendant une anodisation à 30 mA/cm ² . Simulation réalisée par éléments finis à l'aide des outils sde et sdevice de la suite Sentaurus.	173
Figure 106. Cliché MEB de la couche présentée figure 104 après retrait des éléments mésoporeux par la gravure dans KOH 20% pendant une minute. (a) Vue générale en tilt de la structure. (b) Surface de la couche macroporeuse suspendue. (c) Vue en coupe de la couche macroporeuse suspendue. (d) et (e) Structures tubulaires soutenant la couche macroporeuse.....	174
Figure 107. Schéma de principe du confinement des lignes de courant de trous en régime d'électroérosion. Le masque opaque limite la zone de génération des trous.	176
Figure 108. Résultat de la gravure parasite dans les ouvertures du masque d'or en face arrière, sous polarisation cathodique dans une solution de HF 30% et d'acide acétique pendant une heure.177	177
Figure 109. Résultat de l'anodisation dans une solution de HF 30% et d'acide acétique à 14,5 mA/cm ² pendant 5 min dans HF 30% et Triton® X100 d'un échantillon de type n ⁺ 10-15 mΩ.cm. Les masques sont réalisés par empilement de TaN/SiN avec un taux d'ouverture de 5.10 ⁻⁴ %.	178
Figure 110 Schéma de principe de l'électroérosion localisée par localisation de la photogénération à travers un masque opaque en face avant.	179

Figure 111. Résultat de l'anodisation à 23 mA/cm ² pendant 1h dans un électrolyte HF : EtOH : H ₂ O (1 : 2 : 7) avec éclairage de la face avant d'un échantillon de type n 46-50 Ω.cm recouvert d'un masque d'or (400 nm) avec des ouvertures carrées de 20 μm de côté, espacées de 100 μm.	180
Figure 112. Pores obtenus par claquage sous une tension de 20 V dans une solution de HF 10%, sur des échantillons 5-10/3/9 de type n {100} (a) et (b) sont issus d'expériences distinctes.	182
Figure 113. Détail d'un pore droit obtenu par claquage. Zoom de la figure 112.a	182
Figure 114. Résultat d'une anodisation d'un échantillon 5-10/3/9 à 15 V dans HF 10%. La diminution du potentiel d'anodisation favorise le mécanisme de conduction par avalanche dans plusieurs directions.	183
Figure 115. Résultats d'anodisations par conduction en avalanche, dans l'obscurité, d'un échantillon 26-33/3/9 plongé dans une solution de HF 10% pendant 30 min à différents courant. (a) Pores "divergents" obtenus à 0,29 mA/cm ² . (b) et (c) Pores "divergents" obtenus à 0,58 mA/cm ² . Vue de la périphérie (c). (d) et (e) Pores droits obtenus à 1,45 mA/cm ² . Vue de la périphérie (e), la surface est attaquée. (f), (g) et (h) Pores droits obtenus à 2,9 mA/cm ² . Vue de la périphérie légèrement attaquée (g) et un défaut à la surface (h).	184
Figure 116. Pores obtenus par claquage sous une tension de 20 V dans une solution de HF 10%, sur des échantillons 5-10/5/15 et après une gravure alcaline dans un mélange KOH 2% et IPA 20% pendant 4 h.	185
Figure 117. Pores obtenus par mise en conduction par avalanche pendant une anodisation dans l'obscurité d'un échantillon 26-33/3/9 à 1,45 mA/cm ² pendant 30 min dans HF : Ethanol : H ₂ O, 1 : 2 : 7. Vue en coupe (a) et en tilt (b). La vue en tilt (b) montre l'état de surface de la périphérie de la zone texturé. Aucun pore visible n'a été gravé à la périphérie.	186

Introduction et contexte de l'étude

Dans le domaine grandissant des applications nomades, la problématique de la réduction de la dimension des composants est essentielle. Depuis ces dernières années, la loi de Moore, qui rendait compte de l'évolution de la miniaturisation des composants semi-conducteurs semble atteindre ses limites. Les composants actifs atteignent des degrés de miniaturisation tels que leur fonctionnement est maintenant limité par des phénomènes quantiques de plus en plus prédominants. Un nouveau paradigme permet aujourd'hui d'apporter de nouvelles solutions d'intégration monolithique. Le concept de "more than Moore" traite de nouvelles problématiques telles que l'utilisation de l'intégralité du volume des plaquettes de silicium afin de réduire au maximum l'encombrement des circuits (intégration 3D), ou bien encore l'introduction de nouveaux matériaux. Dans le domaine des applications radiofréquences, l'intégration de fonctions de plus en plus complexes se satisferait bien de substrats capables de regrouper de manière monolithique des composants actifs et passifs.

L'électrochimie du silicium, compatible avec les filières technologiques classiques "CMOS", permet de répondre à la plupart des besoins industriels en matière d'intégration monolithique 2D. En revanche, pour répondre aux nouveaux besoins d'intégration 3D, de nombreuses briques technologiques doivent encore être développées. Parmi ces briques, on peut citer la localisation de caissons d'isolation électrique épais ou bien encore le perçage des plaquettes de silicium pour la réalisation des chemins d'interconnexion. Dans ce contexte, l'anodisation du silicium présente l'intérêt de pouvoir répondre au développement de ces deux briques technologiques et concurrencer ainsi des procédés plus coûteux comme la gravure plasma réactive (DRIE : Deep Reactive Ion Etching).

L'objectif de cette thèse, effectuée dans le cadre du projet de recherche SESAME-CAPI, financé par la région Centre et le FUI, est d'étudier et de maîtriser les mécanismes de formations par voie électrochimique, de caissons épais en silicium poreux pour la fabrication de composants passifs RF, ainsi que des matrices de pores traversants pour la réalisation d'interconnexions. Ces briques technologiques sont autant de réponses à la problématique de l'intégration monolithique 3D.

Dans le premier chapitre, nous exposerons, à travers une étude bibliographique, les différentes morphologies et caractéristiques du silicium poreux obtenues par anodisation du silicium. Nous aborderons les principes et les modèles de formation de ce matériau. Nous décrirons certaines des applications découlant des caractéristiques morphologiques et des propriétés physiques du silicium poreux. Nous mettrons ainsi en avant les types de couches poreuses et les méthodes que nous emploierons pour la réalisation de substrats pour

application RF ou la gravure de via traversants. Les aspects techniques seront également abordés et cloront ce chapitre.

Après identification des différents types de couches poreuses dont les propriétés électriques peuvent potentiellement être exploitées pour la réalisation de caissons d'isolation électrique, nous nous intéresserons, dans le second chapitre, à l'élaboration de substrats mixtes en silicium et silicium poreux, monolithiques. Nous caractériserons la permittivité électrique de ces substrats mixtes dans le domaine des fréquences RF puis réaliserons et caractériserons des inductances planaires, que nous comparerons par rapport aux performances obtenues sur silicium massif et sur verre.

Dans le troisième et dernier chapitre nous présenterons le développement, au sein du laboratoire, de procédés de gravure électrochimique anisotrope. Nous étudierons et réaliserons des gravures de macropores ordonnés sous forme matricielle, la gravure sélective dans des substrats de type n de chemins dopés p par thermomigration d'aluminium (TGZM) et enfin des procédés basés sur l'injection localisée de charges positives dans le silicium. Nous décrirons les avantages, les inconvénients et les limites de chaque technique et mentionnerons les applications d'ores et déjà à l'étude au laboratoire.

Chapitre Un :

Le silicium poreux : morphologies,
principe de formation et techniques
d'élaboration

1 Chapitre Un : Le silicium poreux : morphologie, principe de formation et techniques d'élaboration

Le silicium poreux est une forme texturée du silicium qui résulte de l'anodisation de ce dernier dans une solution d'acide fluorhydrique. Le silicium poreux peut être obtenu indifféremment à partir d'un substrat cristallin, poly-cristallin ou amorphe. Ce matériau peut être décrit comme une structuration du silicium comprenant des pores et des cristallites. Il est le plus souvent caractérisé par la taille des pores. La dimension de ces derniers peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres de large. Comme nous le verrons plus loin, aux différentes morphologies du silicium poreux lui correspondent autant de propriétés susceptibles d'être exploitées dans de nombreuses applications, notamment dans le domaine de l'intégration de composants microélectroniques qui constitue le cadre de cette étude.

Dans ce chapitre, après un bref historique retraçant la découverte et l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour ce matériau, nous décrirons plus avant les différentes morphologies du silicium poreux, ses propriétés et les applications associées. Ensuite, nous traiterons des méthodes d'élaboration de ce matériau ainsi que des mécanismes de formation. Une étude préliminaire concernant les techniques de masquage sera présentée afin d'identifier les matériaux qui par leur résistance à la gravure chimique et électrochimique pourront être employés en tant que masques durs pour servir à la localisation de l'anodisation. Enfin, nous décrirons les principales configurations de cellules électrochimiques pouvant être employées à l'élaboration de silicium poreux avant de nous pencher plus précisément sur le matériel utilisé au laboratoire.

1.1 Historique

En 1956, à la suite d'une expérience d'électro-polissage du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), A. Ulhir rapporte l'observation d'une couche brunâtre résultant de l'anodisation de l'échantillon [1]. En 1956, cette même constatation est effectuée par Fuller et Ditzemberg [2], à la suite d'un nettoyage, dans une solution contenant de l'acide

fluorhydrique et de l'acide nitrique (HNO_3). La structure poreuse n'est alors pas encore clairement identifiée. C'est D.R. Turner en 1958 qui, en se penchant plus avant sur les propriétés du matériaux produit par l'anodisation du silicium dans HF, met en lumière certaines caractéristiques pouvant résulter d'une structure poreuse [3]. Dans les décennies suivant sa découverte, le silicium poreux ne suscita que très peu d'intérêt. Jusqu'en 1990, seulement 10 à 20 études par an traitaient du silicium poreux, en mettant principalement en évidence les caractéristiques morphologiques et les applications d'isolation électronique du matériau [4]. C'est ainsi qu'en 1979, K. Imai [5] a pour la première fois fait état de l'application du silicium poreux en tant qu'isolant électrique.

C'est en 1990 que l'intérêt de la communauté scientifique pour le silicium poreux s'est accru avec la découverte de ses propriétés de photoluminescence (PL) par L.T. Canham [6]. V. Lehmann en 1991, sur la base de la même observation, met en évidence un effet de confinement quantique, le "Quantum Wire Effect" (QWE) expliquant la désertion en trous dans les parois de l'ordre du nanomètre. Ce type de passivation permet d'expliquer la morphologie nanostructurée du silicium microporeux [7].

L'engouement suscité par ces découvertes est tel qu'à partir de 1991, et jusqu'en 1997, 95% des publications sur le silicium poreux traitent de morphologie, d'électroluminescence (EL) ou de photoluminescence [4]. Depuis 1997, faute d'avancées majeures dans les applications, le nombre de travaux sur la luminescence se voit réduit au profit de domaines plus applicatifs tels que les capteurs (détection de gaz) [8], les couches anti-réfléctives [9, 10], les cristaux phononiques [11], les MEMS [12, 13] ou encore les piles à combustible [14-16].

1990 est également l'année où fût découverte par V. Lehmann la possibilité d'initier la gravure de façon ordonnée, donnant ainsi lieu à la réalisation de matrices de pores de dimensions micrométriques ou sub-micrométriques [17, 18]. Cette découverte majeure ouvre la voie à des applications en photonique [19, 20] et constitue une avancée dans la gravure électrochimique anisotrope du silicium (via traversants notamment) [21, 22].

1.2 Différents types de silicium poreux

Le silicium poreux est généralement obtenu par anodisation du silicium dans des électrolytes constitués d'acide fluorhydrique (HF). Suivant les paramètres d'anodisation que sont notamment le courant, la tension, la nature du substrat et de l'électrolyte, une grande diversité morphologique peut être obtenue. L'objet de cette partie est de présenter dans les

grandes lignes les différentes formes que peut prendre le silicium poreux. Le détail des mécanismes de dissolution et de formation des pores sera présenté plus loin, dans les parties 1.3 et 1.4.

1.2.1 Classification des matériaux poreux

Le silicium poreux présente une diversité morphologique qui se traduit par autant de propriétés. Une première classification peut être faite en se basant sur les normes de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui préconise la catégorisation des matériaux poreux selon la dimension du diamètre des pores (d_{pores}), laquelle est généralement du même ordre de grandeur que la dimension des cristallites (d_{cr}). Cette classification est présentée dans le tableau 1. La figure 1 montre des exemples des trois catégories de silicium poreux : le silicium microporeux dont les pores de dimensions nanométriques sont diffus et interconnectés (figure 1.a), le silicium macroporeux dont les pores de diamètres supérieurs à 50 nm (généralement le micron) sont orientés et relativement rectilignes (figure 1.c) et enfin le silicium mésoporeux avec des pores de diamètres intermédiaires (de 2 à 50 nm) qui présentent une morphologie généralement branchée mais colonnaire (figure 1.b).

Tableau 1. Classification des matériaux poreux selon le diamètre des pores d'après la norme préconisée par l'IUPAC.

Dénomination	Dimension des pores	Dimension des cristallites
Microporeux (également appelé nanoporeux)	$d_{\text{pore}} \leq 2 \text{ nm}$	$d_{\text{cr}} \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporeux	$2 \text{ nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 50 \text{ nm}$	$2 \text{ nm} \leq d_{\text{cr}} \leq 50 \text{ nm}$
Macroporeux	$d_{\text{pore}} \geq 50 \text{ nm}$	$d_{\text{cr}} \geq 50 \text{ nm}$

Cette classification permet la plupart du temps de différencier rapidement la nature du silicium poreux obtenu. Selon le type de silicium poreux on peut avoir une idée de la nature des propriétés du matériau et de sa morphologie. Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux, dont découlent ses propriétés, vont dépendre de nombreux paramètres et sont, par conséquent, très diversifiées.

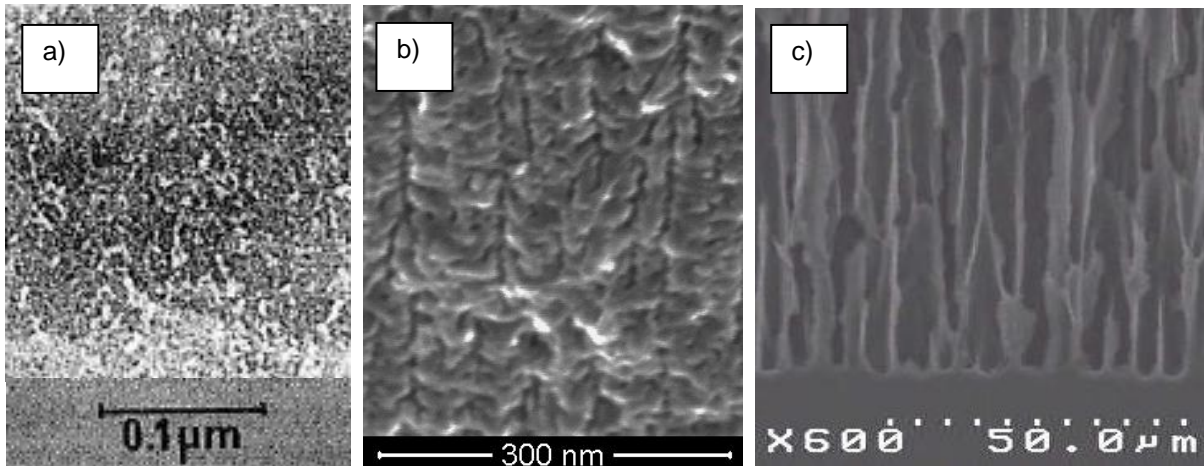


Figure 1. *Vue en coupe transversale de couches poreuses. (a) Cliché MET de silicium microporeux dans un substrat de résistivité 1 Ω .cm d'après [23]. (b) Cliché MEB d'une couche de silicium mesoporeux obtenu par anodisation dans HF:CH₃COOH:H₂O (4,63:2,14:1.43) à 43,6 mA/cm² pendant 20 min d'un substrat type n de résistivité 10-15 m Ω .cm. (c) Cliché MEB d'une couche de silicium macroporeux obtenue par anodisation dans HF 15% aqueux et Triton® X 100 à 3.5 V pendant 80 min d'un substrat type p de résistivité 30-50 Ω .cm.*

1.2.2 Une diversité morphologique

Les travaux de X.G. Zhang [24, 25] ont permis de décrire de manière très exhaustive les différentes morphologies que revêt le silicium poreux produit par anodisation du silicium (voir partie 1.3 pour une description des différentes méthodes d'élaboration du silicium poreux). La synthèse de ce travail bibliographique est résumé par la figure 2. Les morphologies qui y sont exposées sont classées suivant six caractéristiques.

La forme du pore principal (figure 2.1.a) peut-être circulaire, carrée, croisée ou dendritique. Ce type de géométrie se rencontre généralement dans les macropores. Ces derniers peuvent avoir les parois couvertes ou être remplis de silicium microporeux (cf. figure 2.4). Une même couche poreuse peut comprendre différentes morphologies (figure 2.6), ainsi, s'il est possible d'obtenir une couche homogène de silicium microporeux, il est également courant d'observer une couche macroporeuse surmontée d'une couche microporeuse.


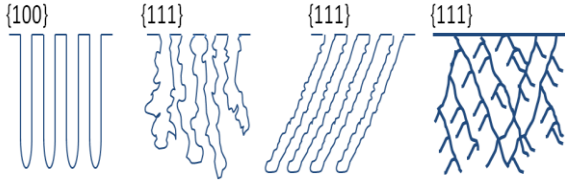

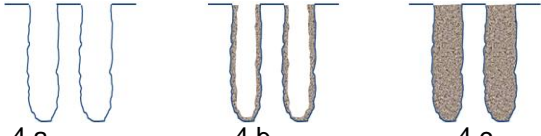
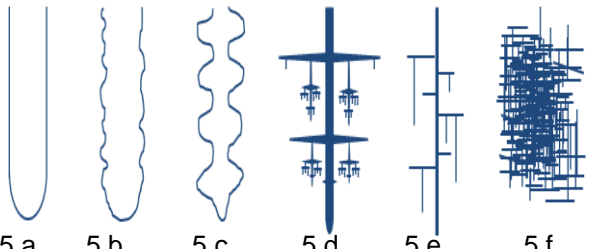
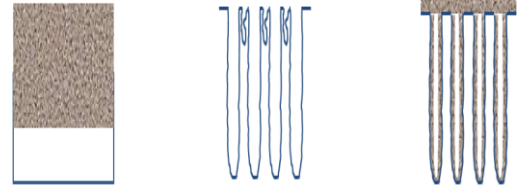
 <p>1.a 1.b 1.c 1.d</p>	<p>1. Géométrie de la section</p> <ol style="list-style-type: none"> Circulaire Carrée Croisée Dendritique
 <p>2.a 2.b 2.c 2.d</p>	<p>2. Orientation des pores</p> <ol style="list-style-type: none"> Alignés sur le plan $\{100\}$ et sur la source des trous Partiellement alignés sur la source des trous Partiellement alignés sur $\{100\}$ et la source des trous Alignés sur $\{100\}$
 <p>3.a 3.b 3.c</p>	<p>3. Géométrie du fond des pores</p> <ol style="list-style-type: none"> Plat Circulaire Ellipsoïdale
 <p>4.a 4.b 4.c</p>	<p>4. Remplissage des macropores</p> <ol style="list-style-type: none"> Non remplis Partiellement remplis de microporeux Complètement remplis de microporeux
 <p>5.a 5.b 5.c 5.d 5.e 5.f</p>	<p>5. Branchage</p> <ol style="list-style-type: none"> Pore lisse Branche de dimension inférieure au diamètre du pore Pores Secondaires Dendritique Pores Secondaires et tertiaires Branchage chaotique, fournis ; branches courtes
 <p>6.a 6.b 6.c</p>	<p>6. Variation de la couche avec la profondeur</p> <ol style="list-style-type: none"> Couche de microporeux Couche de macroporeux avec des pores de dimensions inférieures près de la surface Couche de macropores partiellement remplis de microporeux surmonté d'une couche d'épaisse de microporeux.

Figure 2. Caractéristiques morphologiques du silicium poreux d'après [25]

D'autre part, les pores peuvent être plus ou moins branchés comme l'indique la figure 2.5, jusqu'à former un enchevêtrement chaotique de branche courte. Cette dernière morphologie est typique du silicium microporeux dont les pores sont fortement interconnectés et ne suivent aucune orientation préférentielle. La gravure préférentielle (figure 2.2) se rencontre généralement dans les couches mésoporeuses ou macroporeuses. L'orientation peut être cristallographique ou alors être gouvernée par la direction de la diffusion des trous responsables de la réaction d'anodisation (cf. partie 1.3). La même remarque peut être faite en ce qui concerne la forme du fond des pores (figure 2.3).

Les caractéristiques morphologiques du silicium poreux sont très diversifiées et vont donner lieu à une multitude de propriétés. Pour pouvoir caractériser les couches poreuses, une donnée importante est la porosité qui, elle aussi, va influencer sur les propriétés du matériau poreux.

1.2.3 Porosité

Au-delà de la morphologie, une donnée importante pour la caractérisation de matériaux poreux est la porosité (p). Cette dernière peut se définir comme la proportion de vide dans le matériau [26]. De manière générale, la porosité tend à être plus importante pour un matériau microporeux que pour une couche de macropores. Lorsque nous cherchons à mesurer cette porosité au laboratoire nous privilégions la méthode gravimétrique [27].

Cette dernière consiste à mesurer la masse de l'échantillon avant gravure (m_1), après gravure (m_2) et enfin après retrait total de la couche poreuse (m_3). Cette dernière opération s'effectue par gravure sélective dans des solutions alcalines tels que KOH (hydroxyde de potassium) ou bien TMAH (tétra-méthyle ammonium) peu concentrées à température ambiante. La porosité peut être évaluée en prenant le rapport (équation 1) :

$$\text{Équation 1} \quad p = \frac{\text{masse perdue pendant la gravure}}{\text{masse totale de silicium considérée}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

La valeur obtenue par cette méthode correspond à une porosité moyenne. En effet, la porosité peut évoluer avec la profondeur de la couche. D'autre part, cette méthode est inapplicable lorsqu'il s'agit de caractériser des couches de silicium macroporeux. Cela s'explique par une dimension de parois ne permettant pas la gravure sélective par KOH de la couche poreuse. Une autre méthode, par traitement d'image cette fois, peut-être employée si les pores sont rectilignes, non branchés et si leur diamètre reste constant avec la profondeur. Il s'agit alors d'évaluer en surface le rapport de l'aire des ouvertures sur l'aire totale considérée. Dans le cas précis de pores ordonnés la porosité peut être calculée

facilement en connaissant le diamètre des pores et leur espacement (mesuré sur la tranche) [28] (voir partie 3.1.3).

D'autres méthodes existent pour estimer la porosité mais elles ne sont pas mises en œuvre au laboratoire. Dans le cas de silicium macroporeux, la porosimétrie mercure peut-être employée. Il s'agit ici de forcer le remplissage des pores avec du mercure. La quantité de mercure injectée permet de calculer la porosité [29]. Sur des couches microporeuses ou mesoporeuses fines ($\leq 1 \mu\text{m}$), l'ellipsométrie peut être une solution [30].

1.2.4 Propriétés et applications

On l'a vu, le silicium poreux revêt une quantité non exhaustive d'aspects. Les propriétés du silicium poreux sont directement liées à sa morphologie. Le tableau 2 propose un regroupement des différentes propriétés du silicium poreux en regard la dimension et de la morphologie de ses pores.

Tableau 2. Tableau récapitulatif des propriétés, morphologies et mécanismes de formation pour les trois types de silicium poreux

Dénomination	Morphologie	Propriétés associées	Références
Microporeux	Nanostructure à répartition homogène et isotrope	PL, EL, isolation électrique et thermique Surface spécifique importante	PL et formation : [6, 7, 31-33] EL : [31, 34, 35] Isolation : Électrique : [5, 36] Thermique : [37, 38]
Mésoporeux	Colonnaire (la plupart du temps) Branchée	Isolation électrique Conduction thermique PL (moindre)	Morphologie, PL et formation : [24, 28, 39] Isolation électrique : [40, 41] Conduction thermique : [37, 38]
Macroporeux	Colonne anisotrope Plus ou moins arborescent	Peut être ordonné en cristaux photonique et phononique	Morphologie et formation : type p : [42] type n : [18] Matrice : [17] Cristaux photoniques : [19]

Ainsi, on peut constater que les couches microporeuses et mésoporeuses partagent des propriétés d'isolation électrique, et dans une moindre mesure, en ce qui concerne les

mésopores, des propriétés de photoluminescence. En outre, le silicium microporeux possède une surface spécifique importante. Les macropores, quant à eux, forment des colonnes anisotropes qui peuvent être ordonnés en réseau matricé et former, entre autres applications, des cristaux photoniques. Les parties suivantes détaillent plus précisément les applications découlant des propriétés des matériaux précédemment décrites.

1.2.4.1 Silicium microporeux et mésoporeux

Le silicium microporeux est connu notamment pour ces propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence [6, 7, 35]. C'est un effet de confinement quantique des porteurs au niveau des parois du silicium microporeux qui lui confère ses propriétés luminescentes. Contrairement au silicium cristallin, le silicium microporeux possède un gap direct. L'intensité de la photoluminescence dans le visible est d'autant plus importante que la dimension des nanocristaux, c'est-à-dire les parois du microporeux, est faible [43]. A noter également que le domaine de fréquence d'émission de la PL est également dépendante de la structuration de la couche [28, 43].

Outre ses caractéristiques luminescentes, le silicium microporeux possède une surface spécifique très importante (jusqu'à $600 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) [44]. Cette propriété trouve naturellement de nombreuses applications dans le domaine des capteurs de gaz [8, 45] ou comme couche anti-réflexive [9, 10, 39]. Découlant de sa grande surface spécifique, le silicium poreux possède une propriété plus exotique qui peut ici encore trouver quelques applications. Ainsi dans certaines conditions, après fonctionnalisation de sa surface, mis en contact avec certains agents oxydants, il est explosif [46, 47]. D'autre part, la mise en évidence par L.T. Canham de la biocompatibilité du silicium poreux ouvre également la voie à de nombreuses applications biotechnologiques [48, 49].

Enfin, la possibilité de moduler la porosité en fonction de la profondeur en jouant sur le courant d'anodisation permet de réaliser des structures à modulation d'indice optique type cellules de Bragg [50-53]. Cette application à la photonique, le silicium microporeux la partage avec le silicium mésoporeux [39].

Très proches l'un de l'autre d'un point de vue dimensionnel, le silicium microporeux et le silicium mésoporeux ont en commun de nombreuses applications [39]. En plus de l'application à la photonique précédemment citée, ce matériau est propice à l'utilisation en tant que couche sacrificielle pour la réalisation de dispositifs M/NEMS (Micro/Nano Electro Mechanical Systems) [54]. Le silicium mésoporeux peut également être employé comme

structure de membrane conductrice de proton pour des application de piles à combustible [15, 55].

Les propriétés qui nous intéressent plus particulièrement sont ses caractéristiques d'isolant électrique (courant alternatif ou continu) [56] permettant une utilisation en tant que substrat pour l'intégration de composants RF (radio-fréquences) passifs de type inductif [57]. Dans cette optique, le silicium mésoporeux semble plus prometteur car, de par sa structure colonnaire, il constitue, lorsqu'il n'est pas oxydé, un meilleur conducteur thermique que le silicium microporeux [37, 38, 58, 59]. Notre préférence ira donc à ce type de matériaux pour la réalisation de substrat RF.

1.2.4.2 Silicium macroporeux

Les propriétés du silicium macroporeux découlent de sa morphologie. De manière générale, les macropores se présentent sous forme de structures anisotropes auto-alignées. Ses propriétés morphologiques couplées à une résistance mécanique supérieure à celle du silicium micro ou mésoporeux permet de nombreuses utilisations. On peut par exemple tirer partie de la surface spécifique de la structure pour réaliser des condensateurs à haute densité capacitive [60], ou bien profiter d'une résistance mécanique suffisante à l'empilement technologique pour réaliser des couches de diffusion de gaz pour micro-piles à combustible [16].

La possibilité d'organiser les macropores en matrices [17] ouvre d'énormes perspectives en termes de structuration 3D du silicium [61-63], notamment dans la réalisation de cristaux photoniques 2D [19] ainsi qu'en microélectronique 3D avec des condensateurs à surface texturée à forte densité capacitive [64], mais également dans le domaine des MEMS [22]. Cette méthode de gravure montre quelque intérêt dans le domaine des interconnexions [21, 65] pour la gravure de via traversants notamment. Le développement de matrices de macropores fera l'objet, dans le troisième chapitre, de la partie 3.1.

1.3 Principes d'élaboration

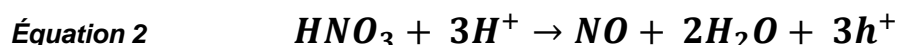
Le silicium poreux est obtenu par une réaction d'oxydation qui nécessite l'apport de trous (ou la perte d'électrons). Différentes réactions et différents mécanismes peuvent être à l'origine de la formation de silicium poreux. Plusieurs paramètres entrent en jeu tels que la méthode d'élaboration (chimique ou électrochimique), le courant d'anodisation (dans le cas d'une attaque électrochimique), la concentration et le type de dopage du matériau ou encore la concentration en HF. Notons ici que cette dernière valeur est généralement, dans la

littérature, indiquée en concentration massique. Ainsi, lorsque nous indiquerons une valeur de concentration d'une espèce dans une solution, nous ferons toujours référence à sa concentration massique. Les proportions, par contre, indiquées par (x : y : z) seront systématiquement volumique.

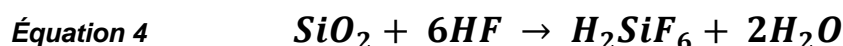
1.3.1 Préparation par voie chimique ou "Stain etching"

Le silicium poreux peut être obtenu par réaction chimique dans une solution contenant du HF et un agent oxydant. Les mécanismes de cette réaction sont encore assez méconnus bien que les mécanismes de gravure du silicium par voie chimique soit étudiés depuis les années 60 [66]. L'hypothèse de sites localisés, alternativement "anodes" (sites d'oxydation) et "cathodes" (sites de réduction), à la surface du silicium est admise par différents groupes [66-68]. Différents oxydants comme HNO_3 , NaNO_2 , CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 et KMnO_3 peuvent permettre à la réaction d'avoir lieu [28]. L'oxydant le plus fréquemment utilisé est de loin l'acide nitrique HNO_3 . Dans ce cas, D. R. Turner proposa dès 1960 le mécanisme suivant [66] : HNO_3 est réduit en NO par l'action de l'eau à la "cathode" (équation 2) ce qui va permettre un apport de trous. A "l'anode", le silicium est oxydé par H_2O pour produire SiO_2 (équation 3) où n correspond à la valence de la réaction) qui est dissout par HF pour former $\text{H}_2\text{SiF}_6^{2-}$ (équation 4). La réaction totale peut être décrite par l'équation 5.

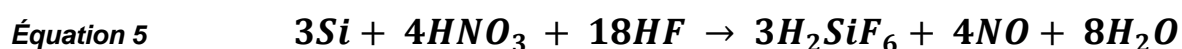
A la "cathode" :



A "l'anode" :



Réaction totale :

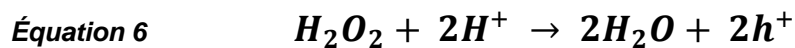


Cette réaction s'apparente à une corrosion. Les couches ainsi obtenues sont exclusivement microporeuses [28]. Malheureusement, la gravure est limitée en profondeur [28, 68-70]. Cette dernière ne dépasse pas quelques micromètres [71]. Deux hypothèses peuvent expliquer cette limitation : une limitation liée à la diffusion des ions dans la couche poreuse ou bien le bas niveau d'énergie des porteurs (trous) en l'absence de champ électrique

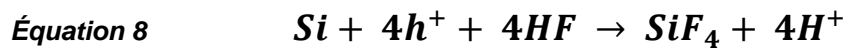
externe. Quoiqu'il en soit, cette limitation, associée au fait que les mécanismes de formation soient encore mal compris, restreignent le nombre d'applications de cette méthode [72]. Néanmoins, la fabrication industrielle de poudre peut en tirer profit [73]. Historiquement cette réaction était employée comme révélateur chimique de dopage [2]. Les zones type p fortement dopées sont en effet gravées préférentiellement lors du "stain etching".

Une méthode apparentée permet d'obtenir du silicium poreux sans avoir recours à l'électrochimie. L'utilisation d'un métal dit noble (argent, platine, or...) comme catalyseur de la réaction dans HF/H₂O₂ permet d'obtenir rapidement des couches microporeuses pouvant atteindre la dizaine de microns [72, 74-76]. Le métal joue ici le rôle de cathode où se produit la réduction de H₂O₂ et de H⁺ (équation 6 et équation 7) qui fournit les trous ainsi que la surtension nécessaires à la réaction se produisant à la surface du silicium, anode du système (équation 8 et équation 9).

A la cathode :



A l'anode :



Réaction totale :

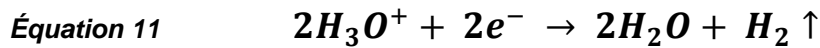


Certaines équipes tirent profit de ce mécanisme de catalyse pour produire des macropores [76-78]. Ce type de réaction peut-être à l'origine de certaines limitations rencontrées lors de l'utilisation d'un masque métallique pour la localisation de la gravure (cf. partie 1.5.1.2). Bien qu'intéressantes car peu coûteuses, et simple à mettre en œuvre, les méthodes chimiques pour produire du silicium poreux ne sont pas adaptées aux applications visées dans la présente étude. Notre préférence, pour la production de matériaux poreux ira donc à la méthode plus courante qui consiste à anodiser le silicium dans une cellule électrochimique.

1.3.2 Dissolution par anodisation

La méthode de loin la plus employée pour produire du silicium poreux est d'avoir recours à l'anodisation du silicium dans une solution contenant du HF. Dans le cas d'une attaque électrochimique, deux types d'électrolytes doivent être distingués : les électrolytes organiques et les électrolyte aqueux. Dans le cadre de ce travail nous nous intéressons plus particulièrement à ces derniers.

Pour procéder à l'anodisation du silicium, on utilise une cellule électrochimique dont le silicium constitue l'anode. La cathode insoluble est généralement constituée de platine. Elle est le siège de la réduction des ions hydronium en dihydrogène (équation 11).



Les réactions de dissolution à l'anode ont été étudiées en détail par V. Lehmann et ses collaborateurs [7, 28]. Les modèles de dissolution présentés ci-après sont tirés de leurs travaux. Ils ont le mérite de présenter étape par étape la dissolution du silicium et sont largement admis pour ce qui concerne les mécanismes de dissolution élémentaires.

Lors de l'anodisation du silicium dans HF, on distingue deux régimes de dissolution. Le courant appliqué à l'anode en silicium va gouverner le régime de gravure. Lorsque l'on observe la caractéristique I-V de l'anode en silicium représentée sur la figure 3, on distingue un point d'inflexion particulier correspondant à une densité de courant nommée J_{PS} . Au delà de J_{PS} la cinétique des échanges à l'interface électrolyte|silicium (HF|Si) est gouverné par les espèces en solution, le système est en régime d'électroérosion (ou électro-polissage). Le silicium soumis à ce régime n'est pas rendu poreux mais est directement érodé. Le régime de formation du silicium poreux a lieu pour une densité de courant d'anodisation inférieure à J_{PS} . Dans ce cas, la cinétique d'échange de charges à l'interface est limitée par l'injection des trous. Sur la figure 3, on distingue également une tension de seuil V_t . Cette dernière est induite par la hauteur de barrière formée à l'interface HF|Si. Elle correspond au potentiel anodique minimal nécessaire à la réaction de dissolution divalente.

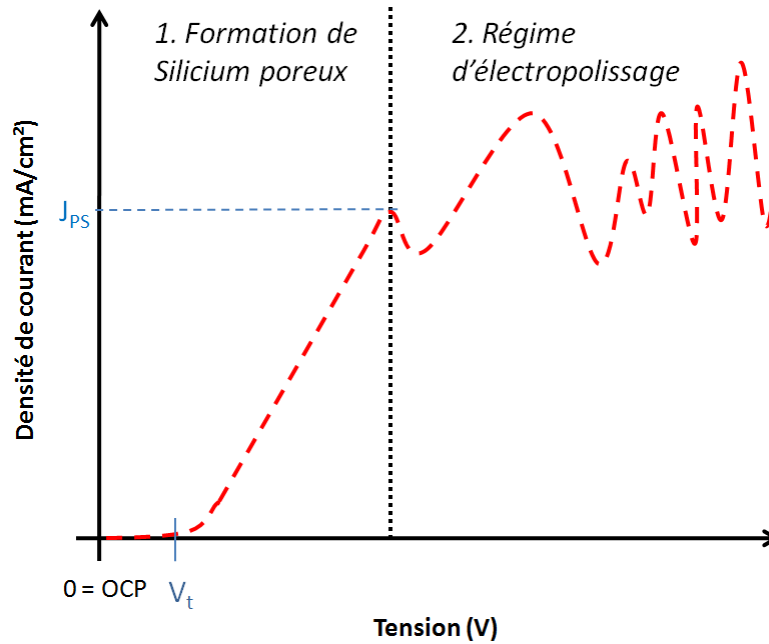
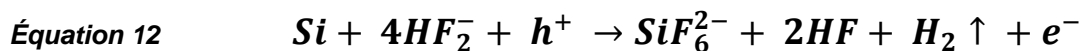


Figure 3. Vue schématique de la caractéristique I-V d'une anode en silicium dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique. L'origine du graphique est prise à l'OCP (Open Circuit Potential). V_t représente la tension de seuil, induite par la hauteur de barrière formée à l'interface HF|Si, au-delà de laquelle est amorcée la gravure.

1.3.2.1 Dissolution divalente, formation de silicium poreux

Lorsque $J < J_{PS}$, la cinétique des échanges à l'interface HF|Si est limitée par l'injection des trous du semi-conducteur vers l'interface électrochimique et non par la diffusion des espèces dans l'électrolyte. L'anodisation du silicium conduit alors à la formation de silicium poreux selon une réaction de dissolution divalente (deux trous sont consommés) qui peut être décrite par l'équation 12.



Le modèle de dissolution retranscrivant en mécanismes élémentaires le bilan de la réaction (équation 12) est présenté figure 4. Les trois premières étapes décrivent les attaques nucléophiles des liaisons pendantes à la surface du silicium. En contact avec la solution de HF, ces dernières sont passivées par l'hydrogène. Le potentiel anodique permet d'amener un trou qui est à l'origine de la première attaque nucléophile par l'ion bifluorure HF_2^- . L'atome de fluor se substitue à l'atome d'hydrogène pour former la première liaison Si-F (étape 1). Une fois celle-ci formée, l'électronégativité du fluor va induire une polarisation suffisante de la liaison Si-F pour permettre à un atome de fluor de se substituer au second atome d'hydrogène, un électron est alors injecté dans l'anode (étape 2). Le remplacement des

liaisons Si-H par des liaisons Si-F, par attaques nucléophiles, donne lieu à un dégagement de dihydrogène (H_2) (étape 3).

La polarisation induite par les liaisons Si-F sur les liaisons Si-Si est suffisante pour que ces dernières soient brisées par les ions HF_2^- (étapes 4 et 5). Une molécule gazeuse SiF_4 est libérée dans l'électrolyte (étape 6) avant de réagir immédiatement avec deux ions HF_2^- pour former le composé soluble SiF_6^{2-} (équation 13). La réaction est divalente avec un premier trou consommé lors de la première attaque nucléophile et un second lors de la neutralisation de l'électron injecté pendant la seconde attaque. On constate bien, comme attendu, que deux trous sont nécessaires à la dissolution d'un atome de silicium.

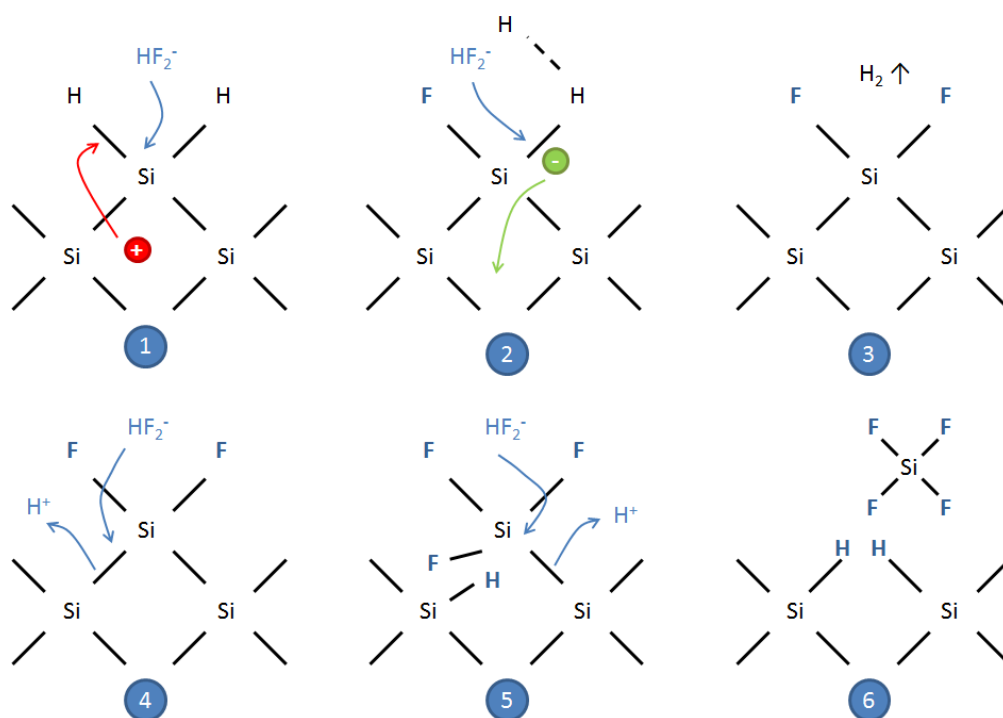
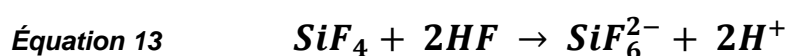
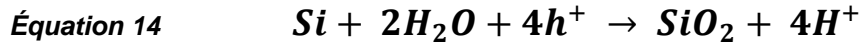


Figure 4. Mécanisme de dissolution anodique divalente d'une électrode de silicium dans une solution de HF.

1.3.2.2 Dissolution tétravalente, électroérosion du silicium

Lorsque le courant d'anodisation J vient à dépasser la valeur limite J_{PS} , le régime d'électroérosion est atteint. Le transfert des charges à l'interface électrochimique est alors limité par les espèces en solution et non pas par l'injection de trous. Dans ce cas, la réaction de dissolution est tétravalente (quatre trous sont consommés). Deux réactions successives ont lieu (équation 14 et équation 15) :



Tout d'abord le silicium est oxydé sous l'effet du potentiel anodique (équation 14). Quatre trous sont consommés lors de cette réaction. L'oxyde résultant est ensuite attaqué par les ions HF_2^- (équation 15).

Les modèles de dissolutions présentés dans cette partie ne permettent pas de prédire ni d'expliquer les différentes morphologies que peut revêtir le silicium poreux. Ces dernières, comme on l'a vu, sont déterminées par différents facteurs tels que le dopage du substrat, la résistivité de l'électrolyte, voire l'injection de trous dans le cas où ceux-ci sont minoritaires. Les mécanismes sous-jacents à la formation de silicium microporeux, mésoporeux ou macroporeux peuvent être décrits en tenant compte principalement de la nature semi-conductrice du silicium.

1.4 Mécanismes de formations

Durant l'anodisation, différents facteurs vont déterminer les caractéristiques morphologiques du silicium poreux résultant. Le tableau 3 regroupe une synthèse des paramètres influant sur la gravure. De façon générale, le type de silicium poreux obtenu dépend essentiellement du type et de la concentration de dopage du substrat ainsi que de la nature de l'électrolyte [24, 28, 79]. La forme de la section d'un pore, micropores exclus, dépend essentiellement de la tension d'anodisation. Une élévation de cette dernière conduit progressivement de la forme 1.b à la forme 1.d sur la figure 2 [17]. La dimension des pores est quant à elle soumise au courant d'anodisation, au type et au niveau de dopage du substrat et à la concentration en ions HF_2^- dans l'électrolyte [24, 25, 28, 80, 81]. L'orientation des pores peut être influencée par la direction de l'injection des trous dans le substrat dans le cas où ceux-ci sont minoritaires, mais de manière générale, la direction de la gravure suit préférentiellement l'orientation du substrat [24, 28, 39, 61, 82]. Pour un substrat orienté plan {100}, la croissance des pores primaires s'effectue préférentiellement suivant la direction <100> tandis que pour un substrat orienté plan {111}, les pores primaires suivent la direction <113>. On constate une exception toutefois, lorsque les pores sont formés par claquage par avalanche [28, 82, 83]. Ces derniers sont de forme octaédrique, leurs parois étant inscrites dans les plans {111}, quelle que soit l'orientation d'origine du substrat. Le silicium microporeux quant à lui ne connaît pas de croissance préférentielle.

Tableau 3. Synthèse des facteurs influent sur les caractéristique de la couche poreuse

Caractéristique	Dépendance	Références
Géométrie de la section	Forme de la section : tension d'anodisation. Dimension des pores : courant d'anodisation, dopage du substrat et [HF] de l'électrolyte.	[17] [24, 25, 28, 80, 81]
Orientation des pores	Orientation du substrat, injection de trous minoritaires.	[24, 28, 39, 61, 82, 83]
Géométrie du fond des pores	Orientation cristallographique, courant / tension	[17, 79, 84, 85]
Remplissage des macropores	Nature du solvant, dopage du substrat, illumination, distribution du courant	[18, 25]
Branchage	Dopage et orientation du substrat, courant	[23, 24, 28, 82, 86]
Variation de la profondeur de silicium poreux	Dopage du substrat, injection, illumination, résistivité et nature de l'électrolyte	[79, 87]

La formation de pores dans le silicium signifie que certaines zones du matériau sont gravées tandis que d'autres, préservées de la gravure, forment les parois. Cela suppose un mécanisme de passivation. Dans la grande majorité des cas, la passivation de la surface des parois est assurée par leur désertion en trous. Cette désertion peut survenir de plusieurs manières. Il a été observé que l'interface HF|Si – et de manière générale les interfaces électrolyte|semi-conducteur – se comportait vis-à-vis du semi-conducteur comme un contact Schottky [23]. Ainsi, la désertion de trous peut être le fait de l'apparition d'une zone de charges d'espace (ZCE) sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ou bien encore être induite par un effet quantique [28, 80]. Ces deux effets peuvent être complémentaires et induire ainsi la diversité morphologique observée dans les couches poreuses. Des phénomènes de passivation chimique ne sont cependant pas à exclure pour expliquer l'initiation de la gravure de macropores dans le type p [81], notamment lors de l'emploi d'électrolytes organiques.

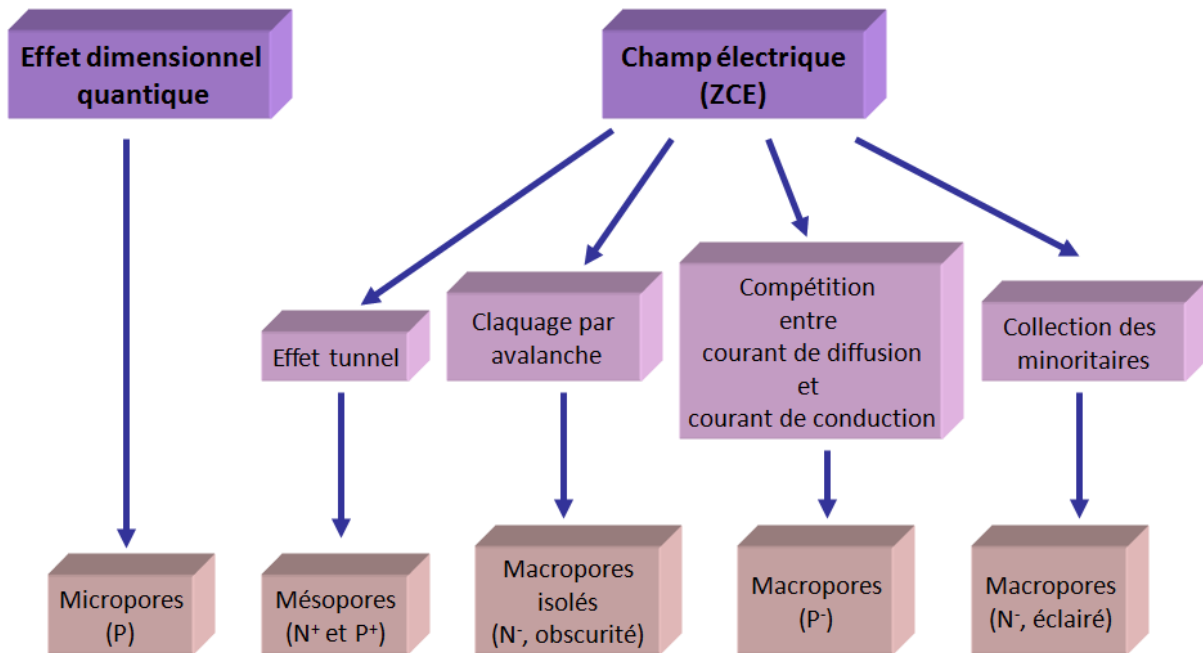


Figure 5. Phénomènes physiques à l'origine de la passivation des parois des pores et leurs répercussions sur les morphologies de la structure poreuse en regard des conditions d'éclairement et du dopage du silicium (d'après [80]).

La figure 5 rappelle les phénomènes physiques à l'origine de la passivation de la surface des pores ainsi que les mécanismes de conduction dont découlent les structures poreuses obtenues (microporeux, mésoporeux ou macroporeux) en regard des conditions d'éclairement et du dopage du substrat. Ces dépendances peuvent être synthétisées comme suit [28, 80] :

- L'anodisation d'un substrat de type p moyennement dopé ($10^{16} \text{ cm}^{-3} \leq N_A \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) mène à la formation de micropores sous l'effet d'un confinement quantique, les parois de dimension nanométrique étant alors assimilées à des fils quantiques (voir partie 1.4.2)
- L'utilisation de substrats de type n ou p, dont la concentration de dopant est supérieure à 10^{18} cm^{-3} , mène systématiquement à la formation de mésopores. Les trous traversent la barrière principalement par effet tunnel (voir partie 1.4.3.1).
- L'émission thermoïonique au-dessus de la barrière de potentiel et la diffusion des porteurs à travers la ZCE induite à l'interface HF|Si gouvernent la formation des pores dans le silicium de type p. L'utilisation d'un matériau de type p faiblement dopé ($N_A < 10^{16}$) conduit à la formation de macropores pouvant être remplis de silicium microporeux, la zone de charges d'espace étant alors à l'origine de la passivation des

parois (voir partie 1.4.1.2). La conduction des porteurs à travers la ZCE est alors prépondérante sur l'émission thermoïonique [42].

- Lors de l'anodisation dans l'obscurité de substrats de silicium de type n faiblement dopés ($N_D < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), l'apport de trous ne peut se faire que par claquage par avalanche localisé dans les zones de charges d'espace où les rayons de courbures de l'interface HF|Si sont les plus faibles (voir partie 1.4.3.2)
- L'apport de trous dans le silicium de type n faiblement dopé peut être assuré par l'illumination (généralement la face arrière) de l'échantillon. Dans ce cas la passivation des parois est réalisée par l'extension de la ZCE consécutive à la polarisation inverse du substrat de silicium [18] (voir partie 1.4.1.1).

Les paragraphes suivants sont consacrés aux détails des mécanismes exposés plus haut.

1.4.1 Mécanismes de formation liés à la présence de charges d'espace

De manière générale, l'interface HF|Silicium peut-être assimilée à un contact Schottky [23, 28]. Proche de l'interface, il existe une ZCE désertée en porteurs libres. Suivant le type de dopage du substrat, les mécanismes mis en jeu sont différents. Dans le cas de l'anodisation de silicium de type n modérément dopé ($N_D < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), la diffusion des minoritaires limite la réaction [18] tandis que dans du silicium de type p la diffusion des trous (majoritaires) à travers la ZCE est directement responsable du transfert de charges à travers l'interface HF|Si. Ces mécanismes mènent généralement à la formation de macropores.

1.4.1.1 Silicium de type n

Lors de l'anodisation de silicium de type n modérément dopé, la structure est polarisée en inverse. La ZCE se déploie dans la zone proche de l'interface électrochimique. Les trous, minoritaires dans le matériau, peuvent être fournis par photo-génération généralement sur la face arrière [39, 80, 84]. Les minoritaires diffusent alors de la face arrière vers la ZCE proche de l'interface.

La phase d'initiation de la gravure est le fait de défauts atomiques de surface [25]. Ces défauts sont tout d'abord exacerbés par un phénomène d'érosion jusqu'à former un cratère de nucléation pour la croissance des pores (figure 6.1) [24]. Ensuite, des pores de toutes tailles croissent de façon désordonnée à partir des aspérités générées à la surface par la formation du cratère (figure 6.2). Les lignes de champs sont en effet concentrées à l'endroit

du plus faible rayon de courbure de la ZCE. Le transfert de charges à donc lieu préférentiellement dans ces zones. Enfin, la gravure est stabilisée pour les pores de plus grande dimension (figure 6.3). Une fois la gravure initiée, la ZCE (ligne pointillée sur la figure 7) assure la passivation des parois. Le courant est contrôlé par la diffusion des porteurs minoritaires et la collection de ces derniers à l'extrémité des pores (cf. figure 7).

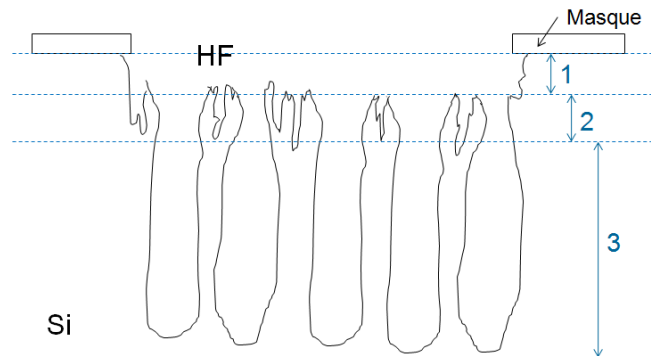


Figure 6. Illustration des étapes d'initiation de la gravure de macropores. (1) Cratère de nucléation. (2) Zone d'initiation des macropores. (3) Gravure stabilisée.

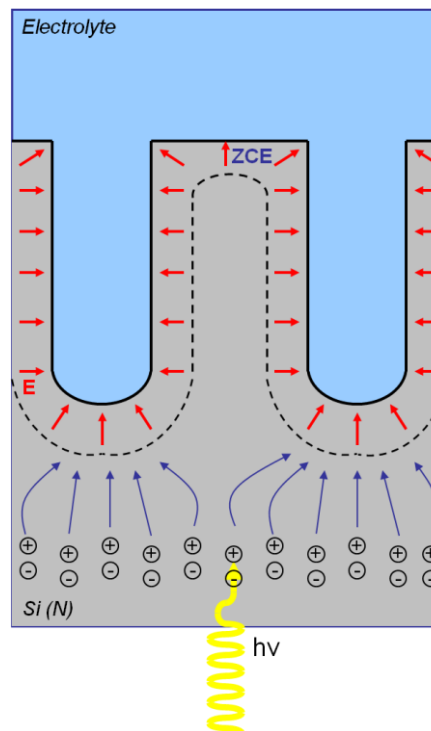


Figure 7. Illustration du phénomène de passivation des parois par l'apparition d'une ZCE pendant l'anodisation d'un substrat de silicium de type n modérément dopé. Les paires électron-trou sont générées par illumination de la face arrière. Les minoritaires diffusent vers l'interface électrochimique. Ils peuvent traverser la ZCE pour être consommés par la réaction électrochimique à l'extrémité des pores où le champ électrique est maximal. Le champ électrique au sein de la ZCE est par ailleurs symbolisé.

Il est généralement admis que la distance entre deux pores (d) peut-être supérieure ou égale à deux fois la largeur de la ZCE (w) [18, 42]. Nous verrons néanmoins que cela n'est pas toujours vérifiée, notamment dans le cas particulier de la gravure de macropores ordonnés dans du silicium de type n , avec des distances entre deux pores pouvant être inférieures à deux fois la largeur de la ZCE [88] (cf. partie 3.1). Quoi qu'il en soit, deux régimes de gravure peuvent être mis en évidence lors de la formation de macropores. A faible injection, la direction de la gravure des pores est gouvernée par les lignes de courant. A forte injection, l'orientation des pores est gouvernée par la cristallographie.

En régime "cristallographique", la densité de courant en fond de pore est égale à la densité de courant limite J_{PS} . De ce fait, le courant d'anodisation n'a que peu d'incidence sur la vitesse de gravure mais va jouer sur le diamètre des pores (voir la figure 8.a) ou bien la densité de pores. La vitesse de gravure à courant constant est par contre fortement dépendante de la concentration en HF de l'électrolyte (figure 8.b). La porosité p , quant à elle, est directement reliée au courant d'anodisation J selon la formule suivante, dite formule de Lehmann [18] (équation 16) :

$$\text{Équation 16} \quad p = \frac{J}{J_{PS}}$$

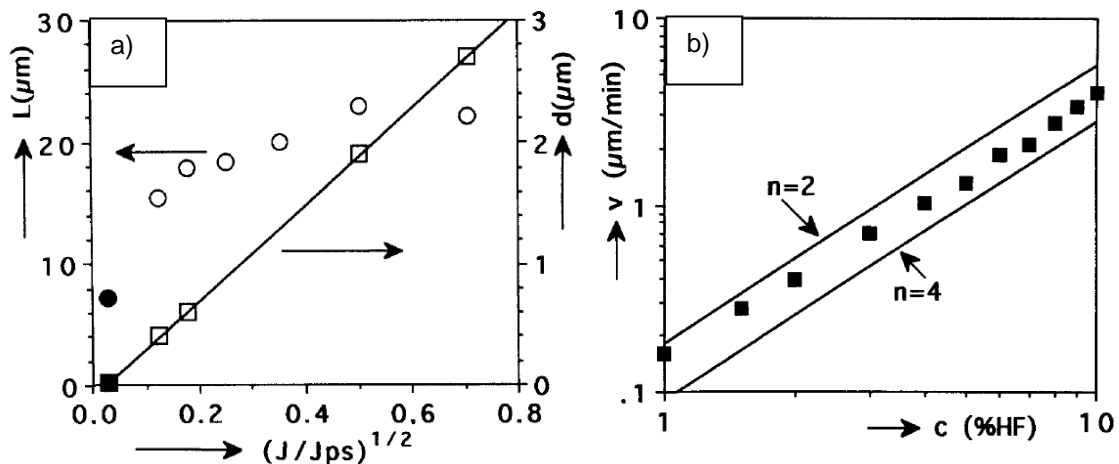


Figure 8. Caractéristiques principales d'une gravure de silicium de type n modérément dopé ($N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) avec éclairage de la face arrière dans le cas d'un substrat pré-texturé. Graphiques extraits de [18]. (a) Profondeur L (rond) et diamètre d (carré) des pores pour différents courant d'anodisation dans HF 3% pendant 30 min. (b) Vitesse de gravure v en fonction de la concentration c en HF. Les limites fixées par la valence n de la réaction sont indiquées.

Les mécanismes de formation mis en jeu lors de la gravure de macropores dans du silicium de type n diffèrent lorsque le substrat est de type p . En effet, il existe deux différences

fondamentales avec le cas précédent : la polarisation de la structure Schottky est directe et les trous sont majoritaires dans le matériau.

1.4.1.2 Silicium de type p

Lors de l'anodisation de silicium de type p, l'interface électrolyte|silicium forme un contact Schottky polarisé en direct. L'existence d'une ZCE lors de la mise à l'anode du silicium est démontrée par les expériences de Lehmann et Rönnebeck [42]. A l'équilibre telle que $V = 0$ V, le courant de diffusion à travers la ZCE est compensé par le courant de conduction induit par le champ électrique $I_{diff} = I_{cond}$. Avec la mise à l'anode du silicium l'équilibre est rompu (cf. figure 9). Le courant total résultant est alors $I_{diff} - I_{cond}$. Le champ électrique, à l'instar du courant de conduction, est minimal au minimum de la largeur de la ZCE. Cette largeur minimale se situe à l'extrémité des pores où le rayon de courbure est minimal. Le courant total est donc maximal en fond de pore. Par conséquent, la gravure des pores est beaucoup plus rapide en profondeur que latéralement. De plus, lorsque la distance inter-pore se réduit à deux fois la largeur ($2w$), il y a recouvrement des ZCE. Par conséquent les parois des pores sont totalement désertées. La gravure perdure ainsi uniquement en profondeur [42].

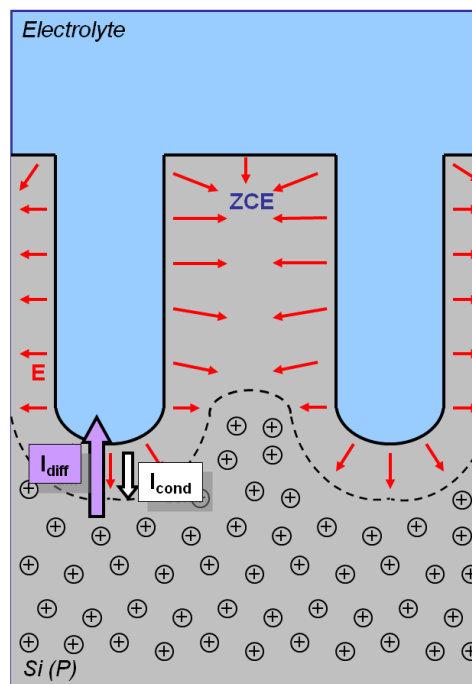


Figure 9. Distribution des porteurs majoritaires et de la ZCE (ligne pointillée) dans du silicium de type p fortement résistif soumis à un potentiel anodique. Sont représentés le déséquilibre entre courant de diffusion et courant de conduction ainsi que la direction du champ électrique dans la ZCE.

Ainsi, des différences fondamentales entre macropores de type n et macropores de type p peuvent être mises en avant. Ces différences s'observent aussi bien au niveau morphologique que du point de vue des relations de dépendances entre les paramètres d'anodisation. Néanmoins, comme dans le silicium de type n, deux régimes de gravure peuvent être rencontrés. Le régime à faible injection, où les pores sont gouvernés par les lignes de courant, et le régime cristallographique, où l'injection est forte et où l'orientation de la gravure est définie par la cristallographie. En revanche, contrairement au cas du type n, la vitesse de gravure des pores, dont l'espacement est limité par $2w$, est directement liée au courant d'anodisation [42]. De fait, ce dernier n'a que peu d'incidence sur le diamètre des pores. Par conséquent, l'équation 16 qui relie le courant à la porosité n'est plus valable, comme en témoigne la présence possible de silicium microporeux tapissant les parois des pores jusqu'à parfois les remplir [25, 42]. D'autre part, la distance inter-pores est bien plus faible dans le cas de macropores de type p que pour des macropores de type n. Pour ces derniers en effet, la distance entre deux pores peut atteindre jusqu'à 10 fois la largeur $w_{inverse}$ de la structure Schottky équivalente polarisée en inverse, alors qu'elle n'atteindra que 2 fois $w_{directe}$ dans le cas du type p [42]. Par conséquent, les couches de macropores de type p ont souvent une porosité plus élevée et une résistance mécanique moindre que les couches macroporeuses de type n. Pour des applications de via traversants notre préférence ira donc à l'utilisation de silicium de type n, d'une part pour des raisons évidente de stabilité mécanique et d'autre part pour obtenir des tranchées les plus localisées (et/ou éloignées les unes des autres) que possible.

1.4.2 Formation par effet de confinement quantique

Les mécanismes liés aux charges d'espace permettent de comprendre de façon satisfaisante la formation de silicium macroporeux et de manière générale la passivation des parois lors de la gravure. Cependant, la dimension nanométrique des pores et des cristallites observée dans le silicium microporeux sont difficilement explicables par les seuls modèles de charges d'espace. Une publication de Lehmann et Gösele [7] pose la base d'un modèle de formation pour le silicium microporeux. Ce modèle a été développé parallèlement au modèle de dissolution présenté dans la partie 1.3.2.

La figure 10 illustre le principe de formation par confinement quantique ("quantum wire effect"). Après une initiation des pores dont la formation est induite par les défauts cristallins de surface [25], on distingue une interface silicium poreux|Si et une interface HF|Si. Les parois du silicium poreux présentent des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Or, à ces ordres de grandeur, il se produit un phénomène de confinement quantique conduisant à un élargissement de la bande interdite du semi-conducteur (du côté silicium poreux). Cet

élargissement induit l'existence d'une différence de hauteur de barrière (hétérojonction) à l'interface silicium poreux|Si qui s'oppose au passage des trous du Si vers les parois du silicium poreux (cf. figure 10.b). Ces dernières sont donc dépourvues de trous. Par contre à l'interface HF|Si, comme on peut le voir sur le diagramme de la figure 10.c, les trous sont libres de passer du substrat vers l'électrolyte. La réaction de dissolution peut donc avoir lieu à cette interface. Il en résulte, de proche en proche, la formation d'une couche nanostructurée constituée de pores et de parois de dimensions similaires proches du nanomètre.

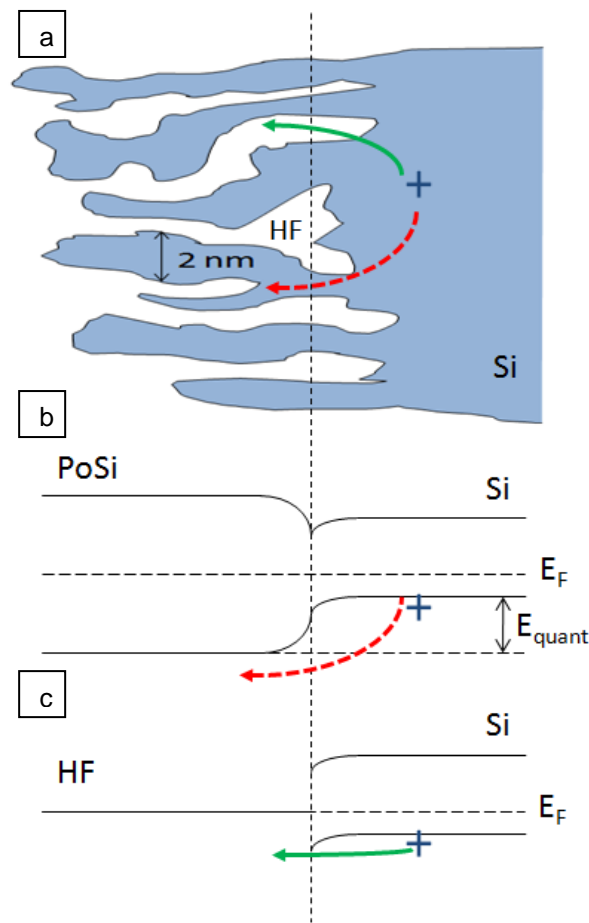


Figure 10. Illustration de l'effet de confinement quantique ("Quantum Wire Effect") responsable de la désertion en trous des parois, d'après [7]. (a) Dessin en coupe transversale de l'interface Si poreux|Si. (b) Diagramme de bande de l'interface Si poreux|Si. (c) Diagramme de bande de l'interface HF|Si.

Ce phénomène quantique de passivation des parois menant à la formation de micropores se produit dans des substrats modérément dopés dont les porteurs majoritaires sont des trous ($10^{16} \text{ cm}^{-3} \leq N_A \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). De manière générale, la porosité du silicium microporeux augmente avec la densité de courant et avec la diminution de la concentration de HF [89].

De la même manière que pour les macropores de type p, la vitesse de gravure des micropores augmente avec le courant d'anodisation [42].

1.4.3 Formation par génération localisée

En plus des mécanismes de courant de diffusion et de confinement quantique, l'effet tunnel ou le claquage par effet d'avalanche peuvent être à l'origine du transfert de charges au travers de la barrière constituée à l'interface électrochimique [80]. Il en résulte la formation de mésopores lorsque la conduction intervient par effet tunnel, voire de macropores très fins dans le cas d'une conduction par avalanche [83].

1.4.3.1 Effet tunnel : silicium mésoporeux

L'anodisation de substrats fortement dopés (concentration de dopants $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), que le dopage soit de type n ou de type p, conduit systématiquement à la formation de silicium mésoporeux (voire parfois macroporeux) (cf. figure 1.b). Le silicium mésoporeux adopte généralement une morphologie colonnaire. Ses pores, bien que branchés, sont alignés suivant la même direction. Cet alignement peut s'expliquer de différentes manières.

Tout d'abord, les trous alimentant la réaction sont créés localement par effet tunnel. Le niveau de dopage élevé permet aux trous de franchir la barrière par effet tunnel. Ce phénomène, soumis au champ électrique, est plus particulièrement localisé au fond des pores [80]. D'autre part, dans les substrats de type n, à l'interface HF|Si, une ZCE de dimension réduite assure dans une certaine mesure la passivation de la paroi. Les phénomènes de passivation décrits dans la partie 1.4.1, pour des substrats de type n^- et de type p^- , sont présents bien que non prépondérant pour l'anodisation de substrats fortement dopés. Enfin, en régime de forte injection, la direction de croissance des pores est gouvernée par la cristallographie [90]. Dans un substrat de type n^+ orienté $\{100\}$, les pores suivent préférentiellement la direction $\langle 100 \rangle$.

La porosité du silicium mésoporeux varie essentiellement avec le niveau de dopage, la densité de courant et la concentration de HF [80, 91]. Au cours de la gravure, la porosité tend à augmenter du fait de la diffusion limitée des espèces en fond de pores qui conduit à une diminution locale de la concentration en HF. Selon le type de dopage, l'évolution de la taille des pores avec la concentration de dopants se comporte différemment (cf. figure 11). Elle tend à augmenter avec l'élévation du niveau de dopage lorsque le substrat est de type n. Le comportement inverse est observé dans le cas de silicium de type p. Le dopage influence également sur la porosité. Ainsi, quel que soit le type du matériau, l'augmentation du niveau de dopage au dessus de 10^{18} cm^{-3} conduit à une augmentation de la porosité [80]. D'autre

part, une diminution du niveau de dopage de type n jusqu'à des valeurs inférieures à 10^{18} atomes/cm³ va conduire, dans le cas d'une anodisation dans l'obscurité, à la formation de pores gouvernée par l'avalanche. Ce mécanisme particulier fait l'objet de la partie suivante.

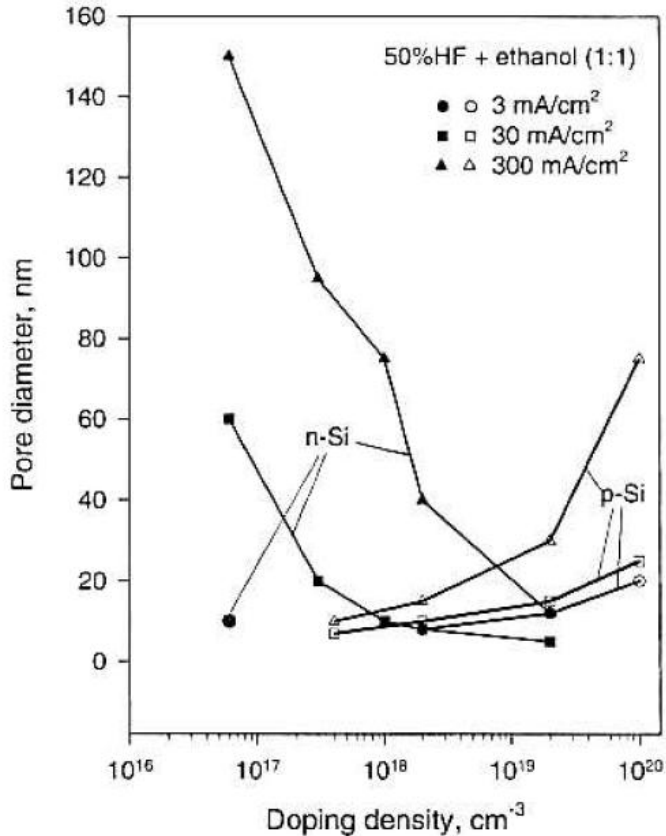


Figure 11. Evolution du diamètre moyen des pores en fonction du niveau de dopage (types n et p) pour différentes densités de courant (Zhang, d'après Lehmann) [24]. Le "régime mésoporeux" est restreint aux dopages supérieurs à 10^{18} cm⁻³.

1.4.3.2 Claquage par effet d'avalanche : pores "octaédriques"

Lors d'une anodisation à potentiel élevé ($V > 10$ V) de silicium de type n modérément dopé ($N_D \leq 10^{17}$ cm⁻³), le mécanisme de transfert de charges prépondérant est le phénomène d'avalanche [28, 82, 83]. Sous l'effet d'un champ électrique important, des paires électron-trou vont être créées. Ces dernières vont participer à la réaction d'anode menant à la dissolution du Si. Ce phénomène se produit localement aux zones d'inflexions de la ZCE où le champ électrique est le plus important. Par conséquent, les pores ainsi formés peuvent être très espacés (figure 12.a). La croissance de ces pores est fortement gouvernée par la cristallographie : ils sont constitués de pores octaédriques élémentaires dont les parois s'inscrivent dans les plans {111}, quelle que soit l'orientation d'origine du substrat (figure 12.b). Ces pores élémentaires se propagent ensuite de proche en proche [83].

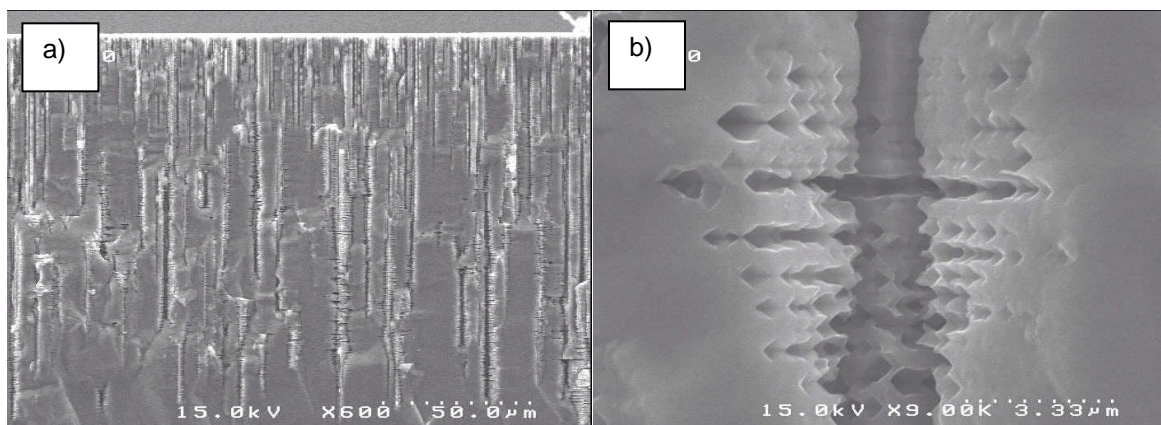


Figure 12. Cliché MEB de macropores obtenus par « claquage » lors de l'anodisation de silicium de type N {100} de résistivité 26-33 Ω .cm dans l'obscurité dans un électrolyte constitué de HF 15% avec Triton® X 100. (a) Grossi 600 fois. (b) Grossi 9000 fois.

Les pores ainsi obtenus peuvent être gravés de façon localisée ce qui pourrait être très intéressant à exploiter pour la gravure de via traversants localisés (cf. partie 3.3.2). En effet, la localisation des pores est une problématique importante de la gravure électrochimique du silicium. Dans la partie suivante, la localisation par masquage est présentée et quelques résultats préliminaires sont exposés.

1.5 Localisation de la gravure par masquage de la surface anodisée

Une problématique importante de l'intégration 3D concerne la localisation des gravures. Plusieurs solutions peuvent être envisagées. La localisation par gravure sélective du type p sur le type n, qui consiste à jouer sur la nature et le niveau de dopage d'une zone du substrat, pourrait donner d'excellents résultats. Néanmoins, l'utilisation des techniques classiques d'implantation/diffusion ne permet pas la réalisation de gravure profonde. En effet la diffusion des dopants est très lente (0,5 μ /h à 1100°C dans le cas du bore) et fortement isotrope. Une méthode de dopage plus particulière, basée sur la thermomigration (TGZM, Temperature Gradient Zone Melting) est bien plus prometteuse en terme d'anisotropie et de vitesse de migration des dopants (cf. partie 3.2). Cependant, l'utilisation de la TGZM est difficile à mettre en œuvre et induit l'apparition de contraintes et la génération de défauts cristallins au sein du substrat.

Nous nous intéresserons donc plus particulièrement à l'emploi de masques de gravure. Cette technique est simple à mettre en œuvre et peut permettre la gravure profonde de couches poreuses. Dans un premier temps, il conviendra d'identifier le ou les matériaux

potentiellement compatibles avec un environnement HF. Une fois ce premier tri effectué, il faudra étudier plus avant les caractéristiques de résistance chimique des matériaux sélectionnés, avant de procéder aux premiers tests d'anodisation.

Le critère majeur pour le choix du matériau est qu'il doit au moins pouvoir résister à l'attaque chimique du HF pendant toute la durée de la gravure. Cela élimine d'emblée un certain nombre de candidats tels que les oxydes et certains métaux. Le masquage que nous cherchons à développer doit également être utilisable dans le cas de la gravure du silicium de type n de macropores matricés dont l'initiation est assurée par un procédé de gravure dans des solutions alcalines telles que KOH (hydroxyde de potassium) ou TMAH (tétraméthyle ammonium). Il devra donc également pouvoir résister chimiquement à ces solutions.

De nombreux types de masquages peuvent être rencontrés dans la littérature. Tout d'abord, la possibilité d'utiliser des résines photosensible épaisses est démontrée par certains groupes [92, 93]. Il a même été démontré la possibilité d'éliminer toute surgravure en utilisant une épaisseur importante de résine de type SU-8 [93]. Cependant, nous ne retiendrons pas cette possibilité car la résine est malgré tout gravée par l'acide fluorhydrique tout au long de l'anodisation, venant ainsi polluer l'électrolyte.

Par ailleurs, la résistance des métaux nobles vis-à-vis de l'acide fluorhydrique peut également être exploitée [94]. Les métaux nobles sont préservés de la gravure dans le HF et semble d'autre part constituer une possibilité intéressante pour éliminer la surgravure sous le masque en permettant l'évacuation des charges. Nous retiendrons donc la possibilité d'employer des masques métalliques. Nous étudierons ce type de masques au travers des différents métaux pouvant être déposés par PVD au laboratoire.

D'autre part, un empilement polysilicium / SiO_2 est employé avec succès par l'équipe de A. G. Nassiopoulou [95]. Ce type de masquage est très bien adapté à la gravure localisée de caissons en silicium poreux. Il a par ailleurs été utilisé avec succès au LMP pour la réalisation de couches de diffusion de gaz dans des micro-piles à combustible [16, 96]. La figure 13 montre un exemple de résultat obtenu. On remarquera que la gravure sous le masque (surgravure) est assez importante du fait de son isotropie. Bien que le masque soit attaqué, celui-ci permet malgré tout de garantir une résistance suffisante pendant toute la durée de l'anodisation (plusieurs heures). Cette solution, du fait du profil de gravure isotrope, n'a pas été mis en pratique dans le cadre de notre étude mais pourrait être, néanmoins, une voie à explorer.

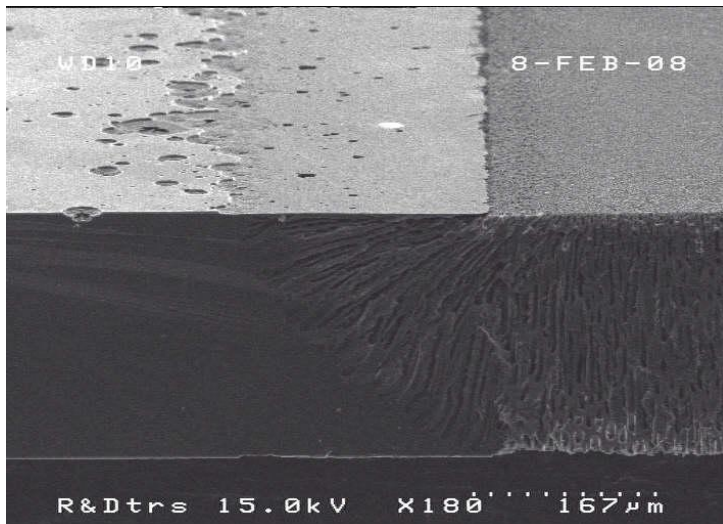


Figure 13. Couche de diffusion de gaz en silicium macroporeux localisée à l'aide d'un masque de gravure constitué d'un empilement poly-Si / SiO₂ (photographie tiré de [96])

Si l'on travaille avec un substrat de silicium de type p, un masquage par implantation ionique d'espèces cationiques (phosphore, arsenic, ...) donne d'excellents résultats [94, 97]. Il est ainsi possible d'obtenir des couches micro ou macroporeuses sans surgravure. Malheureusement, l'utilisation de ce type de masquage est limitée à la formation de zones poreuses dans le silicium de type p, sans éclaircissement. Cette solution ne pourra donc pas convenir lorsque nous chercherons à graver par anodisation des tranchées localisées dans du silicium de type n.

Enfin, le type de masque probablement le plus communément cité dans la littérature reste le nitrure de silicium non stœchiométrique (Si_xN_y) [92, 98, 99]. Le nitrure de silicium semble être le candidat idéal car ses caractéristiques peuvent varier selon le type de technique de dépôt utilisé (PECVD, LPCVD) et la stœchiométrie choisie. En jouant sur ces deux paramètres, ainsi que sur l'ajout éventuel d'une étape de recuit post-dépôt, nous verrons que l'utilisation d'une couche de nitrure de silicium constitue un candidat solide pour des applications de masquage.

Nous nous intéressons donc plus particulièrement à l'étude des métaux et du nitrure de silicium comme candidats potentiels au masquage. Dans la partie suivante, nous comparerons tout d'abord les résistances chimiques des différents métaux, puis, nous décrirons les résultats de l'anodisation en termes de surgravure et de résistance à l'attaque électrochimique de ces métaux utilisés comme couche de masquage. Ensuite, nous présenterons les différents types de nitrure de silicium qu'il nous est possible de réaliser, nous déterminerons leurs vitesses d'attaque et enfin, nous décrirons leurs comportements face à l'anodisation.

1.5.1 Evaluation de l'utilisation des métaux noble en tant que masque

1.5.1.1 Résistance chimique

L'évaluation de la résistance chimique des métaux a été réalisée en plongeant des échantillons recouverts d'une couche métallique déposée par pulvérisation cathodique avec une puissance continu (DC) de 500 W (sauf pour TiWN dont le dépôt est réalisé par pulvérisation réactive de la cible TiW sous N₂ à 350 W RF), dans les solutions que nous employons communément comme électrolytes : HF 30% et acide acétique (CH₃COOH) (HF(50%) : CH₃COOH : H₂O ; 1 : 2 : 7) d'une part, et HF 5% et éthanol (EtOH) (HF(50%) : EtOH : H₂O ; 1 : 2 : 7) d'autre part. Le tableau 4 recense l'état de surface des différents métaux plongés dans la solution d'acide HF 30% et d'acide acétique, solution la plus corrosive parmi celles évaluées dans cette étude.

Tableau 4. Etat de surface de métaux soumis à une solution d'acide HF 30% et d'acide acétique. Les métaux ont été déposés sur silicium par PVD (Physical Vapor Deposition) avec une puissance de 500 W (DC) (sauf TiWN), pour une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm. Les couches TiWN et TiW sont utilisées en tant que couches d'accroche (50 nm) sur 300 nm d'or. TiWN est déposé par pulvérisation réactive de la cible de TiW sous azote en puissance RF 350 W)

Matériaux	Temps d'exposition (min)	Etat de surface
W	60	non altérée
Pt	60	non altérée
Au	60	non altérée
Au/TiWN	60	peu altérée
Au/TiW	60	peu altérée
TiW	30	altérée
TiWN	30	altérée

Le tableau 4 met en évidence la bonne tenue du tungstène, du platine et de l'or. L'utilisation de ces matériaux semble donc adéquate en tant que couches de masquage. Nous constatons également que le dépôt préalable d'une couche d'accroche semble conduire à la détérioration de la couche d'or. Les contraintes engendrées par les dépôts de TiW et de TiWN pourraient en être la cause. Enfin, ces couches d'accroche, testées seules, sont rapidement détériorées par l'attaque chimique dans la solution d'acide HF 30%.

Les tests de gravure, effectués dans une solution de HF 5% diluée avec eau et éthanol, n'ont révélé aucune dégradation, même une immersion de plus d'une heure. Par ailleurs tous ces

métaux montrent une résistance parfaite au KOH. On notera que cette résistance à la gravure chimique pourra devenir un problème lorsque l'on souhaitera retirer la couche métallique. L'eau régale (HNO_3 et HCl) pourra être une solution de retrait des métaux, mais il restera néanmoins à s'assurer de l'intégrité de la couche poreuse sous-jacente du fait de l'utilisation de l'espèce oxydante (HNO_3).

1.5.1.2 Premiers tests d'anodisation

Les premières anodisations ont été réalisées sur des échantillons de silicium de type n ($37\text{-}46 \Omega\cdot\text{cm}$) sur lesquelles les métaux ont été déposés par pulvérisation cathodique. Une partie de chaque échantillon était masquée par un cache carré de $41900 \mu\text{m}$ de côté, assurant une ouverture sur le masque de $0,176 \text{ cm}^2$.

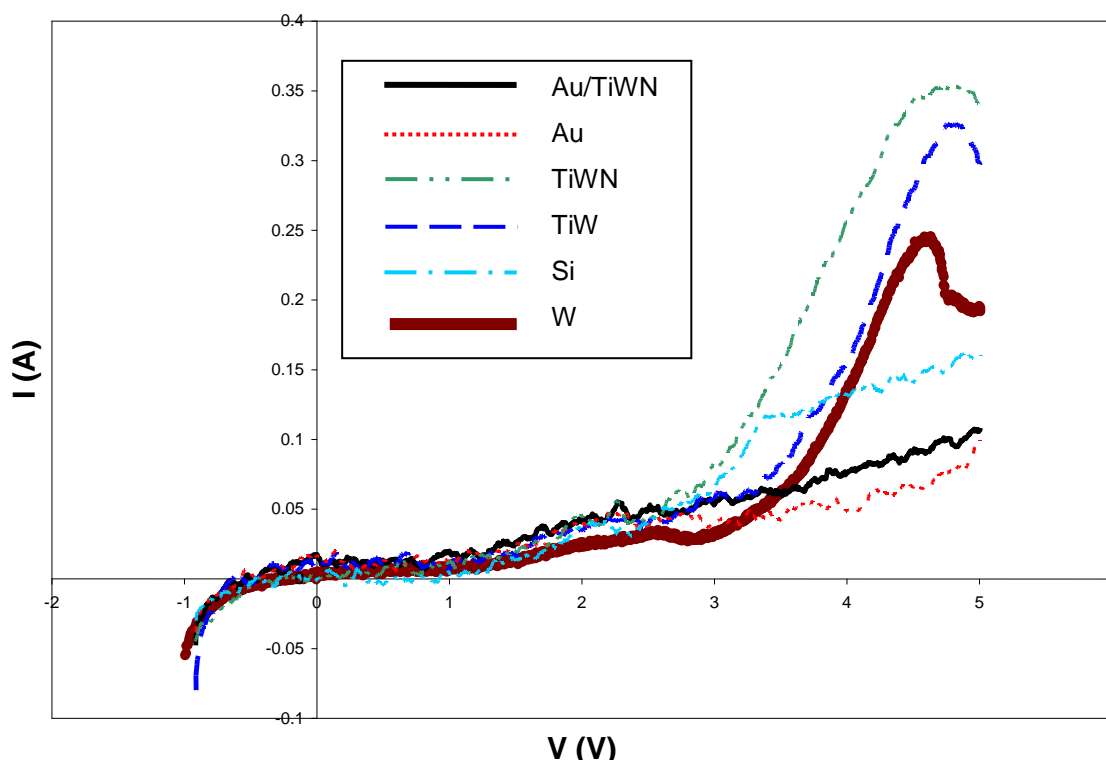


Figure 14. Courbes I-V des différents échantillons étudiés, réalisées dans HF 30% et acide acétique, avec éclairage en face arrière. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s

Les métaux listés dans le tableau 4 ont été anodisés dans le mélange de HF 30% et d'acide acétique pendant une heure. Des mesures IV préalables ont montré la présence de pics d'oxydation caractéristiques de la tendance réductrice des espèces métalliques TiW, TiWN et W. Ce comportement va influencer les paramètres d'anodisation du silicium (figure 14). L'utilisation de métaux en tant que couches de masquage implique donc de travailler en potentiostatique en dessous d'une certaine tension appliquée entre les électrodes, telle que le potentiel de surface de la couche de masquage reste inférieur au seuil d'oxydation des

espèces réductrices (tension correspondant à 2,5 V aux bornes des électrodes de platines pour W, TiW et TiWN).

Les résultats de l'anodisation à tension constante dans le mélange HF 30% - CH₃COOH d'échantillons recouverts d'un masque d'or avec ou sans couche d'accroche constituée de TiWN ou d'un masque de tungstène sont représentés sur la figure 15. Nous voyons que la couche d'or avec ou sans couche d'accroche a tendance à se décoller sur la périphérie des zones masquées (figure 15.a et b). La couche de tungstène est, quant-à-elle, bien plus adhérente, mais des défauts ponctuels dans la couche de plusieurs centaines de microns peuvent néanmoins être observés (figure 15.d). Ces défauts peuvent être inhérents aux contraintes induites par la couche de tungstène. Quoi qu'il en soit, tous les matériaux finissent par être légèrement piqués après un séjour d'une heure sous polarisation dans la cuve en présence d'acide fluorhydrique dilué à 30%.

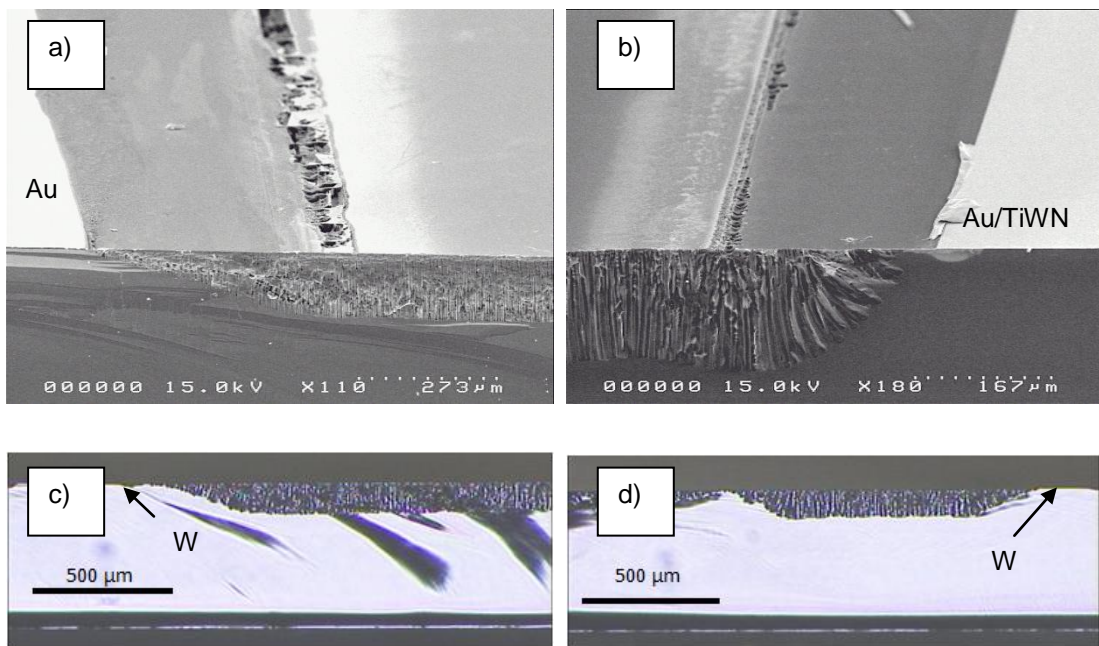


Figure 15. Résultat de l'anodisation à tension constante d'échantillon de silicium de type n 37-46 Ω.cm avec éclairage de la face arrière. Ces échantillons sont recouverts d'un masque en face avant constitué d'or (a), d'or sur nitrure de titane-tungstène (b) et de tungstène (c) et (d) et sont anodisés à 3 V (a) et 2,5 V (b), (c) et (d)

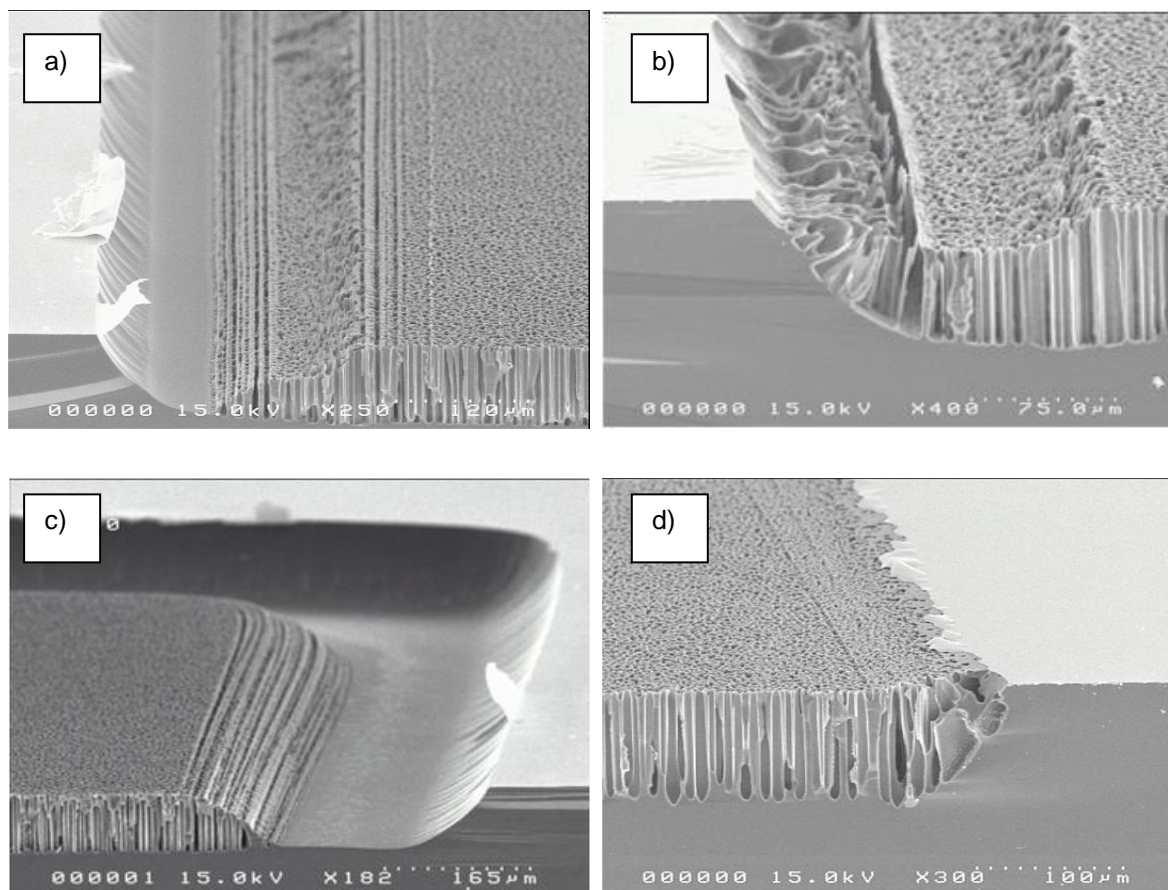


Figure 16. Résultat de l'anodisation dans un électrolyte constitué de HF 5% et d'éthanol (HF 50% : C₂H₅OH : H₂O – 1 : 2 : 7) à tension constante pendant une heure de silicium de type n 37-46 Ω.cm dont une partie de la surface est masquée par un dépôt métallique. (a) Anodisation à 3 V au travers d'un masque d'or. (b) Anodisation à 2,5 V avec un masque constitué d'or et d'une couche d'accroche de tungstène. (c) Anodisation à 3 V avec un masque de platine. (d) Anodisation à 2,5 V au travers d'un masque de tungstène.

Nous avons complété cette étude par une anodisation du silicium à tension constante dans un électrolyte constitué de HF 5% et d'éthanol (HF 50% : C₂H₅OH : H₂O – 1 : 2 : 7). Les couches de TiW et TiWN sont fortement détériorées durant l'anodisation. Les couches d'or, de platine et de tungstène conservent leur intégrité. Cependant, comme le montre la figure 16, l'utilisation de ces métaux nobles semble donner lieu à une action catalytique du métal sur la réaction de gravure, similaire à celle décrite dans la partie 1.3.1. Le système {métal – Si} constituerait alors un système {cathode – anode}. A la cathode (métal) les ions hydronium sont réduits en dihydrogène et cèdent deux trous au système (équation 7). Cette réaction causée par l'utilisation de métaux nobles génère la formation d'un cratère très large en périphérie des masques. Seul l'emploi de tungstène, parmi les matériaux étudiés, permet d'éviter cet effet de catalyse. De plus, la gravure sous masque semble réduite. La gravure apparente du masque en périphérie de chaque motif ne saurait être attribuée à un défaut

d'adhérence, plutôt qu'à un arrachement suite au retrait du cache permettant de générer l'ouverture pendant le dépôt PVD.

Le tungstène constitue donc un métal très intéressant en tant que matériau de masquage. Bien que contraint, il résiste à l'anodisation et ne donne pas lieu à la formation de cratères indésirables. Malheureusement, ce matériau s'oxyde au-delà d'une certaine tension appliquée aux bornes des électrodes de platine (2.5 V). De plus les procédés de gravure de ce matériau sont très contraignants à mettre en œuvre. La gravure par voie humide semble exclue du fait d'une cinétique de gravure mal contrôlée. Les procédés "secs" tels que RIE (Reactive Ion Etching) ou IBE (Ion Beam Etching) n'ont pas pu être mis en œuvre d'une part pour des raisons de contamination d'équipement (RIE) et d'autre part pour des problèmes de calibration de la détection SIMS (IBE). Le tungstène reste donc un très bon candidat à condition de maîtriser la technologie de gravure et la tension d'anodisation, notamment la surtension à la surface du masque.

1.5.2 Nitrure de silicium

1.5.2.1 Vitesse d'attaque dans HF 50% de différent types de nitrures

Afin d'évaluer la tenue des nitrures de silicium (Si_xN_y) dans le HF, nous nous intéressons tout d'abord aux différents procédés de dépôt accessibles au laboratoire. Trois procédés de dépôt ont été testés : un procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), un procédé LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) et un procédé LPCVD dit "low stress" ayant pour particularité d'être particulièrement enrichie en silane et d'accroître la proportion de silicium dans la couche déposée. Ces dépôts sont caractérisés à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique SOPRA qui mesure les paramètres de polarisation elliptique après réflexion sur la couche d'une lumière blanche polarisée rectilignement. Ces deux paramètres, $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$, sont ensuite confrontés au modèle de Sellmeier [100] afin de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche. L'indice de réfraction permet par ailleurs de remonter au ratio $[\text{Si}]/[\text{N}]$ du matériau déposé en utilisant l'équation 17 d'après [101] où $n_{\text{Stoech}} = 1,9$ et $n_{\text{Si}} = 3,3$ sont respectivement les indices de réfraction du nitrure de silicium stœchiométrique et du silicium amorphe à la longueur d'onde 600 nm, et où n est l'indice de réfraction mesuré à la même longueur d'onde. A partir de cette équation la courbe de la figure 17 peut-être tracée.

Équation 17
$$\frac{[\text{Si}]}{[\text{N}]} = \frac{3}{4} \cdot \frac{2 \cdot n_{\text{stoech}} - n_{\text{Si}} - n}{n - n_{\text{Si}}}$$

Pour comparer ces trois types de nitrures disponibles au laboratoire, nous avons tout d'abord soumis les différentes couches à la gravure dans une solution de HF 50%. Les échantillons sont caractérisés par ellipsométrie avant et après chaque gravure chimique. Des échantillons recuit à 900°C pendant 60 min ont également été caractérisés de la même façon, avant et après leur séjour dans la solution de HF 50%. Le tableau 5 présente les ratios [Si]/[N] mesurés sur des échantillons non recuit, les indices de réfraction et les vitesses d'attaques dans une solution de HF 50% des différents nitrures de silicium juste après dépôt et après un recuit à 900°C pendant 60 min.

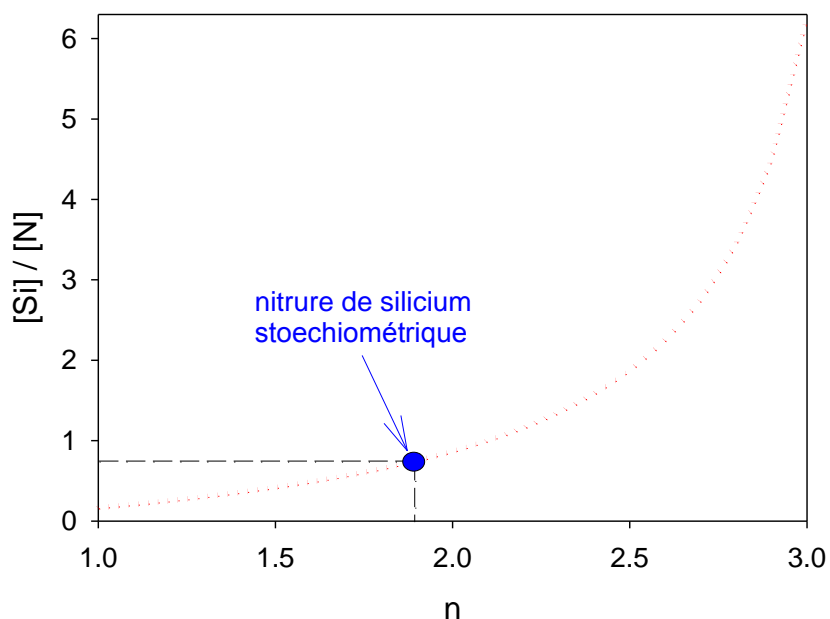


Figure 17. Evolution du ratio silicium/azote dans une couche de nitrure de silicium en fonction de son indice de réfraction. (d'après [101]). Est figuré le Si_3N_4 stœchiométrique.

Tableau 5. Comparaison des nitrures de silicium réalisés par des procédés standards accessibles au laboratoire

Procédé de dépôt	[Si] / [N]	n sans recuit	v.a. dans HF 50% (nm/min)	n après un recuit à 900°C pendant 60 min	v.a dans HF 50% après recuit 900°C 60 min (nm/min)
LPCVD	0,75	1.9	10,2	2	8
LPCVD "low stress"	1,5	2.4	2,85	2.4	3,18
PECVD	1,15	2.2	113	2.37	11,15

Tout d'abord, on peut remarquer que les différents nitrures ont des caractéristiques optiques différentes. Ainsi, le nitrure produit par PECVD est, selon l'équation 17, plus riche en silicium que celui produit par LPCVD "standard". Si l'on regarde les vitesses d'attaque des différents nitrures. La vitesse d'attaque du nitrure de silicium, produit par PECVD, dans HF 50% est drastiquement plus importante que celle des nitrures déposés par LPCVD. Pour ces derniers, le "low stress" est le plus résistant à l'attaque chimique. Après le recuit à 900°C pendant 60 min, les vitesses d'attaque du nitrure LPCVD "standard" et du nitrure PECVD sont significativement réduites, surtout pour le nitrure produit par PECVD qui voit sa vitesse d'attaque dans HF 50%, diminuer d'un facteur 10. Celle du nitrure "low stress" reste inchangée. Si l'on considère les indices de réfraction avant et après recuit, une évolution comparable est constatée. Les indices de réfraction des nitrures PECVD et LPCVD "standards" sont augmentés sous l'effet du recuit ce qui traduit une densification de la couche et une désorption des espèces volatiles, hydrogène notamment [102, 103]. Pour finir si l'on compare les deux types de nitrure LPCVD, on peut mettre en évidence l'influence positive d'un ratio $[Si]/[N]$ élevé sur l'augmentation de la résistance à la gravure chimique.

Ainsi, parmi les nitrures étudiés, le plus propice à la réalisation de masques de gravure en milieu HF reste sans conteste le nitrure de silicium produit par LPCVD "low stress". Cependant, il est intéressant de constater que le nitrure réalisé par PECVD voit ses caractéristiques de résistance chimique augmenter fortement suite à un recuit de densification. De plus, la production de nitrure LPCVD "low stress" conduit à la pollution irrémédiable du tube de recuit. Le procédé PECVD, par contre, permet de faire varier la stœchiométrie du dépôt sans nuire de façon irrémédiable aux conditions de propreté de l'enceinte. Nous préférons donc l'utilisation de ce dernier type de dépôt.

1.5.2.2 Vitesse d'attaque des couches de Si_xN_y non stœchiométrique dans HF et KOH.

Intéressons nous maintenant à la vitesse de gravure de couches de nitrures produites par PECVD en fonction de leur proportion de silicium. Différents dépôts ont été réalisés en jouant sur les débits de gaz et nous permettre ainsi d'obtenir des nitrures de différentes stœchiométries (voir tableau 6). Nous soumettons ces couches déposées sur silicium à la gravure dans différentes solutions : une solution HF 30% et acide acétique, une autre contenant HF 5% mélangé à de l'éthanol et une dernière contenant du KOH à 20% chauffée à 80°C. Cette dernière solution est utilisée pour produire les sites d'initiation de la gravure de macropores (cf partie 3.1.2) au travers des ouvertures du masque. Il est donc également

primordial de connaître le comportement du masque de nitrure vis-à-vis de l'attaque chimique par la solution KOH.

La figure 18 montre l'évolution des vitesses d'attaque des différentes solutions de HF et de KOH sur les films de nitrure produits par PECVD à différentes stœchiométries. Plus la proportion de silicium est élevée, plus la couche est résistante en milieu HF. Malheureusement, l'enrichissement en silicium de la couche produit l'effet inverse vis-à-vis de la gravure au KOH 20% à 80°C. Fort logiquement, plus le nitrure est enrichi en silicium, plus vite il sera gravé par le KOH. Un compromis doit donc être trouvé entre la vitesse d'attaque en milieu HF et la vitesse d'attaque par la solution d'hydroxyde de potassium. Ce compromis se situe aux alentours d'un ratio [Si]/[N] de 2,8, avec une vitesse d'attaque dans HF 5% de 2 nm/min et une vitesse d'attaque de 24 nm/min dans la solution de KOH. Cette dernière vitesse reste très élevée mais il convient de favoriser la résistance en milieu HF pour permettre des anodisations les plus longues possibles. A titre d'exemple, l'attaque HF avec une vitesse de 5 nm/min d'une couche de masquage de 1 µm d'épaisseur, résistera pendant une durée d'anodisation de 200 min seulement. Avec les vitesses de gravure typiques du silicium poreux dans un substrat modérément dopé, cela correspond à la formation d'une couche poreuse d'une profondeur située entre 200 µm et 500 µm. Des masques épais et/ou fortement résistants à la gravure en milieu HF sont donc nécessaires pour assurer la localisation de couches poreuses épaisses.

Tableau 6. Conditions de réalisation de couches minces de nitrure de silicium non stœchiométrique par PECVD, avec une puissance de 50 W RF et un débit de diazote de 1000 sccm sous 2 Torrs pendant 2,5 min

Numéro de procédé	Débit d'ammoniac (sccm)	Débit de silane (sccm)	[Si]/[N]	Vitesse de dépôt (nm/min)
1b	20	20	1.54	54,8
2b	20	40	2.78	66,6
3b	20	30	2.5	60,2
4b	10	15	1.56	59,4
5b	10	20	2.13	61,4
6b	10	40	4.55	73,4

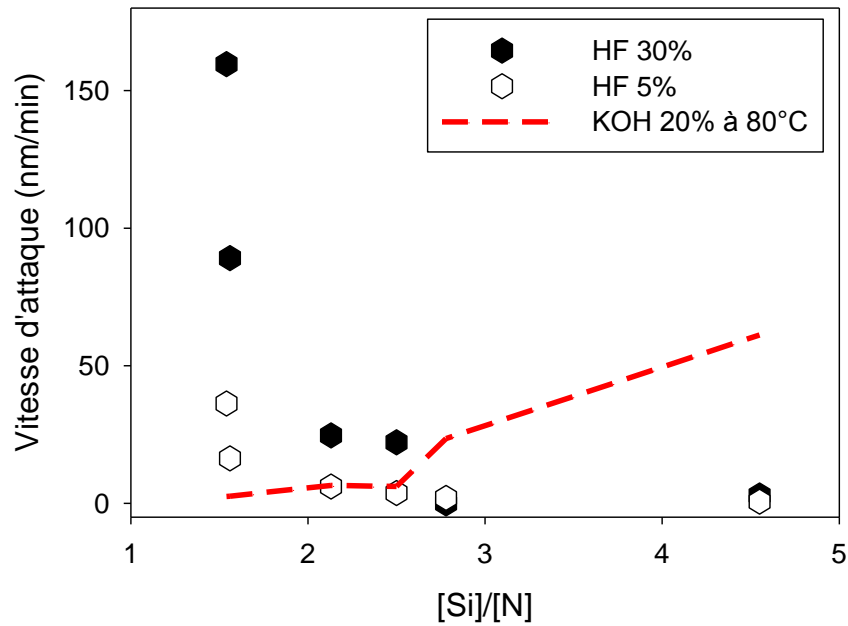


Figure 18. Vitesse d'attaque de couches de nitrure non stœchiométrique dans HF (5% et 30%) et une solution de KOH en fonction de la proportion de silicium.

1.5.2.3 Premiers tests d'anodisation

Afin d'évaluer la contribution du nitrure sur le procédé d'anodisation, des mesures I-V sont tracées pour des échantillons de silicium de type n et de résistivité 26-33 Ω .cm, recouverts d'un masque de nitrure PECVD avec un ratio [Si]/[N] de 2,8. Différents taux d'ouverture (t.o.) sont pratiqués sur chacun des échantillons. Les I-V sont réalisés par balayage du potentiel anodique sur la surface masquée. Comme les échantillons sont de type n, la face arrière de la plaquette est éclairée. La vitesse de balayage est de 27 mV/s. La surface d'attaque totale est de 3,44 cm².

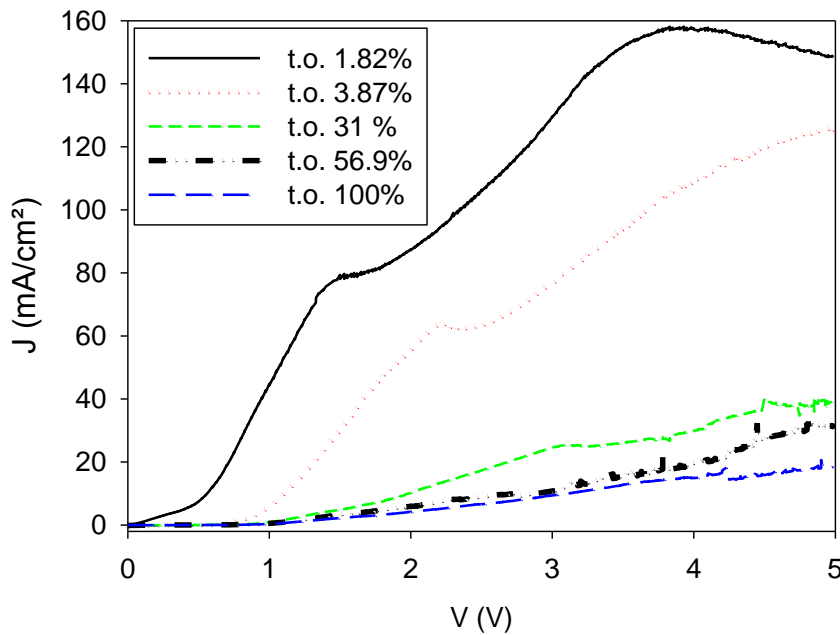


Figure 19. Courbes I-V obtenues à partir de la variation du potentiel anodique avec un balayage de 27 mV/s pour des échantillons de silicium type n 26-33 Ω .cm, éclairés en face arrière, avec un masque de nitrure PECVD comprenant différents taux d'ouverture.

La figure 19 montre les I-V pour différents t.o. du masque de nitrure. La densité de courant est ramenée au t.o. par rapport à la surface totale d'anodisation. La comparaison de ces différents I-V met en évidence une influence de l'ouverture du masque de nitrure sur la densité de courant injecté dans le substrat. Plus le t.o. est réduit, c'est-à-dire plus la quantité de nitrure en surface est importante, plus la densité de courant injecté dans les zones non masquées du silicium est importante. Cela peut s'expliquer par la quantité de trou photogénérés en face arrière qui reste la même dans chacun des cas. Cependant, plus le taux d'ouverture est faible, plus le nombre de trous présents et pouvant prendre part à la réaction d'anodisation sur une surface donnée est important. Ceci peut expliquer la hausse de la densité de courant avec la réduction de l'ouverture du masque.

Enfin, la figure 20 montre le résultat de l'anodisation à 5 V pendant deux heures d'un substrat de silicium de type n et de résistivité 26-33 Ω .cm, recouvert d'un masque de nitrure PECVD de ratio [Si]/[N] = 4,6. Le t.o. du masque est de 1.86%. A l'exception des périphéries, nous avons constaté que le masque avait bien conservé son intégrité pendant toute la durée de la gravure. Par contre, la périphérie de l'ouverture du masque est légèrement gravée et l'on constate l'apparition d'un sillon délimitant le périmètre initial du masque.

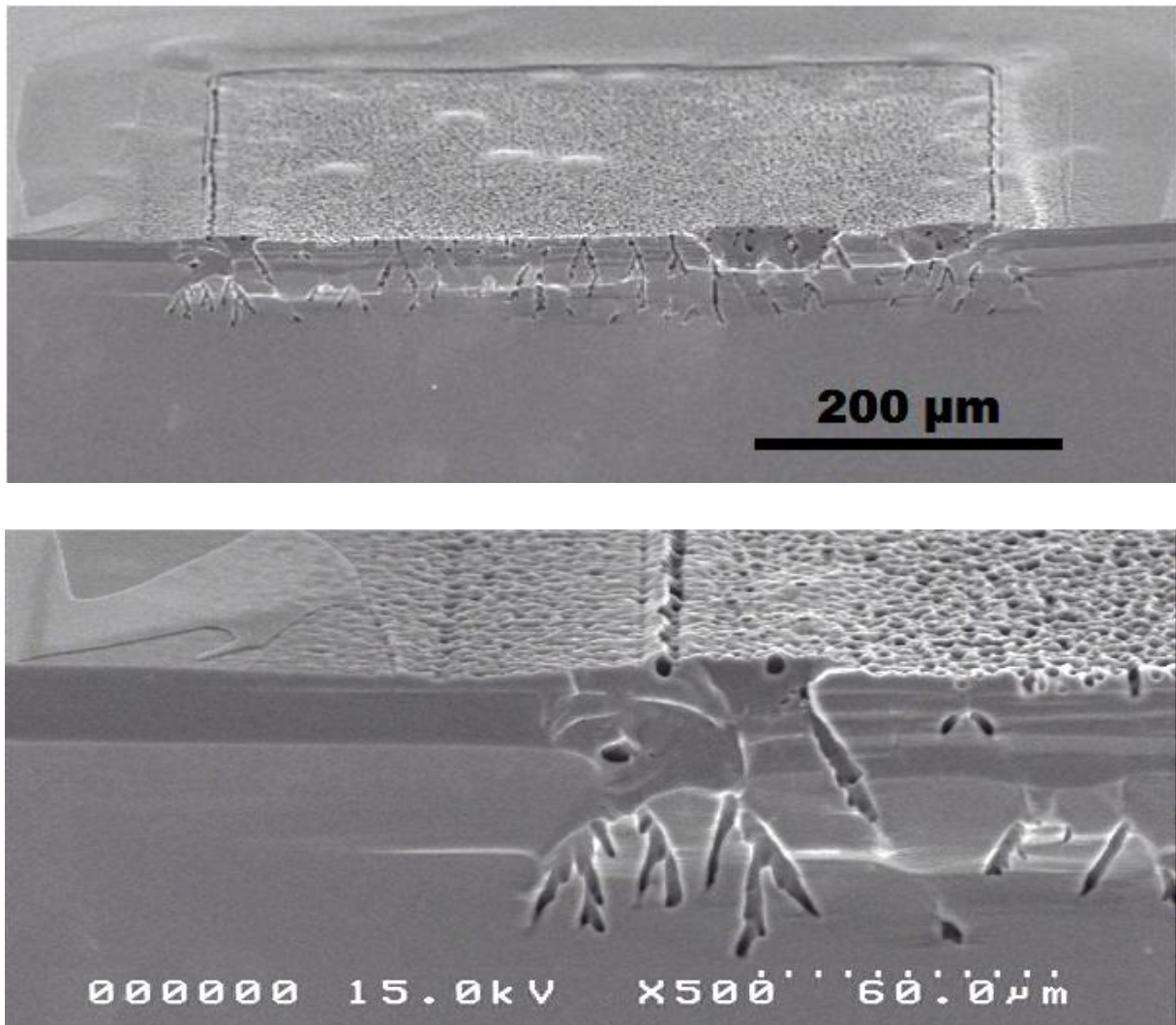


Figure 20. Cliché MEB après l'anodisation sous 5V d'un échantillon masqué par un film de nitrure PECVD fortement enrichi en silicium (ratio de 4,6), dans une solution HF : EtOH : H₂O (1 : 2 : 7) pendant deux heures. La face arrière de l'échantillon est illuminée.

La résistance à l'anodisation des masques en nitrure de silicium non stœchiométrique permet d'envisager d'utiliser ce matériaux pour la localisation de caissons mésoporeux ou bien encore la gravure de tranchées profondes à condition toutefois de faire varier l'épaisseur en fonction de la durée d'anodisation envisagée.

1.5.3 Conclusion

A travers la recherche d'un matériau de masquage adapté à nos procédés de gravures, nous avons pu comparer les méthodes de masquage présentées dans la littérature. Parmi celles-ci, deux ont plus précisément retenu notre attention : l'utilisation de métaux nobles et l'emploi

de couches de nitrure de silicium. Ces deux techniques ont été évaluées en termes de résistance chimique d'une part, et de résistance à la gravure anodique d'autre part.

Parmi les métaux, le tungstène semble le plus prometteur, bien que son potentiel d'oxydation (dont le seuil est estimé à 2,5 V dans notre système d'anodisation) soit peu élevé et que la gravure technologique du matériau soit contraignante. Il conviendra de maîtriser les étapes technologiques de gravure du tungstène avant de pouvoir l'intégrer à notre procédé. Les métaux nobles testés (Au et Pt) ont montré leur limite d'utilisation du fait de leur propriété catalytique, à l'origine de la formation des cratères en périphérie des ouvertures de masque. Les autres métaux sont rapidement détériorés par attaque chimique dans les solutions d'acide fluorhydrique concentrées.

Le nitrure de silicium faiblement contraint obtenu par un procédé LPCVD "low stress" a montré une excellente résistance chimique, avec une vitesse d'attaque très faible en milieu HF très concentré. Par ailleurs, en augmentant fortement la proportion de silane pendant le dépôt PECVD, il est possible d'obtenir un film de nitrure fortement enrichi en silicium avec de très bonnes caractéristiques de résistance chimique et électrochimique. Ces deux types de nitrure, LPCVD et PECVD non stœchiométriques, pourront être intégrés dans nos expériences de gravure profonde.

1.6 Techniques expérimentales d'élaboration du silicium poreux

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux morphologies du silicium poreux, et à leurs mécanismes de formation associés, ainsi qu'aux technologies de réalisation des masques. Nous allons maintenant préciser les techniques expérimentales d'élaboration de ce matériau.

Tout d'abord, dans cette partie, nous nous pencherons sur l'ensemble des paramètres d'anodisation du silicium poreux. Puis, nous présenterons les différentes configurations expérimentales que l'on peut rencontrer. Enfin nous présenterons en détail les équipements de gravure disponibles au LMP.

1.6.1 Paramètres d'anodisation

L'anodisation du silicium par voie électrochimique est sensible à une diversité de paramètres. Le courant et la tension ont une influence sur la morphologie et la taille des

pores. L'éclairement, dans le cas du type n, détermine l'injection maximum que l'on peut atteindre. Le substrat de silicium, de par la nature de son dopage et son orientation cristalline, joue également un rôle sur l'orientation et la dimension des pores. La température influence également la vitesses de gravure (voir partie 2.2.2). Parmi ces différents facteurs, trois sont primordiaux car directement modulables pendant l'anodisation. Il s'agit du courant, de la tension et l'éclairement (cas du type n).

1.6.1.1 Anodisation commandée en tension ou en courant ?

L'anodisation à tension constante permet au système d'autoréguler le courant. Cela peut être utile dans certains cas de gravure de couches épaisses non homogènes. La gravure en régime potentiostatique est notamment absolument nécessaire lorsque des espèces réductrices sont présentes dans le système. C'est le cas notamment lorsque des masques de gravure en métal sont utilisés (voir partie 1.5.1.2).

L'anodisation à courant constant est préférable car elle permet une plus grande reproductibilité avec un meilleur contrôle de la porosité et de l'épaisseur. En effet, en travaillant à courant fixe, l'apport de charges est constant toute la durée de l'anodisation. La vitesse de gravure est ainsi bien mieux maîtrisée.

Le courant est un paramètre primordial car il détermine le régime de dissolution du silicium (divalente ou tétravalente, cf. partie 1.3.2). Dans le cas de la gravure de macropore, le courant détermine leur régime de formation (cristallographique ou gouverné par les lignes de courant, voir partie 1.4.1). Il joue fortement sur les caractéristiques de la couche obtenue (porosité, taille des pores, stabilité de la gravure...).

L'illumination est un paramètre important en cas d'anodisation des substrats de type n modérément dopés ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). L'intensité lumineuse permet de fixer le niveau d'injection de trous (minoritaires dans le type n) nécessaires à la réaction de dissolution du silicium. Autrement dit, l'injection maximale de courant est gouvernée par l'illumination.

1.6.1.2 Eclairement

Lors de l'anodisation du silicium de type n modérément dopé, l'apport de trous nécessaires à la réaction doit être assuré par l'éclairement de l'échantillon (généralement par la face arrière). La génération de paires électron-trous est assurée dès lors que l'énergie des photons incidents est supérieure à la largeur de la bande interdite du silicium (1,12 eV). Cela

correspond à une longueur d'onde inférieure à 1100 nm. Au-delà, aucune photo-génération n'est possible.

Le système d'éclairage le plus répandu utilise des lampes halogènes en quartz-tungstène (QTH) dont le spectre est présenté figure 21. Cette solution, que nous employons au laboratoire, possède toutefois un inconvénient majeur. Le spectre d'irradiance d'une telle lampe est en effet composé à 90% d'infrarouge qui participe à l'échauffement du système. Il est possible d'utiliser des filtres infrarouges au détriment de la puissance lumineuse ou bien encore d'avoir recours à un système de régulation de température au sein de la cuve.

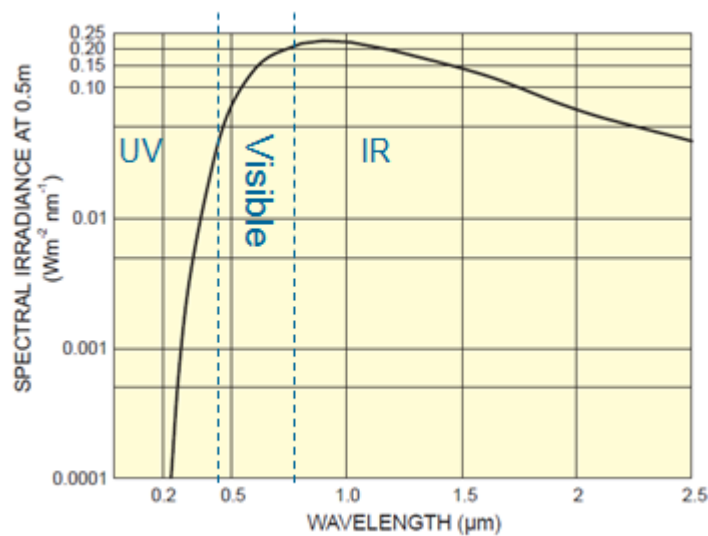


Figure 21. Spectre d'irradiance type d'une lampe QTH 1000 W (d'après les données du fabricant Oriel)

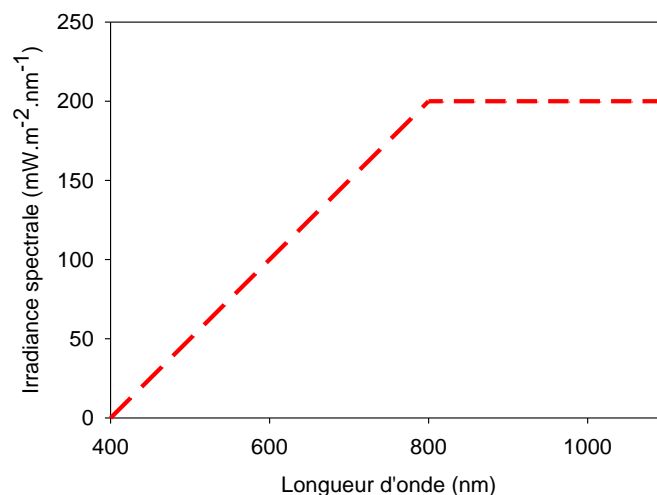


Figure 22. Spectre d'irradiance linéarisé typique d'une lampe halogène dans la bande de longueur d'onde 400-1100 nm (d'après Oriel et [104])

En se basant sur les données du constructeur (figure 21) et sur certains travaux [104], nous pouvons proposer une approximation de la puissance lumineuse effective (irradiance totale) dans la bande 400-1100 nm. En intégrant le spectre linéarisé présenté figure 22, nous obtenons une irradiance totale de 9 mW/cm² à 50 cm. En fonction de la proximité de la lampe avec la surface éclairée, cette valeur peut varier suivant l'équation 18 où E₂ est l'irradiance à la distance r₂ et E₁ est l'irradiance à la distance r₁. Toutefois, cette loi est valable dans le cas de distances supérieures de vingt à trente fois la dimension de la source (filament dans le cas de lampes à incandescence). Ainsi à 20 cm de l'échantillon l'irradiance est estimée à 55 mW/cm².

Équation 18
$$E_2 = E_1 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2$$

L'irradiance détermine directement le taux de génération de paires électrons-trous et donc le niveau de photo-courant maximum. Lorsque l'illumination n'est pas suffisante, elle limite le courant de diffusion des porteurs en dessous de J_{PS} (voir figure 23). Dans la configuration mise en œuvre au LMP et présentée dans la partie suivante, l'intensité lumineuse atteignant la plaquette est limitée par l'absorption de la lumière au travers la fenêtre de saphir et l'électrolyte, ainsi que par l'ombrage causé par l'électrode grillagée en platine. Ceci explique pourquoi le seuil de courant J_{PS} n'a jusqu'ici pas été atteint sur les caractéristiques I-V mesurées dans notre laboratoire dans des électrolytes HF concentrés de 5% à 30%.

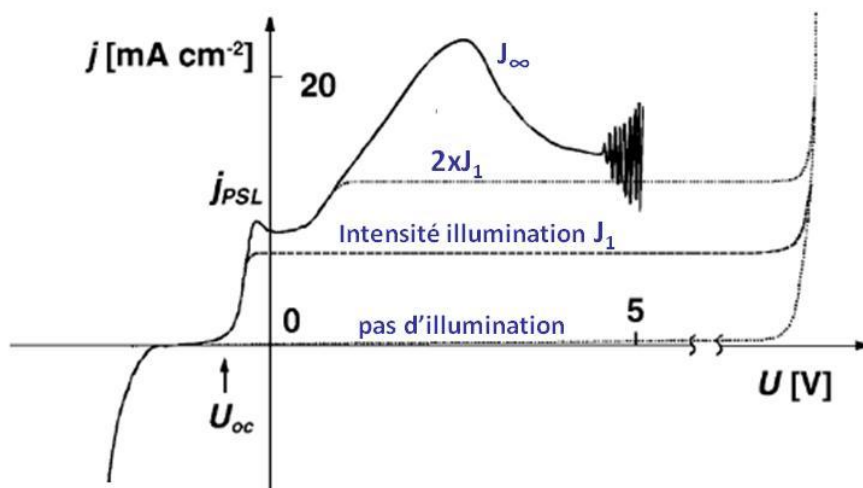


Figure 23. Influence de l'intensité lumineuse en face arrière sur le photo-courant limitant l'injection pour du silicium de type n modérément dopé. D'après [39].

1.6.2 Cellules électrochimiques

L'anodisation du silicium pour la formation de silicium poreux implique l'utilisation d'acide fluorhydrique. La première des contraintes est donc l'utilisation de matériaux inertes, face à cet acide. Généralement, les matériaux utilisés pour la conception de cuves dédiées à l'élaboration de silicium poreux sont le polychlorure de vinyle (PVC pour polyvinyl chloride), le polypropylène (PP), le polytetrafluoroéthylène (PTFE) ou encore le polyvinylidène (PVDF). Les électrodes sont généralement constituées de platine. Dans certains cas, il est nécessaire d'utiliser des matériaux transparents pour permettre l'éclairage (configuration à double réservoirs). Dans ce cas on pourra utiliser du saphir ou du PVC transparent.

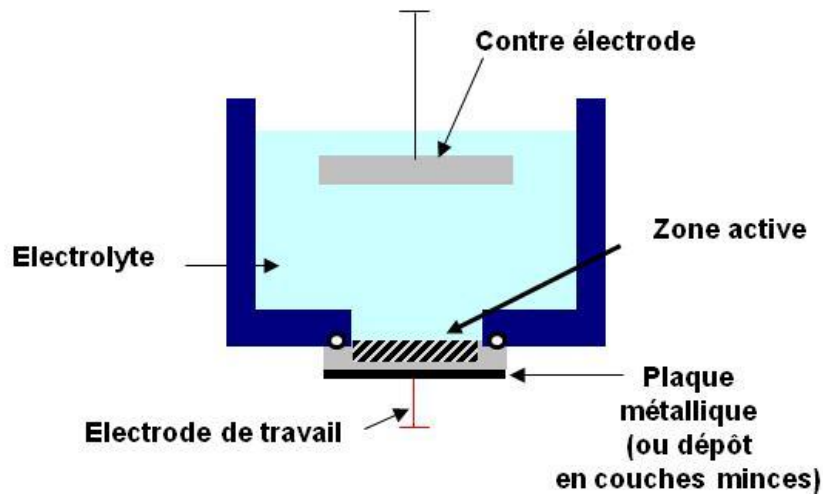


Figure 24. Schéma d'une cuve à simple réservoir.

La configuration de cuve la plus simple utilise un seul réservoir (figure 24). La plaquette de silicium à anodiser est placée sous ce dernier et y est maintenue par gravité. Les principaux avantages d'une telle configuration, au-delà de sa simplicité de mise en œuvre, sont la possibilité d'approcher une source lumineuse au plus près de la face arrière de l'échantillon anodisé et l'évacuation verticale des bulles de dihydrogène produites pendant la réaction. D'un autre côté, une telle configuration nécessite le transvasement ou le changement de l'électrolyte à chaque nouvelle gravure et n'autorise pas la gravure traversante pour des raisons évidentes de fuite. De plus, le contact sur la face arrière de l'échantillon à anodiser doit être réalisé en métal. La plaquette est alors contaminée.

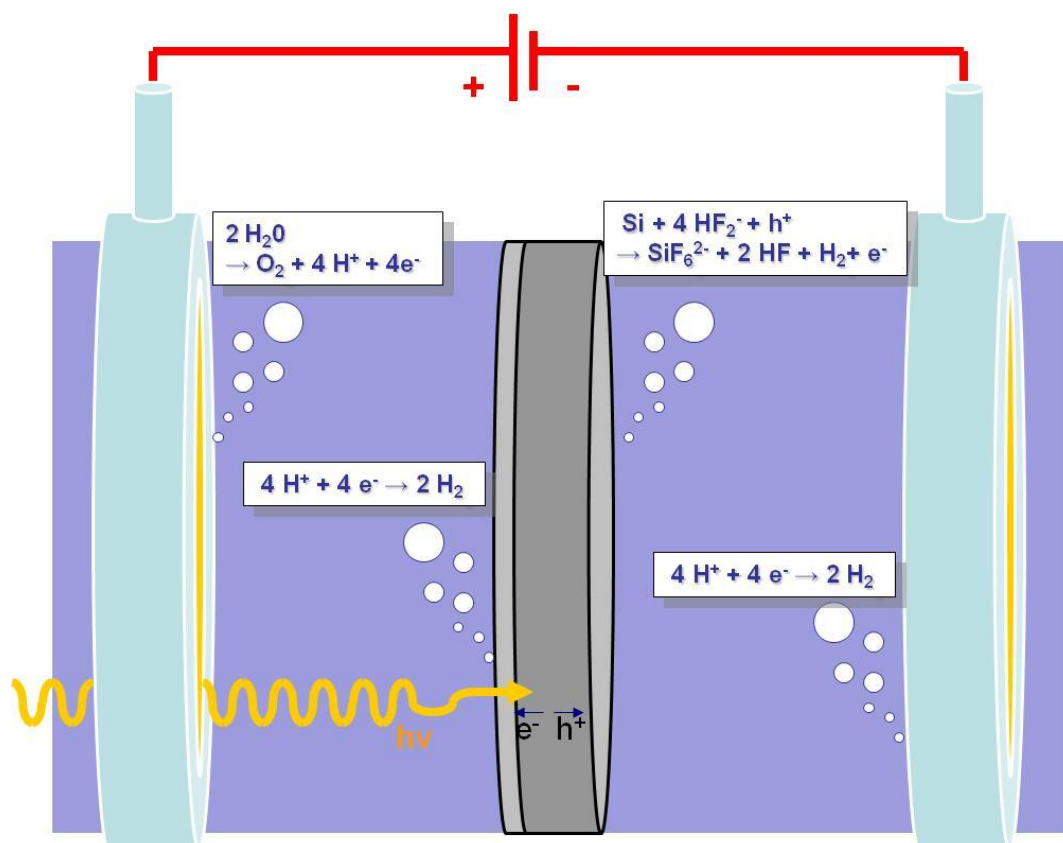


Figure 25. Schéma d'une cellule d'électrolyse à double réservoir et représentation des réactions électrochimiques de l'application d'un potentiel anodique sur la face avant (à droite) avec éclairage de la face arrière (à gauche) d'une plaquette de silicium. De gauche à droite se trouvent l'anode en platine, la cathode en silicium (face arrière de la plaquette), l'anode de silicium (face avant de la plaquette, siège des réactions de gravure), la cathode de platine.

Pour toutes ces raisons, nous avons finalement opté pour l'utilisation d'une configuration à double réservoir (figure 25).¹ Dans ce cas, la polarisation en face arrière est assurée par un contact électrolytique et l'éclairage est rendu possible à travers une fenêtre transparente et une électrode grillagée. L'homogénéité du potentiel appliqué sur la face arrière de la plaquette de silicium est donc optimale, pour peu que la surface soit suffisamment dopée, ce qui peut toutefois représenter une contrainte. Un autre inconvénient de cette technique réside dans le positionnement vertical de la plaquette. En effet, l'évacuation des bulles de dihydrogène en dehors de la couche poreuse est alors moins efficace qu'à l'horizontal. Moyennant ces deux contraintes, il n'est pas nécessaire de changer l'électrolyte à chaque expérience et la contamination métallique peut être évitée.

¹ On notera que la face arrière de l'échantillon voit les mêmes réactions cathodiques que la cathode en platine tandis que l'anode de platine est le siège de l'oxydation de l'eau en O_2 . La réaction de gravure prend place au niveau de l'anode de silicium.

1.6.3 Equipements du laboratoire

Les deux cellules électrochimiques dont nous disposons au LMP sont développées par la société allemande AMMT et reprennent la configuration à double réservoir illustrée figure 25. Les deux cuves sont globalement similaires et permettent l'anodisation de substrats de un à six pouces de diamètre. La figure 26 montre l'une de ces cuves. Chaque cuve possède une contenance de 8,2 L et est constituée de deux réservoirs en polypropylène. Pour permettre l'éclairage de l'échantillon, des hublots en saphir sont situés de part et d'autre des réservoirs. L'une des deux cuves possède un système de régulation thermique basée sur la recirculation de l'électrolytique entre le réservoir avant et un échangeur thermique.

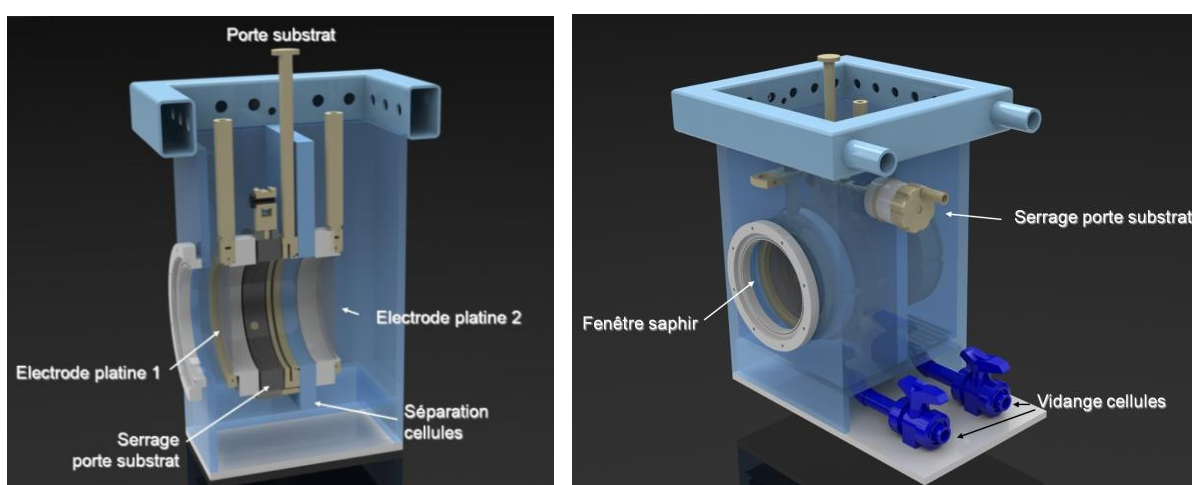


Figure 26. Coupe transversale et vue globale de la cellule électrochimique pour plaquettes de diamètres six pouces, développée par AMMT.

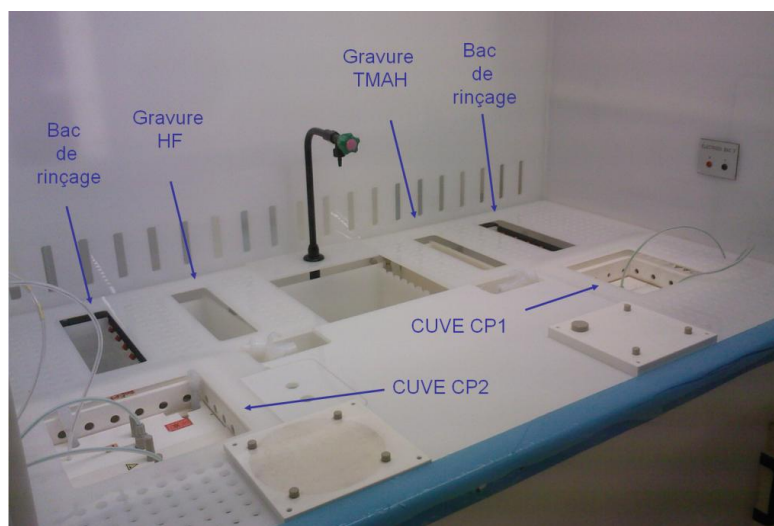


Figure 27. Hotte d'électrochimie du silicium avant raccordement des cuves.

La plaquette est placée dans un porte substrat adapté. Deux joints toriques assurent l'étanchéité au niveau de la plaquette et un autre est placé entre le porte-substrat et la paroi de séparation des réservoirs. Les porte-substrats disponibles permettent l'anodisation sur des surfaces circulaires de un et six pouces de diamètre. Pour permettre la polarisation homogène de la plaquette, deux électrodes grillagées en platine de 148 mm de diamètre sont disposées à 7 cm de part et d'autre de la plaquette.

La polarisation s'effectue au moyen de différents générateurs stabilisés. Pour les travaux mettant en jeu de fortes puissances, nous pouvons employer un potentiostat / galvanostat pouvant délivrer un courant de +/- 50 A sous une tension de +/- 10 V. Pour les travaux à faibles densités de puissance, nous disposons d'un source-mètre capable de délivrer un courant maximum de 1 A sous 20 V ou d'atteindre une tension de 210 V pour un courant limité à 10 mA. A noter enfin que depuis 2010 les cuves sont intégrées à une hotte dédiée à l'électrochimie du silicium (figure 27).

1.7 Conclusion

A travers ce premier chapitre nous avons exploré les différentes morphologies du silicium poreux. Nous avons vu que les applications pour ce matériau sont aussi nombreuses que prometteuses. Ceci nous a permis d'identifier des morphologies adaptées en matière d'élaboration de substrats pour applications RF et la réalisation d'interconnexions traversantes. Les principaux paramètres d'anodisation influant sur les caractéristiques des couches poreuses ont été mises en avant. Ainsi, concernant l'élaboration de substrats RF, deux candidats se dégagent : le silicium microporeux et le silicium mésoporeux.

Le silicium microporeux possède de très bonnes propriétés d'isolation électrique. La porosité et la profondeur des couches peuvent facilement être modulées en jouant sur les paramètres d'anodisation au cours de la gravure électrochimique. Cependant, la conductivité thermique du silicium microporeux est plus faible d'un ou deux ordres de grandeur que celle du verre, matériau que l'on cherche à concurrencer. Pour pallier cet inconvénient nous nous tournerons donc également vers le silicium mésoporeux.

Le silicium mésoporeux combine, en effet, des propriétés d'isolant électrique avec une conductivité thermique qui peut atteindre la dizaine de $W.m^{-1}.K^{-1}$, ce qui en fait un candidat très intéressant en tant que substrat RF. Ceci est d'autant plus intéressant que ses caractéristiques peuvent également être modulées en fonction des paramètres d'anodisation (courant, nature de l'électrolyte, résistivité du substrat).

Concernant la gravure anisotrope du silicium, ce chapitre nous aura également permis de retenir quelques pistes d'études de procédés électrochimiques très prometteuses. Ainsi, l'anodisation du silicium de type n modérément dopé permet de former des macropores fortement anisotropes qu'il est possible d'ordonner en matrice. Le caractère anisotrope de cette gravure en fait un candidat sérieux pour la réalisation de via traversants. D'autre part, dans l'optique d'une gravure localisée, nous avons vu que des mécanismes de claquage permettent de graver localement le silicium. Les pores obtenus par claquage constituent également une piste d'étude sérieuse à exploiter pour la gravure de via traversants localisés. Dans la même optique, la gravure sélective, dans l'obscurité, de caisson dopés p pourra être mise en pratique.

Une première évaluation de matériaux de masquage a également été présentée. Nous avons pu voir que les nitrures de silicium et dans une certaine mesure, les métaux, pouvaient offrir des solutions à la localisation de la gravure en cas d'anodisations longues.

Les deux chapitres suivants aborderont la mise en œuvre de procédés de fabrication de substrats pour applications RF et la réalisation de chemin d'interconnexion. Le second chapitre traitera de la réalisation de substrats mixtes en silicium et silicium poreux pour l'intégration de composants passifs RF. Le troisième chapitre décrira la mise en œuvre de procédés de gravure électrochimique, en tant qu'alternatives aux techniques de gravure plasma, pour la réalisation de via débouchants d'interconnexion dans le silicium.

Chapitre Deux :
Elaboration de substrats mixtes silicium –
silicium poreux pour l'intégration de
composants RF

2 Chapitre Deux : Elaboration de substrats mixtes silicium – silicium poreux pour l'intégration de composants RF

L'intégration de composants RF inductifs nécessite l'utilisation de substrats isolants à faibles pertes. Le silicium est un matériau privilégié pour l'intégration monolithique de composants microélectroniques. Il peut également satisfaire aux exigences de la RF en termes d'isolation électrique avec l'utilisation de substrats quasi intrinsèques, mais sa permittivité électrique élevée ($\epsilon'_r = 11,7$) entraîne des pertes capacitives rédhibitoires et n'évite pas la génération de pertes par courant de Foucault dans le cas de l'intégration d'inductances. De ce fait, les substrats majoritairement utilisés dans l'industrie pour la fabrication d'inductances est fait de verre. Ce matériau combine en effet d'excellentes propriétés d'isolant électrique avec une permittivité relative 3 fois plus faible et un angle de perte quasi nul, ce qui permet de limiter à la fois les pertes capacitives et les fuites par courant de Foucault. Toutefois le verre est un très mauvais conducteur thermique ce qui peut créer, dans le cas d'inductances de forte puissance, des problèmes d'auto échauffement des spires pouvant entraîner leur dégradation. De plus, l'emploi du verre dans l'industrie nécessite le développement de lignes de production spécifiques, car ce substrat n'est pas compatible avec les procédés de gravure HF utilisés dans les filières silicium. Enfin, il est impossible avec l'emploi de la filière verre, d'intégrer sur une même puce des composants actifs et passifs.

Le silicium poreux est un candidat potentiel qui satisfait les critères de compatibilité avec la technologie dite CMOS et les lignes de fabrication "silicium". Les couches micro ou mésoporeuses possèdent, dans une moindre mesure que le verre, de très bonnes propriétés d'isolation électrique. En outre, le silicium mésoporeux possède une conductivité thermique sensiblement plus élevée que le verre. De plus, des régions entières en silicium poreux peuvent être localisées en n'importe quel endroit d'une plaquette de silicium et permettre ainsi une intégration monolithique de composants actifs et passifs (notion de substrats mixtes).

Dans cette partie, nous présenterons un bref état de l'art retraçant la caractérisation du silicium poreux à haute fréquence et son utilisation dans des applications RF. Ensuite, afin de multiplier les possibilités d'intégration, nous présenterons des résultats d'élaboration de

couches poreuses obtenus à partir de différents substrats de silicium. Ainsi, nous montrerons des substrats mixtes originaux intégrant des couches mésoporeuses homogènes dans deux types de substrats de silicium (type p fortement résistif et type n fortement dopé) ainsi que des caissons "bicouches" méso/macroporeux. Puis nous nous intéresserons à l'introduction de ces substrats dans des procédés de réalisation de composants passifs RF (inductances et lignes de transmission). Ces dispositifs nous permettront d'estimer les caractéristiques de ces matériaux. Enfin, nous proposerons quelques perspectives à cette étude.

2.1 Etat de l'art

Dans ce bref état de l'art, nous présenterons tout d'abord les types de substrats et les dispositifs rencontrés dans la littérature. Ensuite, nous décrirons les caractéristiques électriques du matériaux poreux à travers sa permittivité et sa conductivité. Puis, nous aborderons quelques notions concernant la caractérisation des dispositifs RF. Enfin, pour clore cet état de l'art, nous présenterons quelques résultats préliminaires de simulations de performances d'inductances sur silicium poreux.

2.1.1 Substrats et composants passifs RF reportés dans la littérature

Les dispositifs RF sur silicium poreux les plus souvent reportés sont essentiellement des lignes coplanaires [57, 105, 106] et des inductances planaires [41, 107-111]. Les performances de ces composants, bien qu'inférieures à celle des composants sur verre, sont bien meilleures que sur silicium massif et ouvre une perspective d'application dans le domaine de la RF intégrée sur silicium.

La plupart des substrats rencontrés dans la littérature intègrent des couches de silicium microporeux ou mésoporeux réalisées à partir de substrats silicium de type p modérément ($N_A \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [107] ou fortement dopés ($N_A > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [108, 111]. Les couches employées sont généralement d'épaisseur modérée avec une porosité élevée située entre 70% et 80%. Nous n'avons pu trouver aucune étude concernant l'utilisation de substrats mésoporeux obtenus à partir de couches de type n⁺. De plus, à notre connaissance, le LMP est le seul laboratoire à proposer l'utilisation et la synthèse de silicium mésoporeux épais obtenu à partir de silicium de type p fortement résistif [112].

2.1.2 Caractérisation des substrats

La fabrication de composants RF implique l'utilisation de substrats privilégiant des faibles pertes énergétiques. Ces pertes sont de deux types. Les pertes capacitatives par couplage avec le substrat et les pertes par courant de Foucault induites dans le substrat. Les premières sont liées à la partie réelle de la permittivité ϵ du matériau et les secondes à sa conductivité électrique σ , c'est-à-dire la partie imaginaire de la permittivité. Lors de la réalisation de substrats mixtes silicium/silicium poreux on cherchera, pour minimiser les pertes, à diminuer ces termes en jouant notamment sur la porosité du matériau. Comme nous le verrons, l'épaisseur de la couche poreuse devra également être maximisée afin de minimiser l'influence du substrat massif sous-jacent sur la valeur de la permittivité effective de l'empilement silicium poreux / silicium formant le substrat mixte.

2.1.2.1 Permittivité électrique

Des mesures effectuées entre 1 MHz [113] et plusieurs dizaines de GHz [114] ont permis de montrer que l'évolution de la permittivité en fonction de la porosité variait linéairement selon une loi de type Vegard [115] (cf. équation 19 et figure 28). Cette expression peut se réécrire en faisant apparaître la part des pores remplis d'air, de permittivité ϵ_{air} , sur celle des parois des pores, de permittivité ϵ_{Si} , en fonction de la porosité (équation 20).

Équation 19 $\epsilon_r = 11,7 - (0,107 \times \text{porosité}(\%))$

Équation 20 $\epsilon_r = \epsilon_{Si} \cdot (1 - \text{porosité}) + \epsilon_{air} \cdot \text{porosité}$

Par ailleurs, dans le cas d'une porosité moyenne (< 60%), une oxydation thermique de la couche poreuse peut conduire à une forte réduction de sa permittivité. Néanmoins, le recours à ce type d'oxydation suppose de travailler à une porosité réduite. En effet, l'expansion volumique induite par l'oxydation du silicium, dans un rapport 2,27 [116], peut générer des contraintes et entraîner une déformation du substrat poreux. Ainsi, du silicium poreux pourra être totalement oxydé sans aucune déformation, si sa porosité atteint 56% [117]. La croissance d'un oxyde stable dans des couches poreuses a été mise en pratique pour la réalisation de caissons d'isolation épais par la technologie dite FIPOS (Full Isolation Porous Oxidated Silicon) [5, 118]. Néanmoins, d'après les mesures présentées figure 28, nous voyons qu'une porosité élevée peut également nous permettre de minimiser la permittivité effective des substrats poreux bien en deçà de ϵ_{SiO_2} (3,9). Dans la suite de cette étude, nous nous contenteront d'évaluer les propriétés de couches poreuses non oxydées.

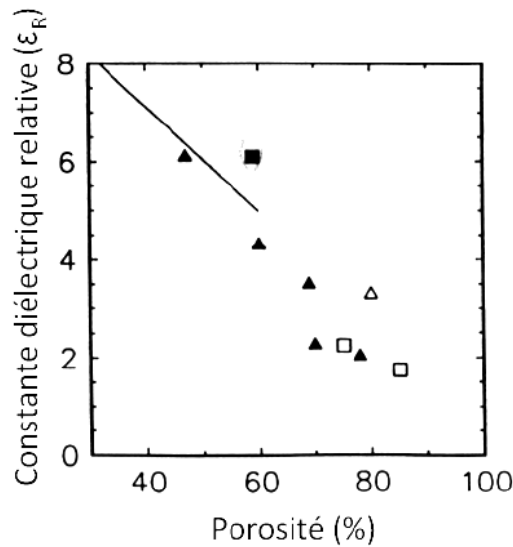


Figure 28. Evolution de la permittivité relative en fonction de la porosité de couches méso ou microporeuses. Les mesures ont été effectuées par différents auteurs. Extrait de [113]

2.1.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique peut être définie à partir de la partie imaginaire de la permittivité (voir équation 21). Dans cette équation, le terme imaginaire ϵ'' peut, selon l'équation de Drude, être exprimé comme le rapport de la conductivité σ sur la pulsation ω (équation 22)

Équation 21 $\epsilon = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$

Équation 22 $\epsilon'' = \frac{\sigma(\omega)}{\omega}$

Cette valeur peut être reliée à la définition de l'angle de perte (équation 23) dont la tangente est une grandeur caractéristique des pertes dans le substrat.

Équation 23 $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$

La conductivité peut être directement mesurée par une méthode en réflexion à l'aide d'une sonde coaxiale [119, 120], mais peut également être extraite à partir de la mesure des paramètres S d'une ligne coplanaire [121, 122]. Peu d'études ont été menées sur l'évolution en fréquence de ce paramètre. Cependant M. Ben Chorin *et al.* [123] ont mesuré des valeurs inférieures à 10^{-6} S.m⁻¹ jusqu'à 100 kHz pour du silicium microporeux de porosité importante.

Autour du gigahertz, la conductivité peut être évaluée entre 10^{-4} et 10^{-2} S.m⁻¹ pour des substrats microporeux d'une porosité de 50% [124].

Comme nous l'avons vu, les paramètres ϵ et σ vont jouer sur les performances des dispositifs. La caractérisation électrique de ces derniers va également permettre l'estimation des caractéristiques du substrat.

2.1.3 Caractérisation des dispositifs

La caractérisation d'un dispositif RF est généralement effectuée à partir de la mesure de ses paramètres S [125]. A partir de la mesure des paramètres S d'une ligne coplanaire, S_{21} notamment, il est possible de déterminer directement les pertes d'insertions générées par la ligne. Elles sont dues à la résistivité de la ligne mais également aux courants de fuite dans le substrat. La mesure de ces pertes permet donc d'estimer les caractéristiques électriques du substrat.

La mesure des paramètres S d'une inductance (S_{11} ou S_{21} , mesure deux ports) va permettre de renseigner ses caractéristiques principales que sont sa fréquence de résonance et son facteur de qualité. La fréquence de résonance, dans le cas d'une insertion en série, correspond notamment à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire du paramètre Y_{21} (obtenu à partir de la transformation de la matrice S en matrice admittance) s'annule c'est-à-dire lorsque la valeur de l'inductance (L_{21}) passe par zéro. Au-delà de cette fréquence, le composant ne présente plus un comportement inductif mais capacitif. La fréquence de résonance correspond donc à la limite d'utilisation de l'inductance.

Le facteur de qualité peut être défini à partir de la matrice admittance (Y) déduite des paramètres S. Il correspond au rapport de la partie imaginaire du paramètre Y_{11} sur sa partie réelle (équation 24).

$$\text{Équation 24} \quad Q_{11} = -\frac{\text{Im}(Y_{11})}{\text{Re}(Y_{11})}$$

Le facteur de qualité est diminué d'une part, par la résistivité des pistes (correspondant à la partie réelle de Y_{11}) et d'autre part, par la contribution de toutes les pertes subies par le composant notamment dues au couplage capacitif avec le substrat et à l'induction de courants de Foucault. Sa valeur est donc directement liée aux caractéristiques du substrat. Ce paramètre est donc primordial pour l'estimation des caractéristiques électriques des substrats poreux.

2.1.4 Simulations

Afin d'obtenir une première estimation de l'influence des paramètres technologiques (épaisseur et porosité) d'une couche de silicium poreux sur les performances électriques d'une inductance en cuivre, des simulations sous HFSS ont été effectuées [112]. Les paramètres géométriques de l'inductance sont (figure 29):

- Epaisseur de la piste : $W = 30 \mu\text{m}$
- Espacement inter-piste : $S = 20 \mu\text{m}$
- Rayon de courbure interne : $R_{int} = 75 \mu\text{m}$
- Nombre de tours : 3,5 tours
- Distance au plan de masse : $S_g = 50 \mu\text{m}$

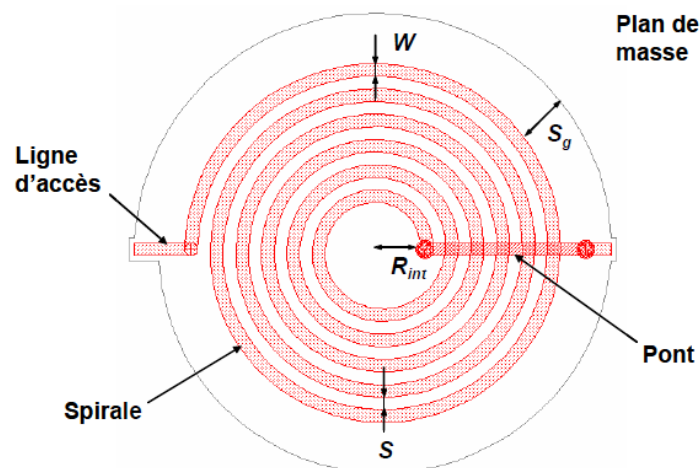


Figure 29. Schéma général d'une inductance spiralée. Les principaux paramètres de l'inductance sont indiquées : W est la largeur de la piste, S est l'espacement inter-piste, R_{int} est le rayon de courbure interne et S_g est la distance au plan de masse [117].

Dans le cas général, l'évolution du facteur de qualité de l'inductance en fonction de la fréquence passe par un maximum (figure 30). C'est ce facteur de qualité maximal que nous considérons ici. Les caractéristiques de l'inductance sont simulées sur un substrat possédant les caractéristiques électriques d'une couche de silicium mésoporeux. L'évolution du facteur de qualité maximale et de la fréquence de résonance de l'inductance est représentée en fonction de la porosité (figure 31) et de l'épaisseur (figure 32) de la couche de silicium poreux.

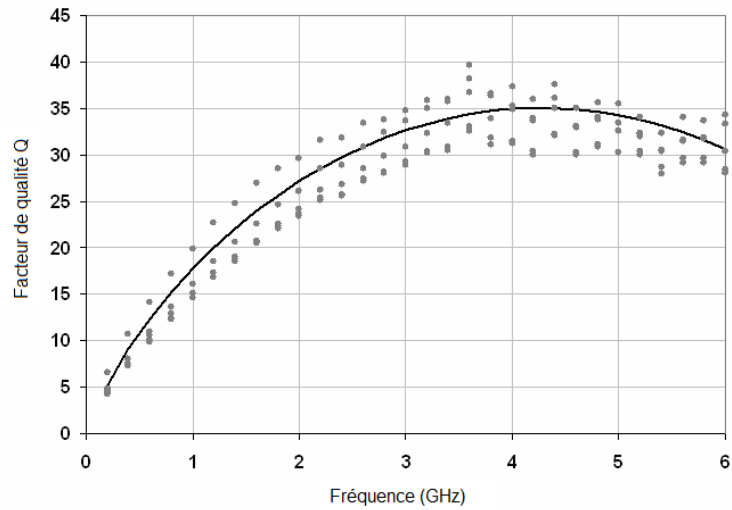


Figure 30. Evolution typique du facteur de qualité d'une inductance en fonction de la fréquence mesuré (point) et simulé (ligne) dans le cas d'une inductance sur verre [112].

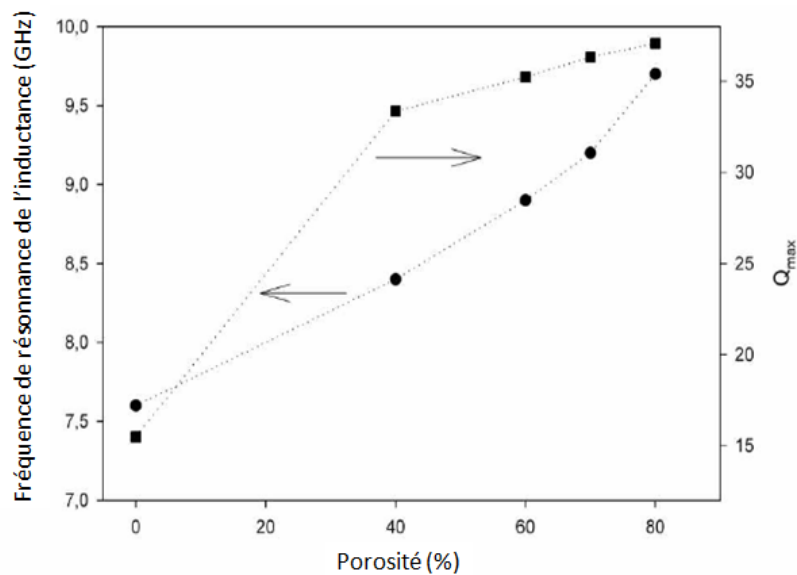


Figure 31. Simulation sous HFSS de l'évolution du facteur de qualité maximum et de la fréquence de résonance d'une inductance reposant sur 300 μm de silicium poreux en fonction de sa porosité [112].

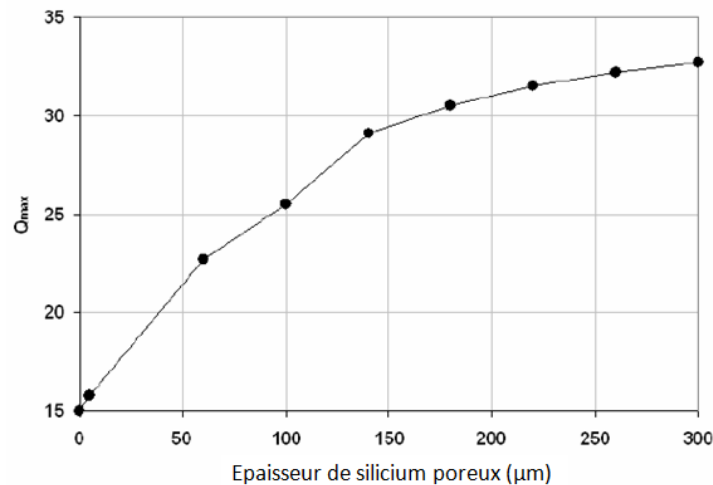


Figure 32. Evolution du facteur de qualité maximum d'une inductance simulée en fonction de l'épaisseur d'une couche de silicium poreux de porosité égale à 60% [112].

En observant les caractéristiques de la figure 31 on constate une augmentation de la fréquence de résonance avec la porosité. Le facteur de qualité maximal, quant à lui, ne croît que très légèrement (de 34 à 37) lorsque la porosité varie de 40% à 80%. Le facteur de qualité est en revanche beaucoup plus sensible à la variation d'épaisseur, comme on peut le voir sur la figure 32, à porosité constante. D'autre part, cette étude fait également ressortir une influence négligeable de la conductivité sur la valeur maximale du facteur de qualité, en dessous de 10^{-3} S.m^{-1} [112].

2.1.5 Conclusion

Dans la littérature, de très nombreuses applications utilisent le silicium poreux en tant que substrat RF. Les types de couches poreuses utilisées sont essentiellement micro et mésoporeuses, et sont obtenues à partir de silicium de type p (respectivement modérément et fortement dopées). Les performances des composants RF sont intimement liées à la conductivité et à la permittivité du substrat. Il faudra chercher à minimiser ces deux valeurs. La permittivité est dépendante de la porosité suivant une loi de Vegard. Néanmoins, des simulations ont montré qu'une porosité de 60% permettait d'obtenir des facteurs de qualité satisfaisants. Ces simulations ont également montré une influence non négligeable de l'épaisseur de la couche poreuse sur les caractéristiques RF. Nous verrons plus loin, en effet, que le substrat massif sous-jacent conserve une influence sur la permittivité effective du substrat mixte en silicium et silicium poreux.

En gardant à l'esprit ces résultats, nous nous efforcerons dans les parties suivantes d'élaborer des couches originales ou peu rencontrées dans la littérature, et permettant de répondre au mieux aux caractéristiques d'isolation électriques essentielles au fonctionnement de composants passifs fonctionnant dans le domaine RF.

2.2 Elaboration de substrats mésoporeux dans silicium de type p fortement résistif

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'obtention de micropores ou de mésopores dans du silicium de type p s'observait principalement dans des substrats fortement ou moyennement dopés ($N_A \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). En dessous de ce niveau de dopage l'anodisation du silicium conduit généralement à la formation de macropores pouvant être remplis plus ou moins intégralement de silicium microporeux [25].

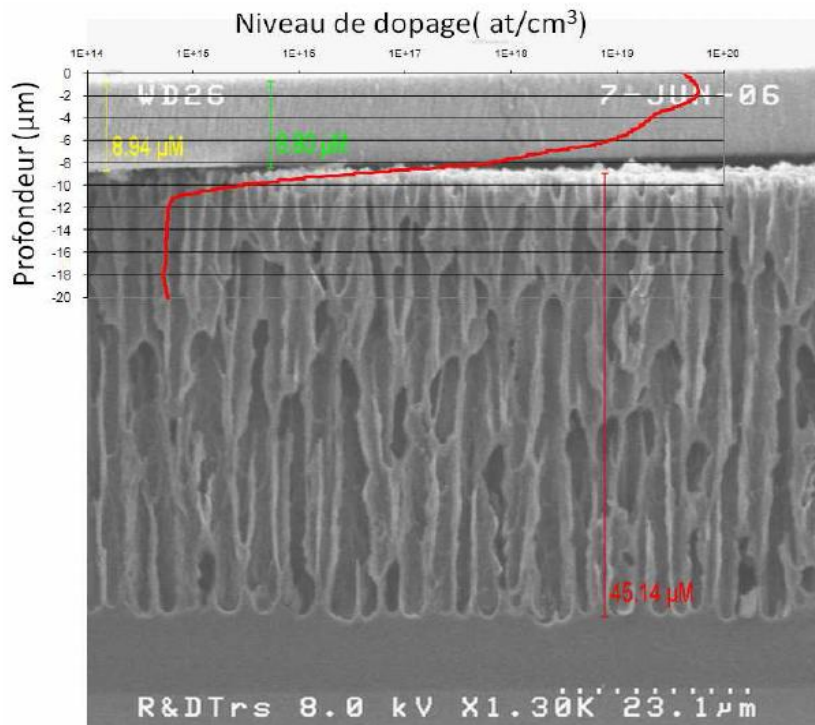


Figure 33. Structure obtenue pour une durée de 1h à 29 mA/cm² dans un électrolyte composé de HF et d'eau (30% vol.) + Triton® X100. La plaquette de type p (100) 30-50 ohms.cm a été préalablement dopée par pré-dépôt de bore sur les 2 faces. L'évolution du niveau de dopage actif initial, mesurée par spreading resistance, est représentée en superposition.

La figure 33 illustre ce comportement. Pour un niveau de dopage N_A compris entre 10^{18} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} , la couche obtenue est mésoporeuse. Entre 10^{18} at/cm^3 et 10^{16} at/cm^3 on

remarque une zone de rupture. Cette zone correspond à du silicium microporeux de très grande porosité dont la faible tenue mécanique a conduit à l'effondrement de la couche lors du clivage. En effet si la porosité est relativement constante pour des niveaux de dopage supérieurs à 10^{18} at/cm³, celle-ci s'accroît considérablement pour des valeurs comprises entre 10^{16} at/cm³ et 10^{18} at/cm³ [24]. La couche inférieure correspond à un niveau de dopage de l'ordre de 10^{15} cm⁻³. A ce niveau de dopage, on entre généralement dans un régime de formation de macropores.

Malgré cela, nous avons tout de même approfondi l'utilisation de substrat fortement résistifs compte tenu des applications potentielles intéressantes en microélectronique de puissance, et notamment en matière d'intégration de conducteurs métalliques. Les substrats utilisés dans cette partie sont du silicium de type p de résistivité 30-50 Ω.cm. Comme nous allons le voir l'obtention de silicium nanostructuré à des niveaux de dopage inférieurs à 10^{15} cm⁻³ est possible en jouant sur la nature de l'électrolyte.

2.2.1 Conditions d'obtention de couches de silicium poreux nanostructurées dans du silicium de type p fortement résistif

Le rôle important de la nature de l'électrolyte sur le type de pores obtenus dans du silicium haute résistivité est bien connu. Les concentrations en espèces réactives (HF, HF₂⁻) ont un impact direct sur le régime de formation (gravure de micropores ou de macropores) [42]. Directement liée à la concentration en HF, la résistivité de l'électrolyte, vis-à-vis de celle du substrat, exerce également une forte influence sur la dimension des pores [79]. De plus, le régime macroporeux est lié aux propriétés isolantes des zones désertées en porteurs ; la taille des parois, dans le cas du silicium de type p, est directement conditionnée par la ZCE [126]. Lorsque nous essayons d'obtenir des micropores à partir d'un substrat fortement résistif, nous devons jouer essentiellement sur la nature de l'électrolyte afin de modifier les caractéristiques de l'interface HF|Si.

Nous comparerons tout d'abord les résultats obtenus avec deux électrolytes aqueux respectivement constitués à 30% et 15% de HF. Afin de parvenir à des profondeurs de gravure importante, 3 mL d'un savon commercial, le Triton® X100, est ajouté dans chacun de ces électrolytes en tant que surfactant. Ce dernier est électriquement neutre et ne prend pas part à la réaction de dissolution. Il garantit la bonne pénétration de l'électrolyte dans la profondeur du pore et facilite, comme nous le verrons plus loin, le dégagement des bulles de dihydrogène formé lors de la réaction de dissolution. Dans un second temps, dans l'électrolyte composé de HF 30%, le surfactant sera remplacé par une espèce anionique :

l'acide acétique. Nous observerons ainsi l'influence sur le transfert de charge, à l'interface HF|Si, d'une espèce chargée négativement lors de l'anodisation ainsi que le résultat d'une telle anodisation sur la morphologie de la couche.

2.2.1.1 Effet de la concentration en HF sur la morphologie des pores

A toute fin d'identifier les conditions nécessaires à l'élaboration de couche de silicium nanostructuré dans un substrat de type p fortement résistif (30-50 Ω .cm), nous étudions l'effet de la concentration en HF d'un électrolyte, auquel nous avons ajouté 3 mL de Triton® X100, sur la morphologie des couches obtenues. Avec ce type d'électrolyte (HF + Triton® X100) l'anodisation a pour effet de produire des couches macroporeuses (figure 34). Cependant, des différences notables apparaissent lorsque l'on joue sur la concentration en HF.

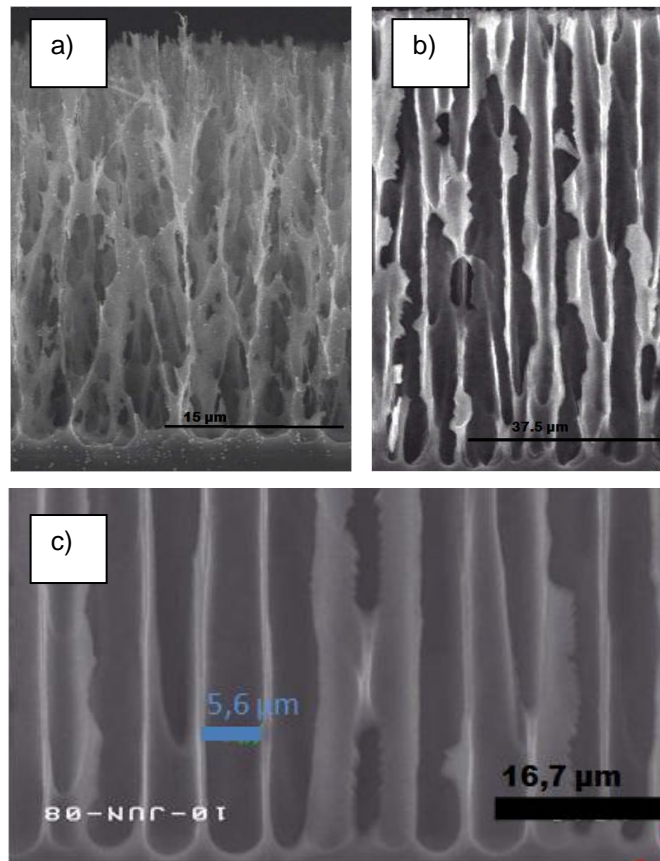


Figure 34. Clichés MEB montrant plusieurs résultats d'anodisations à courant constant du silicium de type p de résistivité de 30-50 Ω .cm. (a) Anodisation à 11 mA/cm² dans HF 30% et Triton® X100 pendant une heure. (b) Anodisation à 11 mA/cm² dans HF 15% et Triton® X100 pendant trois heures. (c) Anodisation à 22 mA/cm² dans HF 15% et Triton® X100 pendant trois heures.

L'anodisation dans HF 30% conduit à la formation d'une structure macroporeuse désordonnée avec des parois de pores très abimées. La figure 34.a illustre cette morphologie. Les parois sont très fines et les pores, se propagent de manière chaotique, résultat typique d'un régime de gravure contrôlé essentiellement par les lignes de courant. En diminuant la concentration en HF à 15%, les pores adoptent une morphologie colonnaire bien plus clairement définis. A courant faible ($J = 11 \text{ mA/cm}^2$), le régime de formation est à la lisière entre un régime cristallographique et un régime contrôlé par la direction des lignes de courant. Les pores ont des parois rectilignes plus épaisses orientées selon dans la direction cristallographique du silicium. Le fond des pores montrent cependant une tendance à fourcher, ce qui révèle une influence des lignes de courant sur la direction de la gravure. (figure 34.b). En augmentant le courant d'anodisation à $J = 22 \text{ mA/cm}^2$, les pores sont bien plus rectilignes avec des fonds de pores légèrement plus pointu, typique d'un régime de gravure cristallographique (figure 34.c).

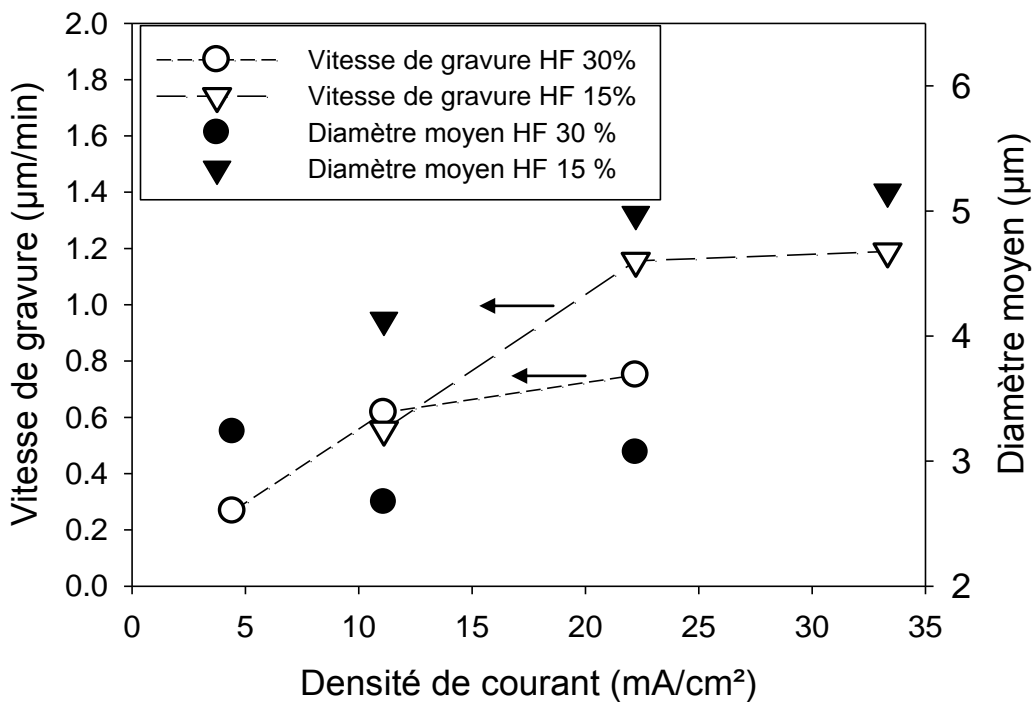


Figure 35. Vitesse de gravure et diamètre moyen des pores en fonction de la densité de courant injectée à l'anode, dans le cas de la gravure de silicium de type p 30-50 Ω.cm dans des électrolytiques contenant 15 et 30% de HF accompagnés de Triton® X100 en tant que surfactant.

Le passage d'un régime de gravure à l'autre peut s'observer en considérant les caractéristiques de la figure 35 montrant l'évolution de la vitesse de gravure dans la solution

de HF diluées à 15%. Ainsi, la vitesse de gravure augmente fortement entre 11 mA/cm² et 22 mA/cm², puis ne varie plus au-delà. Cette transition, aux alentours de 22 mA/cm², accompagne le changement de morphologie observé entre la figure 34.b et la figure 34.c. Si l'on compare les vitesses de gravure obtenues dans les deux électrolytes HF 15% et HF 30%, on observe qu'à 11 mA/cm², celles-ci sont sensiblement identiques, tandis qu'à 22 mA/cm², la vitesse de gravure dans l'acide HF dilué à 15% devient considérablement plus importante. Le changement de régime de formation pourrait être à l'origine de la stabilisation de la vitesse de gravure dans HF 15% et de son augmentation drastique comparé à celle dans l'électrolyte dilué à 30%. D'autre part, on notera que le diamètre moyen des pores (mesuré en fond de pore) est sensiblement plus grand dans le cas de l'anodisation dans HF 15%.

D'une manière générale, on constate que la diminution de la concentration en HF dans l'électrolyte favorise l'apparition du régime « cristallographique » de progression des pores. Cela se traduit, en termes de morphologie, par des pores d'autant plus droits et larges que la concentration en HF est faible. Cette dernière a donc une influence particulière sur le diamètre des pores. Cette conclusion est en accord avec la frontière empirique de changement de régimes, entre une croissance gouvernée par la direction des lignes de courant et une croissance gouvernées par les directions cristallographiques du matériau, proposée par J-N Chazalviel [127]. De plus, si l'on considère une gravure plus longue : 6 heures à 22 mA/cm² dans HF 30% (voir figure 36), on remarque un changement de morphologie sur la partie inférieure de la couche correspondant à la fin de la gravure. En observant l'allure de la partie supérieure de la couche macroporeuse sur la figure 36.a, on retrouve une morphologie abimée avec des pores rectilignes communiquant entre eux déjà constatée figure 32.a. La partie la plus profonde de la couche présente des macropores beaucoup plus rectilignes et plus nettement définis (figure 36.b). La morphologie des pores en fond de couche se rapproche de celle observée sur la figure 34.b. Tout cela vient renforcer l'hypothèse d'un changement de morphologie en lien avec une diminution locale de la concentration en HF en fond de pores, due à la limite de diffusion des espèces ionisées sur la profondeur des pores.

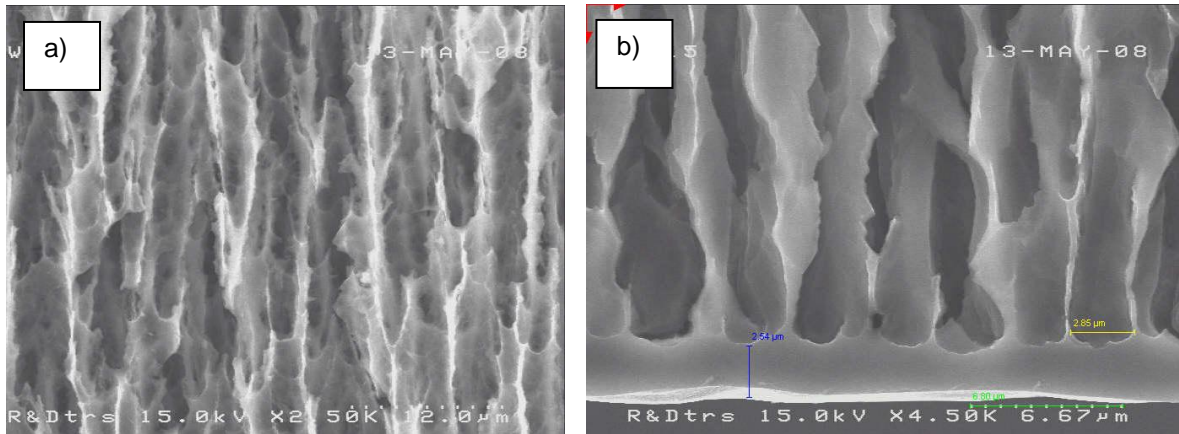
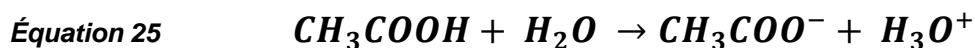


Figure 36. Clichés MEB montrant le résultat de l'anodisation de silicium de type p (30-50 Ω.cm) dans de l'acide HF 30% additionné de Triton® X100 pendant six heures à 22 mA/cm². (a) Haut de la couche, en début de gravure (x2500). (b) Fond de la couche, en fin de gravure (x4500).

De ces observations, nous pouvons d'ores et déjà considérer que l'obtention de couches microporeuses ou mésoporeuses à partir de substrats fortement résistifs nécessitera l'utilisation d'électrolytes concentrés. En effet, dans le cadre de l'élaboration de substrats poreux épais et isolants pour applications RF, il sera préférable de chercher à réduire le plus possible aussi bien la dimension des parois que celle des pores pour atteindre des régimes de formation de micropores, et l'augmentation de la concentration en HF joue favorablement en ce sens.

2.2.1.2 Adjonction d'acide acétique

Après avoir joué sur la concentration de l'électrolyte, étudions maintenant l'effet d'un changement de surfactant. Notre choix d'étude s'est initialement porté sur l'utilisation de l'acide acétique. La protolyse de l'acide acétique dans l'eau conduit à sa dissociation en ions CH₃COO⁻ et H⁺ (équation 25)



Il est connu que les ions acétates CH₃COO⁻ ont tendance à s'adsorber à la surface du silicium [128, 129]. L'adsorption d'anions à la surface du Si peut alors conduire à l'abaissement de la barrière de potentiel suivant le mécanisme proposé figure 37. La présence de charges négatives à la surface du silicium entraîne une diminution de la courbure des bandes dans un semi-conducteur de type p, conduisant ici à l'abaissement de la hauteur de barrière HF|Si (qV_B) des trous. L'émission thermoïonique des trous au-dessus

de la barrière s'en retrouve alors facilitée, favorisant ainsi la formation de silicium microporeux (voir partie 1.4).

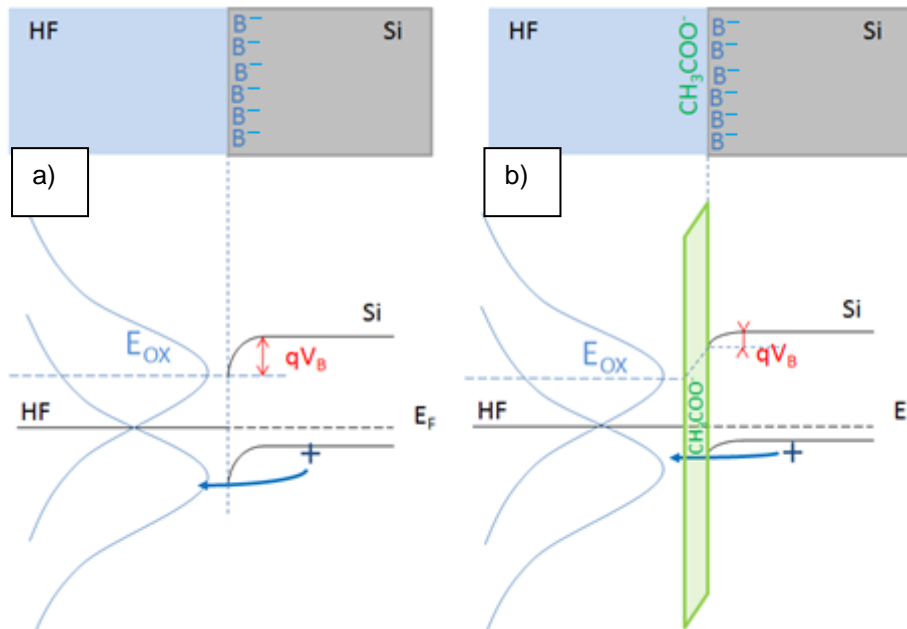


Figure 37. Diagramme de bandes d'énergie à l'interface HF/Si. Les espèces ionisées dans le silicium sont représentées. (a) HF aqueux sans additifs. (b) HF aqueux avec adjonction d'acide acétique.

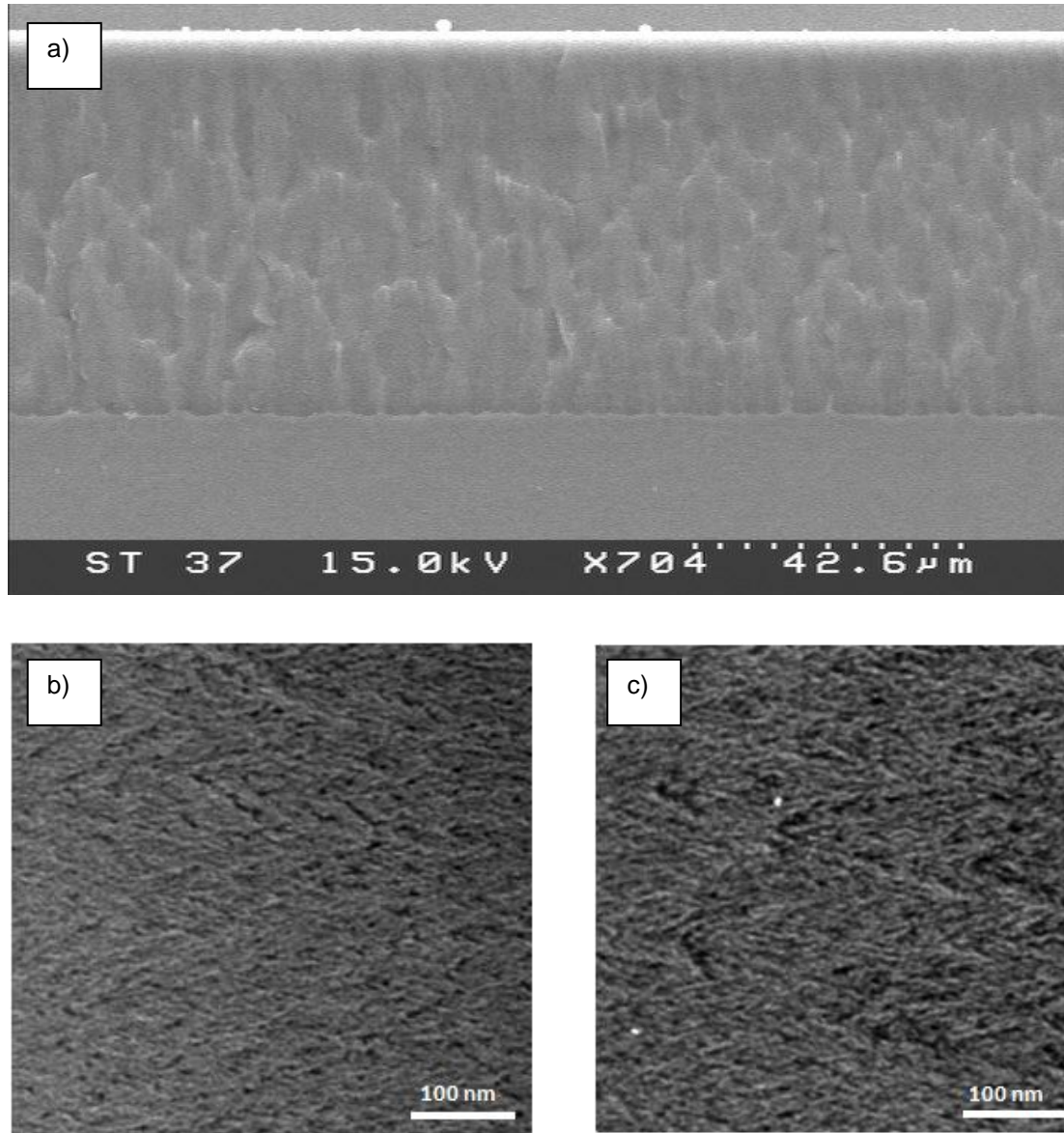


Figure 38. Silicium mésoporeux obtenu par anodisation d'un substrat de silicium fortement résistif 30-50 Ω .cm dans un électrolyte constitué de HF 50% : CH₃COOH : H₂O (4,63 : 2,14 : 1,43). (a) Cliché MEB de la tranche d'un échantillon anodisé à 60 mA/cm² pendant une heure. (b) et (c) Clichés de couches anodisées à 29 mA/cm² (b) et 58 mA/cm² (c) obtenus par reconstitution tomographique, d'après des clichés TEM, réalisés au Karlsruhe Institute of Technology.

Comme le montre la figure 38.a, l'anodisation de silicium 30-50 Ω .cm, dans un électrolyte constitué de HF 50% : CH₃COOH : H₂O dans les proportions 4,63 : 2,14 : 1,43 (correspondant à une concentration massique d'acide fluorhydrique de 30%), conduit à la formation d'une couche de morphologie fondamentalement différente de celles observées jusqu'ici. Des clichés tomographiques, réalisés au Karlsruhe Institute of Technology, ont permis de caractériser plus précisément le silicium poreux obtenu (figure 38.b et c). Selon la

valeur du courant d'anodisation utilisée, 29 mA/cm² (figure 38.b) et 58 mA/cm² (figure 38.c), la taille moyenne des pores est respectivement de 7 et 15 nm. Ceci classe le matériau obtenu dans la catégorie du silicium mésoporeux. Cependant, sa morphologie est particulière. En effet, le silicium mésoporeux obtenu par anodisation du silicium fortement dopé, adopte généralement une structure colonnaire. Ici, la morphologie semble plus proche de celle du silicium microporeux.

De plus, comme on peut le voir sur la figure 39, le retrait de la couche mésoporeuse par attaque KOH révèle un squelette de nano-fils monocristallins préservés de la gravure. Il s'agit en réalité des vestiges d'une structure macroporeuse. Les filaments présentent des dimensions inférieures à 500 nm et sont espacés de 3 à 4 µm. Cet espacement correspond à la dimension du diamètre des pores mesurés précédemment dans la solution de HF diluée avec de l'acide acétique (cf. figure 35). Ainsi, l'anodisation du silicium de type p fortement résistif conduit à la formation d'une structure macroporeuse dont les pores aux parois très fines sont remplis de silicium mésoporeux (figure 38.a).

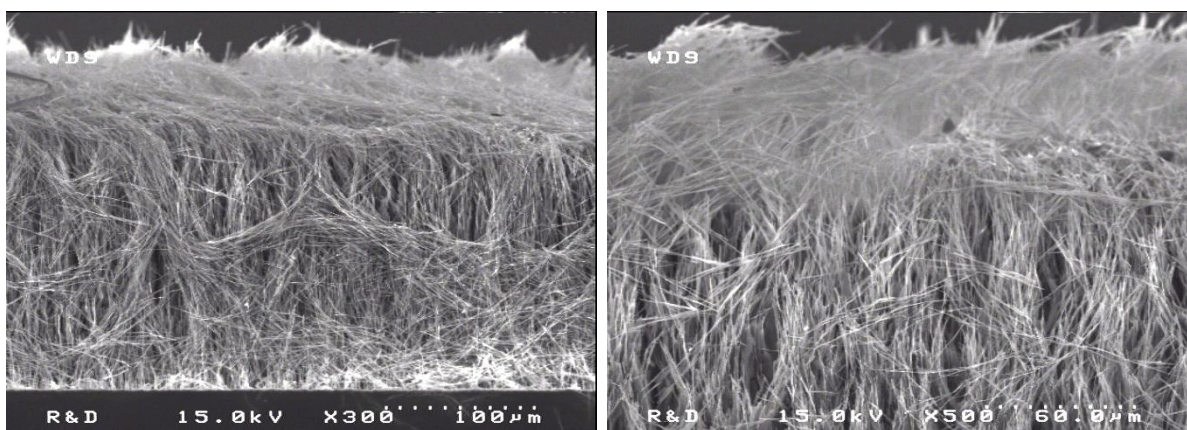


Figure 39. Nano-fils de silicium réalisés par retrait par gravure KOH du matériau mésoporeux obtenu par anodisation du silicium de type p fortement résistif dans une solution de HF 30% et d'acide acétique, à 20 mA/cm² pendant 420 min.

Le matériau obtenu dans un mélange d'acide HF et d'acide acétique semble très intéressants en termes de fabrication de substrats pour des applications RF. En effet, comme nous allons le voir, il est possible d'obtenir des couches de plusieurs centaines de micromètres de profondeur pour une porosité aux alentours de 60%. La porosité ainsi que la profondeur sont modulables en fonction de la concentration en HF de l'électrolyte, de la durée et de la valeur du courant d'anodisation.

2.2.2 Procédé d'élaboration de couches profondes de silicium mésoporeux, dans du silicium de type p fortement résistif.

Considérons dans un premier temps l'effet de la concentration en HF de l'électrolyte sur la vitesse de gravure et la porosité de la couche. Pour ce faire, nous avons tracé sur la figure 40, l'épaisseur et la porosité des couches en fonction de la concentration en HF, pour deux valeurs de courant d'anodisation différentes. De l'acide acétique est ajouté en gardant constant, dans tous les cas, le rapport entre le volume d'acide acétique et le volume d'eau à 1,5. La durée de gravure est fixée à une heure. On constate que la vitesse de gravure augmente fortement avec le courant d'anodisation. Elle augmente également fortement lorsque l'on passe d'une concentration en HF de 15% à 20%. Par contre, au-delà de 20%, la vitesse de gravure varie peu en fonction de la concentration en HF. Cette dernière, entre 15 et 30% de HF, va surtout jouer sur la porosité obtenue : une diminution de la concentration entraîne une hausse importante de la porosité. Au-delà de 30% de HF, la porosité reste relativement constante, entre 50% et 60%, suivant que le courant soit respectivement de 29 mA/cm² ou de 82 mA/cm².

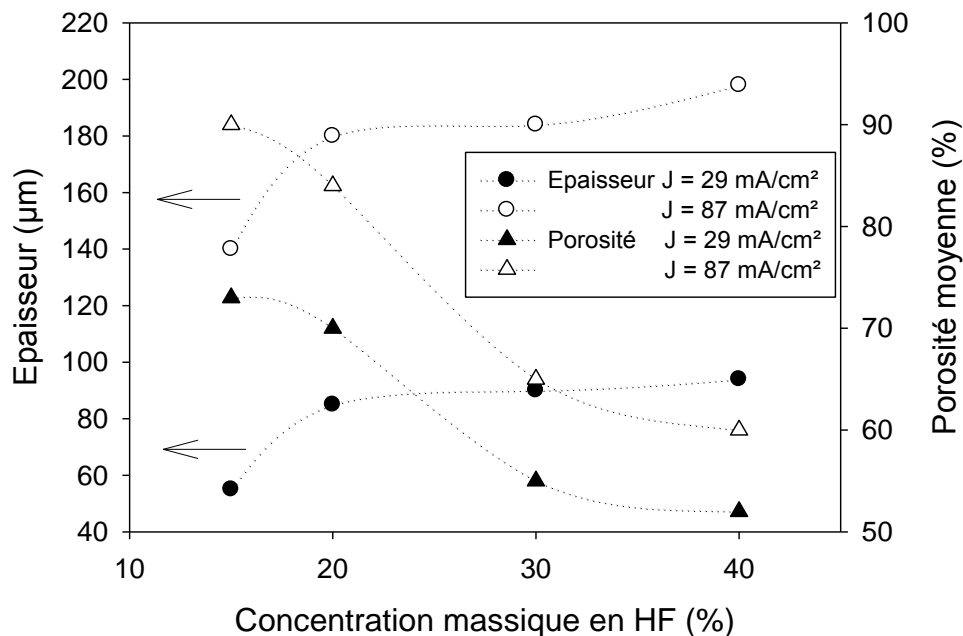


Figure 40. Porosité et épaisseur de la couche de silicium poreux réalisée, à différentes densités de courant d'anodisation pendant une heure, dans du silicium de type p 30-50 Ω.cm en fonction de la concentration en HF de l'électrolyte, contenant par ailleurs de l'acide acétique et de l'eau (d'après [112]).

Par soucis de tenue mécanique, un compromis doit être trouvé entre la porosité de la couche et sa profondeur. Ces deux valeurs influencent les propriétés électriques du substrat mixte (silicium poreux et massif). La porosité influe directement sur la conductivité et la permittivité de la couche poreuse. La profondeur de la couche poreuse, quant à elle, module l'influence du substrat massif sous-jacent sur les caractéristique du substrat mixte. A chaque porosité correspond une profondeur de pores critique, au-delà de laquelle la couche se détériorera au séchage si aucun procédé de séchage particulier n'est utilisé comme par exemple le procédé de séchage super-critique. Cette profondeur critique est d'autant moins importante que la porosité de la couche considérée est élevée [117].

Dans la partie 2.1.4, nous avons constaté qu'une augmentation de la porosité au-delà de 60%, n'influencait que très peu la valeur du facteur de qualité d'une inductance. Ainsi, une porosité de 60% semble donc présenter un bon compromis entre stabilité mécanique et performances électriques du substrat. Si l'on considère la figure 40, cette valeur de porosité peut être atteinte en utilisant des électrolytes avec une concentration en HF de 30% à 40%. Pour la réalisation de nos substrats RF, nous préférons donc utiliser un électrolyte constitué de HF 50% : CH₃COOH : H₂O en proportion (4,63 : 2,14 : 1,43) et (6,56 : 0,98 : 0,65), correspondant respectivement à une concentration massique de HF de 30% et 40%. En effet, comme nous le verrons plus loin, l'utilisation de ce type d'électrolyte permet de réaliser des couches de porosités aux alentours de 60% satisfaisant pleinement nos besoins en termes de profondeur et de vitesse de gravure.

Néanmoins, une limitation importante doit être soulignée lors de la réalisation de couches profondes. Il s'agit de l'existence d'un gradient de porosité dans la couche. Celui-ci est induit par la limite de diffusion des espèces dans la couche poreuse, induisant une diminution de la concentration d'espèces fluorées en fond de pore [51]. Ainsi, si l'on considère la figure 41, mettant en évidence le comportement de la porosité en fonction du temps pour des courants fort, on remarque qu'à 58 mA/cm² la porosité moyenne reste quasi-constante quelle que soit la durée de l'anodisation. Par contre à 87 mA/cm², on constate une augmentation significative de la porosité moyenne avec le temps d'anodisation. Celle-ci s'accroît encore à 203 mA/cm². Le gradient de porosité est donc d'autant plus prononcé que le courant d'anodisation est élevée. Ce gradient de porosité peut être problématique car il ne permet pas de remonter précisément aux propriétés électrique du matériau, du fait de son inhomogénéité. Enfin, une forte porosité en profondeur peut être une cause de rupture et de décollement de la couche.

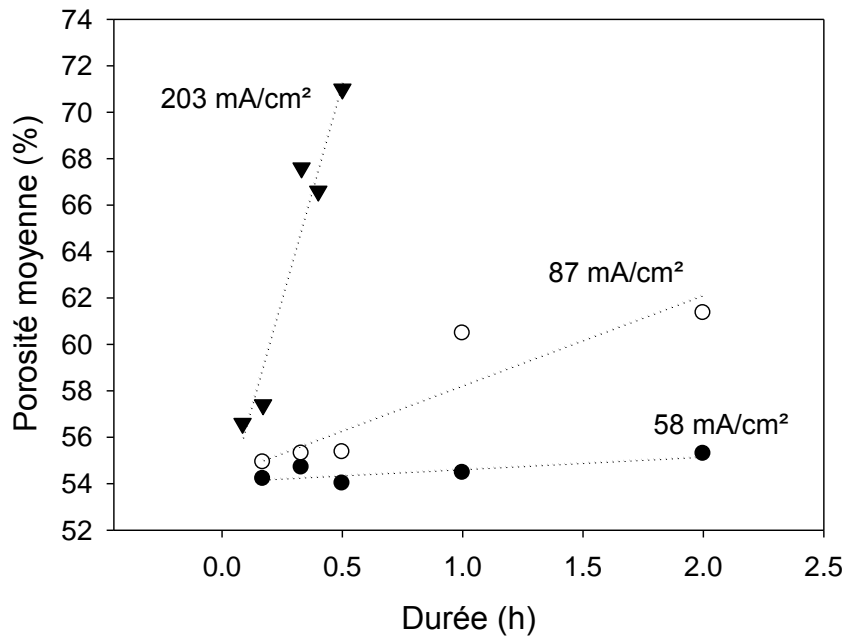


Figure 41. Porosité moyenne de la couche de silicium poreux de type p 30-50 Ω .cm en fonction de la durée d'anodisation pour différents forts courants dans un électrolyte HF : CH_3COOH : H_2O (6.56 : 0.98 : 0.65) correspondant à une concentration en HF de 40% [130].

Il est donc préférable, pour assurer l'homogénéité de la couche en profondeur et sa stabilité mécanique, de travailler avec des valeurs de densités de courant modérées, d'autant plus que nous avons montré que des courants d'anodisation élevés pouvait impacter la porosité de la couche (figure 40). Ainsi, en privilégiant l'utilisation de faibles densités de courant, entre 5 mA/cm² et 57,7 mA/cm² dans un électrolyte constitué de HF 30% et d'acide acétique, il est non seulement possible de former des couches de porosités comprises entre 50 et 60%, mais aussi de contrôler la vitesse de gravure comme le montre les caractéristiques de la figure 42.

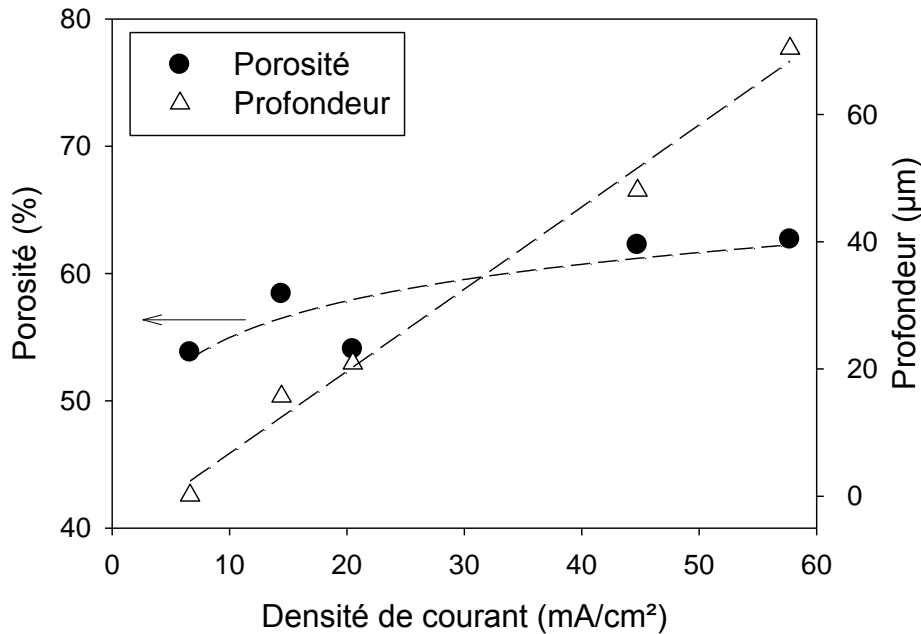


Figure 42. Porosité et profondeur de la couche de silicium poreux obtenue par après une anodisation de 45 min dans un électrolyte composé de HF 30% et d'acide acétique, en fonction de la densité de courant. La plage de densité de courant étudiée permet de contrôler la vitesse de gravure à porosité quasi constante.

La température peut également jouer un rôle sur les caractéristiques technologiques des couches poreuses. Ainsi, V. Lehmann a montré que le courant critique J_{PS} suivait une loi d'Arrhenius [18, 28]. Néanmoins, on relève peu de travaux dans la littérature relatif à l'influence de la température sur les paramètres technologiques que sont la vitesse de gravure et la porosité. Une publication de S. Setzu *et al.* [131] montre que l'augmentation de la température de l'électrolyte favorise la vitesse de gravure au détriment de la porosité, dans le cas d'une anodisation dans une solution de HF : C₂H₅OH (éthanol) : H₂O (7 : 7 : 6), de silicium de type p modérément dopé.

L'évolution des paramètres de sortie du système (vitesse et porosité) en fonction de la température à pu être testée dans nos conditions usuelles (HF 30% et acide acétique à 58 mA/cm²) en intégrant à notre cellule d'anodisation un système de refroidissement. La régulation en température de l'électrolyte via ce système est effective entre 3 et 33°C dans le réservoir côté anodisation.

La figure 43 montre l'évolution de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'électrolyte entre 3°C et 30°C. Si l'on considère l'évolution de la porosité, on remarque, en concordance avec la littérature, qu'une baisse de la température favorise très

nettement une hausse de la porosité. Pour un même courant d'anodisation (58 mA/cm^2), on peut passer d'une porosité de 65% à 30°C à une porosité d'environ 68-69% autour de 3°C . A l'inverse la vitesse de gravure tend à augmenter avec la température.

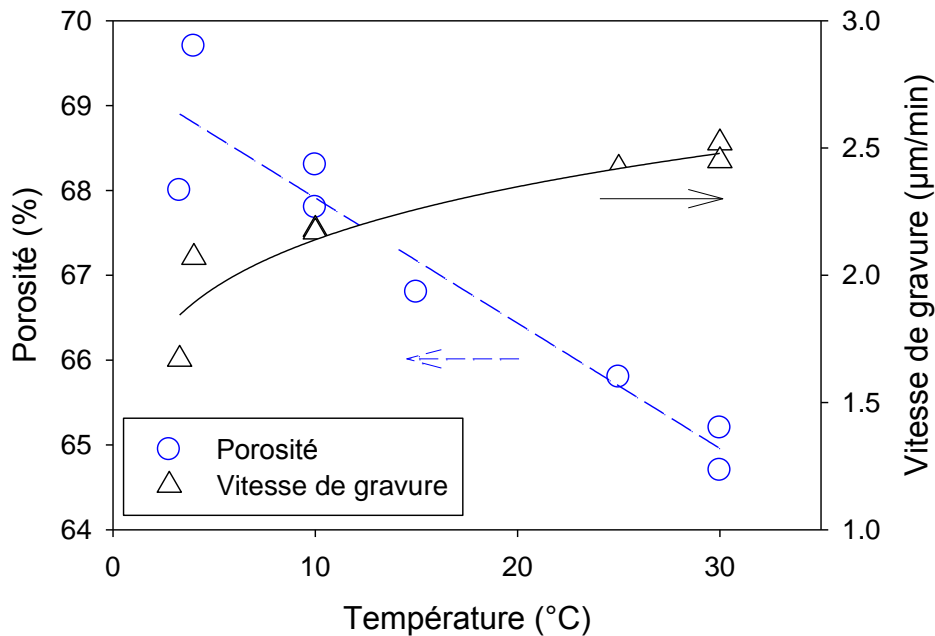


Figure 43. Evolution de la porosité et de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'électrolyte, lors de l'anodisation de silicium de type p $30\text{-}50 \Omega\cdot\text{cm}$ à 58 mA/cm^2 dans un électrolyte constitué de $\text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ (4,63 : 2,14 : 1,43) pendant une heure. L'incertitude relative sur la mesure de porosité est estimée à 1.2%. Elle est de 5% sur la mesure de vitesse de gravure.

2.2.3 Conclusion

L'élaboration de couches mésoporeuses dans un substrat de silicium faiblement dopé a été rendue possible par l'adjonction d'acide acétique à l'électrolyte contenant du HF aqueux ($\text{HF } 50\% : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ 4,63 : 2,14 : 1,43). Un mécanisme d'adsorption des anions acétates à l'interface $\text{HF}|\text{Si}$, conduisant à l'abaissement de la courbure des bandes dans le silicium, pourrait expliquer la formation d'un matériau mésoporeux profond dans des conditions d'anodisation menant habituellement à la formation de silicium macroporeux.

En exploitant ce phénomène, nous avons montré qu'il était possible, en jouant notamment sur le courant d'anodisation, d'obtenir des couches mésoporeuses épaisses, relativement homogène, d'une porosité moyenne aux alentours de 60%. Pour terminer, nous avons montré que la porosité pouvait être fortement modulée en jouant sur la température. Nous

verrons plus loin comment intégrer ces couches à des procédés de réalisation de composants passifs.

2.3 Elaboration de substrats mésoporeux dans silicium de type n fortement dopé

Le silicium microporeux tout comme le matériau présenté dans la partie précédente peuvent être utilisés en tant que substrats RF et ce malgré leurs faibles conductivités thermiques, jusqu'à deux ordres de grandeur inférieures à celle du silicium massif ($k_{Si} = 1.3 \text{ W.K}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [37, 38, 58, 132, 133]. Dans le cas particulier de l'intégration d'inductances RF, cette faible conductivité thermique peut jouer un rôle défavorable sur l'évacuation de la chaleur produite par effet Joule dans les spires métalliques. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés de développer des solutions alternatives afin de pallier cet inconvénient. Nous nous sommes également intéressé à travailler sur différents type de silicium afin de multiplier les solutions d'intégration sur des substrats massifs les plus variés possible.

Le silicium mésoporeux produit par anodisation de silicium fortement dopé ($N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), tout comme le silicium microporeux, possède une faible conductivité électrique. Cependant, sa morphologie colonnaire couplée à des cristallites de dimensions supérieures à celles du silicium microporeux, peuvent induire une meilleure conductivité thermique que celle issue des substrats microporeux (au moins un ou deux ordres de grandeur [38]). L'utilisation du silicium mésoporeux produit à partir de silicium du type p^+ pour la fabrication de substrats RF est souvent citée dans la littérature scientifique. En revanche, à notre connaissance, aucun travaux ne portent sur l'utilisation du silicium de type n^+ ($N_d > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Nous proposons ici d'étudier la fabrication de couches mésoporeuses (porosité, épaisseur, morphologie) par anodisation dans l'obscurité de silicium de type n^+ (cf. partie 1.4.3.1) de résistivité 10-15 $\text{m}\Omega.\text{cm}$ (dopage homogène) dans une solution aqueuses d'acide fluorhydrique concentrée à 30%.

2.3.1 Evolution de la porosité

Afin d'évaluer l'évolution des caractéristiques technologiques (profondeur et porosité) en fonction des paramètres d'anodisation, nous considérons, dans un premier temps, la gravure dans un électrolyte constitué d'un mélange HF (50%) : CH_3COOH : H_2O (4,63 : 2,14 : 1,45).

Observons, tout d'abord, l'effet du courant sur la porosité moyenne des couches. Sur la figure 44, on peut constater, pour une même durée de gravure, que la porosité augmente linéairement avec le courant d'anodisation. La porosité moyenne peut être fortement modulée selon l'intensité du courant d'anodisation. Des valeurs de porosités de 15% à plus de 40% peuvent ainsi être obtenues.

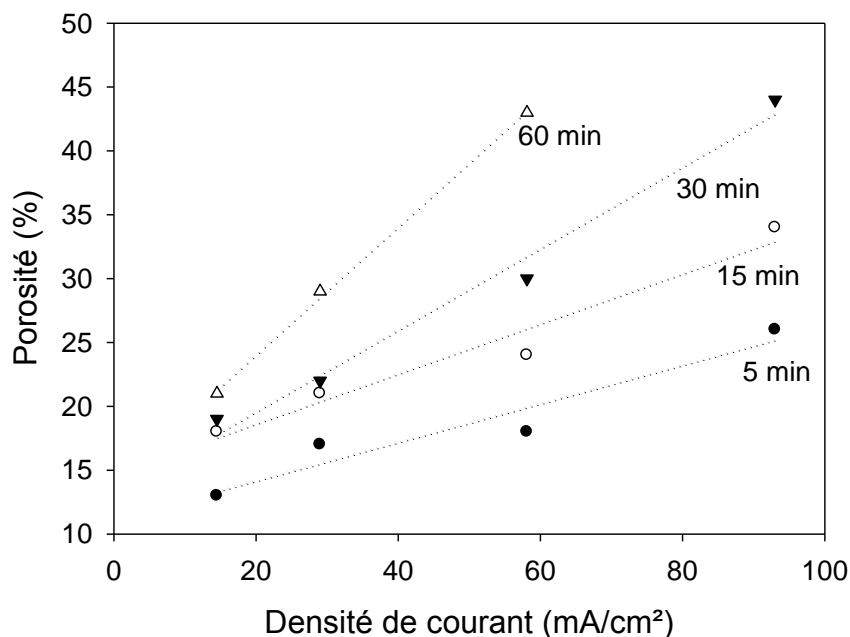


Figure 44. Evolution de la porosité de couches mésoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n^+ (10-15 $m\Omega.cm$) dans HF 50% : CH_3COOH : H_2O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la densité de courant d'anodisation pour différentes durées.

Nous pouvons observer clairement, figure 45, une augmentation de la porosité moyenne avec la durée d'anodisation (et donc de la profondeur de la couche). Cette augmentation avec le temps de gravure traduit l'existence d'un gradient de porosité sur l'épaisseur de la couche, phénomène déjà constaté lors de la gravure du silicium de type p^- 30-50 $\Omega.cm$ (cf. partie 2.2.2). Comme nous l'avons expliqué, ce gradient de porosité est lui-même lié à l'existence d'une variation de la concentration locale de HF dont la valeur tend à diminuer avec la profondeur de la couche poreuse. Ce phénomène, induit par la limite de diffusion des espèces en solution, est d'autant plus important que le courant d'anodisation est élevé. Dans notre cas, celui-ci est très prononcé au delà de valeurs de densités de courant supérieures à 58 mA/cm^2 . Pour minimiser ce gradient, on privilégiera donc l'utilisation de densités de courants modérées malgré la réduction de la porosité et de la vitesse de gravure.

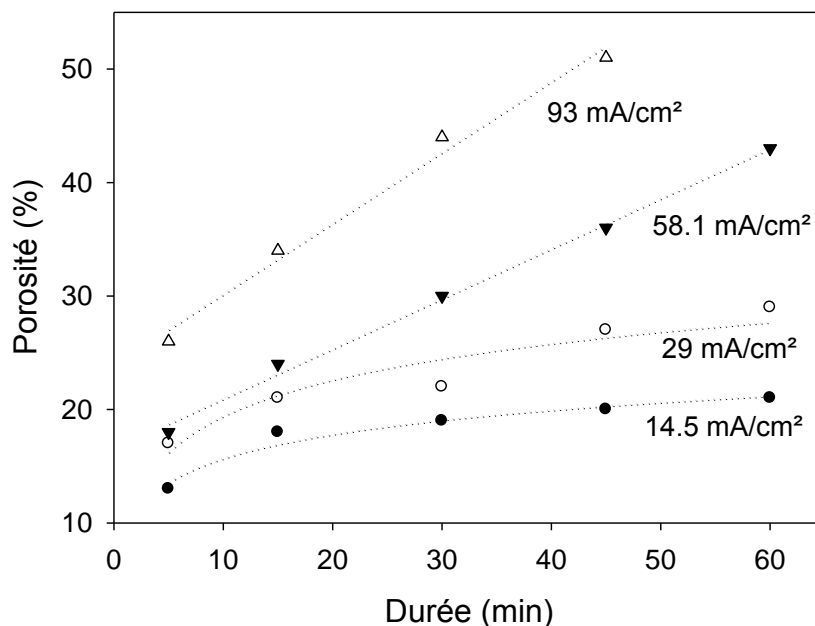


Figure 45. Evolution de la porosité de couches mésoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n^+ (10-15 $m\Omega.cm$) dans HF 50% : CH_3COOH : H_2O (4,63 : 2,14 : 1,43) en fonction de la durée d'anodisation, pour différentes densités de courant.

2.3.2 Evolution de la vitesse de gravure

L'augmentation de la porosité dans la couche, à courant constant, s'accompagne d'une diminution de la vitesse de gravure en fonction de la durée d'anodisation, c'est-à-dire en fonction de la profondeur de la couche (figure 46). Cette variation de la vitesse de gravure est d'autant plus importante que le courant d'anodisation est élevé. Ainsi, la densité de courant permet de moduler considérablement la vitesse de gravure des couches mésoporeuses, comme on peut le voir sur la figure 47. En début de gravure ($t = 5$ min) une augmentation de la densité de courant induit de manière quasi-linéaire une augmentation de la vitesse de gravure. Cette augmentation tend à s'atténuer au fur et à mesure de la diffusion des ions de plus en plus profondément dans la couche.

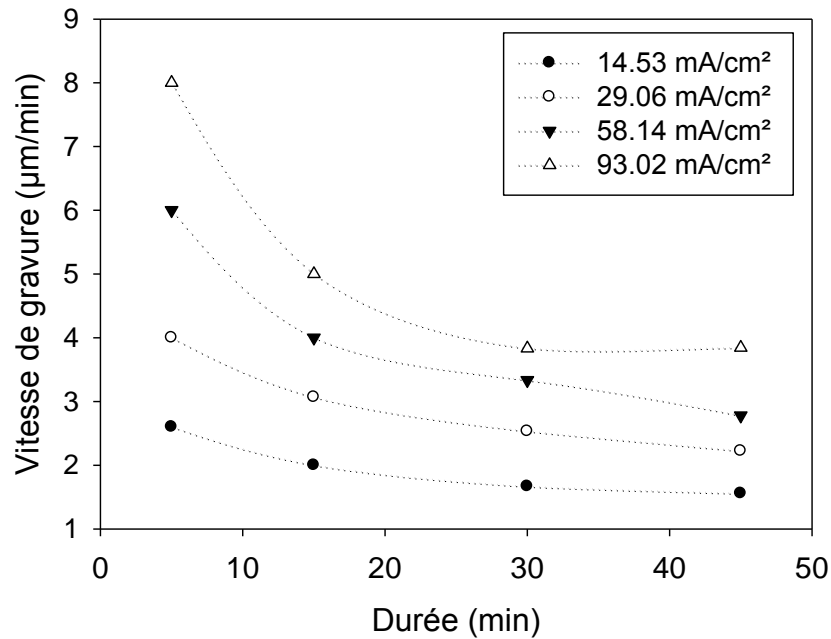


Figure 46. Evolution de la vitesse de gravure de couches mésoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n^+ ($10\text{-}15 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) dans $\text{HF } 50\% : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ ($4,63 : 2,14 : 1,43$) en fonction de la durée d'anodisation, pour différentes densités de courant.

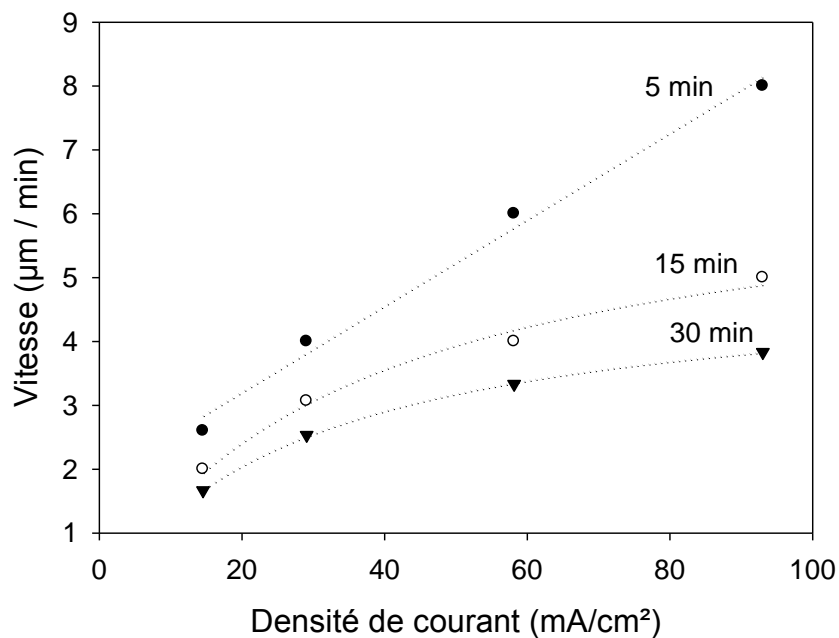


Figure 47. Evolution de la vitesse de gravure de couches mésoporeuses obtenues par anodisation de silicium de type n^+ ($10\text{-}15 \text{ m}\Omega.\text{cm}$) dans $\text{HF } 50\% : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$ ($4,63 : 2,14 : 1,43$) en fonction de la densité de courant d'anodisation, pour différentes durées.

Notons enfin qu'une phase d'initiation (pour des durées d'anodisation inférieures à 5 min) apparaît très clairement sur la figure 46. Pendant cette phase, la vitesse de gravure est maximale (figure 47), de sorte que la porosité et le diamètre des pores correspondants sont réduits (figure 44). Rappelons que l'initiation des pores est principalement liée à la présence de défauts de surface [84]. Durant cette phase, la porosité est plus fortement influencé par le niveau de dopage du substrat et la concentration en HF [80, 91, 134] que par la densité de courant (voir par exemple la figure 45 à $t = 5$ min).

2.3.3 Effet du surfactant

Intéressons nous maintenant à l'utilisation d'un autre additif que l'acide acétique : le savon commercial Triton® X100. Ce changement de surfactant n'a pas d'effet visible sur les vitesses de gravure (figure 48) ni sur la porosité moyenne de la couche (figure 49). Ainsi, dans le cas de la gravure de silicium de type n^+ , l'acide acétique semble se comporter comme un composé inactif, ce que nous confirmerons par la suite.

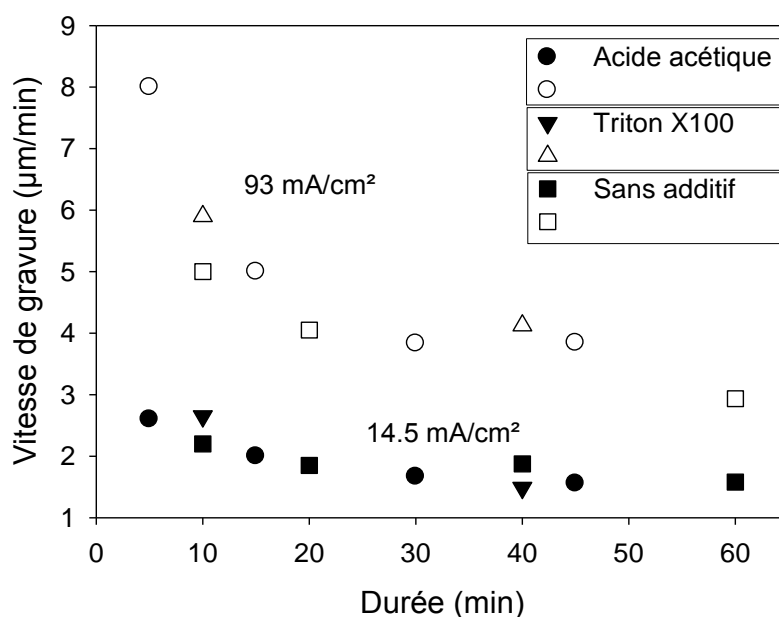


Figure 48. Evolution de la vitesse de gravure en fonction de la durée d'anodisation du silicium de type n^+ ($10-15$ m Ω .cm) dans une solution d'acide HF 30% avec différents additifs, pour deux densités de courant.

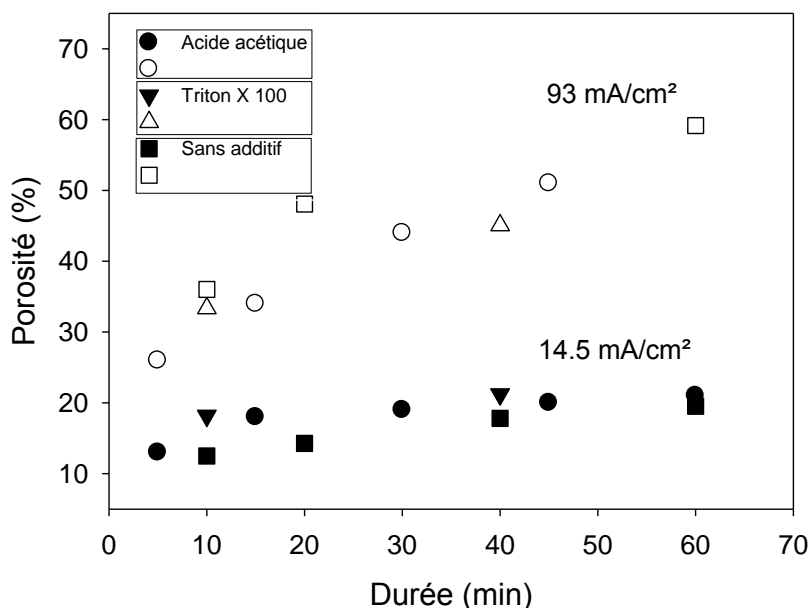


Figure 49 Evolution de la porosité en fonction de la durée d'anodisation du silicium de type n⁺ (10-15 mΩ.cm) dans une solution d'acide HF 30% avec différents additifs, pour deux densités de courant.

Considérons maintenant le rôle de l'additif sur les caractéristiques morphologiques de la couche. La figure 50 permet de comparer les morphologies, aux alentours de 10 μm de profondeur, de couches gravées à 43.6 mA/cm² dans un mélange de HF et d'acide acétique (figure 50.a), de HF et de Triton® X100 (figure 50.b) et de HF sans additif (figure 50.c et d). L'anodisation dans l'acide HF additionné de Triton® X100 ou additionné d'acide acétique mène globalement à la même morphologie. Les pores de diamètre compris entre 3 et 7 nm sont colonnaires et branchés (figure 50.a et b). La couche est globalement uniforme sur toute l'épaisseur, ce qui n'est pas le cas sans additif. En effet dans ce cas, le diamètre des pores varie entre 10 et 20 nm.avec un évasement périodique qui traduit une auto-oscillation du système (figure 50.d). Cette auto-oscillation n'est pas visible en présence d'additif, tel que l'acide acétique ou le Triton® X100. Celle-ci peut être attribuée à un phénomène périodique de rétention et puis de dégazage des bulles de dihydrogène formées en fond de pore. En l'absence de tensio-actif, le dihydrogène produit par la réaction peine à être libéré des pores, ce qui conduit à un abaissement local de la concentration en HF. L'ajout de surfactant permet de faciliter la libération de la bulle de dihydrogène, d'où une homogénéité accrue de la couche et du diamètre des pores.

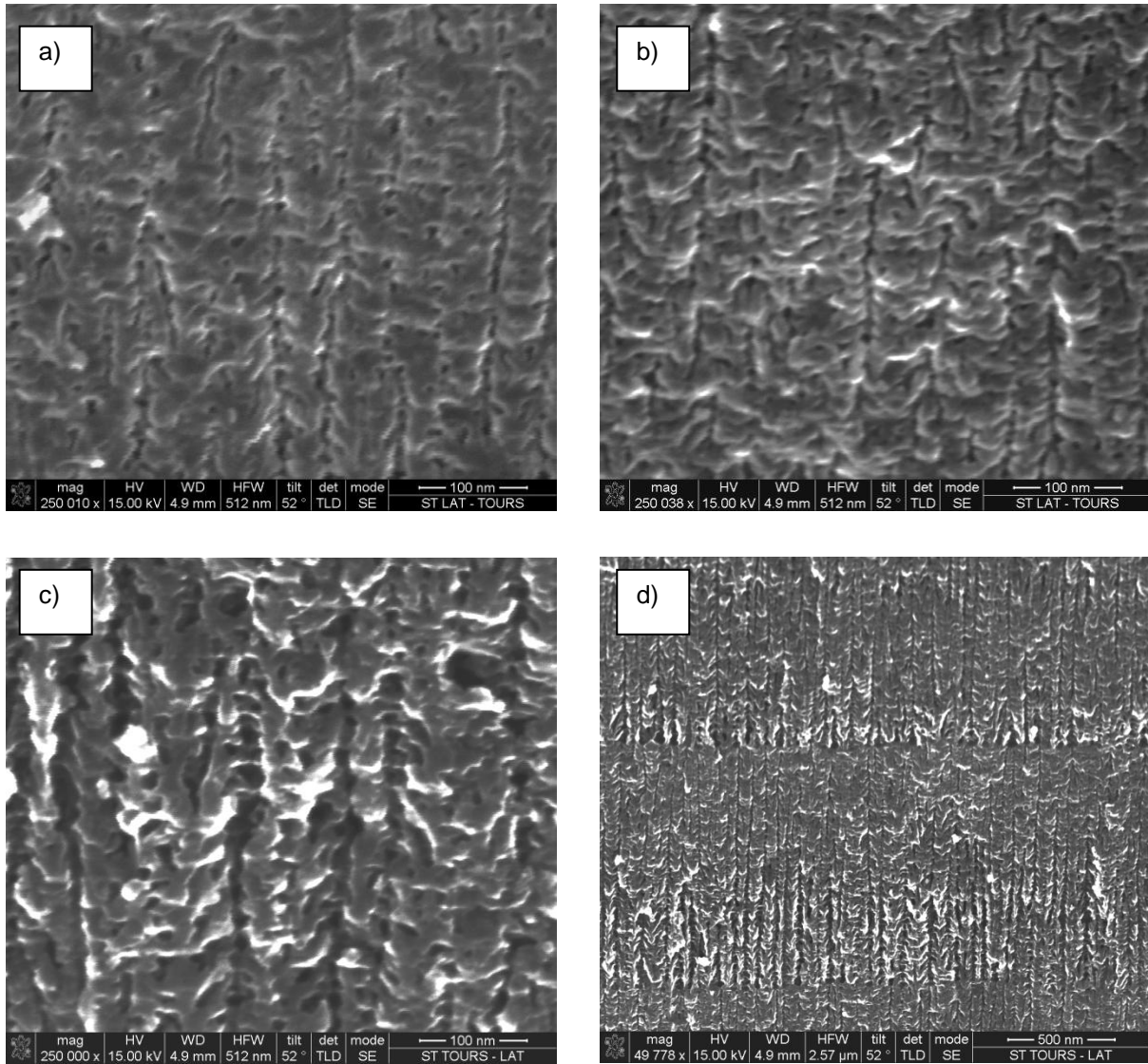


Figure 50. Cliché MEB de la tranche de couches de silicium mésoporeux produit par anodisation à 43.6 mA/cm^2 pendant 30 min dans un électrolyte de concentration en HF 30% avec différents additifs. (a) HF et acide acétique. (b) HF et Triton® X100. (c) et (d) HF sans additif, à différents grossissements.

Notons ici que l'acide acétique n'apporte pas de changements morphologiques majeurs comme dans le cas de l'anodisation de plaquettes de silicium de type p 30-50 $\Omega \cdot \text{cm}$ (voir partie 2.2.1.2). Cette absence d'effet dans le silicium de type n fortement dopé s'explique par le fait que l'acide acétique (dissocié en ions acétates par protolyse) agit sur la courbure des bandes du silicium à l'interface HF|Si. Or, dans le cas d'une anodisation du type n fortement dopé, le mécanisme de transfert de charges intervient par effet tunnel, phénomène localisé principalement en fond de pores. Les porteurs traversent la barrière indépendamment de sa hauteur.

Ici, le surfactant, qu'il soit neutre ou anionique, joue surtout un rôle de tensio-actif, améliorant ainsi la mouillabilité et facilitant l'évacuation des bulles de dihydrogène. En effet, si l'on considère la porosité obtenue, celle-ci sera sensiblement plus élevée à fort courant (93 mA/cm²) en l'absence d'additif qu'en présence d'acide acétique ou de Triton® X100. Ceci peut être lié aux différences morphologiques constatées précédemment à savoir la taille des pores et les auto-oscillations.

2.3.4 Auto-oscillation

Afin de confirmer la présence des auto-oscillations pendant l'anodisation à courant constant dans une solution de HF sans additif, nous avons calculé le spectre fréquentiel du signal de tension mesurée entre les deux électrodes, par transformée de Fourier discrète (FFT). Le domaine fréquentiel des oscillations peut également être estimé en divisant le nombre de strates, visibles sur la figure 51, par la durée d'anodisation. La fréquence calculée de cette manière correspond à une trentaine de Hertz.

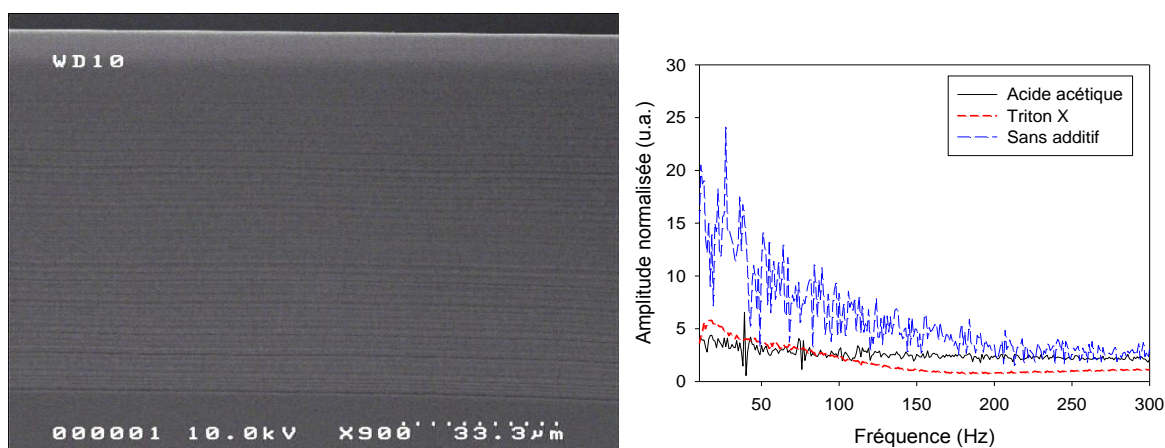


Figure 51. Analyse des auto-oscillations du système. (a) Cliché MEB de la tranche stratifiée obtenue par anodisation à 43,6 mA/cm² dans HF 30% sans additif. (b) Spectre du signal de sortie (tension) échantillonné à 1 Hz obtenu par FFT sur les mesures $V(t)$ issue de l'anodisation à 43.6 mA/cm² dans HF 30% avec différents additifs.

L'analyse du signal d'anodisation par FFT permet de mettre en évidence, figure 51.b, la présence de pics fréquentiels dans la gamme 1-100 Hz, avec ou sans additif. Cette observation semble vérifier la théorie du CBM (Current Burst Model), présentée par l'équipe de l'IMS (Institute for Material Science) de Kiel, qui prédit le comportement chaotique et impulsionnel du courant lors de l'anodisation [135]. Nous voyons que le spectre résultant est beaucoup plus important pendant une anodisation sans additif, avec des pics de plus

grandes amplitudes, aux alentours de 20-30 Hz, en cohérence avec la fréquence des oscillations et donc des ondulations visibles sur la figure 51.a.

2.3.5 Conclusion

Nous avons montré au cours de cette partie la possibilité de produire des substrats mésoporeux épais à partir de silicium de type n^+ et d'un électrolyte HF 30%. L'influence du type de surfactant utilisé dans la solution fluorhydrique ne semble pas influencer la morphologie des couches. En revanche, l'absence d'additif dans la solution de HF aqueux, augmente drastiquement la taille des pores. L'absence de tensio-actif entraîne l'apparition d'auto-oscillations liées à l'évacuation cyclique des bulles d'hydrogène et traduite par une stratification de la couche.

Dans tous les cas, nous avons pu voir que la modulation de la densité de courant permettait d'augmenter fortement la porosité de la couche. Néanmoins, l'anodisation à courant élevé, provoque l'apparition d'un important gradient de porosité dans la couche. Pour maintenir une porosité relativement homogène sur toute l'épaisseur de la couche, il faudra travailler à courant modéré, c'est-à-dire entre 15 mA/cm² et 30 mA/cm². A ces densités de courant, les vitesses de gravure se rapprochent de celles du type p 30-50 Ω .cm, avec toutefois des porosités assez modestes (25% à 30 mA/cm²). Pour augmenter la porosité, il sera possible d'augmenter le niveau de dopage du silicium utilisé [80], ou bien encore de jouer sur la concentration en HF de l'électrolyte [91].

2.4 Elaboration de structures multicouches silicium mésoporeux/silicium macroporeux.

Le silicium macroporeux représente un candidat intéressant en matière de réalisation de substrats RF. En effet, il combine, de par sa structure colonnaire, des zones remplies d'air à même de limiter la propagation des courants de Foucault, et des parois en silicium permettant une conduction thermique verticale élevée. Néanmoins, l'intégration de ce matériau dans les procédés de réalisation de composants passifs est compromise par la formation systématique d'un cratère de nucléation lors de l'anodisation. La surface est alors trop fortement altérée (et rugueuse) pour permettre l'empilement technologique de couches ultérieures (cf. figure 52). De plus, le dépôt conforme de couches minces est compromis par le diamètre beaucoup trop important des pores.

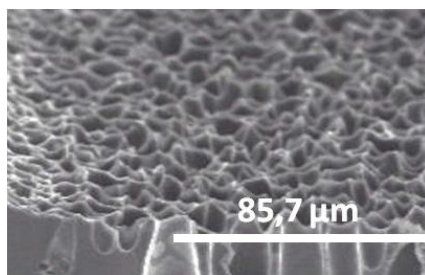


Figure 52. Cliché MEB en tilt (30°) de la surface d'une couche de silicium macroporeux

Il existe néanmoins un moyen de produire du silicium macroporeux en gardant un état de surface acceptable. Ainsi, par une méthode de dopage (implantation ou pré-dépôt de phosphore) suivie d'une étape de diffusion plus ou moins longue, il est possible de former des structures n^+/n où l'anodisation de la couche n^+ superficielle garantira un état de surface compatible avec les étapes de dépôts ultérieures. Plusieurs méthodes de dopage ont été mises en œuvre avec des temps de recuit de diffusion plus ou moins longs, permettant d'obtenir des couches dopées plus ou moins profondes (figure 53).

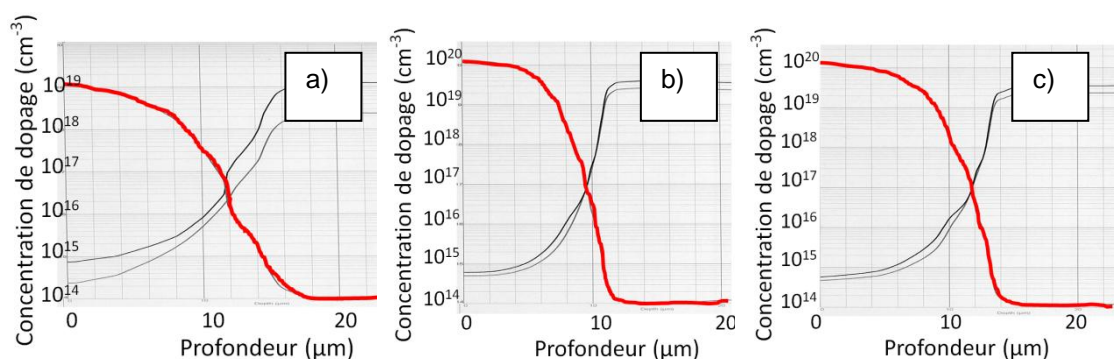


Figure 53. Profils de dopage actif mesurés par la technique de "spreading resistance" sur des échantillons après une implantation ionique avec une dose de 10^{16} cm^{-2} à 100 keV suivie d'un recuit à 1150°C pendant 20 heures (a), un pré-dépôt POCl_3 suivi d'un recuit de 5 heures 30 minutes (b) et un pré-dépôt POCl_3 suivi d'un recuit de 8 heures 30 minutes (c). Les courbes rouges en gras correspondent aux profils de dopage. Les deux autres courbes correspondent à l'évolution de la résistance carrée R_{\square} et de la résistivité. Leurs ordonnées ne sont pas représentés.

Une implantation ionique à 100 keV d'une dose de 10^{16} cm^{-2} de phosphore, suivie d'un recuit de diffusion à 1150°C pendant 20 heures, permet d'obtenir des niveaux de dopage supérieurs à 10^{18} cm^{-3} sur une profondeur de 9 μm , avec une concentration surfacique de 10^{19} cm^{-3} (figure 53.a). D'autre part, le procédé de dopage phosphore par pré-dépôt POCl_3 , consistant à former un verre de phosphore assimilé à une source infinie de dopants, permet

ensuite de redistribuer le dopant en profondeur par un recuit de diffusion. Cette méthode permet d'obtenir des couches dopées très profondes, sur plusieurs dizaines de microns. Deux recuits de redistribution différents ont été effectués après un pré-dépôt POCl_3 . Après un recuit de 330 min à 1150°C , un niveau de dopage de 10^{20} cm^{-3} est assuré jusqu'à $4 \mu\text{m}$ de profondeur (figure 53.b). La concentration de dopage diminue ensuite pour atteindre 10^{18} cm^{-3} à la profondeur de $8,8 \mu\text{m}$. Un profil légèrement plus profond est obtenu après un recuit dans des conditions similaires pendant 510 min (figure 53.c).

La méthode de diffusion phosphore à partir d'un pré-dépôt permet d'obtenir des profils de dopage plus uniformes et plus profonds qu'à partir d'une implantation ionique. Cette dernière technique nécessite d'autre part des temps de recuit très longs d'où un profil de dopage moins abrupte comparativement à ceux issus d'un dopage par pré-dépôt POCl_3 . Un tel profil de dopage produirait un gradient de porosité trop peu abrupte à la limite entre mésopores et macropores.

Les échantillons n^+/n obtenus par pré-dépôt sont anodisés à tension constante pour permettre au courant de s'auto-ajuster suivant le dopage de la couche gravée. Ainsi, il est possible d'obtenir des couches avec deux morphologies distinctes dans un même substrat de silicium comme on peut le voir sur la figure 54.a. La première couche correspond à la zone n^+ de l'échantillon dont le profil de dopage correspond à celui de la figure 53.c. Il s'agit d'une couche de silicium mésoporeux dont l'épaisseur est fixée par le profil de dopage phosphore. La couche de silicium mésoporeux présente une épaisseur de $11,7 \mu\text{m}$. Une zone de transition d'une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ environ apparaît sur la figure 54.b. Cette transition traduit le passage d'une zone de dopage supérieur à 10^{18} cm^{-3} à une zone de niveau de dopage inférieur. Au-delà de cette zone, une couche macroporeuse est formée.

On notera la bonne stabilité mécanique dans la région de transition entre les morphologies mésoporeuses et macroporeuses. Nous rappelons que dans le cas de l'anodisation d'un substrat p^+/p^- , une rupture au niveau de la zone de transition entre le silicium mésoporeux et le silicium macroporeux est constatée (on pourra se référer à la figure 33 de la partie 2.2). Cette différence de tenue mécanique peut s'expliquer si l'on considère l'évolution du diamètre moyen des mésopores en fonction de la concentration de dopage dans le silicium de type n et de type p (cf figure 11 partie 1.4.3.1). Une diminution du diamètre moyen des mésopores est constatée dans le silicium de type n pour une augmentation du dopage. Dans le type p, par contre, la diminution du niveau de dopage conduit à la formation d'une couche de micropores entre la couche mésoporeuse et la couche macroporeuse. La différence de diamètre des pores entre les couches micro et macroporeuse mène à la rupture. Dans le cas

de l'utilisation de substrats n^+/n , l'augmentation du diamètre des pores est bien plus progressive permettant ainsi aux contraintes de se relaxer plus facilement pour une meilleure tenue mécanique au niveau de la zone de transition silicium mésoporeux/macroporeux.

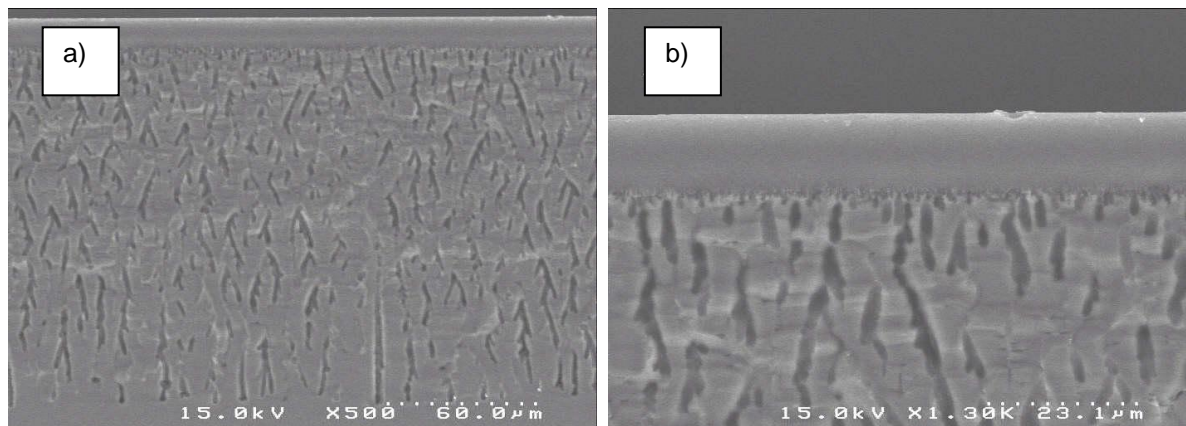


Figure 54. Cliché MEB du résultat de l'anodisation à 4,3 V pendant 1 heure 30 min avec éclairage de la face arrière du substrat n^+/n diffusé par pré-dépôt $POCl_3$ suivi d'un recuit à 1150°C pendant 8 heures 30 min.

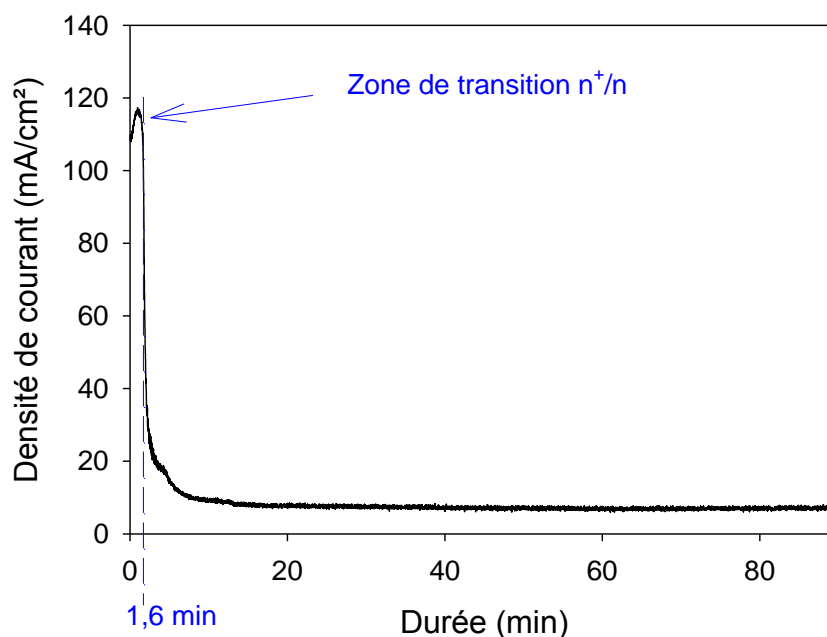


Figure 55. Evolution de la densité de courant au cours de l'anodisation à 4,3 V pendant 1 heure 30 min avec éclairage de la face arrière de substrat n^+/n dopé par pré-dépôt de $POCl_3$ suivi d'un recuit à 1150°C pendant 8 heures 30 min.

Comme nous l'avons mentionné, ces résultats ont été obtenus à tension d'anodisation constante (avec éclairage de la face arrière). En effet, le courant nécessaire à la formation

du silicium mésoporeux est bien plus élevé que le courant de formation de la couche macroporeuse. En contrôlant l'anodisation en tension, le courant est autorégulé comme on peut le voir sur la caractéristique de la figure 55. A partir de la courbe $J(t)$ on peut estimer la vitesse de gravure de chacune des couches. Ainsi, à 4,3 V, la vitesse moyenne de gravure de la couche fortement dopée ($11,7\mu\text{m}$) est de $7\mu\text{m}/\text{min}$ pour une densité de courant de l'ordre de $115\text{ mA}/\text{cm}^2$, tandis que la vitesse moyenne de formation des macropores (d'épaisseur $165\mu\text{m}$) est de $1,8\mu\text{m}/\text{min}$ pour une densité de courant stabilisée à $8,3\text{ mA}/\text{cm}^2$.

Ainsi, en dopant fortement la face avant de la plaquette de silicium par pré-dépôt phosphore, des substrat "bicouches" (n^+/n) intégrant une couche mésoporeuse sur une couche de macropores ont pu être réalisés. Ces substrats ont une surface suffisamment plane pour accueillir des empilements technologiques. Pour preuves des composants passifs en aluminium ont pu être réalisés et caractérisés sur ce type de couche.

2.5 Réalisation de composants RF passifs

Les substrats poreux présentés dans les trois parties précédentes ont en commun un état de surface de qualité suffisante pour mettre en œuvre des empilements technologiques nécessaires à la réalisation de composants passifs tels que des inductances ou des lignes de transmission. Ces derniers ont été réalisés sur des substrats mésoporeux de type p fortement résistif (mésoporeux p^-) et des substrats "bicouches" (n^+/n) dont les techniques d'élaboration ont été présentées dans les parties 2.2 et 2.4.

Dans un premier temps, nous présenterons la technologie mise en œuvre pour la fabrication des dispositifs RF. Dans un second temps, après quelques mesures préliminaires des caractéristiques des couches poreuses utilisées, nous présenterons les performances mesurées des composants.

2.5.1 Procédés de réalisation des composants RF.

Dans cette partie, nous présentons les étapes technologiques nécessaires à la réalisation de composants RF sur les différents substrats poreux présentés précédemment. Dans un premier temps, nous soulignerons quelques exemples de contraintes liées à l'intégration du matériau poreux dans des procédés de fabrication microélectroniques. Nous décrirons ensuite le procédé de réalisation de composants en cuivre sur un substrat mésoporeux de type p $30\text{-}50\Omega\cdot\text{cm}$ mis en œuvre sur les lignes de production de l'entreprise STMicroelectronics. Pour finir, nous présenterons les performances de dispositifs utilisant un

procédé de dépôt d'aluminium disponible au CERTeM, sur des structures bicouches de silicium méso/macroporeux.

2.5.1.1 Contraintes technologiques inhérentes à l'intégration de substrats poreux dans les procédés de réalisation microélectroniques

Les caractéristiques du silicium mésoporeux (et microporeux) s'altèrent avec le temps du fait de l'oxydation progressive des couches, de la désorption des espèces fluorées et de la contamination par des espèces carbonées [136]. Pour pallier ces phénomènes, un recuit de stabilisation (généralement sous O_2 ou N_2 entre $300^\circ C$ et $500^\circ C$) doit être effectué pour désorber ces espèces résiduelles et faire croître un mince oxyde sur les parois. Ce recuit est effectué au laboratoire à $300^\circ C$ sous azote. Du fait d'un coefficients de dilatation plus élevé du silicium poreux, le recuit de stabilisation d'un substrat silicium poreux sur silicium engendre des contraintes extensives pouvant entraîner le voile (warp) de la plaquette.

Ce voile, dont l'amplitude peut, dans certains cas, atteindre des valeurs supérieures au cm, va tendre à augmenter avec le rapport de l'épaisseur de la couche poreuse sur l'épaisseur totale de la plaquette. L'épaisseur de silicium poreux, pour une épaisseur de plaquette donnée, sera donc limitée. La figure 56 illustre cette limitation dans le cas de l'anodisation d'une plaquette de diamètre six pouces (surface maximale d'anodisation $S_{\text{anodisation}} = 141,9 \text{ cm}^2$ pour une surface totale de plaquette $S_{\text{plaquette}} = 176,7 \text{ cm}^2$). Au-delà d'un fléchissement de $400 \mu\text{m}$, les plaquettes peuvent générer des problèmes au moment de leur passage dans les équipements (problème de vide, étalement de résine, craquelure, etc. ...). Pour réduire le voile des plaquettes, tout en conservant des épaisseurs importantes, la surface d'anodisation peut être réduite. Ainsi, la déformation sera d'autant plus facile à contenir que la quantité de silicium massif entourant les zones poreuses sera importante. Par exemple, en anodisant une plaquette de diamètre six pouces et d'épaisseur égale à $240 \mu\text{m}$, sur quatre zones distantes l'une d'entre elles et de surface $3,44 \text{ cm}^2$, des profondeurs de silicium poreux de $115 \mu\text{m}$ peuvent être atteintes pour un fléchissement de $361 \mu\text{m}$ (cf. figure 57).

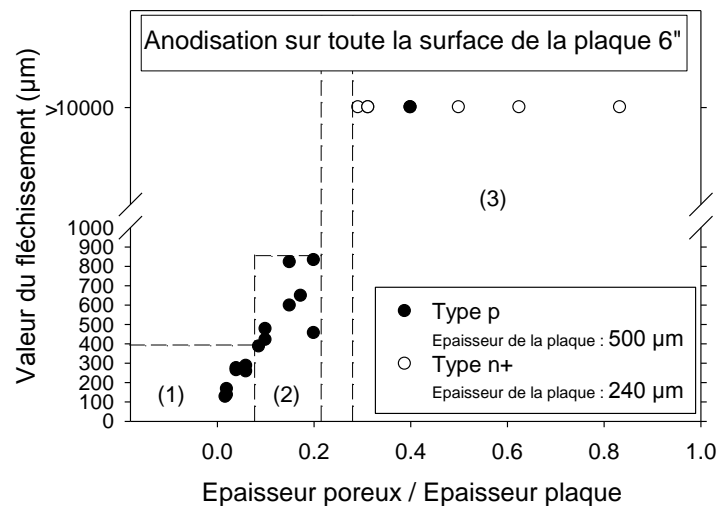


Figure 56. Valeurs de fléchissements de plaquettes mesurées après un recuit à 300°C pendant une heure, sous azote, en fonction du rapport de l'épaisseur de la couche de silicium poreux sur l'épaisseur du substrat massif sous-jacent. Il s'agissait de plaquettes de diamètre six pouces, avec une surface d'anodisation correspondant à la surface totale de la plaquette à l'exception de la bordure des plaquettes sur un centimètre de large. Zone (1) : Rapports d'épaisseurs qu'il est possible d'appliquer pour limiter la déformation des plaquettes et pouvoir les intégrer dans des lignes de production telles que celles de l'entreprise STMicroelectronics (valeurs du fléchissement inférieures à 400 μm). Zone (3) : Rapport d'épaisseurs entraînant un fléchissement ≥ 1 cm. les plaquettes ne peuvent être insérées dans aucun procédé technologique. Zone (2) : conditions d'élaboration qu'il serait possible d'intégrer à un procédé de fabrication sans garantie de réussite (problème de vide sur les équipements par exemple).

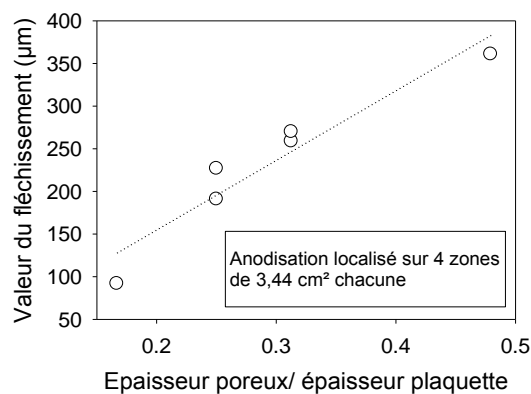


Figure 57. Valeurs des fléchissements mesurés après un recuit à 300°C pendant une heure sous azote, en fonction du rapport des épaisseurs (silicium poreux/substrat) pour des plaquettes de type n^+ , d'épaisseur 240 μm et de diamètre six pouces, avec quatre zones anodisées de surface égale à 3.44 cm^2 chacune.

2.5.1.2 Technologie de réalisation des composants en cuivre

Nous avons réalisé une première série de composants passifs (inductances et lignes) en cuivre sur des substrats de type p 30-50 Ω .cm (cf. partie 2.2). Quatre zones d'anodisation, de surface égale à 3,44 cm² chacune, ont été disposées sur une plaquette de diamètre 6 pouces (figure 58). Les caractéristiques de chacune des couches sont présentées dans le tableau 7. La figure 58 montre le positionnement des zones poreuses, en fin de processus de fabrication des composants passifs.

Tableau 7. Conditions d'élaboration et caractéristiques estimées des substrats poreux retenus.

% HF de l'électrolyte	J (mA/cm ²)	Durée (min)	Estimation de l'épaisseur	Estimation de la porosité
30	87	1,5	5	60
		3	10	
		15	50	
		30	100	
40	29	3	5	50
		6	10	
		12	20	

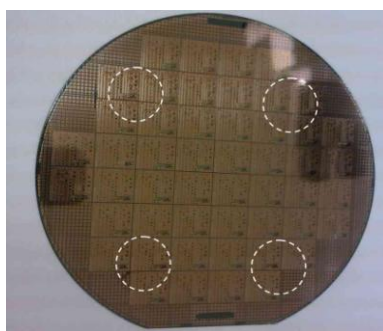


Figure 58. Plaquette photographiée à la fin du processus de réalisation de composants passifs. Les zones en pointillés délimitent les zones anodisées.

Les réticules du jeu de masques nécessaires sont définis sur un carré de 15x15 mm². Ils comprennent principalement :

- des lignes de transmission coplanaires ne nécessitant qu'un niveau de métallisation (+ plots),

- des filtres que nous ne considérerons pas dans cette étude et enfin,
- des inductances spiralées planaires (1ML) et verticales (2ML) nécessitant 2 niveaux de métallisation (+ plots).

Pour parvenir à la réalisation d'une inductance (composant nécessitant le plus de niveaux de masquage), il faut tout d'abord que les couches de silicium poreux soient encapsulées sous une couche d'USG (Undoped Silicon Glass, il s'agit de SiO_2) de 500 nm déposée par PECVD à basse température. On dépose ensuite par « spin-coating », un isolant de faible permittivité ($\epsilon_r = 2.56$), le BCB (Benzo-Cyclo-Butène). Le premier niveau de cet isolant est destiné à limiter les pertes avec le substrat (par couplage capacitif et couplage inductif). Son épaisseur est de 6 μm . Le premier niveau de cuivre est ensuite déposé par électrodéposition sur une couche de nucléation en TiCu. L'épaisseur des pistes de cuivre est de 3 μm pour chaque niveau. Viennent ensuite, un niveau de BCB de 8 μm , un second niveau de cuivre et un dernier niveau de BCB de 6 μm . Pour finir, une couche d'UBM (Under Bump Metallization) composé d'un empilement Ti/Ni/Au permet de définir les plots de contact avec la connectique externe (pointes du testeur dans notre cas).

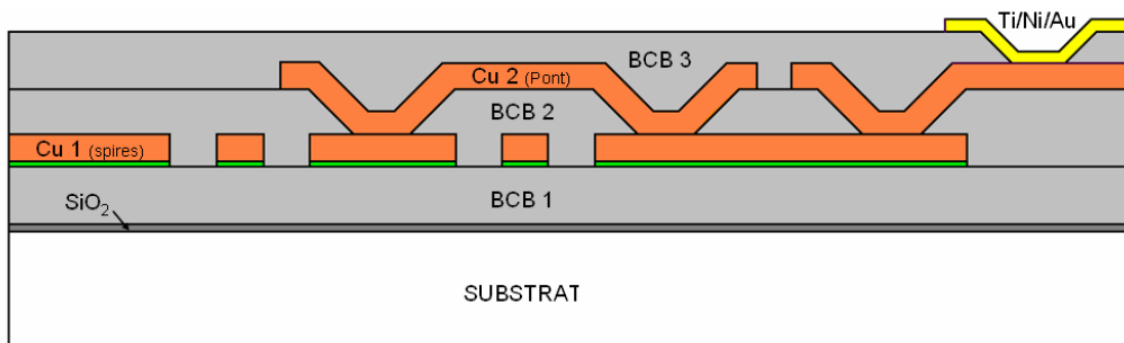


Figure 59. Vue schématique des empilements technologiques formant une inductance en cuivre (1,5 tours).

La figure 59 représente les différents empilements de fabrication d'une inductance composée d'un enroulement (Cu1), d'un pont (Cu2) assurant la reprise de contact (en forme de spire dans le cas des 2ML) et d'un plan de masse coplanaire au composant entourant l'inductance. Dans le cas de lignes coplanaires, seul le premier niveau de métallisation et la connectique UBM (Ti/Ni/Au) sont conservés.

Les composants ainsi réalisés sur silicium poreux de type p 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ seront caractérisés et leurs performances comparées par rapport à celles obtenues sur verre. Ceci nous permettra d'estimer les pertes et la qualité d'isolation électrique du substrat poreux.

2.5.1.3 Technologie de réalisation des composant en aluminium

L'aluminium est un bien moins bon conducteur que le cuivre. La conductivité électrique du cuivre est environ 1,5 supérieure à celle de l'aluminium ($\sigma_{Al}=3,54.10^7$ S/m contre $\sigma_{Cu}=5,26.10^7$ S/m). Par conséquent, les facteurs de qualités des inductances en cuivre seront supérieures à ceux utilisant de l'aluminium. Toutefois, contrairement aux lignes de cuivre, l'aluminium peut être déposé plus facilement, notamment par PVD sur la plate-forme technologique du CERTeM. D'autre part l'utilisation de l'aluminium permet de limiter les risques de contamination des équipements de la plate-forme. Nous avons donc trouvé plus opportun de poursuivre la suite de nos travaux avec une métallisation aluminium. L'étude comparative des performances des composants passifs sur les différents substrats reste toujours pertinente. En effet les pertes supplémentaires engendrées par l'utilisation de l'aluminium sont alors purement ohmiques.

Pour ce faire, un masque sur lequel quatre réticules de 2 cm x 2 cm sont prévu pour réaliser l'intégralité des niveaux (voir figure 60). Chaque réticule regroupe des inductances planaires, des lignes coplanaires et des capacités. Un premier niveau est prévu pour l'ouverture éventuelle d'un masque de gravure destiné à la localisation des zones poreuses (figure 60.a). Le deuxième réticule est réservé à la gravure du premier niveau de métallisation (figure 60.b). Le troisième niveau de masquage sert à l'ouverture des reprises de contact dans l'oxyde de passivation (USG) (figure 60.c). Enfin, le dernier niveau permet la gravure des ponts et des plots de mesure (figure 60.d).

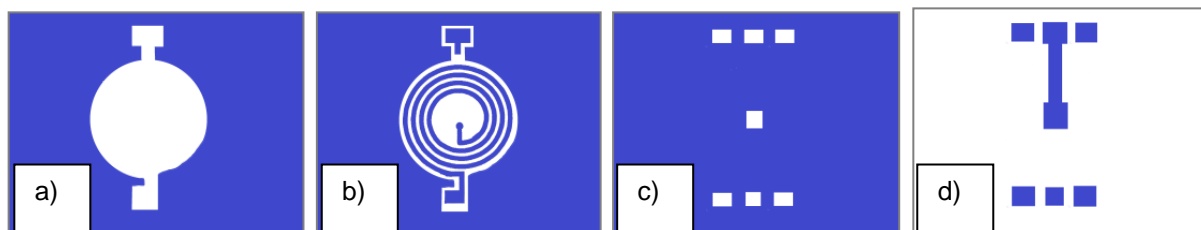


Figure 60. Motifs des 4 niveaux de masquage nécessaires à la réalisation d'une inductance planaire spiralée sur caissons poreux localisé. (a) Niveau d'ouverture de la couche de masquage pour la réalisations des caissons localisé. (b) Niveau de gravure de l'aluminium pour la réalisation de la spirale de l'inductance. (c) Niveau de gravure de l'oxyde de passivation USG pour la reprise de contact. (d) Niveau de gravure de l'aluminium pour la réalisation des ponts et des plots de mesure.

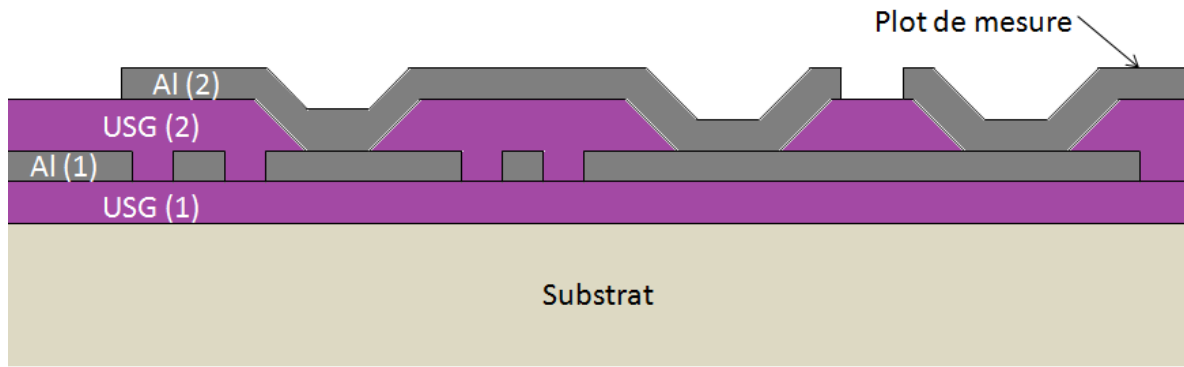


Figure 61. *Vue schématique des différents empilements technologiques nécessaires à la fabrication d'une inductance (1,5 tours) en aluminium. Un oxyde de passivation, ou d'encapsulation, USG est utilisé pour séparer les niveaux de métallisation.*

Ce procédé est également transposable sur verre pour des mesures comparatives avec les composants sur silicium poreux. Au final, les empilements (figure 61) comprennent, pour une inductance, un niveau d'encapsulation en USG d'épaisseur 500 nm déposé par PECVD et deux niveaux de métallisation (1 μm) déposés par pulvérisation cathodique et séparés par un niveau d'USG (500 nm). Les lignes coplanaires peuvent être finalisées directement après le premier niveau d'aluminium.

2.5.2 Mesure des performances de composants RF sur substrats mixtes silicium / silicium poreux

2.5.2.1 Composants réalisés par le procédé cuivre sur silicium mésoporeux de type p 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$

Afin d'estimer l'efficacité de l'isolation électrique apportée par le silicium poreux, nous avons entrepris de comparer les performances de composants RF en cuivre habituellement réalisés sur substrats en verre. Les plans de références de nos pointes GSG reliées à un analyseur de réseau vectoriel HP-85753E ont été calibrés à l'aide d'un kit de calibration de type SOLT (short, open, load and thru) sur substrat ISS (Impedance Standard Substrate).

Avant la réalisation et la caractérisation des dispositifs proprement dit, la permittivité électrique des substrats a pu être évaluée par une méthode en réflexion à l'aide d'une sonde capacitive. Des lignes coplanaires ont ensuite été caractérisées, notamment en termes de pertes d'insertion du système ligne/Si poreux/Si. Enfin, les mesures des fréquences de résonance et des facteurs de qualité des inductances sur substrats mésoporeux de différentes épaisseurs, ont été réalisées et comparées par rapport aux performances de composants identiques sur des substrats en verre.

2.5.2.1.1 Mesure préliminaire : mesure de caractéristiques électriques des substrats poreux par une méthode en réflexion.

Dans un premier temps et avant réalisation des empilements technologiques, la permittivité électrique des substrats mésoporeux réalisés sur du silicium de type p ont été caractérisés par une méthode en réflexion jusqu'à 40 GHz à l'aide d'une sonde coaxiale de mesure Agilent (85070E performance probe) assurant un couplage capacitif, connectée à un analyseur de réseau vectoriel HP-8753E.

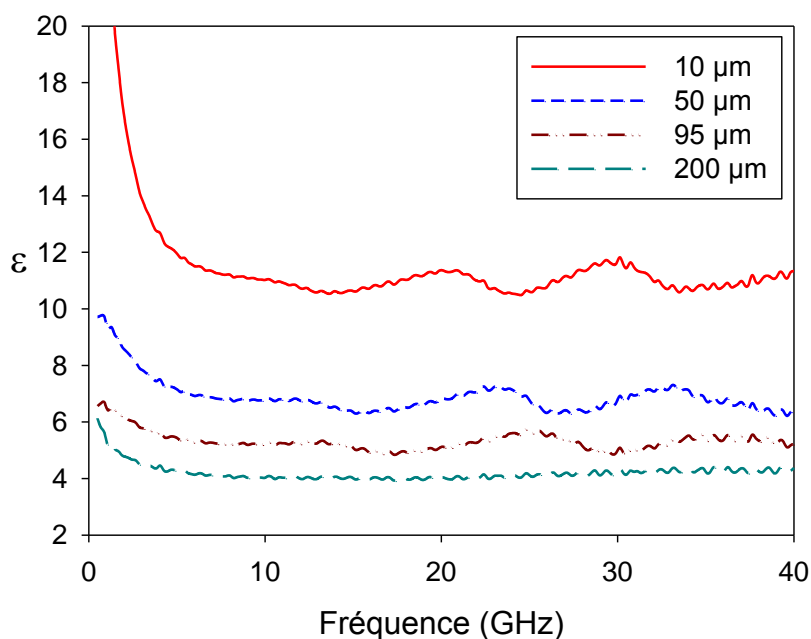


Figure 62. Mesure de la permittivité effective relative par une méthode en réflexion en fonction de la fréquence, de substrats de type p 30-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ sur lesquels différentes épaisseurs de silicium mésoporeux ont été élaborées. La porosité du silicium poreux est de l'ordre de 60 % et l'épaisseur totale du substrat est de 500 μm .

La figure 62 montre les résultats obtenus pour des couches de silicium poreux d'épaisseurs variant entre 10 et 200 μm . On constate, pour des fréquences supérieures à 5 GHz, que la valeur de la permittivité est quasi-constante sur toute la gamme de fréquence comprise entre 5 GHz et 40 GHz. La valeur de la permittivité relative effective mesurée dépend drastiquement de l'épaisseur de la couche poreuse sur le substrat de silicium sous-jacent (figure 62 et figure 63). Elle décroît progressivement en partant quasiment de la valeur de la permittivité relative du silicium (mesurée à 11,5 contre 11,7 réellement) pour rejoindre les valeurs couramment rapportées dans la littérature, proches de 4, pour une porosité de 60%. Cela dénote, pour de faibles épaisseurs de silicium poreux, une influence non négligeable du

substrat en silicium massif sous-jacent. Par conséquent, l'épaisseur de la couche poreuse devra être suffisamment importante pour minimiser, voire éliminer, les pertes induites dans le silicium massif. Ce comportement sera confirmé par la mesure des performances des composants RF sur différentes épaisseurs de silicium poreux.

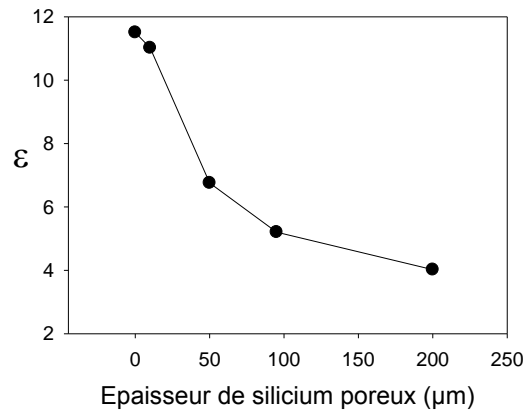


Figure 63. Permittivités relatives mesurées à 10 GHz en fonction de l'épaisseur de silicium poreux. L'abscisse 0 correspond à un substrat de silicium

2.5.2.1.2 Estimation des pertes par insertion d'une ligne de transmission coplanaire

Les lignes coplanaires en cuivre, réalisées dans le cadre de cette étude, présentent une épaisseur $T=3\ \mu\text{m}$, une largeur $W=30\ \mu\text{m}$, une longueur $L=1000\ \mu\text{m}$, et une distance $S_g=50\ \mu\text{m}$ par rapport au plan de masse (cf. Figure 64).

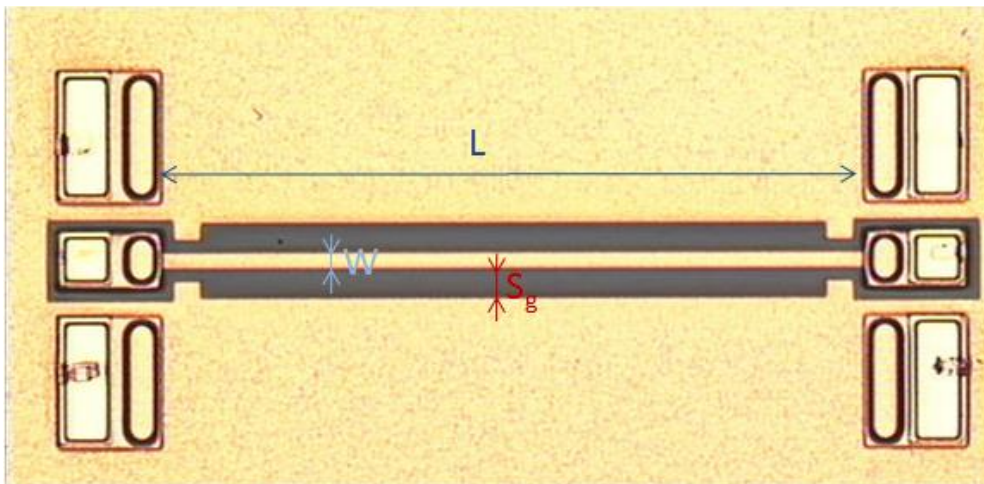


Figure 64. Photographie d'une ligne de transmission coplanaire avec ses paramètres géométriques.

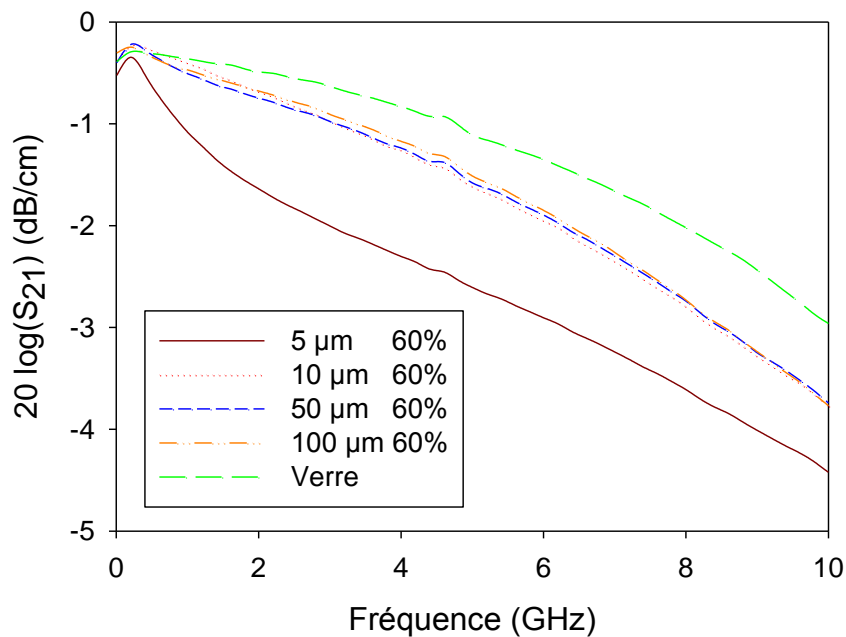


Figure 65. Evolution du paramètre S_{21} pour des lignes coplanaires de longueur 1000 µm et de largeur 30 µm en fonction de la fréquence, pour différentes épaisseurs de silicium poreux de porosité 60%. La mesure sur verre figure sur le graphique en guise de référence.

Sur ces lignes, les paramètres S ont été mesurés jusqu'à 10 GHz. A partir de la mesure des paramètres S, on peut remonter directement aux pertes par insertion auxquelles contribuent à la fois les pertes ohmiques et les pertes dues aux courants de fuite et courants de Foucault dans le substrat. Sur la figure 65, on peut voir l'évolution des pertes par insertion correspondant au terme $20 \cdot \log(S_{21})$ en fonction de la fréquence, pour différentes épaisseurs de silicium mésoporeux et de porosité 60%. On retrouve également sur cette figure notre caractéristique de référence sur substrat en verre. Le paramètre S_{21} représente la transmission du signal. Son atténuation diminue avec l'épaisseur du silicium poreux, traduisant une diminution des pertes par couplage avec le plan de masse sachant que les pertes ohmiques sont fixées par les caractéristiques de la piste (section et nature du métal utilisées). On constate, comme à l'issue des mesures réalisées par une méthode en réflexion à l'aide d'une sonde coaxiale, une influence de l'épaisseur de la couche poreuse sur les caractéristiques d'isolation RF des substrats. En revanche, Les pertes par insertion convergent beaucoup plus vite vers une limite quasi indépendante de l'épaisseur de la couche de silicium poreux au-delà de 10 µm d'épaisseur.

A partir de la mesure des paramètres S des lignes coplanaires, il est également possible, à l'aide de la méthode de Nicolson-Ross-Weir [137], de remonter à la valeur de la permittivité

effective relative du substrat. D'autre part, cette permittivité effective peut également être calculée à partir d'un modèle géométrique de la ligne intégrant la permittivité relative du substrat. En injectant dans ce modèle géométrique, la permittivité effective extraite des mesures, il est donc possible de connaître la permittivité relative du substrat et donc de remonter également à sa conductivité électrique [121, 122]. Cela n'a cependant pas fait l'objet de ce travail, et sera donc traité dans des travaux de thèses ultérieurs.

2.5.2.1.3 Mesure des performances d'inductances sur substrats mésoporeux de type p

Intéressons nous maintenant aux performances des inductances en cuivre sur les substrats mésoporeux de type p de différentes épaisseurs. D'une manière générale, une inductance circulaire à simple enroulement (1ML) est définie à l'aide des paramètres géométriques suivants : la largeur de la piste W , l'épaisseur du dépôt T , la distance inter-spices S , le rayon interne R_{int} , le nombre de tours N_t , et enfin l'espacement S_g par rapport au plan de masse. (voir figure 66). Un autre type d'inductance, à double enroulement (2ML), a également été caractérisé. Ce dernier peut être défini par des paramètres similaires aux inductances de type 1ML (voir figure 67).

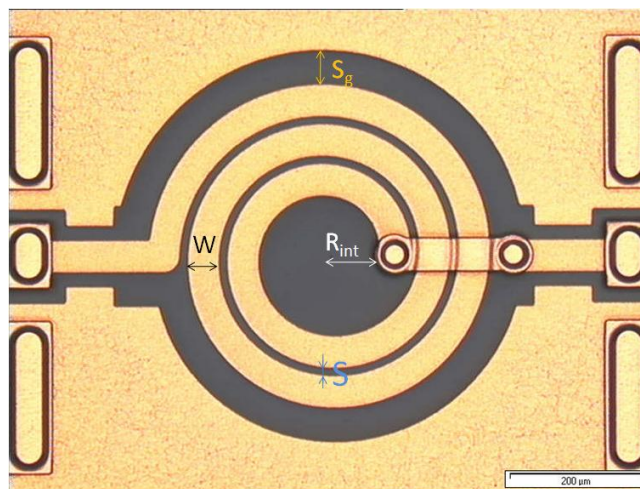


Figure 66. Inductance de type 1ML réalisée sur silicium poreux, avec ses paramètres géométriques : $W = 50 \mu\text{m}$, $S = 10 \mu\text{m}$, $R_{int} = 75 \mu\text{m}$, $N_t = 2,5$ et $S_g = 50 \mu\text{m}$

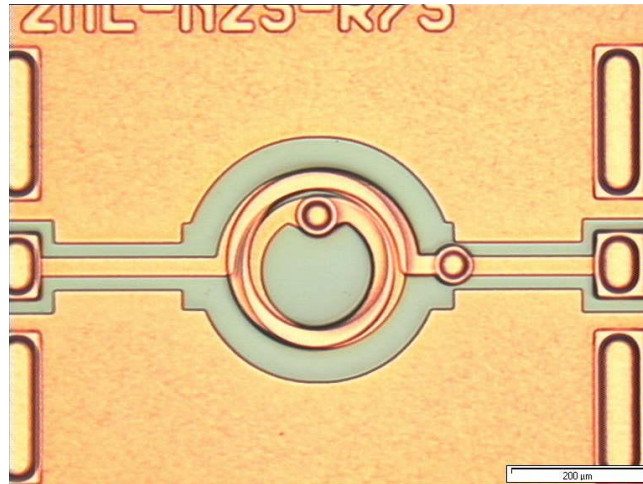


Figure 67. Inductance de type 2ML (double enroulement) réalisé sur silicium poreux. Les paramètres géométriques de l'inductance sont : $W = 30 \mu\text{m}$, $S = 10 \mu\text{m}$, $R_{\text{int}} = 75 \mu\text{m}$, $N_t = 2,5$ et $S_g = 50 \mu\text{m}$

Les géométries retenues pour les inductances sont $S=10 \mu\text{m}$, $R_{\text{int}}=75 \mu\text{m}$, $N_t=2,5$ tours et $S_g=50 \mu\text{m}$, la largeur des pistes W étant de $50 \mu\text{m}$ pour les inductances 1ML et de $30 \mu\text{m}$ pour les 2ML. Une méthode conventionnelle de compensation (de-embedding) en trois étapes [138] a été utilisée pour extraire les caractéristiques du composant des mesures brutes.

Les valeurs d'inductances 2ML, en fonction de la fréquence, sont présentées figure 68 pour différentes épaisseurs de silicium poreux (5, 10, 50 et $100 \mu\text{m}$). La porosité est fixée à 60%. Ces résultats sont confrontés aux mesures des inductances sur deux substrats de référence (verre et silicium massif de résistivité 30-50 ohm.cm). L'évolution du facteur de qualité en fonction de la fréquence est également représentée figure 69.

Premièrement, notons que la variation de la porosité dans la gamme 50-60% influence peu les performances des inductances avec des résultats quasi identiques. Nous ne présenterons donc, dans la suite de ce chapitre, que les valeurs obtenues pour une porosité de 60%.

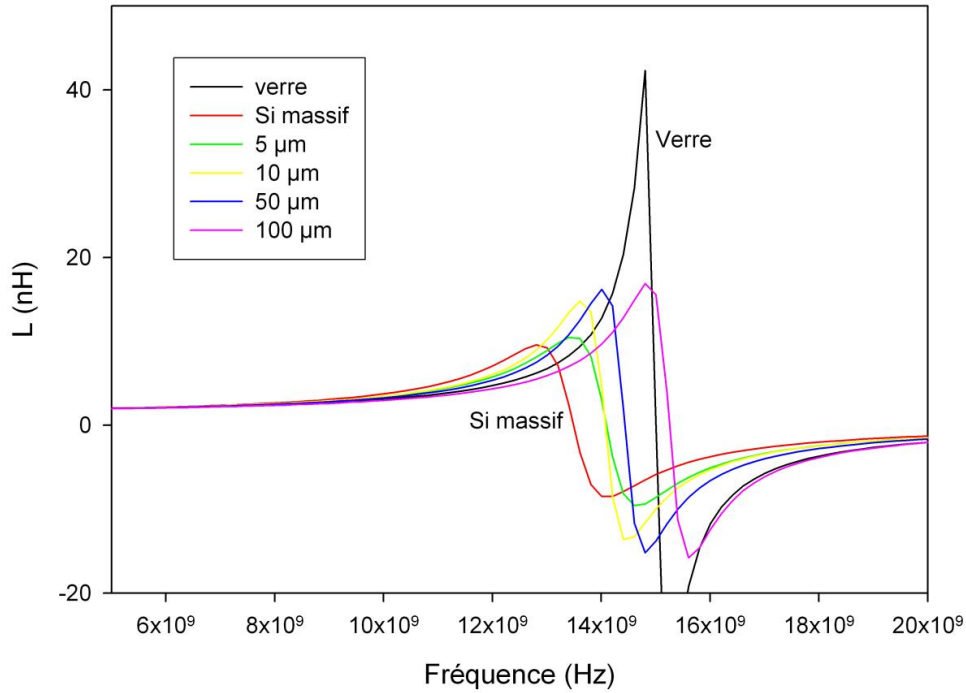


Figure 68. Evolution de la valeur de l'inductance (2ML) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silicium poreux. Sont également représentés, les références silicium massif et verre.

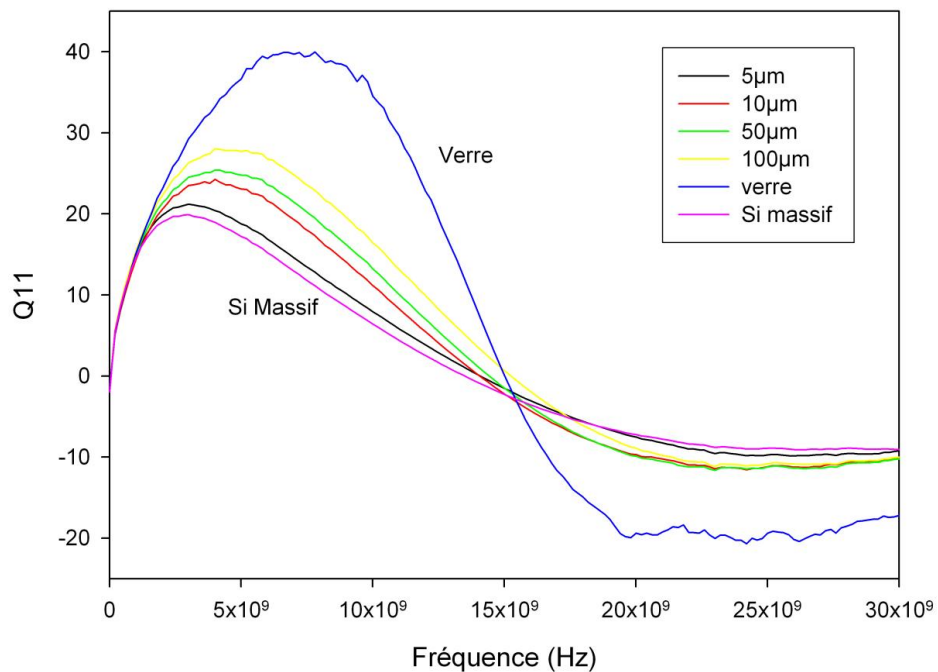


Figure 69. Evolution du facteur de qualité (2ML) en fonction de la fréquence pour différentes épaisseurs de silicium poreux. Sont également représentés, les références silicium massif et verre.

Le décalage des fréquences de résonance des inductances et des courbes de facteurs de qualité, vers les hautes fréquences, confirme l'amélioration induite par l'augmentation de l'épaisseur des couches de silicium poreux. La fréquence de résonance correspond, en effet, à la fréquence pour laquelle la réactance du composant s'annule pour devenir capacitive. L'amélioration du facteur de qualité, figure 69, rend compte de la diminution importante des pertes dans le substrat avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux. Les résultats sur verre sont également représentés pour comparaison.

L'amélioration du facteur de qualité d'une inductance 2ML atteint 35% entre le silicium massif et une couche de silicium poreux d'épaisseur modérée de 100 μm sur silicium massif. La valeur maximale du coefficient de qualité n'atteint malgré tout que 27, contre une valeur de 40 sur verre. De plus, les mesures (non représentées ici) d'inductances 1ML, avec des caractéristiques géométriques équivalentes et des performances encore plus sensibles à la nature du substrat, présentent une amélioration de près de 55% pour la même épaisseur de silicium poreux.

Les mesures des fréquences de résonance montrent également une réelle amélioration avec des décalages importants de 2,6 GHz (2ML) et 1,7 GHz (1ML). Les fréquences de résonances maximales atteignent respectivement 15,1 et 13,8 GHz, pour des inductances 2ML et 1ML, ce qui est d'ores et déjà comparable, voire supérieur, aux valeurs mesurées sur verre de 15 et 13,2 GHz.

2.5.2.2 Inductances en aluminium sur substrats n^+/n

Des mesures ont également été effectuées sur des inductances réalisées en aluminium. Les plans de références de nos pointes GSG reliées à un analyseur de réseau vectoriel HP-85753E ont été calibrés par la méthode LRRM (Line Reflect Reflect Match) sur substrat ISS (Impedance Standard Substrate).

La technique de dépôt par pulvérisation ne sert pas à déposer des couches épaisses à l'instar du procédé de dépôt de cuivre par électrolyse. Ainsi, nous avons déposé des épaisseurs d'aluminium plus faibles, un micromètre, ce qui laisse présager de performances moindres, dues à des pertes ohmiques plus importantes.

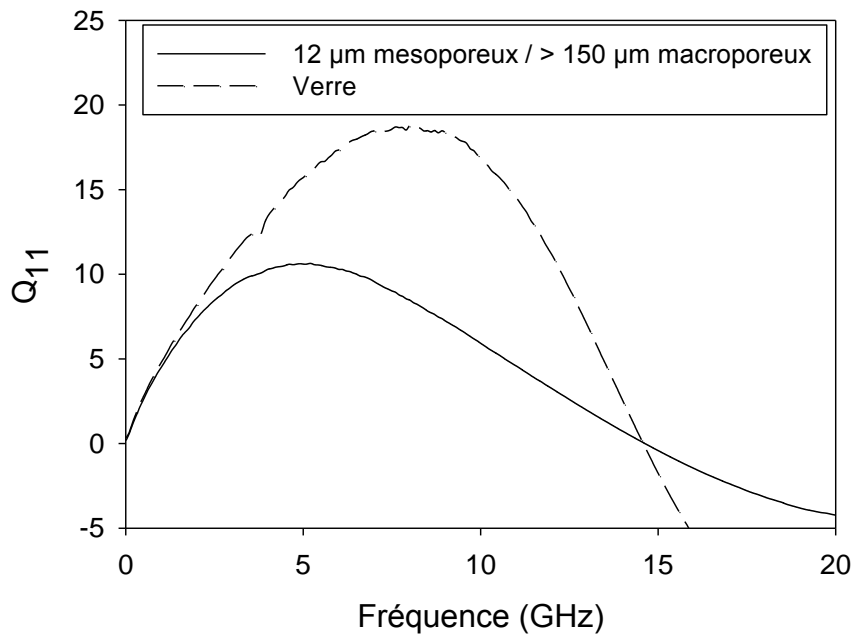


Figure 70. Evolution du facteur de qualité en fonction de la fréquence pour des inductances planaires 1ML de dimensions $W=50\ \mu\text{m}$, $S=10\ \mu\text{m}$, $R_{int}=78\ \mu\text{m}$ et $N_t=1,5$ sur substrat verre et silicium mésoporeux/macroporeux.

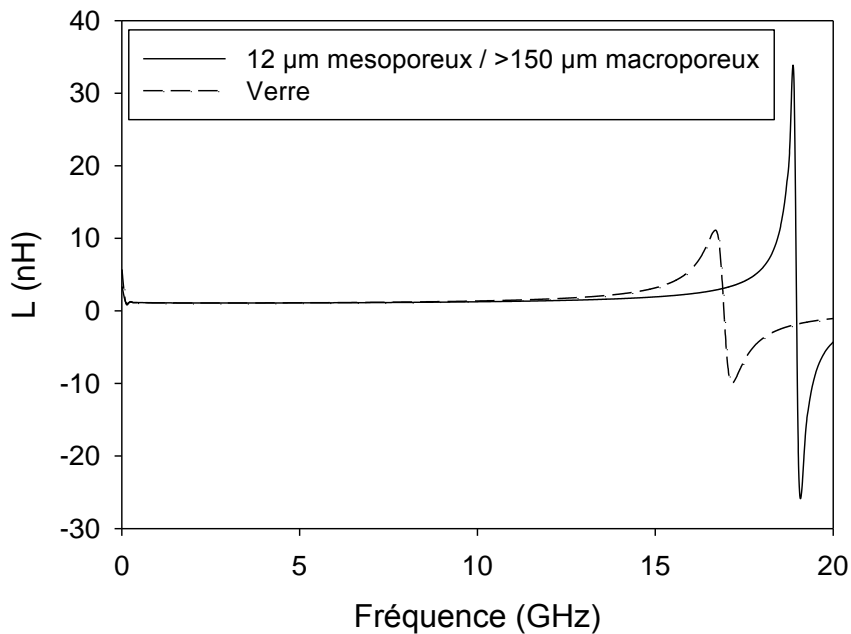


Figure 71. Evolution de la valeur d'une inductance en fonction de la fréquence, pour des inductances planaires de dimensions $W=50\ \mu\text{m}$, $S=10\ \mu\text{m}$, $R_{int}=78\ \mu\text{m}$ et $N_t=1,5$, sur substrat verre et silicium mésoporeux/macroporeux.

La figure 70 permet de comparer les facteurs de qualité, sur verre et sur substrats n^+/n , d'inductances 1ML en aluminium de dimensions géométriques : $W=50\ \mu\text{m}$, $S=10\ \mu\text{m}$, $R_{\text{int}}=78\ \mu\text{m}$ et $N_t=1,5$. Comme on peut le voir, le maximum de facteur de qualité Q_{verre} de l'inductance sur verre atteint 18,7, contre seulement 1,7 fois moins sur le substrat n^+/n ($Q_{n^+/n}=10,7$). D'autre part, la fréquence de résonance, annulant L_{21} sur silicium poreux, est supérieure à celle mesurée sur un substrat en verre (figure 71).

Ses bons résultats, obtenues avec une technologie aluminium non optimisée, laisse présager des potentialités d'améliorations encore accrue sur substrats n^+/n . Cette étude pourra être poursuivie en regardant notamment l'influence de l'épaisseur d'aluminium et en jouant également sur l'épaisseur de l'USG assurant l'isolation entre les différents niveaux de métallisation.

2.5.3 Conclusion

L'utilisation de substrats mixtes silicium/silicium poreux dans des procédés de fabrication de composants passifs RF a pu être expérimentée. La caractérisation préalable des couches à l'aide d'une sonde coaxiale a révélée des valeurs de permittivité comparables à celles rapportées dans la littérature et a permis de souligner l'importance de l'épaisseur du substrat poreux sur les performances des composants. Nous avons ensuite évalué les performances de premiers dispositifs en technologie cuivre, notamment sur des couches poreuses de différentes profondeurs et de porosité 60%. Les fréquences de résonance et les facteur de qualité de ces dispositifs sur silicium poreux, comparés à ceux obtenus sur substrats verre se sont montrés très satisfaisant pour des épaisseurs de silicium poreux supérieures ou égales à $200\ \mu\text{m}$. Les fréquences de résonance sont comparables entre le verre et le silicium poreux. Les facteurs de qualité des inductances sur silicium poreux sont bien plus élevés que sur silicium massif, en revanche, ils restent plus faibles que sur verre.

L'évaluation de substrats plus complexes, composés d'une couche de silicium mésoporeux sur une couche macroporeuse obtenus à partir de structures n^+/n , a débutée à travers la mesure de performances de composants en aluminium. Cette première étude a révélé les potentialités de ce type de structures et devraient donc susciter l'intérêt d'une poursuite de travaux ultérieurs.

2.6 Conclusions et perspectives

L'élaboration de couches mésoporeuse a été étudiée dans un substrat de type p 30-50 Ω .cm et un matériau fortement dopé de type n 10-15 m Ω .cm. Dans du silicium de type p fortement résistif, nous avons réalisé des couches mésoporeuses épaisses, de porosité relativement homogène sur toute la profondeur, aux alentours de 60%. De la même manière, nous avons formé des couches mésoporeuses profondes et homogènes dans le silicium de type n fortement dopé, avec des porosités aux alentours de 25%. D'autre part, nous avons réalisé des substrats superposant deux morphologies différentes (mésoporeuse et macroporeuse) dans le silicium de type n, en employant un procédé de pré-dépôt de phosphore.

La caractérisation des couches mésoporeuses à l'aide d'une sonde coaxiale a permis de souligner l'importance de l'épaisseur du substrat poreux sur les futures performances des composants. Nous avons par la suite confirmé cette influence sur des dispositifs RF en cuivre fabriqués sur substrats mésoporeux. Bien que n'équivalant pas les performances des composants RF sur verre, les inductances sur silicium poreux présentent malgré tout des fréquences de résonance comparables, aux alentours de 20 GHz, et sont d'autre part bien plus performantes que sur silicium massif.

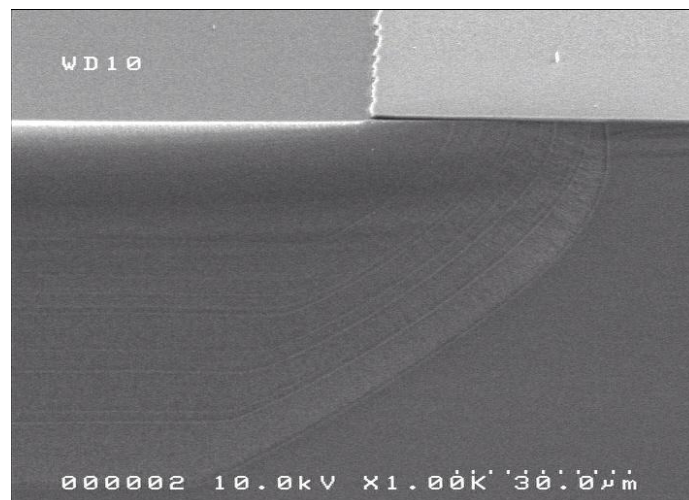


Figure 72. Cliché MEB de la périphérie d'une zone poreuse localisée, obtenue par l'anodisation à 255 mA/cm² pendant une demi-heure d'un échantillon de silicium de type n 10-15 m Ω .cm avec un masque de nitrure de silicium de ratio [Si]/[N] = 4,55. La vitesse de gravure est de 2,8 μ m/min pour une épaisseur de 85 μ m.

Aux vues de résultats encourageants, la poursuite de l'étude sur les substrats mixtes silicium/silicium poreux utilisés comme caissons d'isolation a d'ores et déjà été amorcée dans le cadre d'une thèse CIFRE. Les principaux axes d'études devront être dirigés sur

quatre points : la continuation de la synthèse de nouveaux substrats (silicium microporeux de type p ou mésoporeux de type n^+ avec des porosités aux alentours de 60%), la poursuite de l'étude des performances des dispositifs en aluminium (sur la plate-forme du CERTeM), la localisation de la gravure des couches poreuses en utilisant le premier niveau de masquage du masque "CERTeM" (figure 72) et enfin l'optimisation du procédé d'intégration des substrats à des procédés industriels de fabrication.

Chapitre Trois :
Procédés de gravure anisotrope par voie
électrochimique

3 Chapitre Trois : Procédés de gravure anisotrope par voie électrochimique

L'une des problématiques liées au nouveau concept de "more than Moore" concerne l'utilisation du volume (exploitation de l'épaisseur de la plaquette) afin de répondre au besoin d'encombrement minimal des composants qui a toujours régit l'évolution de la microélectronique. Les composants occupent alors les deux faces d'une même plaquette. Les interconnexions, assurant la continuité électrique entre chaque face est un des points les plus critiques des technologies dites "3D" [139-141].

La gravure des via traversants est généralement assurée par des techniques de gravure par plasma telle que la DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Le coût et la maintenance élevé des équipements permettant l'emploi de telles méthodes, mais aussi leur capacité de traitement de plaquettes à l'unité, justifient la recherche de procédés alternatifs, si possible parallélisables.

Comme le montre l'état de l'art, l'électrochimie du silicium est une voie prometteuse pour assurer la gravure de structures à fort facteur d'aspect. Dans ce chapitre, à toute fin de produire des structures anisotropes à facteur d'aspect élevé, nous proposons un tour d'horizon des techniques de gravure électrochimique. Certains des procédés que nous présenterons ici, comme le procédé de matriçage, sont des techniques déjà bien établies, d'autres, comme la gravure sélective de caissons dopés par la technique TGZM (Temperature Gradient Zone Melting), sont plus originaux.

Dans une première partie, nous décrivons le procédé de matriçage électrochimique du silicium développé au laboratoire. Les limites du procédé, notamment en termes de largeur des pores, seront explorées. Ensuite, dans une seconde partie, nous présenterons les travaux réalisés sur la gravure sélective de caissons dopés par TGZM. Enfin, dans une troisième partie, divers procédés basés sur la génération localisée de trous dans des régimes particuliers de gravure (électroérosion et claquage) seront évalués.

3.1 Développement du procédé de gravure profonde par matriçage électrochimique.

Le matriçage électrochimique du silicium (principalement de type n) en réseaux de macropores, technique mise au point par V. Lehmann en 1990 [17], permet de former des pores rectilignes à fort facteur d'aspect avec des parois suffisamment lisses pour assurer un remplissage ultérieur. Nous avons entrepris d'étudier des conditions de gravure de matrices de pores à toute fin d'atteindre la gravure traversante de pores de dimensions variées dans du silicium de type n de différentes résistivité.

Dans la littérature, plusieurs agencements matriciels sont rencontrés [142]. La disposition des ouvertures forme le plus souvent des motifs carrés, hexagonaux et parfois mêmes "triangulaire" (figure 73). Nous limiterons notre étude à la réalisation de matrices carrées. De manière générale, les pores d'une matrice carrée sont de section carrée et les pores d'une matrice hexagonale sont de section circulaire.

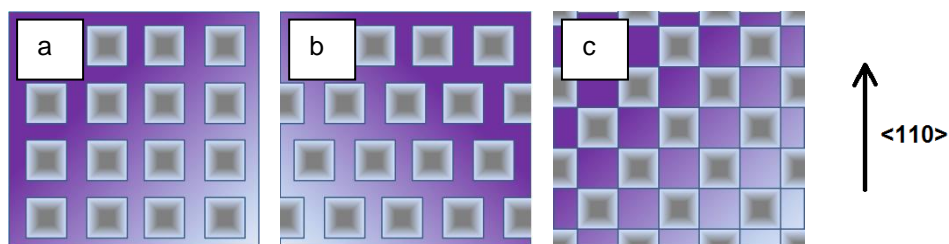


Figure 73. Agencement de motifs matriciels. (a) Matrice carrée. (b) Matrice hexagonale. (c) Matrice "triangulaire".

Le développement du procédé de matriçage électrochimique en tant que brique technologique a tout d'abord nécessité l'identification des paramètres critiques impactant la morphologie des pores. Le contrôle de ces paramètres doit assurer la stabilité de la croissance des pores, c'est-à-dire la croissance rectiligne et uniforme de tous les pores de la matrice. Nous allons démontrer dans cette partie que les quatre paramètres principaux, que sont le courant (J), l'éclairement ainsi que la résistivité du substrat et le pas de pore à pore (définissant la densité de pores), sont intimement liés.

Nous étudierons la contribution de chacun de ces paramètres. Pour cela, après un bref état de l'art sur les procédés de réalisation de matrices, nous présenterons quelques résultats caractéristiques de l'impact des paramètres sur la couche gravée et de leurs interactions. Ensuite, à partir de conditions de gravure stabilisée, nous définirons leurs limites. Nous discuterons de ces limites et des améliorations possibles sur le procédé. Pour finir, nous

présenterons les applications et perspectives offertes par la maîtrise de tels substrats micro-structurés.

3.1.1 Procédés d'élaboration de matrices : Etat de l'art

En texturant la surface du silicium par un procédé de gravure alcaline, il est possible de forcer l'initiation des macropores, ce qui permet de les ordonner en réseau. Le procédé de matriçage permettant l'obtention de macropores ordonnés et droits dans du silicium de type n, a été introduit par V. Lehmann et H. Föll [17]. V. Lehmann a pu exprimer la porosité de ses matrices comme le rapport de la densité de courant totale J sur la valeur du courant seuil de l'érosion J_{PS} [18] :

$$\text{Équation 26} \quad \text{porosité} = \frac{\mathcal{A}_{pores}}{\mathcal{A}_{totale}} = \frac{J}{J_{PS}}$$

L'équation 26 s'appuie sur le fait qu'en régime de gravure cristallographique (cf partie 1.4.1), donnant lieu à la formation de pores rectilignes et vide de tout matériau microporeux, le courant en fond de pore est égal à J_{PS} . Lorsque les pores sont rectilignes, de diamètre ou de largeur constante sur toute la profondeur (cas pour lequel la formule est valable), la porosité correspond alors au rapport de la surface \mathcal{A}_{pores} occupée par les pores sur la surface totale \mathcal{A}_{totale} .

Par la suite, ces matrices ont pu être utilisées en tant que cristaux photoniques 2D [19, 143]. Une amélioration du procédé de matriçage permet de se rapprocher d'un cristal photonique 3D. Le principe de formation d'une telle structure est basé sur la modulation du courant au cours de la gravure, ce qui permet de faire varier la largeur des pores de manière périodique sur toute la profondeur [62, 144]. Une autre application des matrices de macropores en silicium consiste à les utiliser en tant que support de condensateurs à haute densité capacitive [64]. Enfin, V. Lehmann et U. Grüning ont également explicité les limites du procédé de matriçage vis-à-vis de la stabilité de la gravure [61]. La gravure stable est caractérisée par la croissance rectiligne et uniforme de tous les pores définis par la texturation de la surface. Les limitations présentées par V. Lehmann et U. Grüning mettent en évidence des restrictions de conception très strictes fixées par la résistivité du silicium. En effet, V. Lehmann et U. Grüning ont montré que la gamme des diamètres (ou largeurs) des pores qu'il est possible de graver (cf. figure 74) ainsi que la géométrie (espacement et largeur) des motifs d'initiations (avant trous positionnés par une gravure alcaline préalable) permettant une croissance stable sont très sévèrement limitées par la résistivité du substrat.

Deux défauts de gravure, l'un lié à son instabilité et l'autre à de mauvaises conditions de passivation des parois, ont ainsi été mis en évidence : le "pore dying" (croissance avortée de certains pores) et le branchage des pores. Dans cette étude nous verrons également que l'apparition, sous certaines conditions, d'un régime de claquage, mène à la détérioration des parois des pores. Nous reviendrons plus loin sur ces trois défauts et les conditions conduisant à leur apparition.

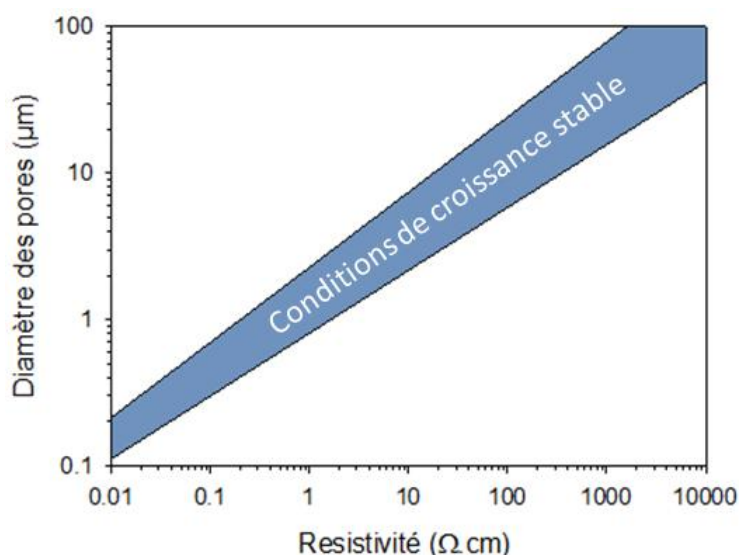


Figure 74. Gamme du diamètre des pores en fonction de la résistivité pour une croissance stable, telle que définie par V. Lehmann (d'après [61]).

En réalité, les restrictions définies par V. Lehmann et U. Grüning peuvent être largement assouplies [88]. Ainsi, G. Barillaro *et al.* ont démontré, en gravant des substrats de 25% à 90% de porosité à partir d'une même géométrie d'initiation, qu'il n'existait a priori aucune limite haute à la porosité pour une densité de pores donnée [88]. Ils ont d'autre part montré qu'il était possible de graver des matrices de densités de pores différentes lors d'une même anodisation. G. Barillaro *et al.* ont pu également démontrer que lors de son initiation, un pore pouvait croître à partir de la coalescence de multiples pores de dimensions inférieures. Ils ont également mis en évidence la possibilité de graver des tranchées rectangulaires en utilisant le procédé des matrices. L'exploitation du modèle de formation par coalescence leur a permis de graver des structures de plus en plus complexes. Notons que la gravure de tranchées et leurs conditions d'élaboration ont également largement été étudiées par E.V. Astrova *et al.* [145, 146], avec notamment des résultats de croissance simultanée de tranchées et de matrices [147].

Par ailleurs, P. Kleimann *et al.*, en 2000, ont présenté des matrices avec des pores de largeurs importantes (42 µm et 100 µm) sur du silicium de type n fortement résistif, pour des

porosités pouvant atteindre 90% [85]. Plus récemment, G. Laffitte *et al*, ont à l'inverse démontré la possibilité de graver des pores d'une centaine de nanomètres de large [148]. D'autre part, T. Homma a mis en évidence la possibilité de localiser la gravure des macropores par une technique basée sur l'utilisation d'un masque isolant électrique en face avant et d'un masque opaque aligné en face arrière [98]. Le masque opaque servant à délimiter les zones éclairées de manière à localiser la photogénération. On notera également, pour l'élaboration de matrices, l'utilisation moins fréquente, mais néanmoins possible, de matériaux de type p, à condition toutefois d'ajouter un additif cationique (du chlorure d'hexadécyltri-méthylammonium (CATC) par exemple) [42, 149, 150]. Dans ce cas, aucun éclairage de la face arrière n'est alors requis.

Pour l'élaboration de matrices dans du silicium de type n, deux types de configuration d'anodisation sont employés. La première consiste à contrôler le niveau de courant en l'asservissant sur l'éclairage, à tension d'anodisation constante. Dans la seconde configuration, le courant injecté est fixé par la source, la tension est en boucle ouverte et sa valeur dépend du courant, l'éclairage est fixé et maximisé. Nous désignerons ces deux configurations respectivement par anodisation potentiostatique et anodisation galvanostatique.

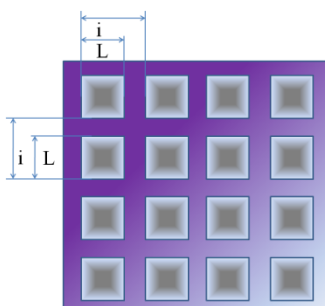


Figure 75. Paramètres de dessin d'une matrice carrée : le pas i et la largeur L du motif dans l'oxyde.

Le tableau 8 résume différents résultats de matriçage électrochimique cités dans la littérature. Le tableau donne la largeur des pores après anodisation Φ , le pas i ainsi que la résistivité ρ , mais également le mode de contrôle (galvanostatique J ou potentiostatique V), les paramètres d'anodisation J et V et la porosité p . Certains de ces paramètres sont évalués d'après la formule de Lehmann (équation 26). Ce tableau nous sera utile, notamment, pour établir quelques points de comparaisons avec nos résultats dans les parties suivantes. Comme nous l'avons précisé précédemment, nous nous intéresserons plus particulièrement

aux matrices carrées sur du silicium de type n pour lesquelles nous avons fait varier les paramètres de dessin : le pas i et la largeur L du motif gravé dans l'oxyde (cf. figure 75).

Tableau 8. Conditions d'élaboration de matrices rappelant la résistivité, la concentration en HF notée [HF], le courant d'électroérosion noté J_{PS} , le mode de contrôle (J/V), les paramètres Φ et i , la densité de courant J et la porosité p . Les valeurs suivies d'un astérisque sont calculées sur la base de la formule de Lehmann (équation 26).

Réf.	Résistivité ($\Omega.cm$)	type de dopage	Géométrie	[HF] (%)	J/V	i (μm)	Φ (μm)	V (V)	J (mA/cm ²)	p (%)
[148]	0,76	n	Carrée	5	V	1	0.55	3	4	30
[88]	2,4-4	n	Carrée	5	V	16	15	3	29,7*	90
							11,3	3	16,5*	50
						4	3,8	3	29,7*	90
							2	3	8,25*	25
[18]	5,5	n	Carrée	2,5	V	3,5	1,41	3	5	32
[98]	5	n	Carrée	1	J	20	11.8	/	2,4	34
[147]	15	n	Carrée	4	J	8	5	/	10-14	39
[85]	2000-5000	n	Carrée	3	J	44	42	/	/	91
						100	90	/	/	81
[142]	2000_5000	n	Carrée	4,2	J	30	27	1,5	17,5	81
[151]	3800-5500	n	Carrée	4,2	J	30	23		10	49
[152]	5	n	Triangulaire	7,5	V	4,2	2,2	/	/	/
[148]	0.15	n	Hexagonale	5	V	0.5	0.27	4	7	30
[153]	10	n	Hexagonale	1,45 M	V	3,5	2.9	7.5	5	/
[154]	/	n	Hexagonale	/	V	2	1,25	/	/	35
[143]	/	n	Hexagonale	/	V	2,3	1,7	/	/	50
[150]	10-20	p	Carrée	6,2	J	3	2,8	/	13	87
						5	4,5	/	13	81
						8	6,9	/	13	74
[149]	13	p	Hexagonale	>17	J	5	3,2	/	27	/

3.1.2 Préparation des échantillons

Dans le cadre de notre étude, les échantillons sont préparés à partir de plaquettes de silicium de type n de trois résistivités différentes : 1,55 Ω .cm, 26-33 Ω .cm et du silicium quasi-intrinsèque $\rho > 5000 \Omega$.cm. Pour assurer un contact électrolytique satisfaisant, la face arrière de la plaquette est dopée par implantation phosphore à $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en surface. Cette implantation est suivie d'une étape d'oxydation thermique en atmosphère humide pour former une couche d'oxyde sur les deux faces de la plaquette. Les motifs sont ensuite ouverts en face avant par photolithographie suivie d'une gravure RIE de l'oxyde. Les motifs sont répartis sur des zones de 2,25 cm² à raison de 12 zones identiques distribuées sur la totalité de la surface de chaque plaquette. Avant le retrait totale de l'oxyde, le silicium dans les ouvertures est alors gravé dans une solution de KOH dilué à 20%, à la température de 80°C pendant 5 à 10 min, créant ainsi un réseau de pyramides inversées à base carrée (cf. figure 76). Les 12 zones ainsi définies et texturées par KOH sont ensuite découpées pour donner 12 échantillons prêts à être anodisés.

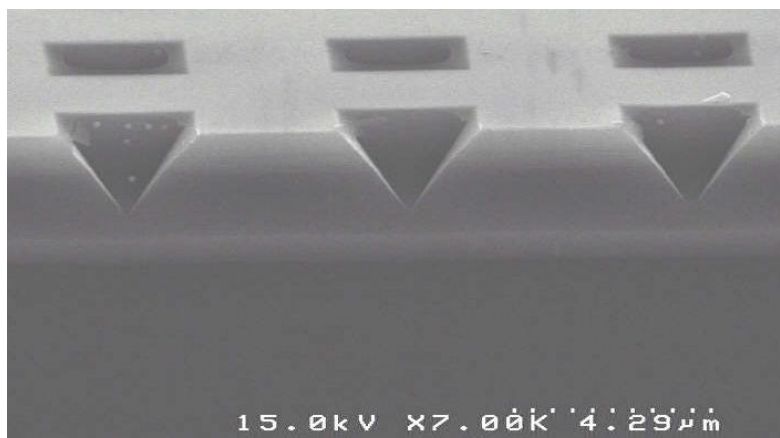


Figure 76. Pointes pyramidales obtenues par gravure des ouvertures dans l'oxyde dans une solution de KOH de concentration massique 20% chauffée à 80°C.

Chaque échantillon est positionné dans un porte-substrat dont l'ouverture fait 3,44 cm². Les motifs sur chaque échantillon, distribués sur 2,25 cm², sont centrés dans l'ouverture du porte-substrat, suffisamment loin du joint d'étanchéité pour nous permettre d'apprécier également la qualité de la périphérie des matrices après gravure. La matrice occupe 65% de la surface anodisée. Plusieurs types d'échantillons ont été préparés (voir le tableau 9). Les motifs sont différenciés par leurs paramètres de dessin (pas i et largeur L) et les substrats par leur résistivité ρ . Par la suite, nous identifierons chaque condition d'élaboration de matrices par les paramètres de conception suivants: ρ (Ω .cm)/ L (μm)/ i (μm). Par exemple, un

échantillon de résistivité 26-33 Ω .cm avec un motif de largeur 5 μ m et un pas de 15 μ m sera noté 26-33/5/15.

Tableau 9. Présentations des échantillons. Les épaisseurs des différents échantillons sont indiquées.

Résistivité (Ω .cm)	Epaisseur (μ m)	L (μ m)	i (μ m)
1,55	300	2	6
		3	9
		5	15
		10	30
26-33	240	2	6
		3	9
		5	15
		10	30
> 5000	700	2	6
		3	9
		5	15
		10	30

L'électrolyte employé pour la formation de matrices est peu concentré en HF : une solution de HF diluée à 5% massique correspond tout à fait à la gamme de concentration que l'on peut trouver dans l'état de l'art (cf. tableau 8). De l'éthanol dilué est utilisé en guise de surfactant. Les échantillons sont plongés dans la cellule d'anodisation contenant une solution de HF(50%) : Ethanol : H₂O en proportions volumiques 1 : 2 : 7 (correspondant à une concentration massique en HF de 5%) et sont anodisés à différentes valeurs de courant. L'éclairage de la face arrière est assuré par une lampe QTH (Quartz Tungstène Halogène) de 150 W. La présence éventuelle d'un filtre infrarouge (IR) pourra jouer le rôle d'atténuateur. L'influence sur la stabilité de la gravure est étudiée par rapport aux paramètres de conception (densité de pores et résistivité), à la puissance d'éclairage et à la valeur du courant.

3.1.3 Paramètres de gravure et principales interactions

3.1.3.1 Caractéristiques de gravure et critère de stabilité.

Parmi les caractéristiques de la gravure, nous nous intéressons plus particulièrement à un critère : la stabilité de la gravure. Une gravure stable peut être définie comme une gravure uniforme et sans défauts sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Elle est associée à une plage de courant définie par $[J_{s \text{ min}} ; J_{s \text{ max}}]$. Le critère de stabilité, comme on le verra plus loin, est indissociable de la largeur des pores. Nous savons, grâce à la formule de Lehmann (équation 26), que la largeur des pores (liée à la porosité) dépend de la valeur de J . Néanmoins, on sait également que la largeur minimale et la largeur maximale des pores sont déterminées par la résistivité [61] (voir figure 74). Nous verrons plus loin dans quelle mesure.

Enfin, on rappelle que la forme de la section des pores (rond, carré, croix) est déterminée par l'agencement du motif et la valeur de la tension d'anodisation. Or, dans le cas d'une anodisation galvanostatique, la tension d'anodisation n'est pas seulement contrôlée par la valeur du courant mais peut être aussi influencée par le niveau d'éclairement. Nous considérerons donc la tension comme une caractéristique de sortie car liée à de nombreux paramètres : le courant, la résistivité, la nature de l'électrolyte et l'éclairement. Dans nos conditions usuelles (c'est-à-dire, éclairement à 150 W et anodisation galvanostatique), la tension est telle que la forme de nos pores est carrée (figure 77). Dans ce cas, la porosité peut être définie simplement selon l'équation 27 où d est la densité de pores, correspondant à l'inverse du carré du pas.

Équation 27
$$\text{porosité} = \frac{\phi^2}{i^2} = \phi^2 \cdot d$$

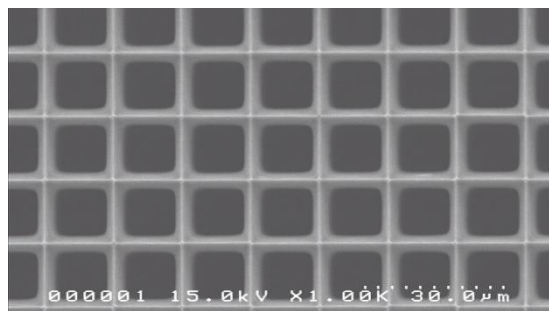


Figure 77. Face arrière d'un échantillon 26-33/5/15 après anodisation à 17,4 mA/cm² pendant 4h et retrait par RIE de la pellicule de silicium restante.

3.1.3.2 Photogénération de porteurs minoritaires.

Parmi les paramètres d'anodisation influençant directement la qualité de la gravure des matériaux de type n, certains peuvent être considérés comme limitants. Ainsi, l'éclairement agit directement sur le taux d'injection de porteurs minoritaires, conditionnant de ce fait la valeur du courant d'anodisation maximum. La figure 78 montre les caractéristiques I-V d'une anode en silicium de type n 26-33 Ω .cm, pour différentes intensités d'éclairement dans un électrolyte constitué de HF : Ethanol : H₂O (1 : 2 : 7). Dans ce cas, précisons que la longueur de diffusion des trous minoritaires est typiquement du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la plaquette [28]. La longueur de diffusion, comme nous le verrons plus loin, peut être un paramètre limitant. Dans le cas qui nous intéresse ici, quelle que soit la puissance d'alimentation de la lampe comprise entre 40 W et 140 W, on relève, figure 78, la présence d'un plateau de courant. La valeur du courant est conditionnée par la puissance de l'éclairement. Sans éclairement, pratiquement plus aucun courant ne circule entre 0 et 10V de tension d'anodisation appliquée. Le plateau de courant correspond en fait au maximum de courant de trous J_{\max} qu'il est possible d'injecter en fonction de la puissance d'éclairement. L'utilisation de la cellule à double réservoir limite l'efficacité de la photo-injection. En effet, la source est éloignée de la plaquette d'environ 20 cm, et d'autre part, les différents milieux traversés par le faisceau lumineux (hublot en quartz et saphir et électrolyte) se comportent comme autant d'atténuateurs. Ainsi, le maximum de courant injectable, compte tenu de notre configuration d'éclairement actuelle à 150 W, est situé aux alentours de 30 mA/cm² pour du silicium de type n 26-33 Ω .cm (240 μ m d'épaisseur). On notera, toujours d'après la figure 77, que l'insertion du filtre IR divise le taux d'injection par un facteur deux, avec un courant $J_{\max} = 27$ mA/cm² sans le filtre contre 14 mA/cm² avec le filtre, sous 140W.

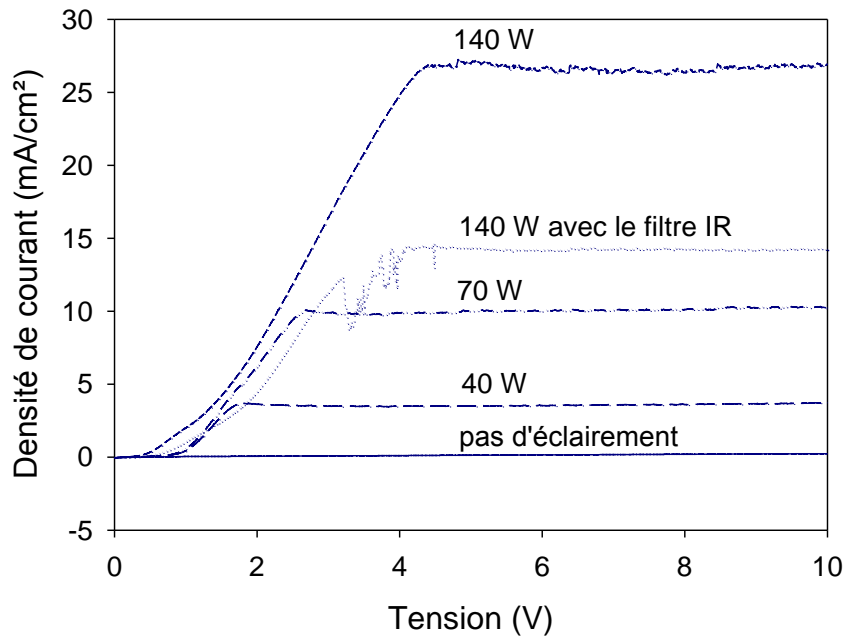


Figure 78. Caractéristiques I-V d'une anode en silicium de type n 26-33 Ω .cm dans HF : Ethanol : H₂O (1 : 2 : 7) pour différentes conditions d'illumination.

Cette limitation du courant en fonction du niveau d'éclairage s'accompagne d'une élévation drastique de la tension entre les deux électrodes lorsque le courant d'anodisation atteint J_{\max} . Considérons par exemple le cas d'une anodisation d'échantillon 26-33/5/15 avec une densité de courant fixée par la source égale à 17 mA/cm². Avec nos conditions d'éclairage usuelles (puissance d'éclairage maximisée à 150 W pour un courant maximal $J_{\max} \approx 30$ mA/cm²), la tension entre les deux électrodes se situe alors aux alentours de 3 V et permet de former des pores de section carrée parfaitement rectilignes (figure 79.a et b). En plaçant le filtre IR devant la source lumineuse, J_{\max} chute d'un facteur deux avec un peu moins de 15 mA/cm². En procédant tout de même à une anodisation en forçant le courant de la source à 17 mA/cm², soit au-delà de J_{\max} , on constate alors une élévation de la tension oscillant alors autour de 6,5 V. Ces conditions produisent des pores évasés et de sections cruciformes en concordance avec les observations de V. Lehmann [17] (cf. figure 79.c et d). Leurs parois sont de plus fortement attaquées par claquage (cf. partie 1.4.3.2) comme en témoigne la présence de pores octaédriques (figure 79.c).

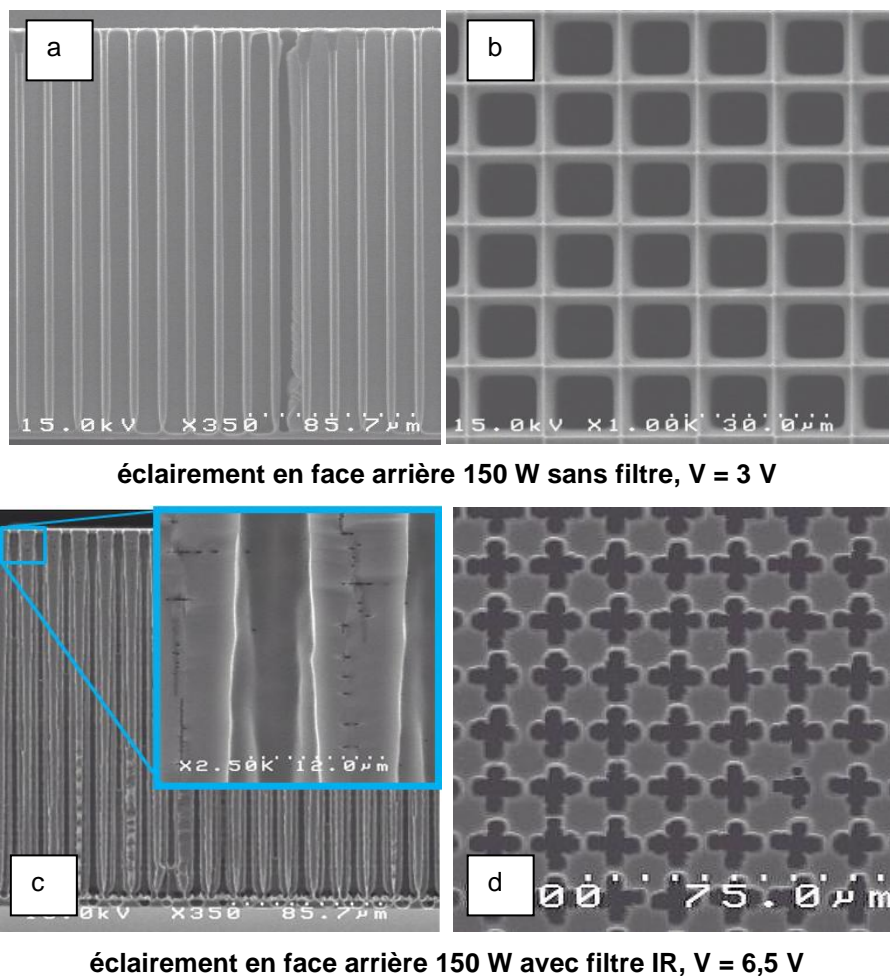


Figure 79. Matrices de macropores formées par anodisation d'un échantillon 26-33/5/15 à 17 mA/cm² jusqu'à l'émergence des pores en face arrière. Vue en coupe (a) et vue de la face arrière (b) dans le cas de conditions d'éclairage usuelles : $J_{max} \approx 30 \text{ mA/cm}^2$, $V = 3 \text{ V}$. (c) et (d) Vue respectives en coupe et de la face arrière dans le cas où le filtre IR est positionné en sortie de lampe ($J_{max} \approx 15 \text{ mA/cm}^2$, $V = 6,5 \text{ V}$)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la valeur de J_{max} peut être limitée par la longueur de diffusion. Nous avons pu mettre en évidence cette dépendance sur des échantillons 1,55/2/6 anodisés avec une densité de courant de 23,3 mA/cm². En effet, une diminution progressive de la tension peut être observée au fur et à mesure de la gravure, diminution que nous pouvons corrélérer avec la diminution de la recombinaison du courant de trous (cf. figure 80). La valeur de la tension en début de gravure est supérieure à 5 V. Cette valeur de tension élevée se répercute sur la morphologie de la couche, jusqu'en milieu de gravure, par la formation de pores évasés, aux parois dentelées et constellées de pores octaédriques, conséquence d'un phénomène de claquage (cf. partie 1.4.3.2). Ce résultat peut s'expliquer par une trop faible quantité de porteurs minoritaires diffusant jusqu'à la face avant. Avant d'atteindre une certaine profondeur de gravure (repérée en pointillé sur la figure

80.a), le nombre de porteurs minoritaires diffusant jusqu'au front de gravure est insuffisant pour répondre à la cinétique de réaction fixée par la densité de courant $J = 23,3 \text{ mA/cm}^2$ (régime galvanostatique). Par conséquent, la tension doit s'élever pour permettre la génération de porteurs par effet d'avalanche. Cette génération induit des défauts dans les parois sous la forme de pores octaédriques. En milieu de gravure (à environ $67 \mu\text{m}$ de profondeur) les parois des pores deviennent rectilignes. Cette limite correspond au moment où la tension passe sous le seuil des 5 V. Cette valeur semble correspondre à la limite du mécanisme de croissance des pores par avalanche (cf. figure 80.b). Ce changement de morphologie correspond vraisemblablement au moment à partir duquel le front de gravure rencontre suffisamment de trous pour satisfaire la réaction d'anodisation sans recourir à une injection supplémentaire par avalanche. Nous voyons donc que l'apparition du régime d'avalanche dépend non seulement du niveau d'éclairement, mais aussi du taux de recombinaison des porteurs minoritaires, qui sera d'autant plus important que leur longueur de diffusion sera faible.

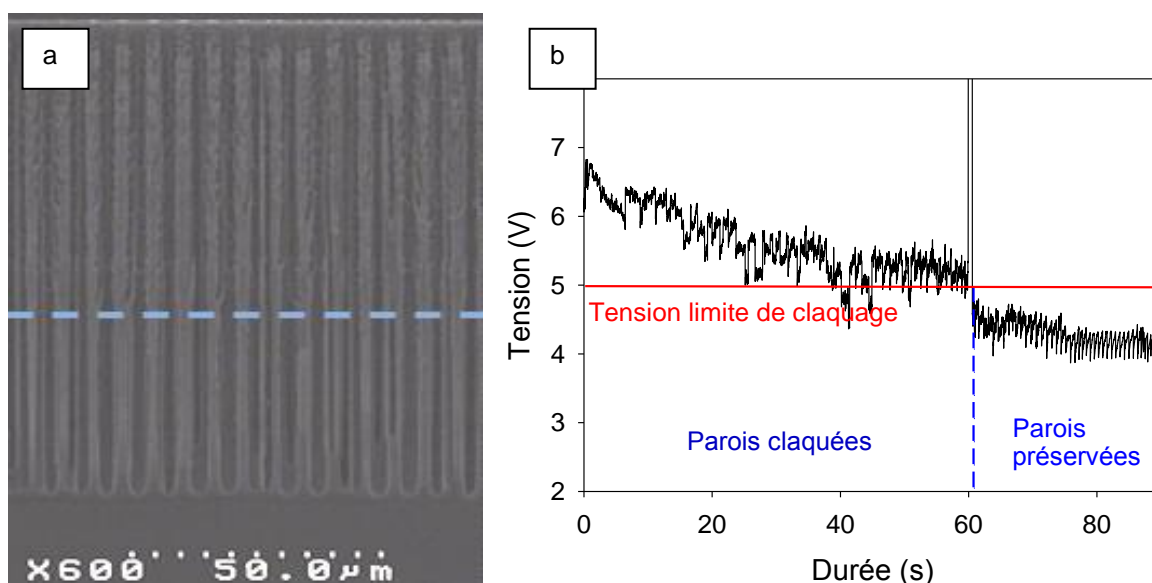


Figure 80. Mise en évidence de l'influence de la longueur de diffusion sur la qualité de la gravure, dans le cas de l'anodisation d'un échantillon 1,55/2/6 à $23,6 \text{ mA/cm}^2$ éclairé par une lampe QTH de 150 W pendant 90 min. (a) Vue en coupe de la couche poreuse, les pointillés bleus délimitent la zone au-delà de laquelle les pores croissent sans claquage dans les parois. (b) Evolution de la tension d'anodisation faisant apparaître les deux régimes de formation des pores.

3.1.3.3 Densité de courant d'anodisation

Comme nous l'avons vu, certains groupes travaillent à tension fixée et asservissent l'éclairement pour conserver la valeur du courant souhaitée [17, 88] (cf. tableau 8). Il est également possible de travailler en boucle ouverte en maximisant la puissance de l'éclairement et en jouant sur la valeur du courant jusqu'à l'obtention du résultat souhaité. En effet, le contrôle seul du courant suffit à obtenir des matrices de dimensions variées sur une large gamme de résistivité. En fait, pour une résistivité et une géométrie données, et donc une densité de pore fixée, il existe une plage [$J_{s \text{ min}}$; $J_{s \text{ max}}$] pour laquelle la gravure sera stable. Du fait de la limite en courant fixée par la valeur de l'éclairement, dans notre cas, $J_{s \text{ max}} = J_{\text{max}}$.

En dessous de $J_{s \text{ min}}$, l'anodisation s'accompagne de défauts de croissance avec notamment l'arrêt de la progression de certains pores, phénomène connu sous le nom de "pore dying" [28, 61, 88]. Il est communément admis que ce phénomène trouve son origine dans le désajustement des paramètres géométriques de la matrice avec la résistivité. En fait, ce type de défaut résulte d'un déficit en densité de courant, comme le montre la figure 81. Un échantillon 26-33/5/15 anodisé à $11,6 \text{ mA/cm}^2$ présente une couche macroporeuse matriciée dont certains pores ont cessé de croître au profit de leur plus proches voisins (cf. figure 81.a). Au-delà de $J_{s \text{ min}}$, chaque pore croît de manière uniforme sur toute l'épaisseur de l'échantillon ($240 \mu\text{m}$) (figure 81.b et c). On peut démontrer, en contrôlant l'anodisation uniquement via le courant, qu'il existe une densité de courant $J_{s \text{ min}}$ pour chaque jeu de paramètres de conception (ρ et i) d'une matrice.

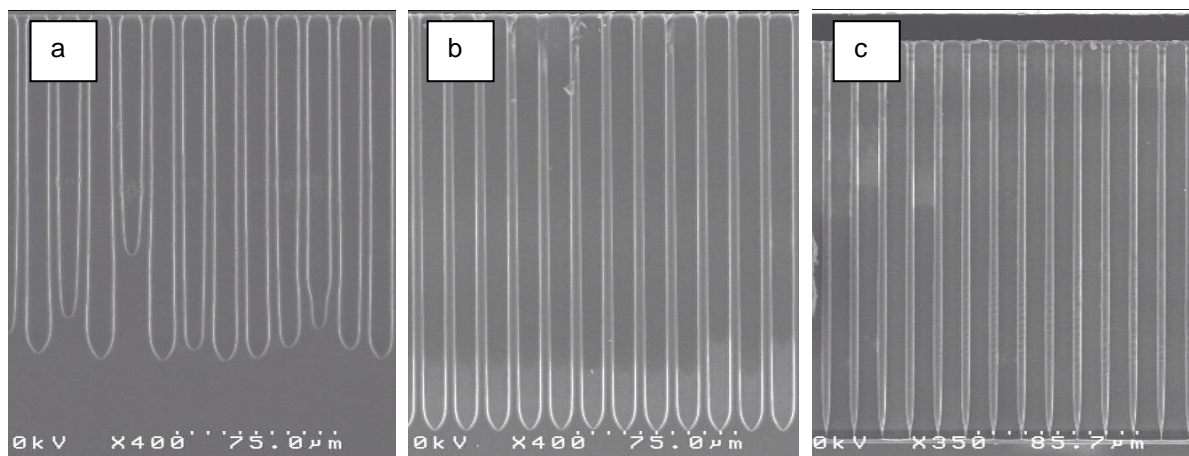


Figure 81. Vue en coupe d'un échantillon 26-33/5/15 après anodisation dans HF 5% et éthanol pendant 4h. (a) $11,6 \text{ mA/cm}^2$. (b) $17,4 \text{ mA/cm}^2$. (c) $23,3 \text{ mA/cm}^2$. Cette dernière valeur est supérieure à $J_{s \text{ min}}$ mais reste dans la plage de stabilité au-delà de laquelle l'élévation du courant jusqu'à J_{max} conduit à l'apparition de phénomène de claquage dans les parois.

L'équation 28, liant J à la densité de pores d et leurs largeurs ϕ , se déduit de l'équation 26 et de l'équation 27. D'après cette équation, pour une densité de pore donnée, l'existence de $J_{s \text{ min}}$ sous-entend l'existence d'une largeur de pore minimale, donc d'une porosité minimale, permettant d'atteindre des conditions de gravure stable. Une limite inférieure à la porosité a également été proposée par G. Barillaro [88] qui l'avait quant-à-lui liée à la limite maximale de la largeur des parois.

Équation 28
$$J = \phi^2 \cdot d \cdot J_{PS}$$

3.1.3.4 Densité de pores

Toujours d'après l'équation 28, on peut constater que la densité de pores influence la valeur du courant, donc également $J_{s \text{ min}}$. Une augmentation de la densité de pores devrait logiquement conduire vers une augmentation de $J_{s \text{ min}}$, comme nous allons pouvoir le vérifier plus loin. Etant donné que notre configuration d'éclairage nous limite en courant, ceci limitera donc également notre capacité à graver des matrices au-delà d'une certaine valeur de densité de pores. La densité de pore est primordiale. Elle détermine en effet non seulement, la valeur du courant stable minimal, mais c'est également le paramètre conditionnant l'apparition du branchage des pores. Ce défaut survient lorsque l'écartement entre les pores est trop important (autrement dit, lorsque la densité est trop faible) pour assurer la passivation des parois, en termes de désertion en porteurs libres. Il est généralement entendu que la passivation des parois est le résultat d'une extension de zone de charge d'espace. Notons que la passivation des espaces inter-pores peut être favorisée en cas de très faibles longueurs de diffusion des porteurs minoritaires. D'autre part, comme mentionné dans [88], d'autres effets encore non identifiés mais liés à la géométrie et à la répartition des pores peuvent impacter la passivation des parois. Ainsi les causes de passivation dans les parois sont multiples. L'effet de limitation de la longueur de diffusion des trous pourra être mis en évidence plus loin sur des échantillons de résistivité moyenne dont l'extension de la ZCE est limitée.

3.1.3.5 Nature de l'électrolyte

La nature de l'électrolyte, et plus particulièrement la concentration en HF, joue un rôle essentiel sur la gravure. Selon V. Lehmann, une diminution de la concentration en HF permet d'augmenter la profondeur maximale de la gravure des pores [61]. Nous chercherons donc à minimiser la concentration en HF. Néanmoins, la vitesse de gravure est fonction du courant critique J_{PS} selon l'équation 29 [18, 154] :

Équation 29
$$v_{[100]} = \frac{J_{PS}}{n \cdot q \cdot N_{Si}}$$

où n est la valence de la réaction ($n \approx 2,6$) et N_{Si} la densité d'atomes du cristal ($N_{Si} = 5.10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Or, la valeur de J_{PS} , et par conséquent la vitesse de gravure, croissent avec l'augmentation de la concentration en HF [18, 154]. En conséquence, nous avons fixé la valeur de la concentration en HF à 5% et travaillé pendant toute l'étude avec un électrolyte composé de HF(50%) : Ethanol : H₂O en proportions 1 : 2 : 7. L'ajout d'éthanol favorise la mouillabilité de la solution et permet sa meilleure pénétration dans les pores tout en favorisant l'évacuation des bulles d'hydrogène produites par la réaction.

3.1.4 Gravure stabilisée de matrices carrées

Nous avons étudié, dans la partie précédente, l'influence du courant, de l'éclairement et de la densité de pore sur les conditions d'obtention de pores parfaitement rectilignes et uniforme. Nous avons ainsi remarqué qu'il existait un minimum de densité de courant permettant d'atteindre une gravure stable. Nous allons maintenant nous intéresser à décrire l'évolution de $J_{s \text{ min}}$ en fonction de la densité de pores et la résistivité. Nous chercherons également à définir les limites à la gravure en termes de dimensions, en fonction de la résistivité du substrat. Cette étude vise principalement à prédire la valeur du courant minimal à appliquer pour une résistivité et une densité de pores données pour assurer une gravure stable. Il s'agit également de pouvoir connaître par avance la faisabilité de la gravure d'une structure, notamment en termes de largeur des pores.

Pour cela, après présentation des différents points de procédés et structures obtenus, nous analyserons la variation de $J_{s \text{ min}}$ en fonction des paramètres de conception. De ces observations, nous déduirons un modèle empirique permettant de décrire les évolutions de $J_{s \text{ min}}$ en fonction de la résistivité et de la densité de pores, dans le cas de matrices carrées. Ensuite, avant de confronter ce modèle avec des résultats issus de la littérature, nous présenterons une première limitation sur la largeur des pores en fonction de la densité de pores. Ceci nous permettra de souligner les différences entre anodisation potentiostatique et galvanostatique. Pour finir, nous tenterons de dresser une cartographie empirique, basée sur le croisement de nos résultats avec ceux de la littérature, des limites basses et hautes de la largeur des pores en fonction de la résistivité du matériau de type n .

3.1.4.1 Point de procédé et structures obtenues

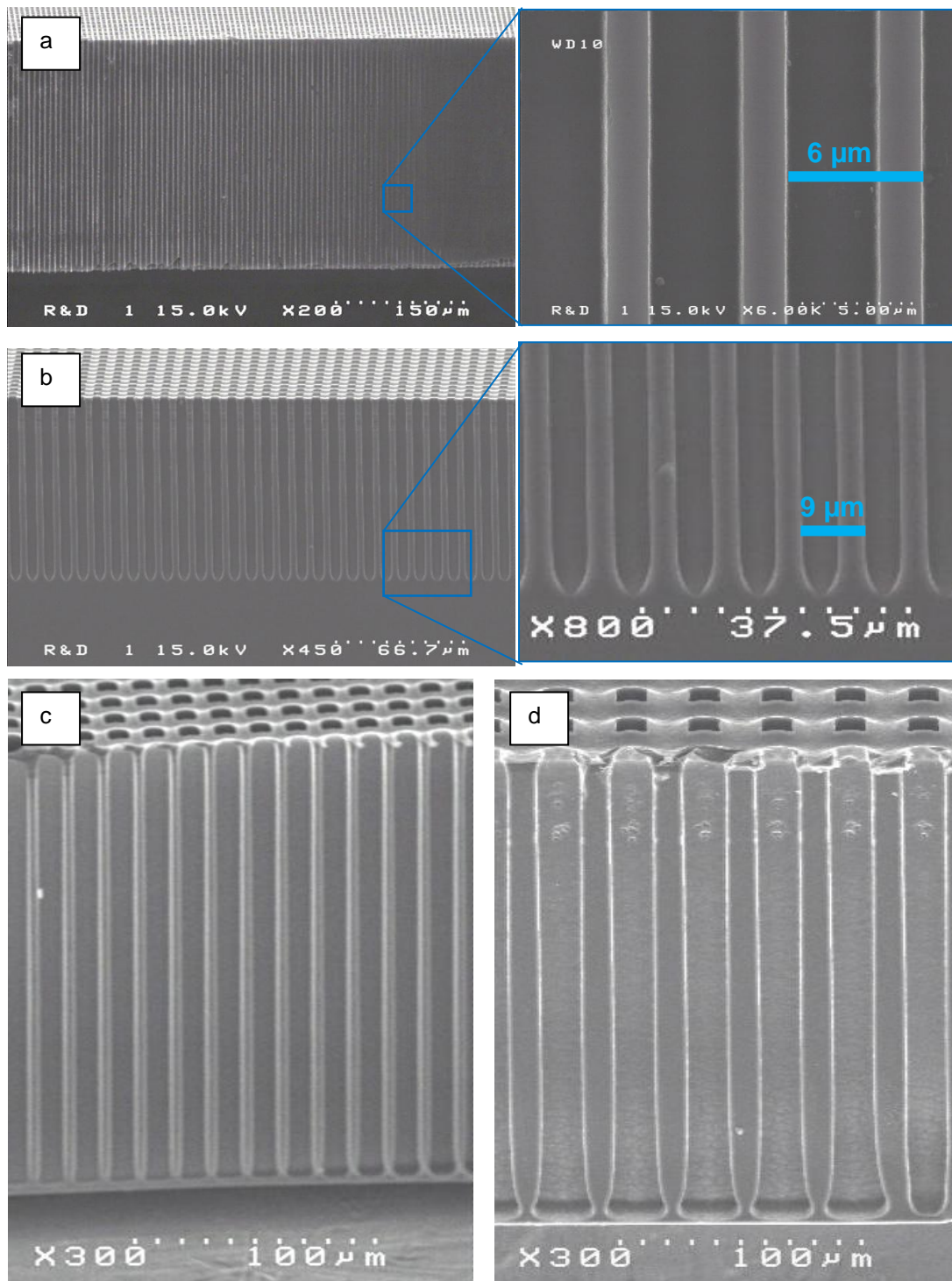


Figure 82. Géométrie de matrices obtenues à partir de différents substrats dans HF : EtOH : H₂O (1 : 2 : 7) pour une injection J_{max} maximisée (éclairage à 150 W). (a) Matrice (traversante) avec $\Phi = 4,5 \mu\text{m}$ et $i = 6 \mu\text{m}$. (b) Matrice avec $\Phi = 6 \mu\text{m}$ et $i = 9 \mu\text{m}$. (c) Matrice (traversante) avec $\Phi = 10 \mu\text{m}$ et $i = 15 \mu\text{m}$. (d) Matrice (traversante) avec $\Phi = 17,3 \mu\text{m}$ et $i = 30 \mu\text{m}$.

A l'aide des considérations précédentes, et à la lumière des principaux résultats exposés plus loin, nous serons à même de définir des conditions de conception et d'anodisation très simples à respecter pour obtenir une très grandes variétés de matrices sur une importante plage de résistivité. Pour rappel, nous effectuons toutes les manipulations avec un éclairage situé en face arrière de la cuve double réservoir permettant une injection maximale de $J_{\max} = 30 \text{ mA/cm}^2$ pour une résistivité de 26-33 $\Omega\cdot\text{cm}$.

En ajustant le courant pour atteindre la condition $J = J_{s \min}$, nous avons pu assurer la gravure stable de matrices pour la plupart des échantillons décrits dans le tableau 9. La figure 82 illustre les différentes structures obtenues au laboratoire pour les différentes résistivités. Toutes les géométries présentées sur la figure 82 ont pu être réalisées à partir de tous les paramètres de conception (ρ et i) dans des échantillons de résistivité 26-33 $\Omega\cdot\text{cm}$. En revanche, pour des échantillons de forte résistivité $\rho > 5000 \Omega\cdot\text{cm}$, la valeur de $J_{s \min} > 30 \text{ mA/cm}^2$ n'a pas pu être atteinte pour les fortes densités de pores ($i=6 \mu\text{m}$, $d=1,67 \cdot 10^7 \text{ pores/cm}^2$) (figure 82.a). Par conséquent, seules les géométries de matrices des figure 82.b, c et d, correspondant respectivement à des pas de 9 μm , 15 μm et 30 μm , ont pu être gravées. Enfin, la gravure stabilisée des échantillons de résistivité 1,55 $\Omega\cdot\text{cm}$ a pu être réalisée quel que soit le jeu de paramètres de conception utilisé, à l'exception des motifs avec un pas de 30 μm . Avec une densité de pores aussi faible, la gravure révèle un défaut de branchage dû à un espacement trop important entre les pores, ne permettant ni une passivation par recouvrement des ZCE ni une passivation par limitation de la diffusion des minoritaires.

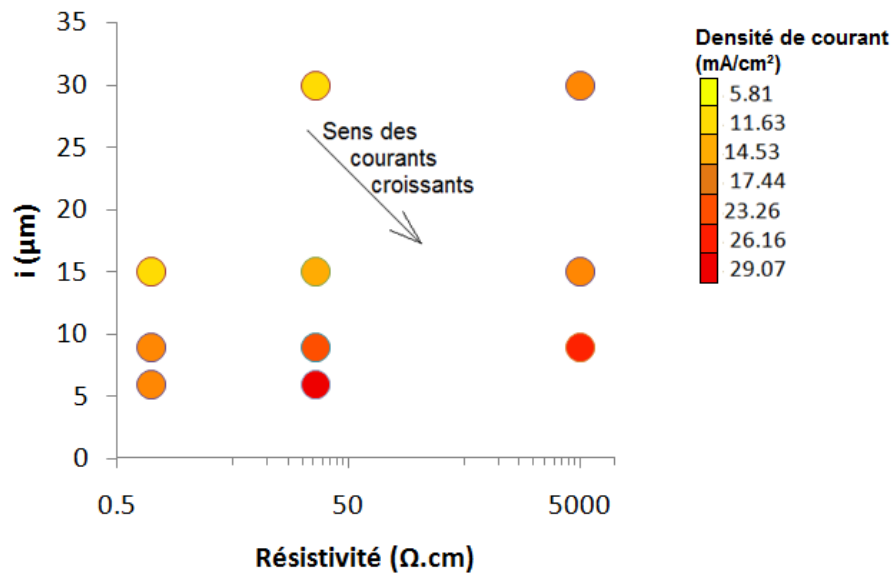


Figure 83. Synthèse des résultats de gravure stable de matrices. La densité de courant est indiquée pour chaque couple (ρ ; i) par le code couleur de la légende.

La figure 83 reporte différents points de procédé stables ayant permis de réaliser des matrices avec des pores parfaitement rectilignes et homogènes. Le minimum de courant de stabilité $J_{s \text{ min}}$ est précisé en échelle de couleur pour chaque couple (ρ ; i). On constate que le courant minimal nécessaire à la croissance stable des matrices augmente avec la hausse de la résistivité et l'élévation de la densité de pores (diminution de la valeur du pas). Notons que ce dernier résultat est tout à fait en accord avec l'équation 28.

Le tableau 10 regroupe l'ensemble des conditions de gravure stable pour chacun des échantillons étudiés: la densité de courant J injectée, la largeur Φ des pores et la porosité calculée comme le carré du rapport de la largeur sur le pas. A noter que l'échantillon 1,55/5/15 présente un léger branchage. Nous y reviendrons dans la partie 3.1.4.5.

Tableau 10. Points de procédés de gravures stables. La condition 1,55/5/15 correspond à une structure dont les pores sont légèrement branchés.

Dénomination de l'échantillon	J (mA/cm ²)	Φ (μm)	Porosité (%)
1,55/2/6	17,44	4,5	56
1,55/3/9	17,44	6	44
1,55/5/15	11,63	8	28
26-33/2/6	29,07	4	44
26-33/3/9	23,25	6,8	57
26-33/5/15	14,53	10	44
26-33/10/30	11,63	17,3	33
5000/3/9	26,16	6,3	49
5000/5/15	17,44	11,8	62
5000/10/30	14,53	19,7	43

3.1.4.2 Variation du courant minimal avec les paramètres de conception

Étudions maintenant l'influence de la résistivité et du pas (densité de pores) sur le paramètre de sortie $J_{s\ min}$. La figure 84 représente la variation de la densité de courant $J_{s\ min}$ en fonction de la résistivité ρ des échantillons. Pour chaque valeur de pas, nous constatons que $J_{s\ min}$ augmente sensiblement avec la valeur de la résistivité. Cette évolution peut être approximé par une loi logarithmique telle que (équation 30) :

$$\text{Équation 30} \quad J_{s\ min} = A \cdot \ln(\rho) + J_{s\ min} |_{1\ \Omega.cm}$$

où A et $J_{s\ min} |_{1\ \Omega.cm}$ sont fonction du pas et donc de la densité de pores. D'autre part, à partir de la figure 85, montrant l'évolution de $J_{s\ min}$ en fonction de la densité de pores, on peut admettre qu'il est possible d'exprimer l'évolution du courant $J_{s\ min}$ sous la forme (équation 31) :

$$\text{Équation 31} \quad J_{s\ min} = f(\rho) \cdot d + g(\rho)$$

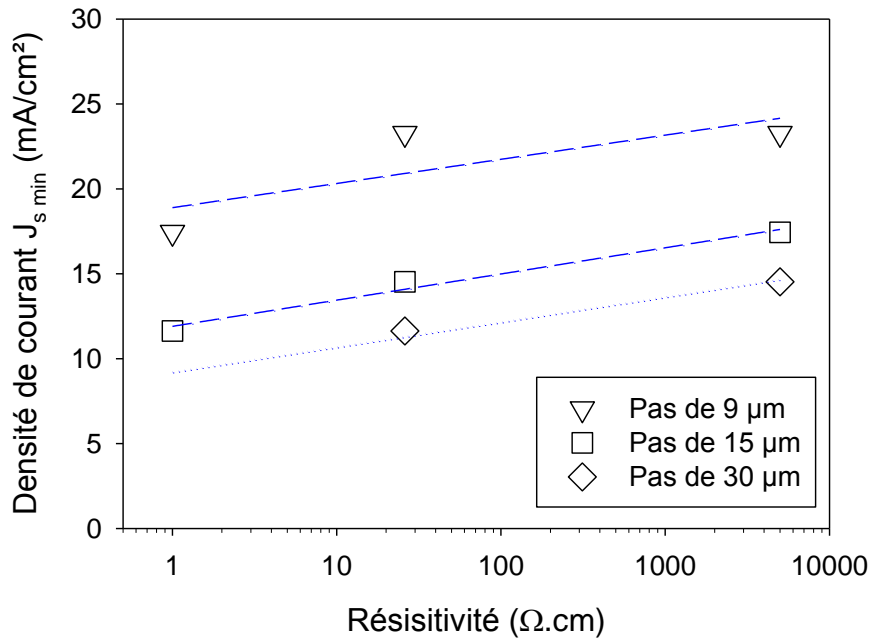


Figure 84. Evolution de la densité de courant $J_{s \text{ min}}$ en fonction de la résistivité des substrats pour chaque valeur de pas.

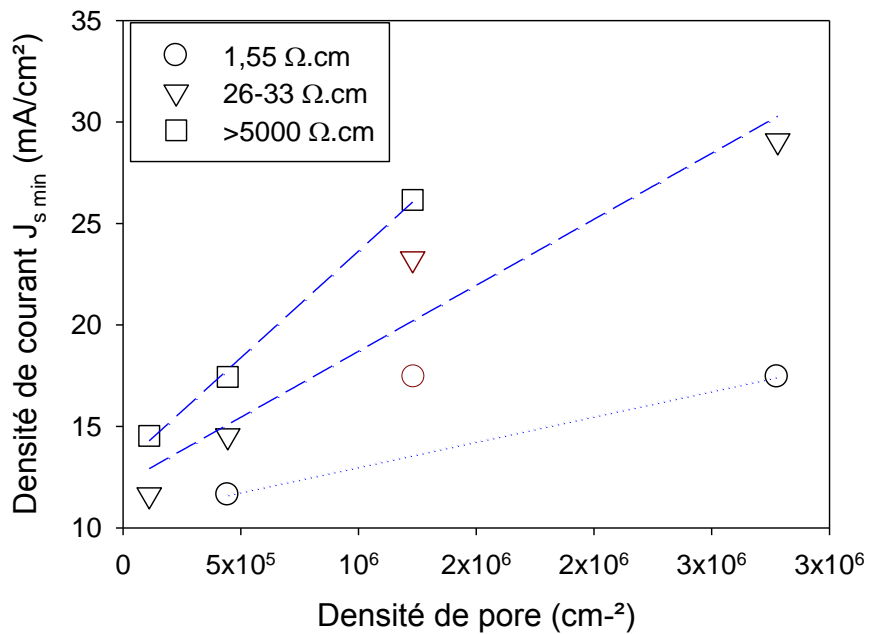


Figure 85. Evolution de la densité de courant $J_{s \text{ min}}$ en fonction de la densité de pores des substrats pour chacune des trois résistivités étudiées.

Avec $f(\rho)$ et $g(\rho)$ des quantités respectivement exprimées par l'équation 32 et l'équation 33 :

$$\text{Équation 32} \quad f(\rho) = a \cdot \ln(\rho) + b$$

$$\text{Équation 33} \quad g(\rho) = \alpha \cdot \ln(\rho) + \beta$$

La détermination des valeurs de a , b , α et β permet d'exprimer une relation empirique (équation 34) décrivant la variation de $J_{s \min}$ en fonction de la densité de pores (en cm^{-2}) et de la résistivité (en $\Omega \cdot \text{cm}$) (cf. figure 86) :

$$\text{Équation 34}$$

$$J_{s \min} (\text{mA}/\text{cm}^2) = (10^{-6} \cdot \ln(\rho) + 3 \cdot 10^{-6}) \cdot d + 0,3 \cdot \ln(\rho) + 10$$

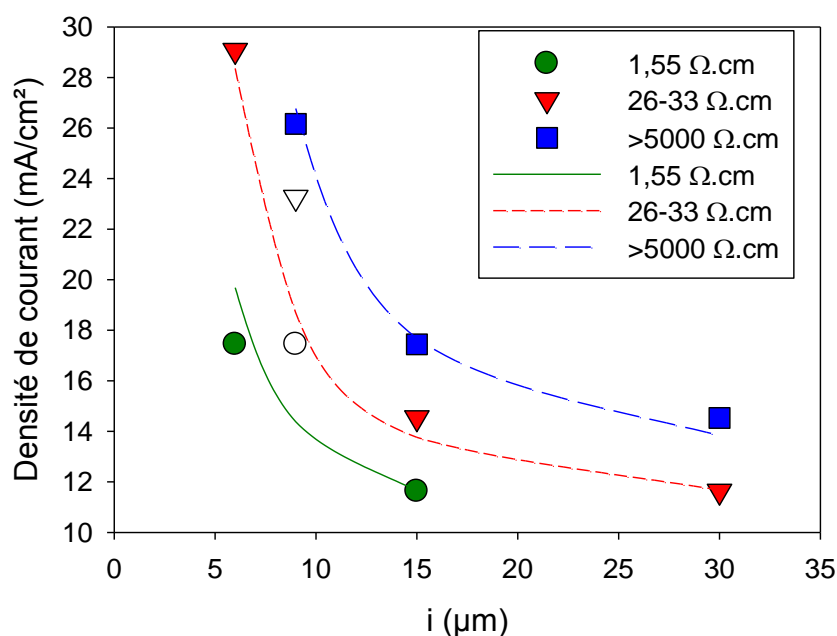


Figure 86. Evolutions expérimentales et théoriques (équation 34) de $J_{s \min}$ dans HF 5%. Les symboles de couleur blanche correspondent à des conditions de gravure stable au-delà de $J_{s \min}$.

Comme on peut le constater figure 86, la loi empirique définie par l'équation 34 décrit correctement, dans notre gamme d'étude, l'évolution de $J_{s \min}$ en fonction des paramètres de conception: densité de pores et résistivité de l'échantillon. Le rapprochement des expressions établies par Lehmann [61] (équation 26 et équation 28) et de notre proposition de loi empirique (équation 34), permet de relier l'évolution de la largeur des pores en fonction de la densité de pores et de la résistivité.

Quelques réserves doivent néanmoins être émises concernant les valeurs des coefficients de l'équation 34. Ces réserves portent sur la détermination de la densité de pores. Cette dernière, dans les résultats présentés, est estimée dans les zones pré-texturées par gravure alcaline. Or il faut noter que dans les zones non texturées (correspondant à 35% de la surface anodisée) les pores sont organisés de façon spontanée. Même si l'évolution de la densité de pores et leur largeur est identique à celle des zones pré-texturées, la valeur des coefficients de l'équation pourrait être affinée, en prévoyant par exemple de mener l'étude sur des échantillons ne comprenant que des zones pré-texturées.

Dans la partie 3.1.3, nous avons vu qu'il existait une largeur de pore minimale (ou porosité minimale) en deçà de laquelle la gravure stable de matrices de pores parfaitement rectilignes n'était pas assurée. Cela fixe une limite inférieure à la largeur des pores pour un jeu de paramètres de conception donné.

3.1.4.3 Porosité et largeur minimales.

Dans le cas de matrices carrées, lorsque l'on considère les valeurs de porosité minimale trouvées dans la littérature (cf. tableau 8), on note une différence de valeurs suivant que l'anodisation est effectuée en régime galvanostatique ou bien en régime potentiostatique. Dans ce dernier cas, la porosité minimale est de 25%. Par contre, les valeurs minimales relevées dans le cas d'une anodisation en régime galvanostatique atteignent 33% (voir tableau 10). Cette différence peut s'expliquer, tout d'abord, par la variation de l'intensité du champ électrique au voisinage des pores en fonction du courant. En effet, le champ électrique varie avec l'évolution du courant au cours d'une anodisation galvanostatique (la tension évolue avec le courant) tandis que dans le cas d'une anodisation potentiostatique, la tension et donc le champ électrique demeurent constants, quel que soit le courant. Ainsi, l'équilibre entre courant de diffusion dans le substrat et courant de conduction à la pointe des pores diffèrera entre les deux régimes d'anodisation possibles. De plus, dans le cas d'une anodisation potentiostatique, le courant est déterminé directement par la photo-injection, le courant de conduction dans la ZCE correspond au photo-courant. A l'inverse, dans le cas d'une anodisation galvanostatique, le courant est fixé par la source et la photo-injection est maximisée. Dans ce dernier cas, la valeur du photo-courant peut donc être supérieure au courant d'anodisation permettant une gravure latérale autour de la pointe plus importante que dans le cas d'une anodisation potentiostatique. Pour confirmer ce dernier point, il serait intéressant d'étudier, dans le cas d'une anodisation galvanostatique, l'influence d'une variation de la photo-injection (autrement dit de J_{max}) sur la valeur de la porosité minimale à $J_{s\ min}$.

La limite basse de la porosité, donc de la largeur des pores, doit être prise en compte lors du choix des dimensions géométriques de la matrice. Dans notre configuration d'anodisation, et plus généralement dans le cas d'une anodisation galvanostatique, si l'on s'en réfère au tableau 10, on pourra considérer que la largeur minimale des pores sera approximativement trois cinquièmes du pas.

3.1.4.4 Confrontation entre le modèle empirique et les données bibliographiques

Nous allons maintenant confronter le modèle prédictif défini par l'équation 34 avec les résultats de gravure de matrices carrées issus de la littérature. Pour comparer les valeurs de $J_{s\ min}$ calculées à l'aide l'équation 34 par rapport aux données bibliographiques, il faut pouvoir ramener la valeur de $J_{s\ min}$ initialement calculée pour un électrolyte HF 5% à n'importe quelle concentration. Or, nous savons que la concentration [HF] influence la valeur du courant J_{PS} (courant critique seuil de l'électroérosion) d'après la loi d'Arrhenius suivante (équation 35) [18] :

$$\text{Équation 35} \quad J_{PS} = C \cdot [HF]^{\xi} \cdot e^{-E_a/k.T}$$

où C et ξ sont des constantes, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, T est la température et k la constante de Boltzmann. Si l'on définit $J_{s\ min} = J_1$ pour une concentration de HF donnée $[HF]_1$ et que l'on considère la formule de Lehmann (équation 26), la valeur de $J_{s\ min} = J_2$ pour une concentration $[HF]_2$, à porosité constante, pourra s'écrire (équation 36) :

$$\text{Équation 36} \quad J_2 = J_1 \cdot \left(\frac{[HF]_2}{[HF]_1} \right)^{\xi} = J_1 \cdot \frac{J_{PS @ [HF]_2}}{J_{PS @ [HF]_1}}$$

Lorsque l'on emploie la formule de Lehmann pour déterminer la valeur de J_{PS} , nous obtenons un courant critique de 43 mA/cm² en accord avec les données bibliographiques à HF 5% [28, 88]. Nous calculons le courant $J_{s\ min}$ avec l'équation 34 à partir des données reportées dans le tableau 8 et nous ramenons cette valeur à la concentration considérée, à l'aide de l'équation 36.

Le graphe de la figure 87 reporte les valeurs des courants d'anodisation en régime galvanostatique des matrices carrés du tableau 8, ainsi que la limite théorique du courant minimal d'anodisation $J_{s\ min}$ calculée à l'aide de l'équation 34 pour chaque condition expérimentale.

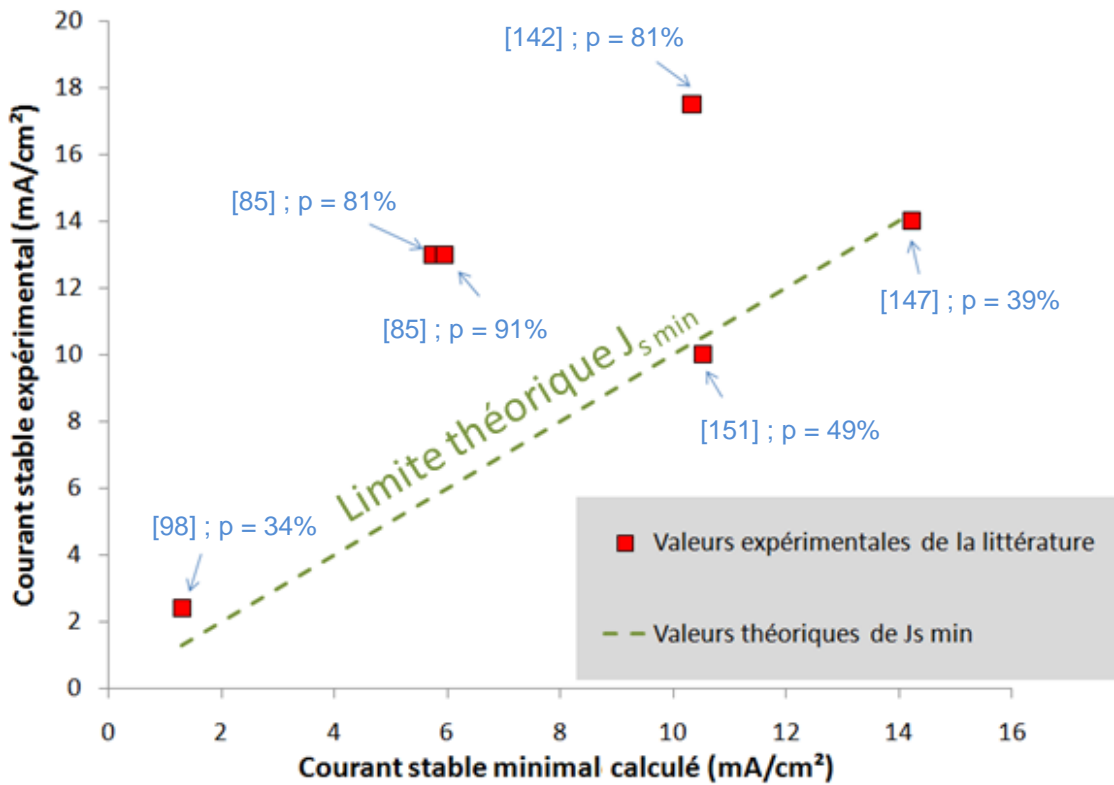


Figure 87. Graphe reportant des valeurs de densités de courant expérimentales ayant donné lieu à la formation de matrices de pores stable en régime galvanostatique, en fonction des valeurs théoriques J_{s_min} correspondantes, calculées à partir de l'équation 34. La courbe en pointillé représente la limite inférieure théorique définie par J_{s_min} . Chaque point expérimental est accompagné de sa référence bibliographique ainsi que de la porosité.

Trois des points reportés sur le graphe de la figure 86 sont situés sur la droite théorique définie par notre modèle. Les trois autres valeurs sont bien au-dessus des valeurs théoriques J_{s_min} correspondantes. Ces trois points s'accompagnent donc de porosités bien supérieures à la porosité minimale discutée partie 3.1.4.3. Ces trois densités de courant auraient donc pu être diminuées tout en assurant la formation de matrices de pores parfaitement uniformes. Remarquons enfin qu'aucune valeur de densité de courant expérimentale n'est située en dessous de la limite théorique. Ces observations, dans le cadre de l'anodisation galvanostatique de matrice carré, sont en accord avec notre modèle qui ne prédit aucune croissance correcte de pores en dessous de J_{s_min} .

Par contre, on constate que J_{s_min} calculé est largement surévalué par rapport au courant reporté tableau 8 dans la majorité des cas où l'anodisation est potentiostatique. Ces écarts pourraient provenir des différences décrite partie 3.1.4.3 selon le régime d'anodisation utilisé. Le domaine de validité de notre modèle empirique semble donc limité à l'anodisation

galvanostatique. D'autre part, ce modèle pourra encore être amélioré, en considérant notamment l'influence d'une variation de photo-injection sur la largeur des pores, et également en tenant compte de l'anodisation de la surface des zones non pré-texturée à la périphérie des motifs définissant la matrice (cf. partie 3.1.2).

3.1.4.5 Largeur des pores en fonction de la résistivité.

Pour des matrices suffisamment denses ($\Phi > 0,6 \times i$), réalisées à partir d'une anodisation galvanostatique, l'équation 34 et l'équation 36 peuvent être employées de manière prédictive pour définir la densité de courant minimale nécessaire à la croissance stable des pores. Néanmoins, nous savons que la largeur minimale ou maximale des pores est conditionnée par la résistivité du substrat [61]. Toutefois les restrictions sur la largeur induites par cette dépendance à la résistivité ont été largement surestimées [88] et aucune étude n'a depuis tenté de corriger la détermination de ces valeurs limites hautes et basses en fonction de la résistivité. Cette donnée est pourtant d'une importance cruciale pour la croissance de matrices de macropores car elle est conditionne directement la densité de pores minimum et maximum qu'il est possible de graver pour une résistivité donnée. Autrement dit, cette donnée est cruciale en termes de choix de paramètres de conception de matrices. Nous nous proposons donc ici de poursuivre cette étude en croisant nos résultats avec ceux issus de la littérature.

Les graphes de la figure 88 reportent les différentes largeurs (ou diamètre) de pores relevées dans la littérature en fonction de la résistivité (pour des matrices carrées et hexagonales) ainsi que les largeurs de pores issues de nos expériences (matrices carrées). Sur la figure 88.a, on constate que les limites définies par Lehmann [61] sont loin de contenir l'ensemble des largeurs de pores possibles pour une résistivité donnée. La figure 88.b reprend l'ensemble des valeurs précédentes en les organisant dans un graphique semi-log. Celles-ci s'inscrivent parfaitement entre deux droites délimitant les largeurs maximales et minimales, d'équations :

$$\text{Équation 37} \quad \phi_{min}(\mu m) = 0,6 \cdot [1 + \ln(\rho)]$$

$$\text{Équation 38} \quad \phi_{max}(\mu m) = 12 \cdot \ln(\rho) + 4$$

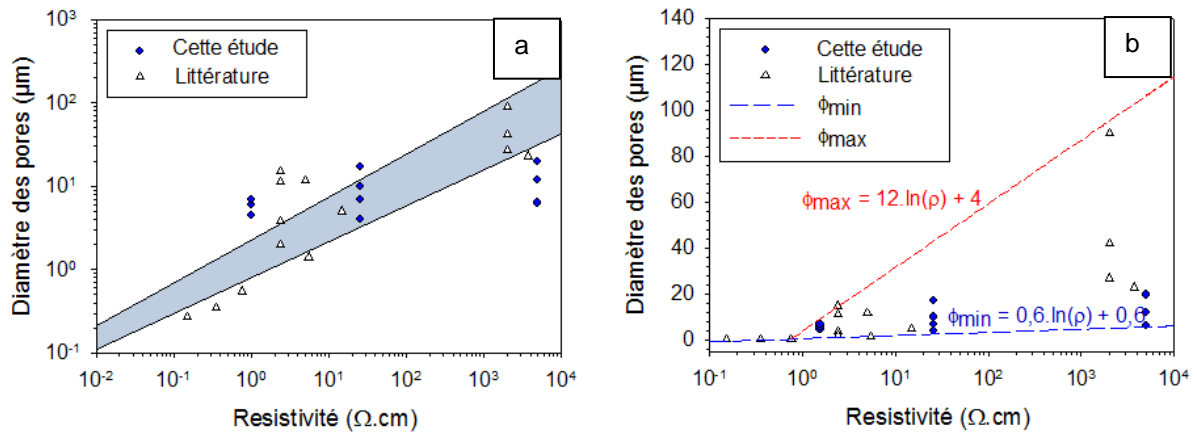


Figure 88. Diamètre (ou largeur) des pores en fonction de la résistivité. Nos valeurs expérimentales sont représentées par des ronds bleus et les valeurs issues de la littérature scientifiques, par des triangles blanc (cf. tableau 8). (a) Données présentées en échelle log-log, reprenant les limites déterminées par Lehmann [61]. (b) Données présentées en échelle semi-log faisant apparaître l'évolution logarithmique des largeurs limites minimales et maximales de pores en fonction de la résistivité du matériau.

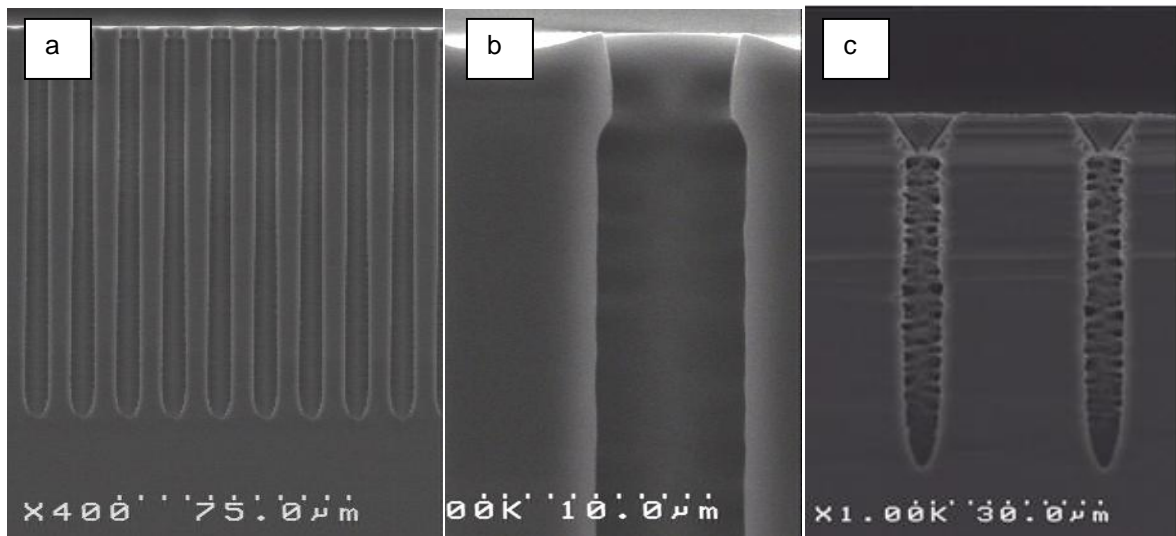


Figure 89. Résultat de la gravure d'échantillon de résistivité 1,55 Ω.cm. (a) Echantillon 1,55/5/15 anodisé à 11,63 mA/cm², $\phi/i = 0,5$. (b) Zoom du (a). (c) Echantillon 1,55/10/30 anodisé à 1,45 mA/cm², les pores sont branchés.

Ainsi, le choix des dimensions d'une structure dépendra des largeurs minimales et maximales admissibles pour une résistivité donnée. Le pas devra être choisi de telle sorte qu'il soit compris entre Φ_{min} et $2.w+\Phi_{max}$, w étant la largeur de la ZCE. Notons que Lorsque deux pores sont proches, les trous diffuseront de préférences vers la pointe que jusque dans les parois. La limite de la profondeur de diffusion des trous, elle-même fonction de la

durée de vie des porteurs minoritaires dans le substrat, pourra légèrement augmenter la valeur du pas maximal entre pores.

Illustrons à travers un exemple, la notion de largeur maximale des pores dépendante de la résistivité. Considérons pour cela un échantillon 1,55/5/15 dont le résultat de la gravure est montré figure 89.a et b. Dans cet exemple, la largeur maximale de 8 μm , fixée par la résistivité, est atteinte avec une largeur de paroi (7 μm) bien supérieure à deux fois la ZCE. Cet exemple montre que l'on peut obtenir une gravure profonde et uniforme sans que les parois soient pour autant totalement désertées. On constate néanmoins un léger branchage du pore (figure 89.b). Celui-ci reste néanmoins très peu prononcé, vraisemblablement à cause de la proximité entre les pointes des pores vers lesquelles les trous vont diffuser plutôt que dans les parois. Lorsque que le pas devient trop important (dans notre exemple $i > 2w + \phi_{\text{max}}$), on observe alors, figure 89.c, un fort branchage avec des pores de largeur moyenne égale à 6 μm (inférieure à ϕ_{max}). Dans ces conditions, lorsque la distance inter-pores est très supérieure à deux fois la largeur de ZCE, le modèle défini précédemment (équation 34) n'est plus valable.

En respectant les règles de conception de matrices définies par la largeur minimale et maximale des pores en fonction de la résistivité, il est possible de graver une grande diversité de matrices de dimensions différentes sur une large gamme de résistivité. Il suffit pour cela, à l'aide d'une anodisation galvanostatique, d'atteindre la condition $J \geq J_{s \text{ min}}$. Ce dernier peut-être estimé simplement à l'aide des paramètres conception fixant la résistivité et la densité de pores.

3.1.5 Amélioration de la qualité de surface des matrices.

Le procédé de matriçage par voie électrochimique peut être suivi d'une étape de gravure alcaline supplémentaire de manière à améliorer la qualité des parois ou à les affiner pour augmenter la porosité de la couche. La figure 90 montre un exemple de structure obtenu à partir d'un échantillon 26-33/5/15 anodisé à $J_{s \text{ min}}$ et ayant subi une gravure dans un mélange de KOH 2% et d'isopropanol 20% pendant 4 heures à température ambiante. La porosité est accrue de 42% à 67%. Bien que ce procédé puisse être utilisé pour déboucher les pores en face-arrière une gravure réactive RIE (Reactive Ion Etching) est préférable afin d'éviter le facettage des surfaces inhérent à la gravure anisotrope alcaline [24].

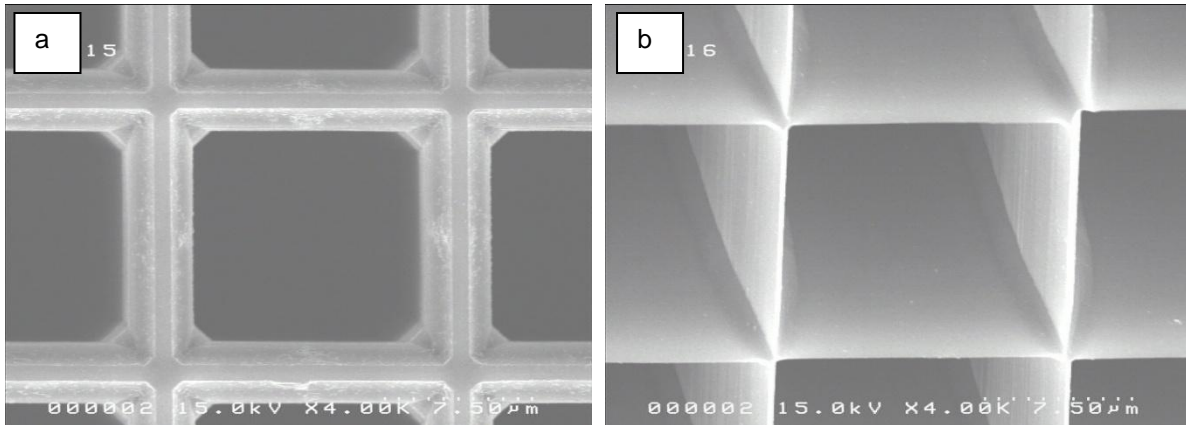


Figure 90. Echantillon 26-33/5/15 après anodisation à J_s min suivi d'une gravure dans une solution diluée de KOH 2% et d'isopropanol 20%, pendant quatre heures à la température ambiante. (a) Face avant. (b) Face arrière.

Le procédé de matriçage par voie électrochimique est une méthode efficace de microstructuration du silicium. Toutefois, celle-ci souffre encore de imitations, et notamment de la difficulté de contrôle de la qualité des périphéries, avec l'apparition d'un cratère de nucléation et la formation de macropores spontanés (figure 91).

Pour que le procédé puisse être totalement intégrable il faut pouvoir préserver la périphérie des matrices. L'utilisation de masques durs peut être envisagée afin de permettre la localisation de la gravure et préserver la qualité de surface et la stabilité mécanique aux alentours des zones gravées. Dans cette optique, dans la partie 1.5, nous nous étions intéressés à la résistance à la gravure de différents matériaux. Le nitrure de silicium enrichi en silicium avait alors montré une très bonne tenue aux gravures chimique et électrochimique. Nous nous proposons donc d'employer ce matériau en tant que masque dur.

La figure 92 présente le résultat de l'anodisation à $2,9 \text{ mA/cm}^2$ (figure 92.a) et $5,8 \text{ mA/cm}^2$ (figure 92.b) d'échantillons 26-33/5/15 dont la surface est entièrement recouverte de nitrure de silicium LPCVD "low stress". La tenue du masque à la gravure longue (4 h) est très encourageante. Malheureusement, en périphérie, les défauts de surgravure sous le masque de protection, déjà visibles à $J = 1/5 \cdot J_{s \text{ min}}$ (figure 92.a), sont exacerbés lorsqu'on augmente le courant pour se rapprocher du critère de stabilité, $J = 2/5 \cdot J_{s \text{ min}}$. (figure 92.b). Ces défauts en périphérie de masque ont été largement étudiés dans [155]. D'autres défauts, vraisemblablement induits par l'effet capacitif de la structure Electrolyte-masque isolant-silicium, équivalente à une capacité MOS (Métal-Oxyde-Semi-conducteur), peuvent être visible à la surface de l'échantillon entre les pores et semblent également être amplifiés par

l'augmentation du courant. D'autre part, en observant la périphérie de matrice sur la figure 91 et la figure 92, nous constatons que les pores situés en périphérie sont systématiquement plus large et plus long que tous les autres. Cette "sur-croissance" peut être imputable a une concentration des lignes de courant à la périphérie des zones texturées. La diminution de cet effet indésirable pourrait être exploré en diminuant le niveau de photo-injection.

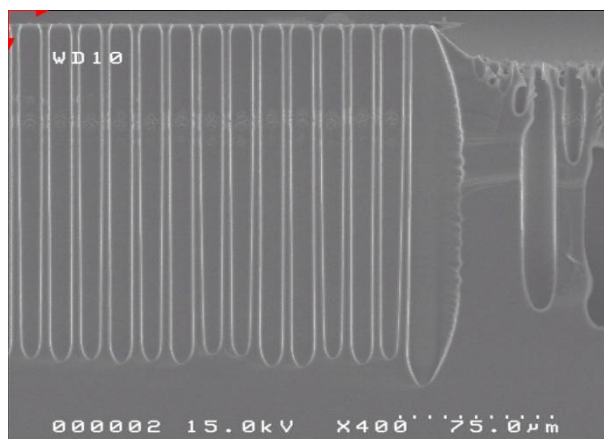


Figure 91. Vue en coupe de la périphérie d'une matrice réalisée par anodisation d'un échantillon 26-33/5/15 à $11,63 \text{ mA/cm}^2$ ($J < J_{s \text{ min}}$).

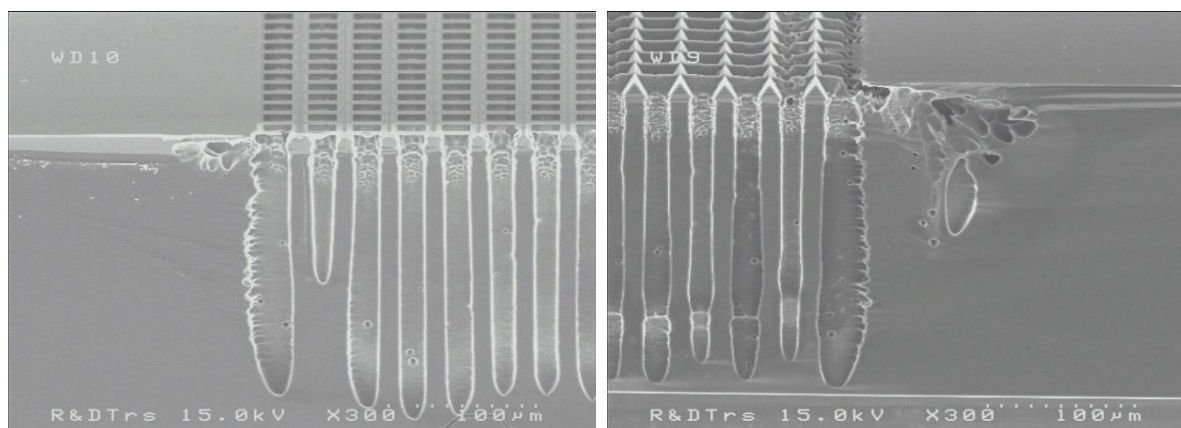


Figure 92. Résultat de l'anodisation pendant 240 min d'un échantillon 26-33/5/15 dont la surface est recouverte, y compris entre les pores, d'un nitrure de silicium LPCVD "low stress", à $2,9 \text{ mA/cm}^2$ (a) et $5,8 \text{ mA/cm}^2$ (b).

Les autres proches perspectives d'étude pour d'optimiser l'utilisation de masques durs en nitrure de silicium seront de tester des conditions proches de celles décrites par T. Homma [98], telles que la concentration en HF est réduite (à 1%) et un masque opaque permettant de localiser la photo-injection est aligné en face arrière. Ainsi le courant et donc la tension pourront être réduits et la diffusion latérale vers la périphérie sera minimisée.

3.1.6 Bilan et perspectives d'applications

La maîtrise du procédé de matriçage par une anodisation galvanostatique permet de graver, sur toute l'épaisseur d'un échantillon, des pores ordonnés de différentes dimensions dans une large gamme de résistivité. Pour des conditions de photo-injection fixe et maximisée, l'existence d'un courant de stabilité minimal a pu être démontré. Ce courant permettant d'assurer la gravure des pores de manière rectiligne et uniforme peut-être convenablement décrit par une loi fonction de la résistivité et de la densité de pores. Il semble également possible de prévoir l'évolution de ce courant avec la concentration en HF de l'électrolyte. Les limites à la gravure, située dans la largeur des pores en fonction de la résistivité, ont pu être cartographiées.

Nous sommes parvenus à graver des matrices de différentes dimensions et sommes maintenant capables de réaliser des structures intégrables. Cette intégration est en revanche encore limitée par notre mauvaise maîtrise de la qualité des périphéries des matrices. Ce contrôle fera l'objet d'une attention particulière dans le cadre d'un projet de recherche (ANR-3DCAP) visant à réaliser des capacités 3D (cf. figure 93), par empilements de couches isolantes et conductrices sur la surface de pores matriçés à fort facteur d'aspect (pour quelques dizaines de micromètres de profondeur). Ce projet s'appuiera donc sur les résultats de ce travail de thèse et sera l'occasion d'étudier l'influence de différents matériaux de masquage ainsi que l'influence du niveau d'injection par illumination sur l'intégrité des périphéries.

Une seconde application, actuellement à l'étude dans le cadre d'une thèse financée par le projet de recherche nano 2012, bénéficie également des retombées de ce travail de thèse, avec la réalisation de via conducteurs. Dans ce projet, les pores d'une matrice traversante sont remplis par croissance électrolytique du cuivre. Les premiers tests de remplissage complet ont eu lieu (figure 94) et seront optimisés. La finalité du projet prévoit la localisation du remplissage dans un faisceau de pores.

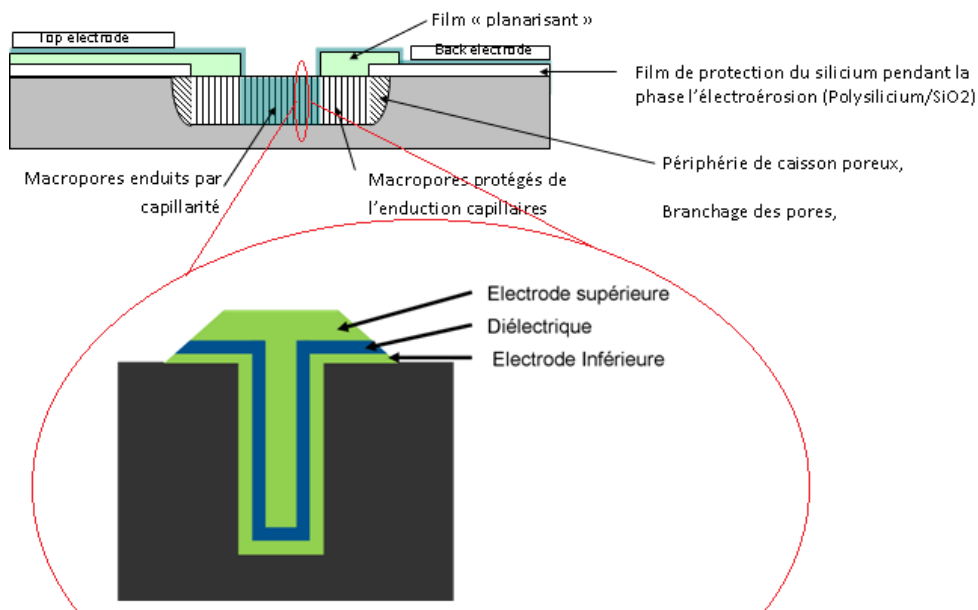


Figure 93. Schéma de principe d'un condensateur s'appuyant sur l'empilement de couches conductrices et isolantes, sur les parois d'une matrice de pores (projet ANR-3DCAP).

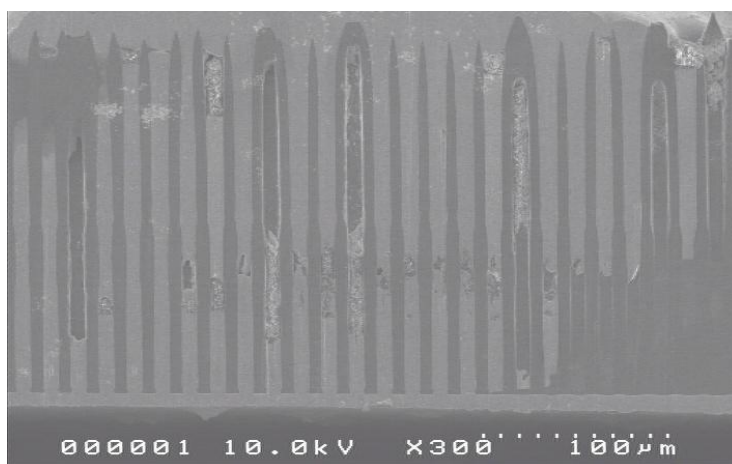


Figure 94. Premier essai de remplissage intégral de pores sur des échantillons 26-33/5/15 par un procédé «bottom-up» d'électrolyse cuivre à -0,25 V (référence : électrode au calomel saturée) pendant 7h.

Si la gravure électrochimique de matrices est un procédé bien maîtrisé, cette technique se heurte toujours à la qualité médiocre de la périphérie des matrices. Cette difficulté pose le problème plus général de la localisation des zones anodisées. C'est pourquoi, d'autres procédés de gravures localisables ont également été étudiés. Parmi ceux-ci, la gravure sélective de caissons fortement dopés aluminium par thermomigration est un procédé original permettant la gravure de tranchées de formes et de dimensions variées.

3.2 Gravure sélective de caissons dopés aluminium par TGZM.

Lorsque des caissons de type p sont présents dans un substrat de silicium de type n, il est possible de les graver de façon sélective par anodisation dans l'obscurité. Néanmoins, le caisson dopé doit-être traversant, sans quoi l'anodisation serait impossible à cause de la polarisation inverse de la jonction p⁺n pendant la phase d'anodisation. Une méthode de dopage originale basée sur le principe de thermomigration, la TGZM (Temperature Gradient Zone Melting) d'aluminium, peut être employée pour créer des chemins dopés p sur toute l'épaisseur de la plaquette [156, 157]. Le principe est basé sur la migration d'une goutte d'alliage aluminium/silicium sous l'effet d'un gradient de température (des détails sur la TGZM pourront être consultés dans l'annexe 1). Après la formation des caissons verticaux de type p, Des tranchées peuvent alors être formées en lieux et places des caissons, par anodisation sélective [96, 117, 158, 159]. Cette méthode présente donc un grand intérêt pour la réalisation de via traversants et de tranchées profonde.

Dans cette partie, nous nous intéresserons au procédé de gravure sélective de caisson dopés aluminium par TGZM. Nous introduirons brièvement la technique TGZM et les caractéristiques des caissons obtenus. Ensuite nous nous pencherons sur l'anodisation sélectives des caissons dopés aluminium et sur la diversité des motifs qu'il est possible de graver. Enfin, nous présenterons une autre utilisation possible de la TGZM, toujours dans le domaine de la gravure électrochimique, en exploitant des caissons profonds de type p comme site d'injection de trous.

3.2.1 La thermomigration d'aluminium

Récemment, les travaux de thèse de B. Morillon [156], menés au sein de l'entreprise STMicroelectronics de Tours, ont montré que la TGZM d'aluminium pouvait être considérée comme un outil de fabrication industriel à part entière. La migration de l'aluminium selon le procédé TGZM est effectuée dans un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing). La plaquette métallisée par PVD est placée dans le four entre une batterie de lampes halogènes alignées et un corps noir. Les lampes, par un flux radiatif, assurent des niveaux de températures supérieurs à 1300°C. Le corps noir absorbe le flux traversant la plaquette. Ainsi, un gradient de température constant est assuré sur toute l'épaisseur de la plaquette. Sous l'effet du gradient de température, la goutte d'alliage aluminium/silicium formée à 1300°C commence à migrer en suivant la direction du gradient vertical de température. La

vitesse de migration est très élevée (environ 70 $\mu\text{m}/\text{min}$) ce qui fait de la TGZM une technique de dopage rapide avec un bilan thermique modéré pour l'obtention des caissons profonds fortement dopés.

Dans le cadre de notre étude, afin d'évaluer l'efficacité de la gravure électrochimique sélective des substrats thermomigrés, nous avons travaillé avec un substrat de silicium de type n faiblement dopé, d'orientation cristalline {100}. Les caissons obtenus par TGZM sont fortement anisotropes car orientés par le gradient de température. La concentration de dopage, fixée par la solubilité limite de l'aluminium dans le silicium atteint $N_{\text{Al}} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La direction de migration de la goutte, généralement suivant le gradient principal de température (orthogonal à la surface de la plaquette), peut se trouver dévié par l'interaction de deux gouttes proches. D'autre part, si l'uniformité du gradient de température n'est pas garantie la trajectoire des gouttes peut également être déviée [156] La direction des caissons dopés résultants ne sera alors pas orthogonale à la surface, voire pourra ne pas être rectiligne du tout.

Pour finir, notons qu'une quantité minimale d'aluminium est nécessaire pour une migration totale de la goutte. Une épaisseur minimale d'aluminium est donc requise pour faire migrer l'intégralité d'un motif. A l'inverse, une épaisseur plus importante entraînerait, au début du recuit TGZM, un étalement trop important de l'alliage en surface et la perte de la résolution des motifs. Plus gênant encore, du fait de l'étalement inévitable de la goutte, il existe une surface minimale d'aluminium en deçà de laquelle la migration totale n'est pas possible. Ainsi, B. Morillon a montré qu'il existait une épaisseur d'aluminium optimale correspondant à 3 μm sur ses plaquettes de silicium [156]. Toutes ces contraintes se répercutent directement sur la dimension minimale des caissons accessibles et donc des tranchées qu'il sera possible de graver électrochimiquement. La largeur maximale des tranchées est, quant à elle, gouvernée par la stabilité mécanique du système, composé par le silicium cristallin et la goutte d'alliage lors du recuit.

3.2.2 Gravure sélective des caissons dopés aluminium

Notre intérêt pour la technique de dopage aluminium par TGZM réside dans la possibilité de graver de façon sélective les caissons p^+ par voie électrochimique. En effet, nous rappelons ici que la réaction d'anodisation du silicium sous l'action du fluor nécessite la participation de charges mobiles positives (trous). Dans l'obscurité, un matériau de type n possède peu de trous dans sa bande de valence. En anodisant simultanément, dans l'obscurité, des zones dopées n et des zones dopées p, seules les zones de type p seront gravées sous l'effet du potentiel anodique. En appliquant ce principe aux substrats thermomigrés, il est donc

possible d'obtenir des tranchées localisées reproduisant des formes variées de caissons diffusés aluminium.

Dans cette partie, nous exposerons tout d'abord, à travers les premiers résultats de gravure obtenus au laboratoire sur motifs à double-grille, le principe de la gravure électrochimique des substrats thermomigrés. Puis, nous évaluerons la diversité des tranchées qu'il est possible de graver par cette méthode.

3.2.2.1 Procédé de gravure sélective sur motifs à double-grilles thermomigrés

Dans un premier temps, intéressons nous à des motifs double-grilles (figure 95) dont le procédé de thermomigration totale est bien maîtrisé [156]. Pour réaliser ces motifs, l'aluminium est gravé de façon à former des pistes de 50 μm de large. Après le recuit TGZM, les échantillons sont plongés, dans l'obscurité, dans notre cuve à double réservoir contenant une solution de HF 30% avec 3 mL de Triton® X100 avant d'être anodisés à différents courants. Les résultats synthétisés ci-après ont été présentés dans [158, 159].



Figure 95. Motif double-grilles gravés dans l'aluminium

En fonction de la densité de courant injectée, différents régimes de gravure peuvent être mis en évidence. La figure 96 illustre les différents régimes et les vitesses de gravure en fonction du courant. Jusqu'à 60 mA/cm^2 , le régime de gravure conduit à la formation de silicium microporeux localisé dans les caissons p^+ . La vitesse de gravure augmente de façon linéaire avec la densité de courant. Au-delà de 85 mA/cm^2 , le système entre en régime d'érosion. Là encore, la vitesse de gravure augmente linéairement avec le courant mais cette fois-ci l'augmentation est bien plus marquée avec des vitesses de gravure pouvant atteindre 22 $\mu\text{m}/\text{min}$ à 150 mA/cm^2 . Le résultat de l'anodisation dans ce régime, conduit à la dissolution totale du silicium cristallin dopé aluminium. Reste cependant un bouchon de silicium poly-cristallin rendu poreux dans la zone d'entrée de la goutte [117, 158, 159].

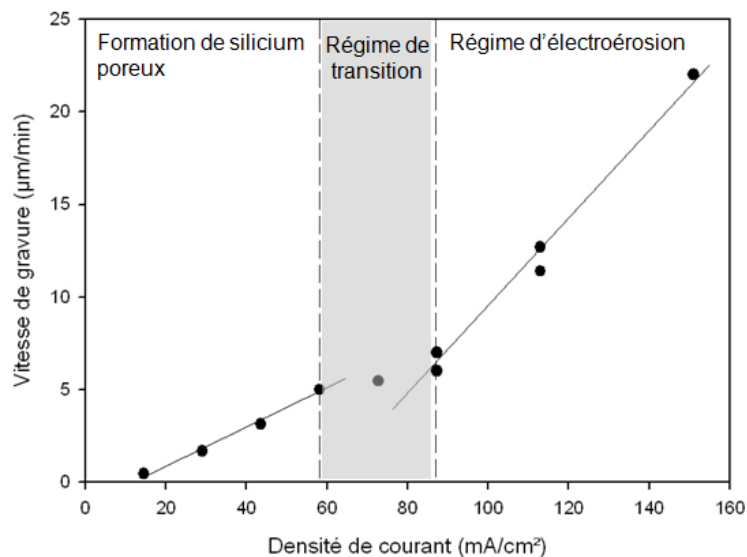


Figure 96. Régime et vitesse de gravure en fonction de la densité de courant d'anodisation de substrat double-grilles thermomigrés dans un électrolyte constitué de HF 30% et Triton® X100 [158].

Dans le cadre de la gravure de TSV, nous pouvons tirer partie de chacun de ces deux régimes. Après le retrait par gravure chimique des zones poreuses encore restantes dans une solution alcaline peu concentrée (KOH ou TMAH) à température ambiante, il est possible d'obtenir, avec les substrats double-grilles des tranchées localisées et traversantes de 50 µm de largeur (voir figure 97).

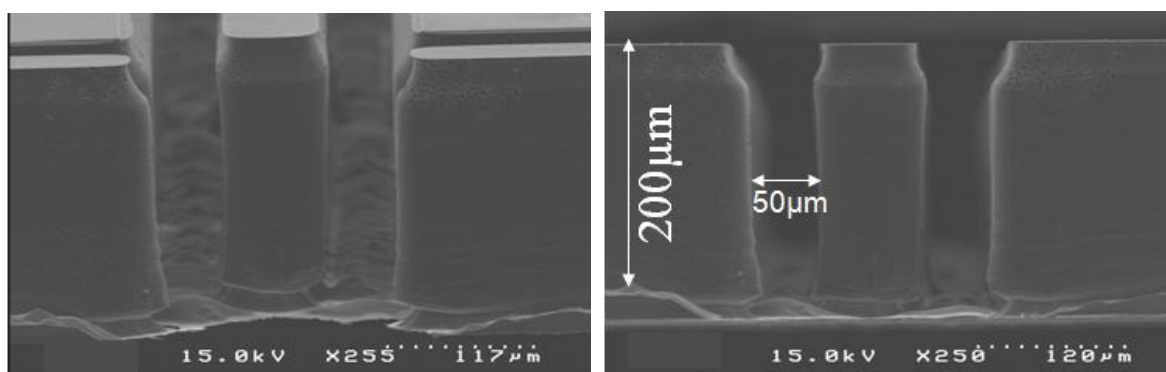


Figure 97. Tranchées localisées de largeur 50 µm après une anodisation à 87 mA/cm² pendant 30 min dans HF 30% et Triton® X100 suivie d'une gravure alcaline dans une solution de KOH diluée à 5%, obtenues à partir de substrats thermomigrés avec des motifs à double-grilles.

Les premiers résultats de gravure de substrats thermomigrés montrent des performances en termes de vitesse de gravure et de localisation tout à fait satisfaisantes. Toutefois, B. Morillon a montré dans sa thèse [156], la difficulté voire l'impossibilité de faire migrer des gouttes d'une dimension en largeur inférieure à 40 µm. De même, il a constaté une influence

de la forme du motif sur la qualité de la migration. Dans la partie suivante, nous présentons quelques résultats de migrations obtenues à partir de motifs de formes et de dimensions variées et leurs impacts sur qualité de la gravure par anodisation.

3.2.2.2 Migration et gravure de motifs de formes et de dimensions variées

Grâce à un jeu de masques dessinés et utilisés, dans le cadre des travaux de thèse de S. Kouassi [160], destinés à l'étude de la migration de motifs variés, différents motifs ont pu être thermomigrés à partir de couches d'aluminium d'une épaisseur de 6 μm . Ce jeu de masques intègre des matrices de carrés, des séries de rectangles et des motifs particuliers tels que des tranchées croisées de 30 μm de large (cf figure 98.a) et des motifs de Hilbert de 30 μm de large également (voir figure 98.b). Tous ces motifs sont répartis sur une même plaquette. Cette dernière est placée dans le four TGZM avec le dépôt métallique orienté vers le bas. A la suite de recuits TGZM effectués à la température de 1300°C, nous avons entrepris de répertorier les motifs ayant totalement migrés au travers de la plaquette.

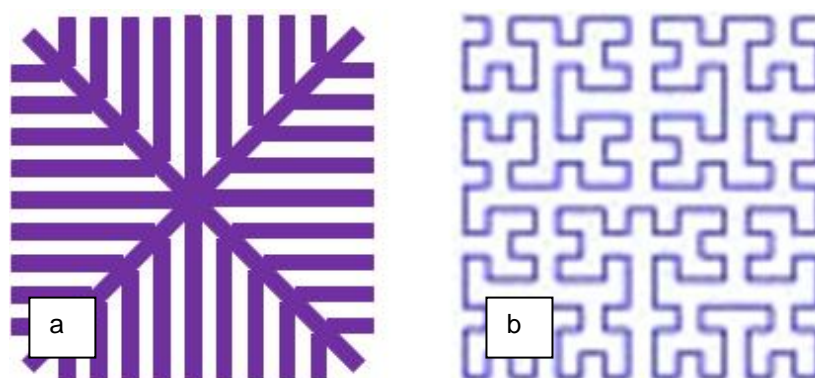


Figure 98. Différents motifs destinés à étudier la qualité de la gravure de caissons de type p réalisés par dopage aluminium TGZM. (a) Tranchées croisées. (b) Motifs de Hilbert.

Parmi les motifs carrés, seuls ceux dont la largeur initiale était supérieure ou égale à 40 μm ont pu migrer totalement. Les rectangles d'une largeur initiale supérieure ou égale à 30 μm ont également pu migrer de part en part. Quant aux motifs spéciaux de la figure 98, leur thermomigration a pu être effectuée totalement quel que soit le recuit. Aucun motif de dimension inférieure à 30 μm n'a pu migrer correctement à l'exception des motifs de Hilbert et de motifs rectangulaire de 20 μm de large et de 1000 μm de long. Pour ces derniers, l'étalement de la goutte lors du recuit TGZM mène à des caissons de 38 μm de large.

L'anodisation des échantillons thermomigrés dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique est réalisée dans l'obscurité entre 43,6 mA/cm² et 58,1 mA/cm², soit dans le

régime de formation de silicium poreux (cf. figure 96). Il est alors possible de former des caissons poreux localisés comme on peut le voir sur la figure 99.a. Les caissons issus des motifs carrés $l=40\ \mu\text{m}$ font exactement $40\ \mu\text{m}$ de large. Après retrait du silicium poreux par gravure KOH à 20% pendant une minute, des trous carrés de $40\ \mu\text{m}$ de large sont obtenus (voir la figure 99.b). Toutefois, l'étalement de la goutte d'alliage fortement dopée p sur la face d'entrée, au tout début du recuit, entraîne également la gravure et la détérioration de la surface. De plus, des défauts ponctuels de la migration sont visibles sur la figure 99.b. En effet, à certains endroits, la goutte migre plus profondément et a tendance à s'étaler dans le volume du substrat. Il en résulte, après anodisation, une paroi déformée et très rugueuse.

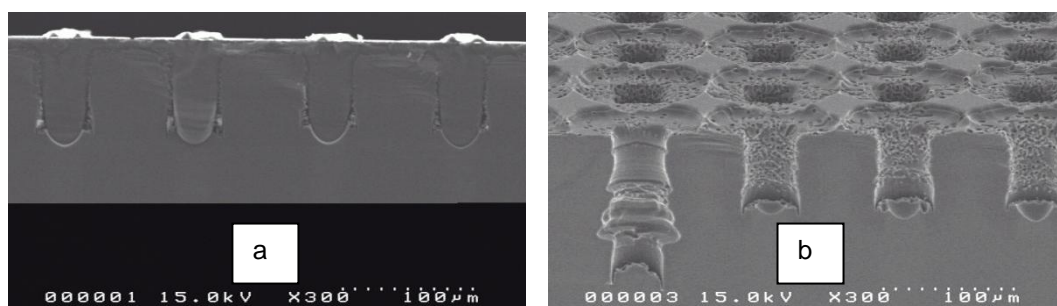


Figure 99. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique à $58,1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 1h d'un échantillon recouvert de motifs carrés de $40\ \mu\text{m}$ de large. La thermomigration a été effectuée à la température de 1300°C pendant 600s. (a) Après anodisation (b) Après anodisation et gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min.

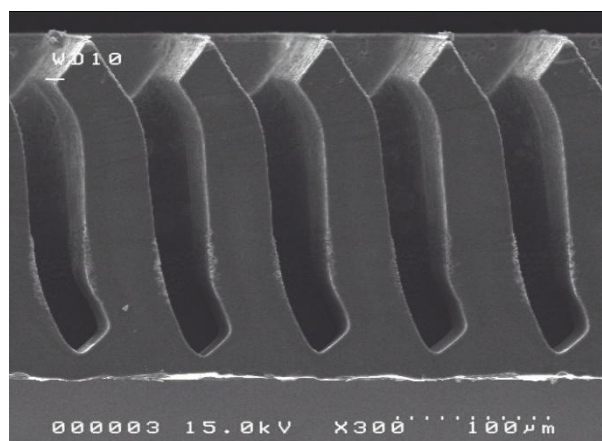


Figure 100. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique à $58,1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min. L'échantillon était recouvert de motifs rectangulaires de $20\ \mu\text{m}$ de large. La thermomigration a été effectuée à la température de 1300°C pendant 350s. Lors de la migration, la goutte s'élargie pour atteindre $38\ \mu\text{m}$ de large.

Les défauts de thermomigration peuvent également donner lieu à des profils de gravure originaux. La figure 100 illustre le cas de motifs d'aluminium rectangulaires de 20 μm de largeur. L'étalement de la goutte peut être constaté car la largeur des tranchées obtenue après thermomigration, anodisation et gravure KOH est de 38 μm contre 20 μm initialement. De plus, la déviation de la goutte lors de son trajet sous l'effet d'un gradient de température non désiré induit par la proximité du motif avec le bord de plaque se répercute sur le profil de gravure. Ainsi, les tranchées sont courbées. Ce défaut de gravure montre néanmoins que cette technique de gravure, couplant recuit TGZM et anodisation, peut nous permettre de nous affranchir des dépendances cristallines.

Pour finir, nous présentons le résultat de l'anodisation d'échantillons recouverts des motifs de formes complexes de la figure 98. Un premier recuit TGZM est effectué à 1300°C pendant 600 s. Le résultat de l'anodisation à 43,6 mA/cm² pendant 1 h est présenté figure 101. On remarque sur le motif à tranchées croisées une déviation de la goutte lors du recuit sous l'influence d'une inhomogénéité de gradient (figure 101.a) tandis qu'une déviation due à une interaction entre les gouttes d'alliage proches est visible sur la figure 101.b. En diminuant le temps de recuit à 400 s et en gardant les mêmes conditions d'anodisation (figure 102), on remarque une hausse de la vitesse de gravure. Celle-ci atteint 4 $\mu\text{m/s}$ contre 1,85 $\mu\text{m/s}$ dans le cas précédent. Cela peut s'expliquer si l'on considère que certains motifs voisins, anodisés simultanément avec ceux considérés, n'ont pas pu migrer totalement dans le cas d'un recuit de 400s. La densité de courant vue par les zones dopées traversantes, dans ce dernier cas, est donc plus importante que dans le cas d'une gravure d'échantillons après un recuit de 600s. Ceci a pour conséquence directe d'augmenter la vitesse de gravure. Des tranchées rectilignes de 30 μm de large peuvent être obtenues avec l'utilisation de motifs de tranchées croisées (figure 102.a). Le problème d'inhomogénéité du gradient de température n'apparaît pas ici. Par contre, les tranchées résultant de l'anodisation des motifs de Hilbert (figure 102.b) révèlent une interaction mutuelle des gouttes lors de la migration. La largeur minimale des tranchées gravées avec ce type de motif atteint 35 μm .

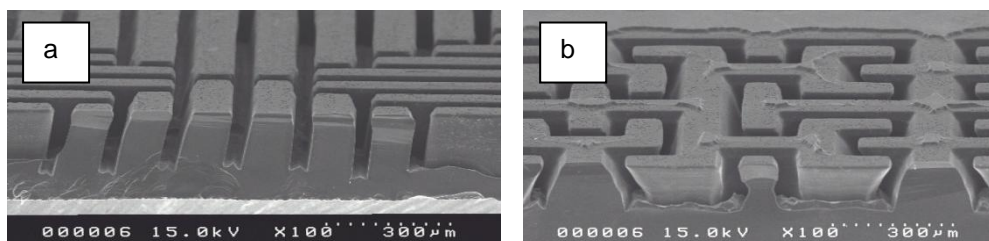


Figure 101. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique, à $43,6 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min d'un échantillon contenant des motifs de type : (a) tranchées croisées et (b) fractale de Hilbert ($l=20 \mu\text{m}$). La thermomigration aluminium a été préalablement réalisée à 1300°C pendant 600s.

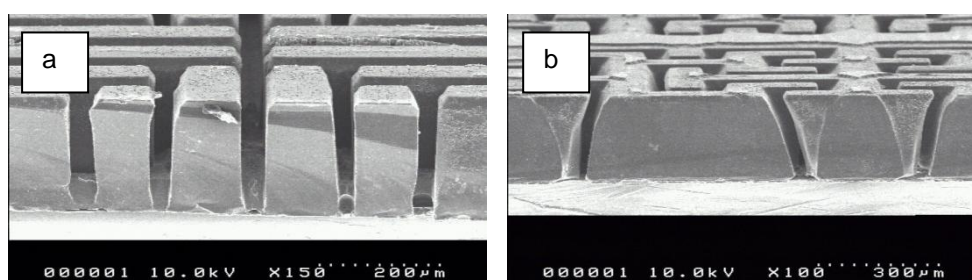


Figure 102. Résultat de l'anodisation dans une solution composée de HF 30% et d'acide acétique, à $43,6 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1h, suivie d'une gravure dans une solution de KOH 20% pendant 1 min d'un échantillon contenant des motifs de type : (a) tranchées croisées et (b) fractale de Hilbert ($l=20 \mu\text{m}$). La thermomigration aluminium a été préalablement réalisée à 1300°C pendant 400s.

La qualité du dopage par TGZM a une incidence directe sur le résultat de l'anodisation. A l'heure actuelle, la TGZM suivi d'une anodisation permet de graver de façon localisé des tranchées de dimension minimale de l'ordre d'une trentaine de micromètres. Cette limite inférieure est due, on l'a vu, à l'étalement de la goutte durant les premiers instants du recuit TGZM. Pour franchir cette limite, le confinement de la goutte par texturation de la surface du silicium semble être une perspective intéressante.

3.2.3 Autres utilisations de la TGZM

Avant d'être appliquée à la gravure électrochimique profonde, la TGZM reste avant tout une méthode de dopage permettant d'atteindre des profondeurs qu'il serait impossible d'atteindre avec des méthodes de diffusion classiques. Dans le cadre de la gravure électrochimique de silicium de type n, il peut être intéressant de chercher des solutions alternatives à l'éclaircissement pour pouvoir injecter les trous nécessaires à la réaction de dissolution du silicium. X. Badel *et al.* ont montré qu'il était possible d'injecter des trous à partir d'une

jonction pn située à l'arrière d'une plaquette [151]. Dans cette optique, la TGZM peut être employée pour créer des caissons profonds dopés p servant de site d'injection de porteurs minoritaires dans le matériau type n. La proximité des caissons avec la surface anodisée pourra favoriser une forte injection de trous de la jonction pn vers la surface, siège de l'anodisation.

Le recuit TGZM est effectué sur des substrats type n 33-39 $\Omega\cdot\text{cm}$ orientés {111} et d'épaisseur 380 μm , comportant les motifs à double-grilles décrit dans la partie 3.2.2.1 (figure 95). Le recuit est réalisé de telle sorte que l'alliage ne migre pas intégralement. Pour réduire les contraintes mécaniques, la migration est effectuée en aller-retour tel que le gradient de température est maintenu dans un sens pendant 2 min puis dans l'autre (en retournant la plaquette) pendant 1 min 15 afin de permettre à la goutte de ressortir. Comme le montre la figure 103, nous obtenons ainsi des caissons p⁺ de 260 μm de profondeur dans des plaquettes de 380 μm d'épaisseur.

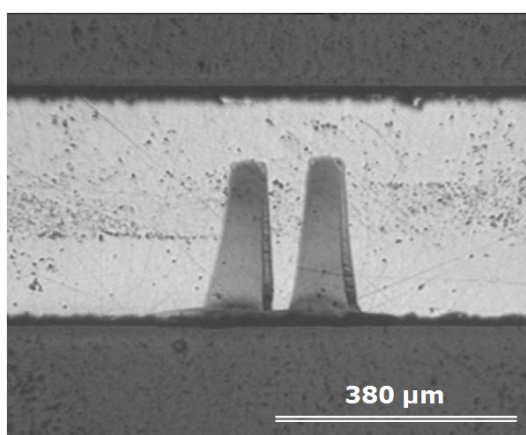


Figure 103. Coupe transversale d'un échantillon thermomigré après révélation chimique du dopage

Les échantillons ainsi obtenus sont placés dans la cellule d'anodisation de telle sorte que les caissons dopés soient positionnés en face arrière (cathode). L'anodisation est ensuite réalisée avec une densité de courant de 30 mA/cm^2 dans l'obscurité, dans un électrolyte constitué de HF (50%) : CH_3COOH : H_2O dans les proportions 4,63 : 2,14 : 1,45. Le résultat donne lieu à la formation d'une couche micro ou mésoporeuse de 90 μm d'épaisseur en face avant (cf. figure 104).

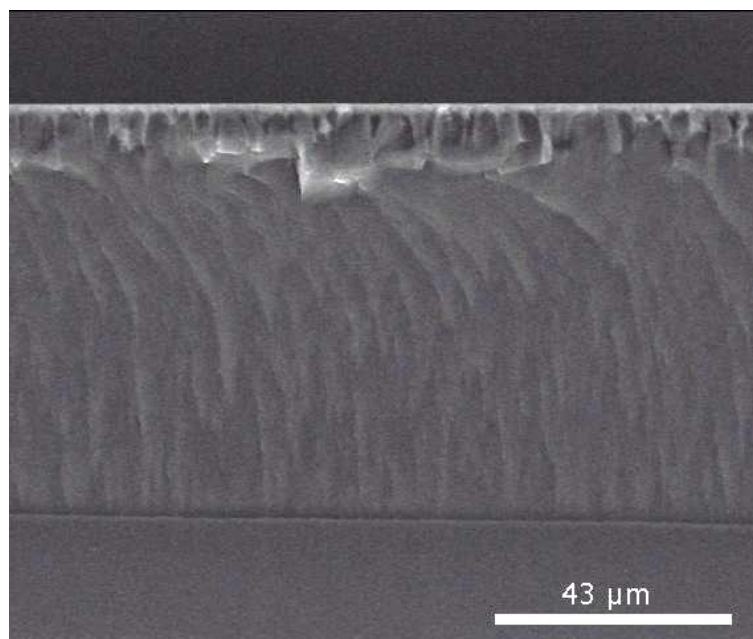


Figure 104. Résultat de l'anodisation en face avant d'un échantillon de type n partiellement thermomigré en face arrière par TGZM d'aluminium, avec un courant de 30 mA/cm^2 pendant 2 heures dans un électrolyte constitué de HF 30% et d'acide acétique.

Une couche micro ou mésoporeuse d'une épaisseur aussi importante dans le silicium de type n faiblement dopé est un résultat assez surprenant dans un électrolyte aqueux. L'anodisation, dans des électrolytes aqueux, de silicium de type n faiblement dopé requiert généralement un éclairage de la face arrière. Ce type de gravure électrochimique produit généralement des macropores dont les parois peuvent être tapissées de silicium micro ou mésoporeux, pouvant être surmontés d'une couche fine (typiquement le micron) micro ou mésoporeuse [28, 161]. Il est également possible d'illuminer la face avant afin d'injecter directement des trous du côté de la réaction et d'obtenir ainsi des couches micro ou mésoporeuses fines à partir de substrats de type n très fortement résistifs [39, 161]. D'autre part, il a été démontré, dans le cas du type p très faiblement dopé, que l'amélioration de l'injection de trous pouvait changer la nature du silicium poreux produit, avec le passage d'un régime de gravure de macropores à un régime de gravure de micropores [87]. Par analogie, il semble évident que la couche de silicium micro ou mésoporeux de la figure 104 soit ici aussi le résultat d'une très forte injection de trous en provenance de la jonction p⁺n obtenue par TGZM d'aluminium. La couche mésoporeuse est relativement homogène sur tout le volume. Les trous injectés pendant l'anodisation diffusent dans le substrat à partir des sites d'injection localisés et se répartissent de façon homogène vers le siège de l'anodisation comme cela est illustré sur la figure 105.

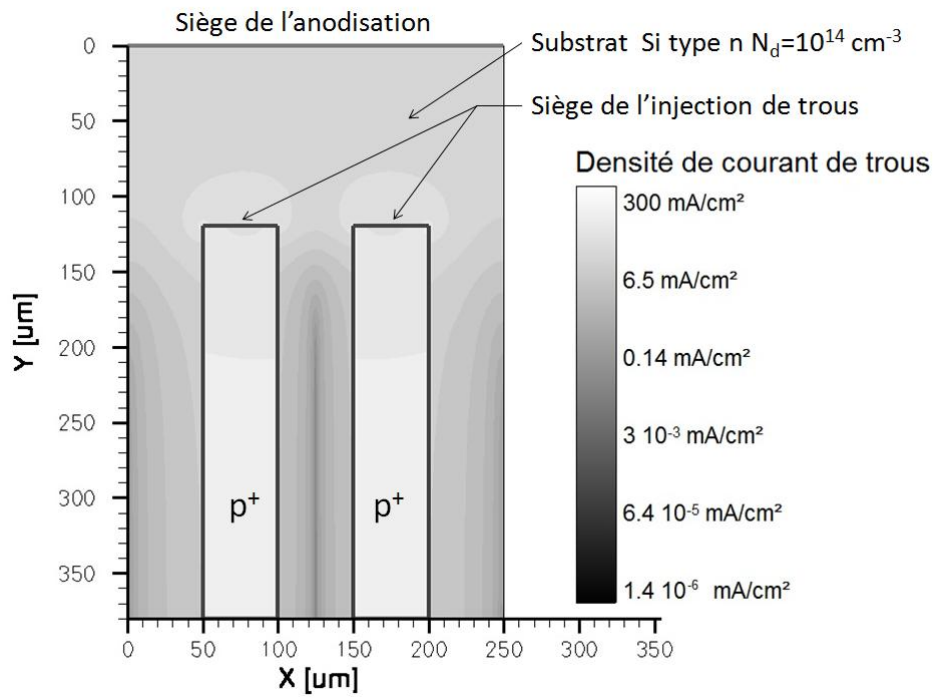


Figure 105. Simulation de répartition de la densité de courant de trous injectés par des caissons p^+ thermomigrés, pendant une anodisation à 30 mA/cm^2 . Simulation réalisée par éléments finis à l'aide des outils sde et sdevice de la suite Sentaurus.

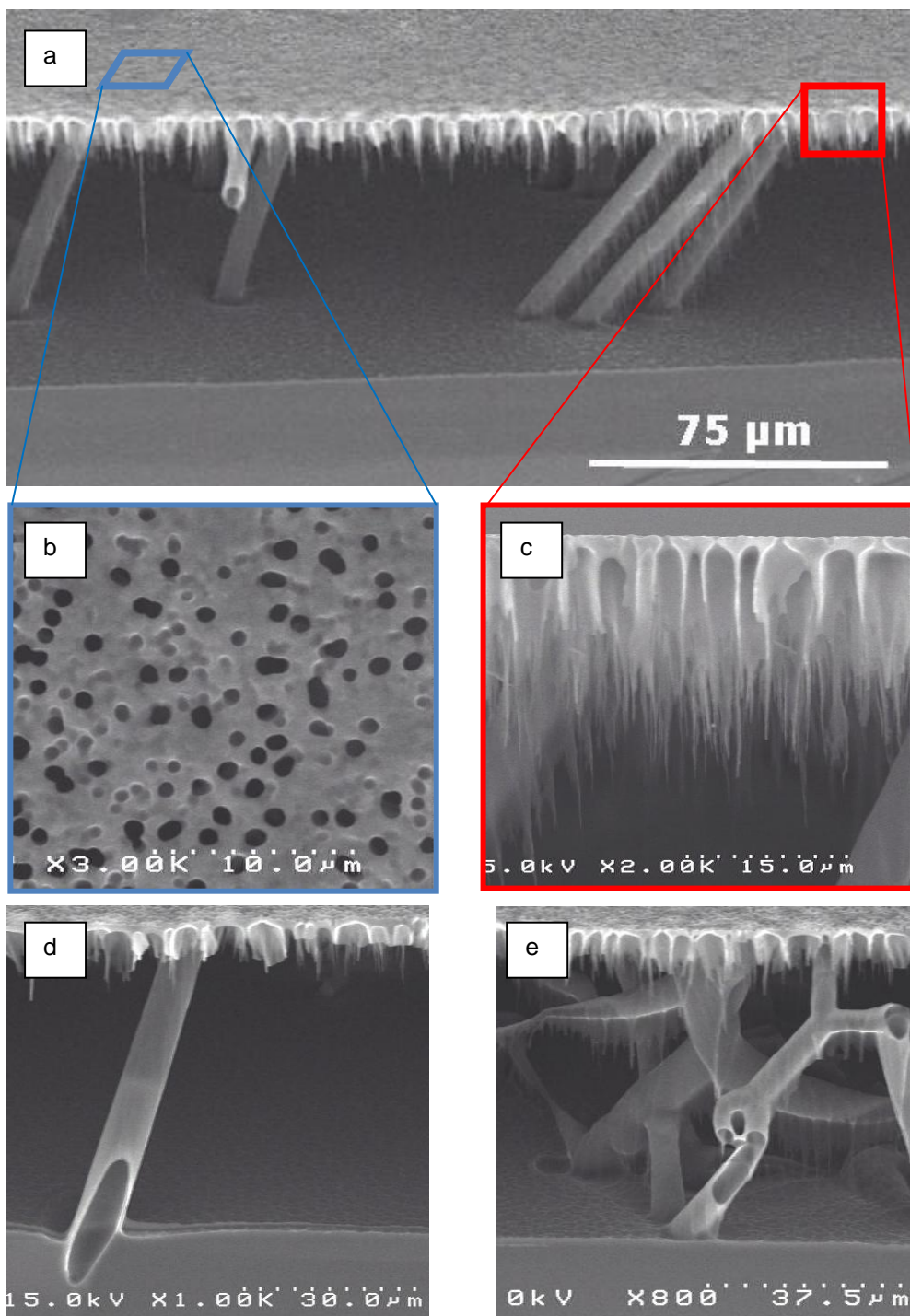


Figure 106. Cliché MEB de la couche présentée figure 104 après retrait des éléments mésoporeux par la gravure dans KOH 20% pendant une minute. (a) Vue générale en tilt de la structure. (b) Surface de la couche macroporeuse suspendue. (c) Vue en coupe de la couche macroporeuse suspendue. (d) et (e) Structures tubulaires soutenant la couche macroporeuse.

Après une gravure alcaline (KOH 20% pendant 1 min) de la couche de la figure 104, nous avons révélé l'existence d'une structure complexe, interne à la couche mésoporeuse (figure 106). Celle-ci est constituée d'une couche macroporeuse suspendue par des piliers tubulaires de silicium. L'origine de cette structure pourrait être liée à la présence de défauts

cristallins (dislocations notamment) et de contraintes induits à la suite de la thermomigration de l'alliage Al/Si durant le recuit TGZM.

3.2.4 Conclusion

La TGZM aluminium est une technique de dopage consistant à faire migrer une goutte d'alliage Al/si et permettant d'obtenir des caissons dopés aluminium (type p) très profonds moyennant un recuit rapide. On peut tirer partie de ce procédé pour graver de façon sélective (avec une vitesse de gravure pouvant atteindre les 22 $\mu\text{m}/\text{min}$) les zones p et obtenir des tranchées de différentes formes. Les limites de ce procédé concernent le facteur d'aspect des tranchées. Cette limitation est liée à l'étalement de l'aluminium lors du recuit TGZM. Pour optimiser le procédé, des études complémentaires sont encore nécessaires, notamment afin d'améliorer le confinement de la goutte d'alliage d'aluminium et de silicium. Néanmoins, Nous avons montré qu'il était possible de créer des sites d'injection de trous par cette méthode, sous la forme de jonctions p⁺n profondes. Ce procédé a permis la gravure de couches homogènes de silicium micro ou mésoporeux dans du silicium de type n faiblement dopé, mais a également permis de révéler la présence de défauts structuraux dans le substrat n consécutifs à la migration partielle de l'aluminium.

3.3 Evaluation de procédés basés sur la génération localisée de minoritaires

Comme nous l'avons montré dans les parties précédentes, la gravure sélective de caissons thermomigrés et la technique de matricage du silicium par anodisation sont des briques technologiques intéressantes bien que sujettes à quelques limitations, capables de répondre aux besoins d'applications de la microélectronique 3D telles que des via traversants ou encore des condensateurs à haute densité capacitive. Afin d'élargir le panorama des potentialités offertes par la gravure électrochimique, nous nous sommes également intéressés à l'étude de techniques alternatives, basées sur l'exploitation de régimes de dissolution moins abordés dans la littérature. Cette partie, qui viendra clore ce chapitre, est consacrée à la présentation de ces procédés plus originaux et prospectifs basés notamment sur la localisation des trous participant à la réaction.

3.3.1 Procédé de gravure localisée en régime d'électroérosion

Nous présentons ici des méthodes de gravure basées sur le régime d'électroérosion dans du silicium de type n. Pour les trois techniques présentées ci-après, nous cherchons à localiser la génération des porteurs minoritaires, soit en face arrière, soit en face avant, par éclairage ou par effet tunnel.

3.3.1.1 Localisation de la photo-génération en face arrière. Réactions parasites à la cathode

Une première méthode consiste, en régime d'électroérosion, dans du silicium de type n, à localiser d'une part, le siège de la gravure par un masquage isolant en face avant et d'autre part, la photogénération des trous minoritaires en face arrière de la plaquette par un masquage opaque (figure 107). L'idée est de tenter de confiner les lignes de courant de minoritaires lors de leur diffusion et de limiter la gravure à la zone masquée en face avant. Cette idée a notamment été mise en œuvre par T. Homma *et al.* afin de réaliser des matrices de pores localisées [98]. Nous avons tenté d'évaluer cette méthode pour la gravure de pores unitaires en régime d'électroérosion pour la fabrication de trous de contact isolé.

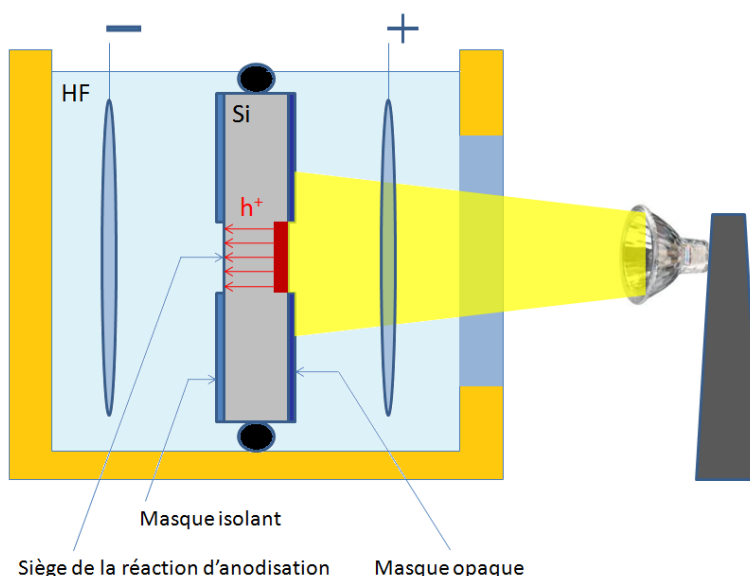


Figure 107. Schéma de principe du confinement des lignes de courant de trous en régime d'électroérosion. Le masque opaque limite la zone de génération des trous.

Le matériau de masquage opaque le plus souvent employé est de l'or. Celui-ci peut-être éventuellement déposé sur une couche d'accroche en chrome [98]. C'est ce métal que nous avons choisi d'utiliser pour la réalisation d'un masque opaque sur des substrats de type n 46-50 Ω .cm. Cependant, l'utilisation de l'or comme couche de masquage a révélé un

phénomène, certes intéressant mais rédhibitoire pour notre procédé. Lors du positionnement dans la cuve à double réservoir, en l'absence de polarisation, la surface ouverte dans le masque d'or s'est spontanément gravée (cf. figure 108). Cette gravure a lieu sans polarisation. Celle-ci est certainement due à une action catalytique du métal sur la réaction de gravure similaire à celle décrite dans les parties 1.3.1 et 1.5.1.2. Cette gravure parasite, qui a même été constatée sous potentiel cathodique, gêne considérablement la qualité du contact électrolytique en face arrière, compromettant ainsi l'anodisation de la face avant. On notera que l'utilisation d'autres métaux moins nobles comme le tungstène, pourrait éviter ce type de gravure parasite. Cependant, le tungstène, pour être gravée requiert des procédés de gravure spécifiques dont nous ne disposons pas au moment de cette étude. Le remplacement de l'or par du tungstène reste néanmoins une perspective intéressante.

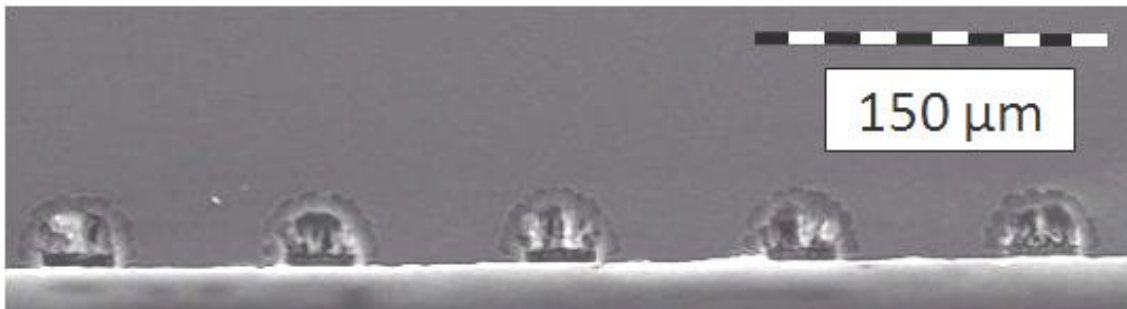


Figure 108. Résultat de la gravure parasite dans les ouvertures du masque d'or en face arrière, sous polarisation cathodique dans une solution de HF 30% et d'acide acétique pendant une heure.

3.3.1.2 Localisation de l'érosion par un masquage isolant sur silicium fortement dopé.

Le silicium mésoporeux obtenu à partir de silicium fortement dopé est, on l'a vu, généralement de morphologie colonnaire (cf. parties 1.4.3.1 et 2.3). Le passage des trous à travers la barrière par effet tunnel est un phénomène localisé en fond de pore. Il était donc intéressant d'étudier le régime de gravure à très fort courant pour tirer parti à la fois du caractère localisé de la gravure et de la vitesse de gravure élevée.

Pour tester ce principe de gravure, nous avons déposé sur des échantillons de type n⁺ 10-15 mΩ.cm un masquage isolant, avec une très faible ouverture pour maximiser la densité de courant. Les masques sont identiques pour la face avant et la face arrière et sont constitués de nitrure de tantale (TaN) sur nitrure de silicium. Les ouvertures en vis-à-vis ont été réalisées par alignement double-face. Les ouvertures sont constituées de disques de 10 μm

de rayon. Le taux d'ouverture est très faible (environ $5.10^{-4}\%$) ce qui permet d'atteindre, en théorie, des densités de courant de l'ordre de la dizaine d'ampère par centimètre carré. En réalité il est difficile d'évaluer la densité de courant réellement injecté durant l'électrolyse car, tout d'abord, il est difficile de quantifier les fuites à de tels niveaux de courant, ensuite, le masquage étant métallique (TaN), les courants de fuites dans le masque sont donc important. Enfin, le masquage a tendance à être gravé en périphérie des ouvertures dès le début de l'anodisation. Nous donnerons donc la densité de courant "totale", qui est le courant ramené sur la surface d'anodisation de $3,44 \text{ cm}^2$.

L'anodisation à $14,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 5 min est présenté sur la figure 109. On peut constater qu'une partie du substrat à l'entrée de l'ouverture est intégralement gravée formant un cratère de $50 \mu\text{m}$ de large sur $20 \mu\text{m}$ de profondeur. Autour de ce cratère, dans le volume du matériau, une couche de silicium mésoporeux de $33 \mu\text{m}$ d'épaisseur est formée. Le cratère est formé en régime d'électroérosion. Ensuite, la densité de courant locale, du fait de l'augmentation de la surface de silicium en contact avec l'électrolyte, diminue. Le régime de gravure devient alors divalent pour former la couche de silicium mésoporeux. On notera également la gravure importante du masque avec le décollement de ce dernier. La vitesse de gravure est importante, aux alentours de $10 \mu\text{m/min}$. Cependant, la gravure est fortement isotrope. Il semble donc difficile, voire impossible, d'employer le principe de l'électroérosion sur des substrats fortement dopés pour des applications de gravure de via.

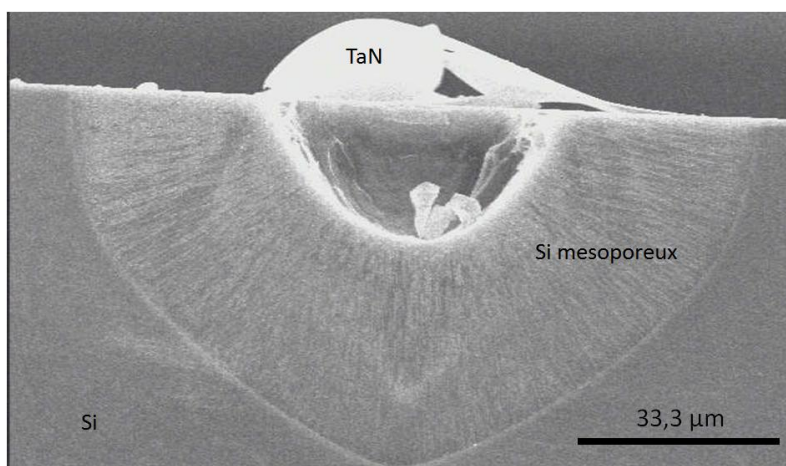


Figure 109. Résultat de l'anodisation dans une solution de HF 30% et d'acide acétique à $14,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 5 min dans HF 30% et Triton® X100 d'un échantillon de type n^+ 10-15 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Les masques sont réalisés par empilement de TaN/SiN avec un taux d'ouverture de $5.10^{-4}\%$.

3.3.1.3 Localisation de l'éclairage en face avant

Afin de localiser la gravure sur une zone bien définie, il est possible de localiser directement la génération de trous. Pour cela, un masquage opaque a été réalisé en face avant de l'échantillon puis placé sous illumination. Une méthode similaire, basée sur la localisation d'un spot laser, a déjà été présentée par A. Benilov pour l'obtention de caissons microporeux localisés [162]. Ici, la photogénération est localisée aux ouvertures du masque (figure 110). Ainsi, les trous alimentant la réaction sont créés localement et le nombre de trous susceptibles de diffuser latéralement est minimisé.

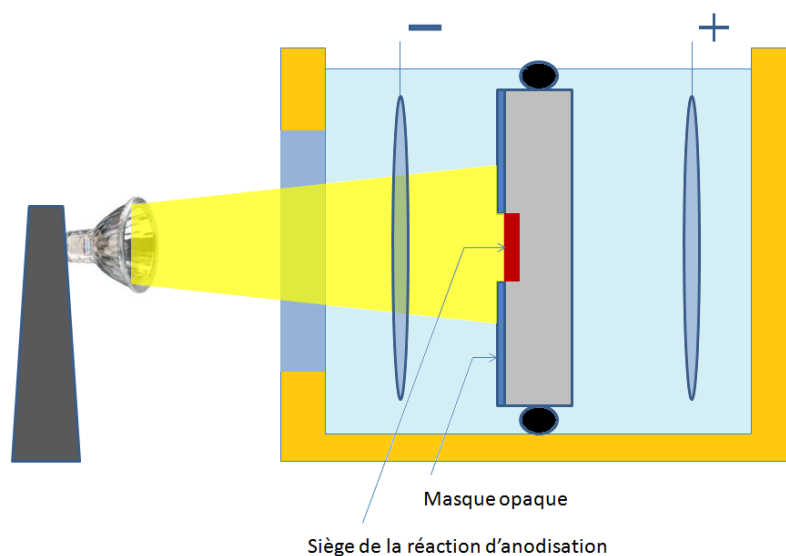


Figure 110 Schéma de principe de l'électroérosion localisée par localisation de la photogénération à travers un masque opaque en face avant.

Cette technique a été mise en pratique sur du silicium de type n 46-50 $\Omega \cdot \text{cm}$ avec un masquage d'or et des ouvertures carrées de largeur 20 μm , disposées en matrice carrée avec un pas de 100 μm . Les échantillons sont placés dans la cellule d'anodisation comme illustré figure 110. La face avant (anode) des échantillons est éclairée. L'anodisation est accomplie pendant une heure dans un électrolyte constitué de HF : C₂H₅OH : H₂O (1 : 2 : 7) à 23 mA/cm² (densité de courant "totale"). Le résultat est présenté figure 111. Des pores de 44 μm de profondeur et de 35 μm de large ont pu être obtenus. Néanmoins, la présence d'or entraîne une surgravure importante sous le masque, vraisemblablement due à l'effet catalytique du métal (cf. parties 1.3.1, 1.5.1.2 et 3.3.1.1). D'autre part, le rétrécissement du diamètre en fond de pores laisse présager une limitation de la profondeur de gravure. Cette limitation pourrait être liée à la limitation de la pénétration de la lumière au fond des pores, notamment à cause des réflexions sur les parois et les pertes par absorption. Cette

absorption de la lumière par les parois expliquerait également l'élargissement du pore (33 μm contre 20 μm visés) et ainsi la limitation du facteur d'aspect.

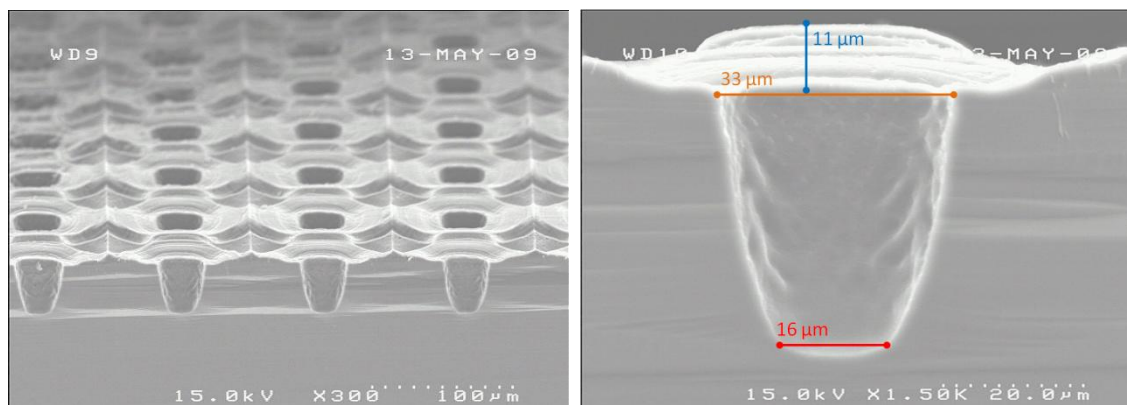


Figure 111. Résultat de l'anodisation à 23 mA/cm² pendant 1h dans un électrolyte HF : EtOH : H₂O (1 : 2 : 7) avec éclaircissement de la face avant d'un échantillon de type n 46-50 $\Omega\cdot\text{cm}$ recouvert d'un masque d'or (400 nm) avec des ouvertures carrées de 20 μm de côté, espacées de 100 μm .

3.3.1.4 Bilan

Parmi les trois méthodes de gravure basées sur le régime d'électroérosion, présentées précédemment, seule la technique de photo-génération localisée en face avant permet de s'approcher des résultats escomptés. A savoir, une gravure anisotrope et localisée d'un orifice aux parois rectiligne et lisse permettant d'envisager des applications de via traversants. Néanmoins, l'état de surface n'est pas satisfaisant, à cause de l'effet catalytique de l'or utilisé en guise de masque opaque. L'emploi d'un autre type de masque opaque devra être expérimenté. Une autre idée d'amélioration du facteur d'aspect des tranchées pourrait consister à diminuer volontairement la durée de vie des porteurs minoritaires dans le substrat. Cette dernière solution, dans le cadre d'intégration monolithique de composants passifs et actifs (surtout), n'est cependant pas souhaitable.

3.3.2 Localisation par conduction en avalanche.

Les pores obtenus en régime de conduction du courant par avalanche dans du silicium de type n ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) (cf. partie 1.4.3.2) ont la particularité de pouvoir être formés localement sous l'effet d'un champ électrique intense. Texturer la surface silicium par la gravure alcaline (voir début du chapitre, figure 76) permet de créer, lors de l'anodisation, des zones de concentration du champ électrique. L'intensification du champ électrique permet de forcer la conduction du courant ces points en régime d'avalanche. Cette façon de localiser la

gravure a été démontrée par X. Bao *et al.* [163]. Elle permet d'obtenir des pores à fort facteur d'aspect (>1000).

Nous nous proposons ici d'évaluer cette technique de gravure sur deux types de substrats de type n faiblement dopés, de résistivités 10 Ω .cm et 26-33 Ω .cm. Les sites d'initiation, gravés au KOH 20% à 80°C, sont disposés selon la nomenclature proposée partie 3.1. Nous étudierons principalement l'effet de la tension et du courant sur le résultat de l'anodisation dans des solutions de HF diluées à 5 et 10%. Pour finir, nous montrerons quelques pistes d'amélioration du procédé et de l'état de surface des pores obtenues à la suite des traitements post-anodisation.

3.3.2.1 Anodisation contrôlée en tension

Le résultat de l'anodisation à 20 V pendant 30 min d'un échantillon 5-10/3/9 (résistivité : 5-10 Ω .cm, largeur du carré élémentaire : 3 μ m, pas séparant deux motifs élémentaires de la matrice carrée : 9 μ m) est visible sur la figure 112. Les pores obtenus sur la figure 112.a sont bien droits et très fins (entre 300 nm et 500 nm de large). La profondeur de gravure est de 60 μ m. Le facteur d'aspect est de plus de 120. Cependant, comme on peut le constater en observant la figure 112.b, le mécanisme de gravure particulier exploité ici entraîne des résultats difficilement reproductible. En effet, la reproduction de l'expérience de la figure 112.a mène à un résultat complètement différent. Les pores sont interconnectés, plus larges et bien moins profond. Il faut se souvenir du modèle de formation de telles structure formée par claquage. Les pores résultants sont constitués de pores octaédriques propagés de proche en proche [83] (cf. partie 1.4.3.2). La figure 113 montre le détail d'un pore. Celui-ci est constitué de pores octaédriques élémentaires. On notera, par ailleurs, la propagation latérale de certains de ces pores, même lorsque le pore principale est droit et profond.

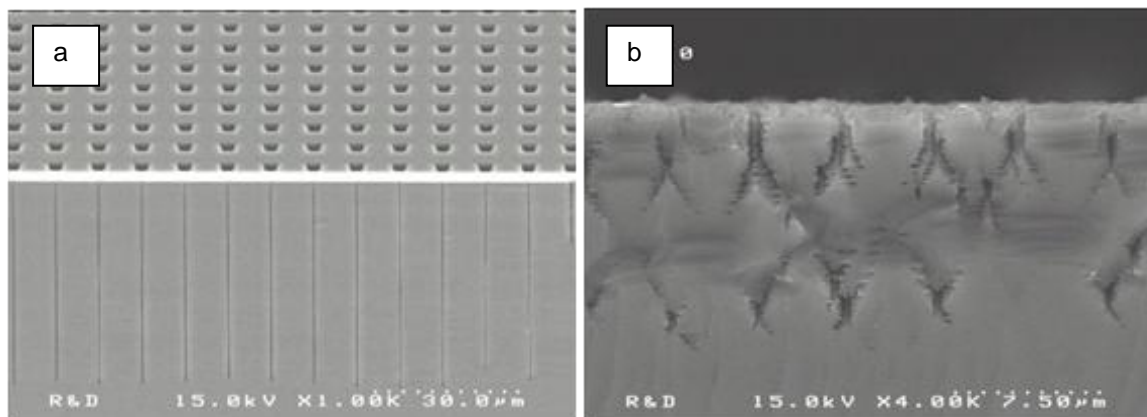


Figure 112. Pores obtenus par claquage sous une tension de 20 V dans une solution de HF 10%, sur des échantillons 5-10/3/9 de type n {100} (a) et (b) sont issus d'expériences distinctes.

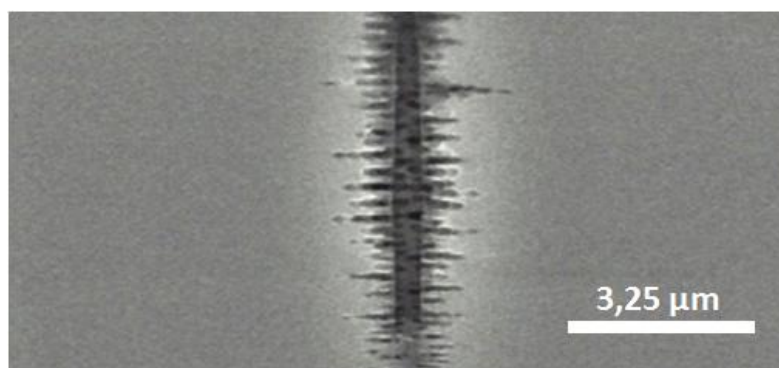


Figure 113. Détail d'un pore droit obtenu par claquage. Zoom de la figure 112.a.

La répartition du champ électrique dans le substrat est primordial. C'est elle qui définit la morphologie des pores. Pour que les pores puissent croître de façon rectiligne, comme sur la figure 112.a, le champ électrique doit être maximal en fond de pore [83]. Une instabilité du potentiel d'anodisation pourrait logiquement conduire à une perturbation de la répartition du champ électrique dans le substrat. Or notre système est exempt d'électrode de référence et donc le potentiel anodique peut être soumis à des variations. Ceci expliquerait les différences notoires entre figure 112.a et figure 112.b. Quoi qu'il en soit, le contrôle en tension est à proscrire en l'absence d'électrode de référence intégrée au système.

Cependant, une tendance, qui sera confirmée dans la partie suivante, peut être notée. Lors d'une diminution de la tension (par conséquent, du courant à chaque pore), la gravure latérale a tendance à prendre le pas sur la croissance rectiligne. Ceci mène à la formation de pores croisés comme on peut le voir sur la figure 114, dans le cas d'une anodisation sous une tension de 15 V pendant 30 min. Les pores élémentaires se propagent alternativement par deux des sommets de l'octaèdre : par le côté et par le fond du pore. Les pores principaux

tendent alors à se rejoindre et à se croiser. Par soucis de simplicité, on parlera de “divergence” d’un pore. En augmentant la résistivité de l’échantillon, le même phénomène est observée pour des tensions plus élevées (échantillon 26-33/3/0 sous 20 V dans HF 10%).



Figure 114. Résultat d’une anodisation d’un échantillon 5-10/3/9 à 15 V dans HF 10%. La diminution du potentiel d’anodisation favorise le mécanisme de conduction par avalanche dans plusieurs directions.

3.3.2.2 Anodisation contrôlée en courant

L’anodisation à différents courants vient confirmer les résultats précédents. Comme le montre la figure 115, l’augmentation du courant d’anodisation de 0,29 mA/cm² à 2,9 mA/cm² impacte la morphologie des pores et la vitesse de gravure. Moins le courant est élevé et plus les pores ont tendance à “diverger”. L’intensité du champ électrique aura d’autant plus tendance à converger vers l’extrémité du pore principal, que le courant sera élevé, privilégiant ainsi la formation de pores rectilignes. L’augmentation de la densité de courant va également jouer sur l’augmentation de la vitesse de gravure. Cette dernière peut atteindre plus de 2,4 µm/min dans le cas d’une densité de courant de 2,9 mA/cm². Dans ce dernier cas le facteur d’aspect est compris entre 25 et 90 pour une largeur de pore estimée entre 0.8 µm et 3 µm.

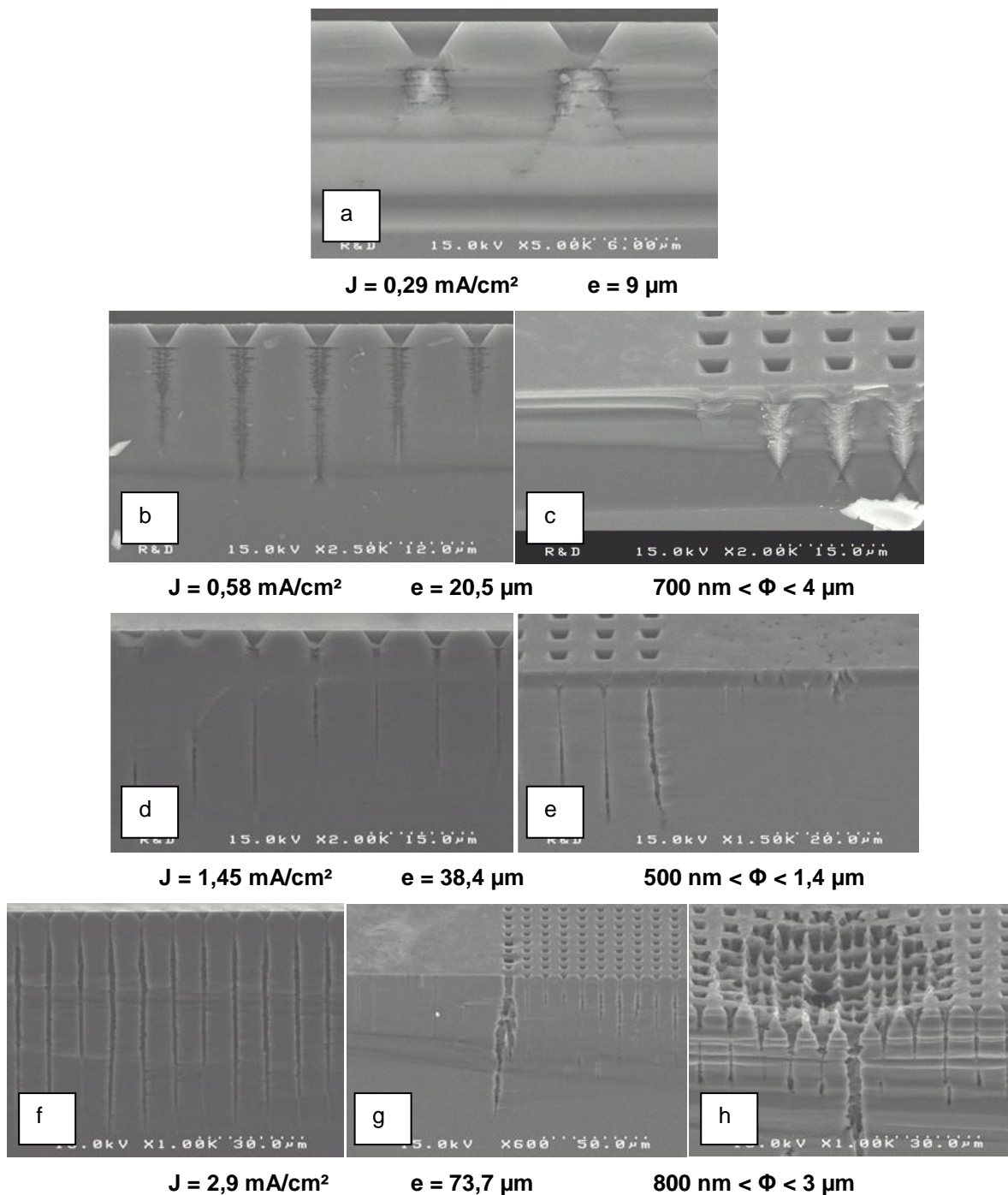


Figure 115. Résultats d'anodisations par conduction en avalanche, dans l'obscurité, d'un échantillon 26-33/3/9 plongé dans une solution de HF 10% pendant 30 min à différents courant. (a) Pores "divergents" obtenus à 0.29 mA/cm². (b) et (c) Pores "divergents" obtenus à 0,58 mA/cm². Vue de la périphérie (c). (d) et (e) Pores droits obtenus à 1,45 mA/cm². Vue de la périphérie (e), la surface est attaquée. (f), (g) et (h) Pores droits obtenus à 2,9 mA/cm². Vue de la périphérie légèrement attaquée (g) et un défaut à la surface (h).

Cependant, l'élévation du courant favorise également l'apparition de défauts. Si, à 0,58 mA/cm², la surface en périphérie des matrices est préservée de la gravure (cf. figure

115.c), celle-ci est attaquée à partir de $1,45 \text{ mA/cm}^2$ (figure 115.e et g). A plus fort courant, on constate également l'apparition de certains défauts, véritables cratères, au niveau de la surface texturée (figure 115.h). Ces défauts sont le signe d'une tension trop importante (environ 70 V). Le champ de claquage est alors également atteint en surface.

3.3.2.3 Pistes d'amélioration du procédé

Quelques solutions peuvent être envisagées pour pallier les défauts mentionnés précédemment. Tout d'abord, les pores, même rectilignes, obtenus par avalanche, sont fortement branchés et leurs parois gravées de pores octaédriques. Afin de jouer sur la rugosité des parois et d'éliminer le branchage, il est possible, au détriment du facteur d'aspect, de procéder à une gravure alcaline (cf partie 3.1.5), comme l'illustre figure 116. On pourra également procéder au masquage par une couche de nitrure de silicium pour tenter de préserver les périphéries de toute gravure.

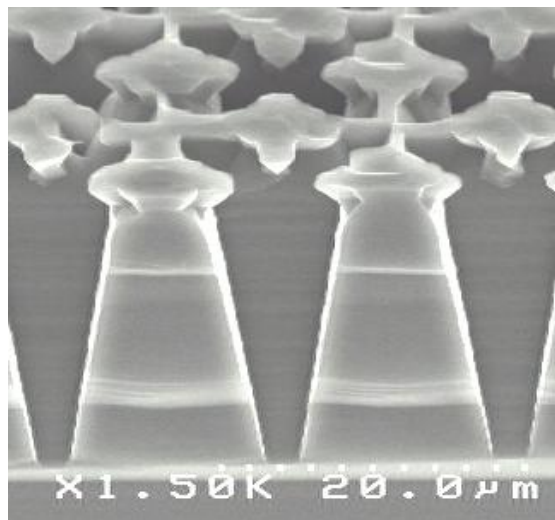


Figure 116. Pores obtenus par claquage sous une tension de 20 V dans une solution de HF 10%, sur des échantillons 5-10/5/15 et après une gravure alcaline dans un mélange KOH 2% et IPA 20% pendant 4 h.

Enfin, il faudra également étudier l'influence de la composition de l'électrolyte sur la gravure. Des améliorations en termes de vitesse de gravure, de facteur d'aspect et d'état de surface des périphéries sont en effet visibles lorsque la concentration en HF de l'électrolyte est diminuée et qu'un tensioactif est ajouté.

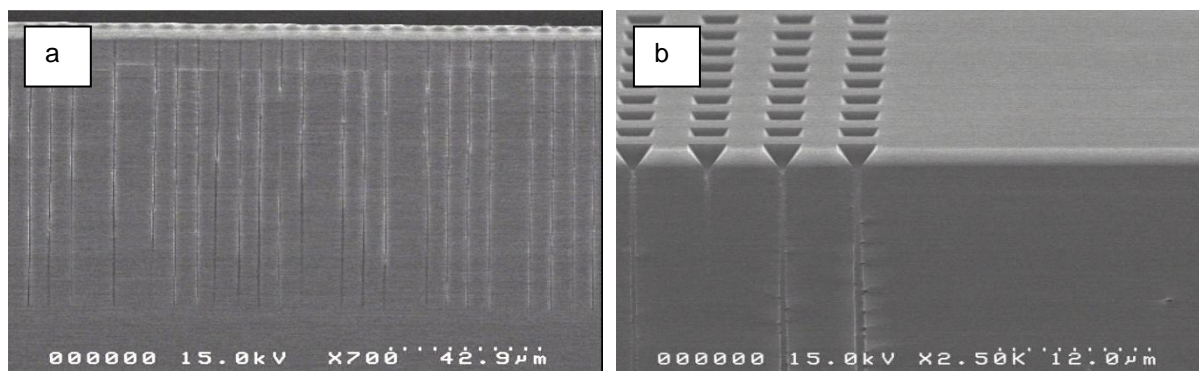


Figure 117. Pores obtenus par mise en conduction par avalanche pendant une anodisation dans l'obscurité d'un échantillon 26-33/3/9 à $1,45 \text{ mA/cm}^2$ pendant 30 min dans HF : Ethanol : H_2O , 1 : 2 : 7. Vue en coupe (a) et en tilt (b). La vue en tilt (b) montre l'état de surface de la périphérie de la zone texturé. Aucun pore visible n'a été gravé à la périphérie.

A titre d'exemple, la figure 117 montre le résultat de l'anodisation d'un échantillon 26-33/3/9 à $1,45 \text{ mA/cm}^2$ pendant 30 min dans un électrolyte constitué de HF 5% et d'éthanol (HF : EtOH : H_2O , 1 : 2 : 7). Les pores ainsi obtenus sont rectilignes et la profondeur de gravure est de $90 \mu\text{m}$ (pour une vitesse de gravure de $3 \mu\text{m/min}$). Les pores sont très fins, entre 200 nm et 500 nm. Le facteur d'aspect est compris entre 180 et 450. De plus les pores obtenus sont localisés, aucune gravure n'est visible en périphérie de la zone texturée (figure 117.b).

Le résultat obtenu peut être comparé avec celui de la figure 115.d et de la figure 115.e résultant d'une anodisation dans les mêmes conditions mais avec un électrolyte composé de HF 10% sans additif. Tout d'abord, par rapport aux résultats relatifs à l'utilisation de HF 10%, la vitesse de gravure est améliorée ($3 \mu\text{m/min}$ contre moins de $1,3 \mu\text{m/min}$) et les pores sont plus fins. Cette dernière observation est à mettre sur le compte de la présence d'éthanol. En effet, d'après X.Q. Bao, la diminution de la concentration de HF, en solution aqueuse, entraîne un élargissement des pores [83]. Ici, nous constatons le contraire. En fait, le phénomène de réduction de la largeur des pores, commenté par X. Q. Bao [83], est due à la diminution de la concentration en ions hydroxydes, induite par la diminution de la proportion d'eau. Selon le CBM (Current Burst Model) [164], la largeur des pores est largement influencée par la mise en compétition entre dissolution divalente et tétravalente. Cette dernière, favorisée par la présence d'ions hydroxyde, tend à augmenter la largeur des pores. Dans notre cas, la présence d'éthanol permet d'améliorer la mouillabilité mais la proportion d'eau (et donc de OH^-) est réduite du fait de son introduction. Cette étude devra être poursuivie pour comprendre l'effet de la concentration de HF et de l'ajout de surfactant, afin de conclure sur le rôle respectif de l'additif et de la concentration de HF, notamment sur la vitesse de gravure et la gravure des périphéries.

3.3.2.4 Bilan

L'exploitation du mécanisme de dissolution par une mise en conduction localisée par avalanche, survenant lors de l'anodisation de silicium de type n dans l'obscurité, permet d'obtenir des pores à très fort facteur d'aspect. Ces derniers peuvent être localisés sans avoir recours à des méthodes de protection de surface par masquage. Des défauts de branchages sont malgré tout visibles tout le long des parois, mais ces derniers pourraient être contournés par des procédés de gravure alcaline (au détriment du facteur d'aspect cependant). L'amélioration et la stabilisation du procédé reste à étudier, notamment à travers une meilleure compréhension de l'influence de la composition des électrolytes.

3.4 Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à évaluer la gravure anisotrope du silicium par voie électrochimique. Parmi les diverses méthodes présentées le long des trois parties, trois se sont révélées particulièrement prometteuses, toutes mettant en œuvre du silicium de type n.

Le procédé de matriçage du silicium a pu être maîtrisé et permet la réalisation de pores traversants de différentes dimensions, à fort facteur d'aspect, sur une large gamme de résistivité. La seule limitation de cette technique concerne la gravure des périphéries. A l'inverse, le procédé de gravure sélective de caisson dopés par TGZM permet une localisation parfaite de la gravure, la limitation essentielle se situant dans le faible facteur de forme des pores. L'augmentation de ce dernier devra passer par l'amélioration du procédé de dopage en lui-même, notamment en termes de minimisation de l'étalement de l'alliage en début de recuit. La dernière technique prometteuse consiste à graver localement des pores à très fort facteur d'aspect en assurant la génération des trous nécessaires à la gravure électrochimique par une conduction localisée en régime d'avalanche. Cette dernière technique souffre cependant de défauts de branchage et mériterait d'être approfondie.

Les techniques de matriçage développées au laboratoire font d'ores et déjà l'objet de travaux de mise en application. Ainsi, le projet de recherche ANR-3DCAP vise à réaliser des condensateurs 3D à forte densité capacitive. Dans cette optique, le masquage des périphéries sera optimisé pour des gravures peu profondes (quelques dizaines de micromètres). Une autre application directe de ces matrices consiste à réaliser des contacts métallisés traversants. Le remplissage réalisé par un dépôt électrolytique de cuivre est d'ores et déjà à l'étude dans le cadre de thèse financée par le projet de recherche nano

2012. Le but est, à terme, de pouvoir interconnecter des circuits de puissance entre les deux faces d'une plaquette de silicium.

Conclusion

Ces travaux de thèse avaient pour but l'évaluation et le développement de briques technologiques de fabrication de caissons d'isolation électrique en silicium poreux et la gravure de chemins d'interconnexions capables de répondre à la problématique de l'intégration monolithique 3D rattachée au concept du "more than Moore". En effet, les procédés de réalisation du silicium poreux sont compatibles avec les filières classiques de réalisation de composants sur silicium. De plus, les caractéristiques morphologiques et les propriétés physiques de ce matériau sont propices à de multiples utilisations. Plus précisément, dans le cadre de notre travail, nous avons cherché à tirer partie, d'une part des propriétés d'isolation électriques des couches micro et mésoporeuse pour la réalisation de substrat RF, et d'autre part des caractéristiques morphologiques colonnaires des macropores et des propriétés de sélectivité de l'anodisation pour la gravure de via traversants comme alternative à la gravure plasma.

Ainsi, au cours du premier chapitre, à travers une étude bibliographique, nous nous sommes intéressés à décrire les différentes morphologies pouvant être obtenue par anodisation du silicium. Les mécanismes de dissolution nécessite la présence de charges mobiles positives (trous), près de l'interface électrolyte/silicium. Nous avons présenté les principaux mécanismes de gravures mis en jeu pour l'obtention des diverses morphologies de couches. Nous avons ainsi pu constater que le silicium poreux, produit par anodisation du silicium, était un matériau propice à une multitude d'applications. Nous avons pu vérifier que le silicium micro ou mésoporeux, obtenu respectivement par gravure du silicium de type p ou par anodisation de substrats fortement dopés ($N_{\text{dopant}} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), présentait des caractéristiques électriques adéquates en tant que substrats pour la réalisation de composants RF. Par ailleurs, la gravure de macropores dans du silicium de type n modérément dopé ($N_d < 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) présente des caractéristiques d'anisotropie susceptibles de satisfaire les conditions de gravure de via traversants d'interconnexion à fort facteur d'aspect. Le point sensible des techniques d'élaboration du silicium poreux réside dans la localisation des couches poreuses. Pour cela nous avons réalisé une étude comparative de différents masques durs. Le nitrure de silicium s'est relevé comme candidat très intéressant en termes de résistance à la gravure. Le caractère sélectif de la gravure dans l'obscurité ainsi que certains mécanismes de gravure impliquant la génération localisée de charges mobiles positive à l'interface électrolyte/silicium se sont également révélés comme des solutions alternatives tout à fait envisageable en matière de localisation de chemins traversants d'interconnexion.

Une fois ces bases posées, nous nous sommes intéressés, dans le second chapitre, à l'élaboration et à la caractérisation de couches poreuses en tant que support de composants

passifs RF. Un état de l'art sur les caractéristiques électriques du silicium poreux a montré que les performances des composants RF étaient intimement liées aux caractéristiques électriques du substrat sous-jacent et notamment à la conductivité et à la permittivité diélectrique, deux grandeurs importantes devant être minimisées. Des simulations ont montrés une influence non négligeable de l'épaisseur de la couche poreuse, vis-à-vis du substrat en silicium massif, sur les caractéristiques RF d'inductance en cuivre. Ces résultats, confirmés par ailleurs par des mesures de permittivité relatives par une méthode en réflexion, ont montré que le substrat de silicium massif sous-jacent influence considérablement la permittivité effective du substrat mixte silicium poreux/silicium. Nous avons ainsi pu montrer que la minimisation de la permittivité diélectrique effective de l'ensemble, jusqu'aux performances de la couche poreuse seule, devait passer par une maximisation de l'épaisseur de cette dernière. Dans cette optique, différents substrats mixtes ont été étudiés. L'élaboration de couches mésoporeuses a été étudiée dans un substrat de type p 30-50 Ω .cm ainsi que dans un matériau fortement dopé de type n 10-15 m Ω .cm. Dans du silicium de type p fortement résistif, en jouant notamment sur le courant d'anodisation, nous avons pu obtenir des couches mésoporeuses épaisses de porosité moyenne aux alentours de 60%, relativement homogènes sur toute son épaisseur. Dans le silicium de type n fortement dopé, des couches épaisses et homogènes de porosité égale à 25% ont pu être obtenues, avec le même procédé. D'autre part, des substrats bi-couches superposant deux morphologies (mésoporeuse et macroporeuse) ont été réalisés, par anodisation d'échantillons de type n préalablement diffusés phosphore. Des inductances en cuivre, réalisées sur un substrat mésoporeux de 200 μ m de profondeur et de porosité proche de 60%, atteignent des facteurs de qualité à 20 GHz jusqu'à 55% supérieurs à ceux mesurés sur silicium massif. Des inductances en aluminium réalisées sur des bi-couches méso/macroporeuses sur silicium ont également montré des facteurs de qualité élevés, du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans le domaine.

Le troisième et dernier chapitre était consacré à l'étude de procédés de gravure anisotrope par voie électrochimique. Tout d'abord, l'étude de la gravure de macropores ordonnés en matrice, par anodisation galvanostatique, a montrée l'existence d'un courant minimal à atteindre pour assurer une gravure rectiligne et uniforme sur toute l'épaisseur d'un échantillon. La variation de ce courant, dans une gamme de résistivité de 1 Ω .cm à 5000 Ω .cm, en fonction des paramètres de conceptions (résistivité et densité de pores) a pu être modélisée. La gravure de pores traversants à fort facteur d'aspect a pu être réalisée dans une large gamme de résistivités, en mettant en œuvre le procédé de matriçage de macropores. Le masquage de la périphérie pour permettre la localisation de la gravure des pores a été effectué mais ne permet pas pour l'instant d'éviter la surgravure systématique

sous le masque. Le procédé de gravure sélective de caissons dopés p par thermomigration TGZM d'aluminium a permis une localisation parfaite de la gravure. Cependant, le faible facteur de forme des tranchées obtenues de cette façon devra encore être amélioré, en jouant par exemple sur le dépôt d'aluminium dans des pyramides inversées gravées par KOH, avant de procéder à la migration de l'aluminium. Enfin, la gravure de pores par injection localisée de courant en régime d'avalanche s'est révélée être une technique prometteuse capable de produire des pores localisés à très fort facteur d'aspect. Cette dernière méthode souffre cependant de défauts de branchage et mériterait d'être encore approfondie.

Cette étude a d'ores et déjà permis d'initier des projets de développement d'applications intéressantes. Tout d'abord, la poursuite de l'étude sur les substrats mixtes silicium/silicium poreux utilisés comme caissons d'isolation pour la fabrication de composants passifs RF est d'ores et déjà amorcée dans le cadre d'une thèse CIFRE. L'étude visera principalement à l'optimisation du procédé de localisation des couches poreuses destinées et à son intégration dans une filière industrielle de fabrication, en insérant notamment l'utilisation de masques durs en nitrure de silicium. Ensuite, le procédé de matriçage a ouvert la voie à un projet de recherche ANR-3DCAP, visant à réaliser des condensateurs 3D à forte densité capacitive. Dans cette optique, le masquage des périphéries sera optimisé pour des gravures peu profondes (quelques dizaines de micromètres). Enfin, la métallisation des matrices de pores par électrolyse cuivre est actuellement à l'étude dans le cadre d'une thèse financée par le programme de recherche nano2012. L'objectif, à terme, est de pouvoir proposer un ensemble de briques technologiques s'appuyant entièrement sur des procédés de gravure et de remplissage électrochimique.

Bibliographie

- [1] A. Ulhir, "Electronic shaping of germanium and silicon," *Bell System Technical Journal*, vol. 35, p. 333, 1956.
- [2] C. Fuller and J. Ditzenberger, "Diffusion of donor and acceptor elements in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 27, p. 544, 1956.
- [3] D. Turner, "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 105, p. 402, 1958.
- [4] V. Parkhutik, "Analysis of publications on porous silicon: from photoluminescence to biology," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 363–366, 2000.
- [5] K. Imai and Y. Yoriume, "Application of IPOS technique to MOS ICs," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18S1, no. Supplement 18-1, pp. 281–285, 1979.
- [6] L. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, p. 1046, 1990.
- [7] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, p. 856, 1991.
- [8] S. Lewis, J. DeBoer, J. Gole, and P. Hesketh, "Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, no. 1, pp. 54–65, 2005.
- [9] A. Prasad, S. Balakrishnan, S. Jain, and G. Jain, "Porous Silicon Oxide Anti-Reflection Coating for Solar Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, p. 596, 1982.
- [10] S. Strehlke, S. Bastide, J. Guillet, and C. Levy-Clement, "Design of porous silicon antireflection coatings for silicon solar cells," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 81–86, 2000.
- [11] L. Parsons and G. Andrews, "Observation of hypersonic phononic crystal effects in porous silicon superlattices," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 241909, 2009.
- [12] W. Benecke and A. Splinter, "MEMS applications of porous silicon," in *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series*, vol. 4592, 2001, pp. 76–87.

- [13] W. Lang, H. Sandmaier, and P. Steiner, "Porous silicon: a novel material for microsystems," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 51, no. 1, pp. 31–36, 1995.
- [14] H. Presting, J. Konle, V. Starkov, A. Vyatkin, and U. König, "Porous silicon for micro-sized fuel cell reformer units," *Materials Science and Engineering B*, vol. 108, no. 1-2, pp. 162–165, 2004.
- [15] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel, "Mesoporous silicon-based miniature fuel cells for nomadic and chip-scale systems," *Microsystem Technologies*, vol. 12, no. 4, pp. 330–334, 2006.
- [16] S. Desplombain, G. Gautier, L. Ventura, and P. Bouillon, "Macroporous silicon hydrogen diffusion layers for micro-fuel cells," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 6, pp. 1282–1285, 2009.
- [17] V. Lehmann and H. Föll, "Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, p. 653, 1990.
- [18] V. Lehmann, "The physics of macropore formation in low doped n-type silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 10, pp. 2836–2843, 1993.
- [19] U. Grüning, V. Lehmann, and C. Engelhardt, "Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 66, p. 3254, 1995.
- [20] R. Martin-Palma, M. Manso, M. Arroyo-Hernandez, V. Torres-Costa, and J. Martinez-Duart, "Nanostructured-porous-silicon-based two-dimensional photonic crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 053126, 2006.
- [21] A. Satoh, "Formation of through-holes on silicon wafer by optical excitation electropolishing method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 2A, p. 378, 2000.
- [22] F. Müller, A. Birner, J. Schilling, A. Li, K. Nielsch, U. Gösele, and V. Lehmann, "High aspect ratio microstructures based on anisotropic porous materials," *Microsystem technologies*, vol. 8, no. 1, pp. 7–9, 2002.
- [23] M. Beale, N. Chew, M. Uren, A. Cullis, and J. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 46, p. 86, 1985.
- [24] X. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, USA, 2001.

- [25] X. Zhang, "Morphology and formation mechanisms of porous silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, p. C69, 2004.
- [26] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, and K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 8, p. 1739, 1994.
- [27] D. Brumhead, L. Canham, D. Seekings, and P. Tufon, "Gravimetric analysis of pore nucleation and propagation in anodised silicon," *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 2-3, pp. 191–197, 1993.
- [28] V. Lehmann, *Electrochemistry of silicon*. Wiley-VCH Weinheim, Germany, 2002.
- [29] S. Gregg and K. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, London, UK and New-York, USA, 1982.
- [30] T. Lohner, M. Fried, P. Petrik, O. Polgar, J. Gyulai, and W. Lehnert, "Ellipsometric characterization of oxidized porous silicon layer structures," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 182–187, 2000.
- [31] V. Lehmann, "Developments in porous silicon research," *Materials letters*, vol. 28, no. 4-6, pp. 245–249, 1996.
- [32] P. Searson, J. Macaulay, and S. Prokes, "The formation, morphology, and optical properties of porous silicon structures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, p. 3373, 1992.
- [33] V. Parkhutik, "Porous silicon—mechanisms of growth and applications," *Solid-State Electronics*, vol. 43, no. 6, pp. 1121–1141, 1999.
- [34] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, and F. Muller, "Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films," *Applied Physics Letters*, vol. 59, p. 304, 1991.
- [35] A. Bsiesy, Y. Nicolau, A. Ermolieff, F. Muller, and F. Gaspard, "Electroluminescence from n⁺-type porous silicon contacted with layer-by-layer deposited polyaniline," *Thin Solid Films*, vol. 255, no. 1-2, pp. 43–48, 1995.
- [36] R. Anderson, R. Muller, and C. Tobias, "Investigations of the electrical properties of porous silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, p. 3406, 1991.

- [37] V. Lysenko, P. Roussel, G. Delhomme, V. Rossokhaty, V. Strikha, A. Dittmar, D. Barbier, N. Jaffrezic-Renault, and C. Martelet, "Oxidized porous silicon: a new approach in support thermal isolation of thermopile-based biosensors," *Sensors and Actuators A: Physical Actuators: A. Physical*, vol. 67, no. 1-3, pp. 205–210, 1998.
- [38] F. Alvarez, D. Jou, and A. Sellitto, "Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: A phonon hydrodynamic approach," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 033103, 2010.
- [39] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, "Formation and application of porous silicon," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 39, no. 4, pp. 93–141, 2002.
- [40] A-S. Royet, R. Cuchet, D. Pellissier, P. Ancey, "On the investigation of spiral inductors processed on si substrates with thick porous si layers," in *33rd Conferences on European Solid-State Device Research, ESSDERC'03*. IEEE, 16-18 sept. 2003, pp. 111–114.
- [41] C. Populaire, B. Remaki, M. Armenean, E. Perrin, O. Beuf, H. Saint-Jalmes, and D. Barbier, "Integrated RF micro-coils on porous silicon," *Proceedings of IEEE Sensors*, vol. 2, pp. 1064–1066, 2004.
- [42] V. Lehmann and S. Rönnebeck, "The physics of macropore formation in low-doped p-type silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 8, p. 2968, 1999.
- [43] J. Von Behren, T. Van Buuren, M. Zacharias, E. Chimowitz, and P. Fauchet, "Quantum confinement in nanoscale silicon: The correlation of size with bandgap and luminescence," *Solid State Communications*, vol. 105, no. 5, pp. 317–322, 1998.
- [44] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. Ginoux, "Porosity and pore size distributions of porous silicon layers," *Journal of the electrochemical society*, vol. 134, p. 1994, 1987.
- [45] H. Sohn, S. Létant, M. Sailor, and W. Trogler, "Detection of fluorophosphonate chemical warfare agents by catalytic hydrolysis with a porous silicon interferometer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 22, pp. 5399–5400, 2000.
- [46] P. McCord, S. Yau, and A. Bard, "Chemiluminescence of anodized and etched silicon: Evidence for a luminescent siloxene-like layer on porous silicon," *Science*, vol. 257, no. 5066, p. 68, 1992.

- [47] M. Plessis, "Properties of porous silicon nano-explosive devices," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 135, no. 2, pp. 666–674, 2007.
- [48] A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion, T. Neghina, S. Petrescu, N. Moldovan, C. Paduraru, and A. Raducanu, "Porous silicon matrix for applications in biology," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 5, pp. 440–449, 2003.
- [49] A. Agrawal, B. Nehilla, K. Reisig, T. Gaborski, D. Fang, C. Striemer, P. Fauchet, and J. McGrath, "Porous nanocrystalline silicon membranes as highly permeable and molecularly thin substrates for cell culture," *Biomaterials*, 2010.
- [50] L. Canham, *Properties of porous silicon*. London: IEE-books, 1999, ch. Biomedical applications of porous silicon.
- [51] M. Thönissen, S. Billat, M. Krüger, H. Lüth, M. Berger, U. Frotscher, and U. Rossow, "Depth inhomogeneity of porous silicon layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, p. 2990, 1996.
- [52] A. Parisini, R. Angelucci, L. Dori, A. Poggi, P. Maccagnani, G. Cardinali, G. Amato, G. Lerondel, and D. Midellino, "TEM characterisation of porous silicon," *Micron*, vol. 31, no. 3, pp. 223–230, 2000.
- [53] J. Anto Pradeep, P. Gogoi, and P. Agarwal, "Single and multilayer porous silicon structures for photonic applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 19-25, pp. 2544–2547, 2008.
- [54] Y. Ding, Z. Liu, L. Liu, and Z. Li, "A surface micromachining process for suspended RF-MEMS applications using porous silicon," *Microsystem Technologies*, vol. 9, no. 6, pp. 470–473, 2003.
- [55] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel, "A new process for the manufacturing of reproducible mesoporous silicon membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 280, no. 1-2, pp. 494–500, 2006.
- [56] T. Teng, "An Investigation of the Application of Porous Silicon Layers to the Dielectric Isolation of Integrated Circuits," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, p. 870, 1979.

- [57] R. Welty, S. Park, P. Asbeck, K. Dancil, and M. Sailor, "Porous silicon technology for RF integrated circuit applications," in *1998 Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, 1998. Digest of Papers, 1998*, pp. 160–163.
- [58] V. Lysenko, S. Perichon, B. Remaki, D. Barbier, and B. Champagnon, "Thermal conductivity of thick meso-porous silicon layers by micro-Raman scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 6841, 1999.
- [59] G. Gesele, J. Linsmeier, V. Drach, J. Fricke, and R. Arens-Fischer, "Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, p. 2911, 1997.
- [60] S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, and M. Roy, "Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors," *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 6, pp. 2180–2184, 2007.
- [61] V. Lehmann and U. Grüning, "The limits of macropore array fabrication," *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 13–17, 1997.
- [62] S. Matthias, F. Müller, J. Schilling, and U. Gösele, "Pushing the limits of macroporous silicon etching," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 80, no. 7, pp. 1391–1396, 2005.
- [63] T. Trifonov, A. Rodriguez, L. Marsal, J. Pallarès, and R. Alcubilla, "Macroporous silicon: A versatile material for 3D structure fabrication," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 141, no. 2, pp. 662–669, 2008.
- [64] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, and J. Willer, "A novel capacitor technology based on porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 276, no. 1-2, pp. 138–142, 1996.
- [65] L. Wang, A. Nichelatti, H. Schellevis, C. de Boer, C. Visser, T. Nguyen, and P. Sarro, "High aspect ratio through-wafer interconnections for 3D-microsystems," in *IEEE The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto, 2003*, pp. 634–637.
- [66] D. Turner, "On the mechanism of chemically etching germanium and silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 107, p. 810, 1960.

- [67] R. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R. Vasquez, "Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches," *Applied Physics Letters*, vol. 60, p. 995, 1992.
- [68] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, and M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching," *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, pp. 9–12, 1997.
- [69] M. Winton, S. Russell, and R. Gronsky, "Observation of competing etches in chemically etched porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, p. 436, 1997.
- [70] S. Kalem and M. Rosenbauer, "Optical and structural investigation of stain etched silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 2551, 1995.
- [71] M. Nahidi and K. Kolasinski, "Effects of stain etchant composition on the photoluminescence and morphology of porous silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, p. C19, 2006.
- [72] K. Kolasinski, "Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, no. 1-2, pp. 73–83, 2005.
- [73] S. Subramanian and S. Limaye, "Low-cost commercial production of porous silicon powders via chemical etching," in *7th International Conference on Porous Semiconductors Science and Technology, Valencia, Spain, 2010*.
- [74] X. Li and P. W. Bohn, "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 16, pp. 2572–2574, 2000.
- [75] S. Chattopadhyay, X. Li, and P. Bohn, "In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 6134, 2002.
- [76] C. Chartier, S. Bastide, and C. Levy-Clement, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 17, pp. 5509–5516, 2008.
- [77] H. Asoh, S. Sakamoto, and S. Ono, "Metal patterning on silicon surface by site-selective electroless deposition through colloidal crystal templating," *Journal of colloid and interface science*, vol. 316, no. 2, pp. 547–552, 2007.
- [78] H. Asoh, F. Arai, and S. Ono, "Effect of noble metal catalyst species on the morphology of macroporous silicon formed by metal-assisted chemical etching," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 22, pp. 5142–5148, 2009.

- [79] J. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze, S. Fella, and R. Wehrspohn, "Quantitative analysis of the morphology of macropores on low-doped p-Si," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, p. C511, 2002.
- [80] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart, "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 11–22, 2000.
- [81] L. Santinacci and T. Djenizian, "Electrochemical pore formation onto semiconductor surfaces," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 11, no. 9, pp. 964–983, 2008.
- [82] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger, and H. Föll, "Crystal orientation dependence and anisotropic properties of macropore formation of p- and n-type silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, p. E267, 2001.
- [83] S. Lölkes, M. Christophersen, S. Langa, J. Carstensen, and H. Föll, "Selforganized formation of crystallographically oriented octahedral cavities during electrochemical pore etching," *Materials Science and Engineering B*, vol. 101, no. 1-3, pp. 159–163, 2003.
- [84] X. Zhang, "Mechanism of Pore Formation on n-Type Silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, p. 3750, 1991.
- [85] P. Kleimann, J. Linnros, and S. Petersson, "Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 29–33, 2000.
- [86] M. Christophersen, J. Carstensen, A. Feuerhake, and H. Föll, "Crystal orientation and electrolyte dependence for macropore nucleation and stable growth on p-type Si," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 194–198, 2000.
- [87] N. Chiboub, N. Gabouze, J. Chazalviel, F. Ozanam, S. Moulay, and A. Manseri, "Nanopore formation on low-doped p-type silicon under illumination," *Applied Surface Science*, vol. 256, p. 3826, 2010.
- [88] G. Barillaro, A. Nannini, and F. Pieri, "Dimensional constraints on high aspect ratio silicon microstructures fabricated by HF photoelectrochemical etching," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, p. C180, 2002.
- [89] H. Unno, K. Imai, and S. Muramoto, "Dissolution Reaction Effect on Porous-Silicon Density," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 134, p. 645, 1987.

- [90] M. Guendouz, P. Joubert, and M. Sarret, "Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 43–47, 2000.
- [91] K. Kordas, J. Remes, S. Beke, T. Hu, and S. Leppävuori, "Manufacturing of porous silicon; porosity and thickness dependence on electrolyte composition," *Applied Surface Science*, vol. 178, no. 1-4, pp. 190–193, 2001.
- [92] I. Celigieta, S. Arana, F. Gracia, and E. Castano, "Selective formation of porous silicon using silicon nitride and SU-8 masks for electroluminescence applications," in *Electron Devices, 2005 Spanish Conference on*. IEEE, 2005, pp. 331–334.
- [93] V. Starkov, E. Gavrilin, J. Konle, H. Presting, A. Vyatkin, and U. König, "SU8 photoresist as an etch mask for local deep anodic etching of silicon," *physica status solidi (a)*, vol. 197, no. 1, pp. 150–157, 2003.
- [94] P. Steiner and W. Lang, "Micromachining applications of porous silicon," *Thin Solid Films*, vol. 255, no. 1-2, pp. 52–58, 1995.
- [95] G. Kaltsas and A. Nassiopoulou, "Frontside bulk silicon micromachining using porous-silicon technology," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 65, no. 2-3, pp. 175–179, 1998.
- [96] S. Desplobain, "Etude et réalisation de couches de diffusion de gaz en silicium poreux appliquées à la fabrication de micropiles à hydrogène," Mémoire de Thèse, Université de Tours, 2009.
- [97] A. Splinter, O. Bartels, and W. Benecke, "Thick porous silicon formation using implanted mask technology," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 76, no. 1-3, pp. 354–360, 2001.
- [98] T. Homma, H. Sato, K. Mori, T. Osaka, and S. Shoji, "Area-selective formation of macropore array by anisotropic electrochemical etching on an n-Si (100) surface in aqueous HF solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 12, pp. 5724–5727, 2005.
- [99] H. Wang, B. Welker, Y. Gao, J. Federici, and R. Levy, "Photolithographic patterning of porous silicon using silicon nitride and silicon carbide masks," *Materials Letters*, vol. 23, no. 4-6, pp. 209–214, 1995.

- [100] G. Jellison Jr, V. Merkulov, A. Poretzky, D. Geohegan, G. Eres, D. Lowndes, and J. Caughman, "Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 377, no. 378, pp. 68–73, 2000.
- [101] T. Makino, "Composition and Structure Control by Source Gas Ratio in LPCVD SiN," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 130, p. 450, 1983.
- [102] L. Cai, A. Rohatgi, D. Yang, and M. El-Sayed, "Effects of rapid thermal anneal on refractive index and hydrogen content of plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, p. 5384, 1996.
- [103] J.-F. Lelievre, "Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques," Ph.D. dissertation, INSA de Lyon, 2007.
- [104] M. Ojanen, P. Kärhä, and E. Ikonen, "Spectral irradiance model for tungsten halogen lamps in 340-850 nm wavelength range," *Applied optics*, vol. 49, no. 5, pp. 880–886, 2010.
- [105] D. Molinero, E. Valera, A. Lazaro, D. Girbau, A. Rodriguez, L. Pradell, and R. Alcubilla, "Properties of oxidized porous silicon as insulator material for RF applications," in *2005 Spanish Conference on Electron Devices*, 2005, pp. 131–133.
- [106] F. Zacharatos, H. Contopanagos, and A. Nassiopoulou, "Optimized Porous Si Microplate Technology for On-Chip Local RF Isolation," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 56, no. 11, pp. 2733–2738, 2009.
- [107] C. Nam and Y. Kwon, "High-performance planar inductor on thick oxidized porous silicon (OPS) substrate," *Microwave and Guided Wave Letters, IEEE*, vol. 7, no. 8, pp. 236–238, 2002.
- [108] H.-S. Kim, D. Zheng, A. Becker, and Y.-H. Xie, "Spiral inductors on Si p/p+ substrates with resonant frequency of 20 GHz," *IEEE electron devices letters*, vol. 22, p. 275, 2001.
- [109] A.-S. Royer, R. Cuchet, D. Pellissier, and P. Ancey, "On the investigation of spiral inductors processed on Si substrates with thick porous Si layers," *ESDERC proceedings*, p. 111, 2003.
- [110] K. Chong, X. Zhang, H. D. Tu, K., A. Chang, and Y. Xie, "Three dimensional substrate impedance engineering based on p-/p+ substrate for mixed signal system-on-chip," *IEEE Transactions on elec. Dev.*, vol. 52, p. 2440, 2005.

- [111] Y. Xie, M. Frei, A. Becker, C. King, D. Kossives, L. Gomez, and S. Theiss, "An approach for fabricating high performance inductors on low-resistivity substrates," *IEEE Journal of solid state circuit*, vol. 33, p. 1433, 1998.
- [112] G. Gautier, P. Leduc, J. Semai, and L. Ventura, "Thick microporous silicon isolation layers for integrated RF inductors," *physica status solidi (c)*, vol. 5, no. 12, pp. 3667–3670, 2008.
- [113] T. Cox, "Properties of porous silicon," *Datareviews series*, vol. 18, p. 187, 1997.
- [114] H.-S. Kim, K. Chong, and Y.-H. Xie, "The promising role of porous Si in mixed-signal integrated circuit technology," *Physica Statu Solidi (a)*, vol. 197, p. 269, 2003.
- [115] A. Denton and N. Ashcroft, "Vegard's law," *Physical Review A*, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164, 1991.
- [116] P. Kan and T. Finstad, "Oxidation of macroporous silicon for thick thermal insulation," *Materials Science and Engineering B*, vol. 118, no. 1-3, pp. 289–292, 2005.
- [117] G. Gautier, "Etude de procédé d'élaboration de substrats mixtes silicium/silicium poreux pour l'intégration de systèmes microélectroniques," *Mémoire d'habilitation à diriger des recherches*, Université de Tours, 2010.
- [118] K. Imai and H. Unno, "FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon) technology and its application to LSI's," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 31, no. 3, pp. 297–302, 2005.
- [119] L. Chen and V. Varadan, *Microwave electronics: measurement and materials characterization*. John Wiley & Sons Inc, 2004.
- [120] L. Fourneaud, L. Dussopt, and F. Ndajigimana, "Caractérisation électromagnétique non destructive par sonde coaxiale," in *16emes Journée Nationales Microondes, Grenoble*, 2009.
- [121] M. Helier, M. Ney, and C. Pichot, "Structures de guidage HF: Propagation et géométrie," *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. 4, no. E1170, p. E1170, 2003.
- [122] J. Hinojosa, "S-parameter broadband measurements on-coplanar and fast extraction of the substrate intrinsic properties," *Microwave and Wireless Components Letters, IEEE*, vol. 11, no. 2, pp. 80–82, 2002.

- [123] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, W. Schirmacher, and M. Eberhard, "Hopping transport on a fractal: ac conductivity of porous silicon," *Physical Review B*, vol. 51, no. 4, pp. 2199–2213, 1995.
- [124] H. Contopanagos and A. Nassiopoulou, "Design and simulation of integrated inductors on porous silicon in CMOS-compatible processes," *Solid-State Electronics*, vol. 50, no. 7-8, pp. 1283–1290, 2006.
- [125] P. Combes and R. Crampagne, "Circuits passifs hyperfréquences: Eléments passifs réciproques," *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. 4, no. E1403, p. E1403, 2003.
- [126] R. Wehrspohn, J. Chazalviel, and F. Ozanam, "Macropore Formation in Highly Resistive p-Type Crystalline Silicon," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, p. 2958, 1998.
- [127] J. N. Chazalviel and F. Ozanam, *Ordered porous nanostructures and applications*, ser. Nanostructure science and technology. Springer, 2005, ch. Macropores in p-type silicon.
- [128] M. Carbone and R. Caminiti, "Fragmentation pathways of acetic acid upon adsorption on Si (1 0 0) 2× 1," *Surface Science*, vol. 602, pp. 852–858, 2008.
- [129] K. Chandrasekaran and J. Bockris, "In-situ FTIR reflection spectroscopy for the semiconductor electrolyte interfaces," *Surface Science*, vol. 175, no. 3, pp. 623–650, 1986.
- [130] J. Semai, G. Gautier, and L. Ventura, "Study of Thick Microporous Silicon Layer from Highly Resistive Silicon," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 6, pp. 3652–3656, 2009.
- [131] S. Setzu, G. Lerondel, and R. Romestain, "Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, p. 3129, 1998.
- [132] V. Lysenko, L. Boarino, M. Bertola, B. Remaki, A. Dittmar, G. Amato, and D. Barbier, "Theoretical and experimental study of heat conduction in as-prepared and oxidized mesoporous silicon," *Microelectronics Journal*, vol. 30, no. 11, pp. 1141–1147, 1999.
- [133] A. Silva, T. Silva, O. Nakamura, M. d'Aguiar Neto, I. Pepe, L. Roman, and E. Veje, "Thermal and optical properties of porous silicon," *Materials Research*, vol. 4, pp. 23–26, 2001.

- [134] X. Zhang, S. Collins, and R. Smith, "Porous silicon formation and electropolishing of silicon by anodic polarization in HF solution," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 136, p. 1561, 1989.
- [135] H. Föll, M. Leisner, A. Cojocar, and J. Carstensen, "Macroporous Semiconductors," *Materials*, vol. 3, pp. 3006–3076, 2010.
- [136] L. Canham, M. Houlton, W. Leong, C. Pickering, and J. Keen, "Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 70, p. 422, 1991.
- [137] A. Nicolson and G. Ross, "Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques," *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, vol. 19, no. 4, pp. 377–382, 1970.
- [138] H. Cho and D. Burk, "A three-step method for the de-embedding of high-frequency S-parameter measurements," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 38, no. 6, pp. 1371–1375, 2002.
- [139] N. Ranganathan, L. Ebin, L. Linn, W. Lee, O. Navas, V. Kripesh, and N. Balasubramanian, "Integration of high aspect ratio tapered silicon via for through-silicon interconnection," in *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*. IEEE, 2008, pp. 859–865.
- [140] W. Worwag and T. Dory, "Copper via plating in three dimensional interconnects," in *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC'07. Proceedings. 57th*. IEEE, 2007, pp. 842–846.
- [141] S. Burkett, X. Qiao, D. Temple, B. Stoner, and G. McGuire, "Advanced processing techniques for through-wafer interconnects," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 22, p. 248, 2004.
- [142] X. Badel, "Electrochemically etched pore arrays in silicon for X-ray imaging detectors," Ph.D. dissertation, Royal Institute of Technology (KTH), 2005.
- [143] U. Gruning, V. Lehmann, S. Ottow, and K. Busch, "Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centered at 5 μm ," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 6, pp. 747–749, 1996.

- [144] S. Matthias, F. Müller, and U. Gösele, "Controlled nonuniformity in macroporous silicon pore growth," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 224106, 2005.
- [145] E. Astrova and A. Nechitailov, "Electrochemical etching of macropores in silicon with grooved etch seeds," *Semiconductors*, vol. 42, pp. 746–751, 2008.
- [146] E. Astrova, V. Tolmachev, G. Fedulova, V. Melnikov, A. Ankudinov, and T. Perova, "Optical properties of one-dimensional photonic crystals fabricated by photo-electrochemical etching of silicon," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 98, no. 3, pp. 571–581, 2010.
- [147] E. Astrova, G. Fedulova, and E. Guschina, "Formation of 2D photonic crystal bars by simultaneous photoelectrochemical etching of trenches and macropores in silicon," *Semiconductors*, vol. 44, no. 12, pp. 1617–1623, 2010.
- [148] G. Laffite, M. Roumanie, C. Gourgon, C. Perret, J. Boussey, and P. Kleimann, "Formation of Submicrometer Pore Arrays by Electrochemical Etching of Silicon and Nanoimprint Lithography," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, p. D10, 2011.
- [149] K. Chao, S. Kao, C. Yang, M. Hseu, and T. Tsai, "Formation of high aspect ratio macropore array on p-type silicon," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 3, p. 489, 2000.
- [150] K. Kobayashi, F. Harraz, S. Izuo, T. Sakka, and Y. Ogata, "Macropore growth in a prepatterned p-type silicon wafer," *physica status solidi (a)*, vol. 204, no. 5, pp. 1321–1326, 2007.
- [151] X. Badel, J. Linnros, and P. Kleimann, "Electrochemical etching of n-type silicon based on carrier injection from a back side pn junction," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 6, p. C79, 2003.
- [152] C. Fang, E. Foca, S. Xu, J. Carstensen, and H. Foll, "Deep silicon macropores filled with copper by electrodeposition," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, no. 1, pp. D45–D49, 2007.
- [153] J. Van den Meerakker, R. Elfrink, F. Roozeboom, and J. Verhoeven, "Etching of deep macropores in 6 in. Si wafers," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 2757, 2000.

- [154] T. Geppert, S. Schweizer, U. Gösele, and R. Wehrspohn, "Deep trench etching in macroporous silicon," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 84, no. 3, pp. 237–242, 2006.
- [155] Y. Tao and M. Esashi, "Local formation of macroporous silicon through a mask," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, p. 1411, 2004.
- [156] B. Morillon, "Etude de la thermomigration de l'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de puissance bidirectionnels," Mémoire de thèse, INSA de Rennes, 2002.
- [157] B. Morillon, J. Dilhac, C. Ganibal, and C. Anceau, "Study of aluminum thermomigration as a low thermal budget technique for innovative power devices," *Microelectronics Reliability*, vol. 43, no. 4, pp. 565–569, 2003.
- [158] G. Gautier, L. Ventura, R. Jérésian, S. Kouassi, C. Leborgne, B. Morillon, and M. Roy, "Deep trench etching combining aluminum thermomigration and electrochemical silicon dissolution," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 212501, 2006.
- [159] S. Kouassi, G. Gautier, L. Ventura, J. Semai, C. Boulmer-Leborgne, B. Morillon, and M. Roy, "Innovative electrochemical deep etching technique involving aluminum thermomigration," *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 6, pp. 2175–2179, 2007.
- [160] S. Kouassi, "Synthèse de nanotubes de carbone dans le cadre de la mise en oeuvre de substrats texturés pour l'intégration 3D," Mémoire de thèse, Université d'Orléans, 2008.
- [161] C. Lévy-Clément, A. Lagoubi, and M. Tomkiewicz, "Morphology of Porous n-Type Silicon Obtained by Photoelectrochemical Etching," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, p. 958, 1994.
- [162] A. Benilov, M. Cabrera, V. Skryshevsky, and J. Martin, "Porous silicon localization for implementation in matrix biosensors," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, no. 2-3, pp. 221–225, 2007.
- [163] X. Bao, J. Jiao, Y. Wang, Y. Zhang, D. Ge, K. Na, and H. Choi, "One-dimensional mesopore-array formation on low doped N-type silicon," *Electrochemistry communications*, vol. 9, no. 7, pp. 1491–1496, 2007.
- [164] J. Carstensen, M. Christophersen, and H. Föll, "Pore formation mechanisms for the Si-HF system," *Materials Science and Engineering B*, vol. 69, pp. 23–28, 2000.

Annexes

Annexe 1 Temperature gradient zone melting (TGZM)

1. Principe et procédé

La technique de dopage par TGZM est basée sur le principe du phénomène de thermomigration qui a été décrit en 1926 par W.G. Whitman [1] pour expliquer l'auto-désalinisation des glaces formées à partir d'eau de mer dans la banquise arctique. La dénomination TGZM a été donnée par W.G Pfann dans les années 50 [2]. C'est peu après cette époque que la thermomigration fût appliquée à des procédés de microélectronique. Plus récemment, il a été confirmé, à travers les travaux de thèse de B. Morillon menés au sein de l'entreprise STMicroelectronics de Tours, que la TGZM d'aluminium pouvait être considérée comme un outil de fabrication industriel à part entière [3, 4].

Le principe du procédé et les différentes étapes de migration de l'aluminium dans le silicium sont représentés sur la figure 1. La migration de l'aluminium selon le procédé TGZM est effectuée dans un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing). L'aluminium est déposé par PVD en couche d'au moins 3 μm d'épaisseur. Il est ensuite gravé de manière à dessiner les motifs des futurs caissons p^+ (cf. figure 1.a). La plaquette métallisée est placée dans le four RTA entre une batterie de lampes halogènes alignées et un corps noir. L'énergie rayonnée par les lampes permet à la plaquette éclairée d'atteindre des niveaux de températures supérieurs à 1300°C. Le corps noir sous la plaquette sert à absorber l'énergie rayonnée par la plaquette, créant ainsi un gradient de température constant sur toute l'épaisseur de la plaquette. La température d'eutectique de l'alliage Al-Si est de 577°C. En travaillant au dessus de cette température, (aux alentours de 1300°C), un alliage liquide Al-Si peut-être formé à la surface du silicium au niveau de la couche d'aluminium (cf. figure 1.b). Sous l'effet du gradient de température, la goutte ainsi formée commence à migrer (cf. figure 1.c) en suivant la direction du gradient vertical de température. En effet, la concentration en silicium est plus importante du côté le plus chaud de la goutte (vers la face avant de la plaquette) que du côté le plus froid (vers la face arrière). Ce gradient de concentration, induit par le gradient de température, force la diffusion des atomes de silicium du côté le plus chaud de la goutte vers le côté le plus froid. Par conséquent, la goutte migre de la face arrière (côté froid) vers la face avant (côté chaud) de la plaquette, laissant derrière elle un chemin recristallisé très fortement dopé Al (p^+) (figure 1.d). La vitesse de migration est très élevée (environ 70 $\mu\text{m}/\text{min}$) ce qui fait de la TGZM une technique de dopage rapide avec un bilan thermique modéré pour l'obtention de caissons profonds fortement dopés.

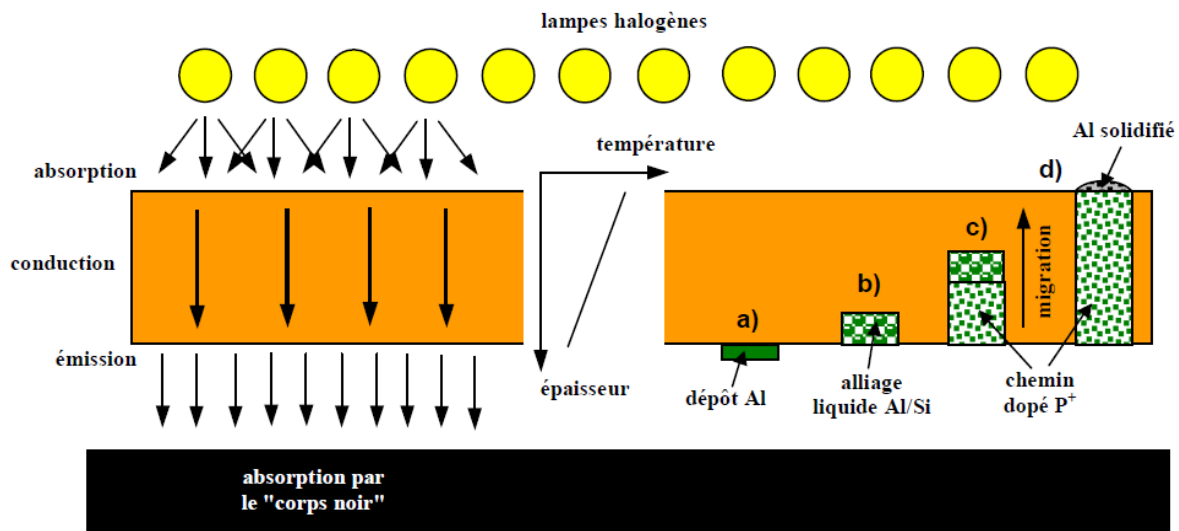


Figure 1. Principe de la thermomigration d'aluminium sous l'effet d'un gradient vertical de température (schéma tiré de [3])

2. Caractéristiques des caissons obtenus par TGZM

2.1. Dopage

Les caissons obtenus par TGZM sont fortement anisotropes car orientés par le gradient de température. La concentration de dopage de ces caissons ne varie pas avec la profondeur car elle est fixée par la solubilité limite de l'aluminium dans le silicium. Le niveau de dopage mesuré par spreading resistance atteint $N_{Al} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (voir la figure 2.a). Cette mesure a été effectuée sur des substrats présentant des motifs en double-grilles (cf. figure 2.b) dont la migration a pu être optimisée au cours de la thèse de B. Morillon [3]. De plus, comme on peut le voir sur la figure 2.a, la jonction entre la zone dopée p^+ et substrat type n est très abrupte, ce qui confirme l'anisotropie de la migration de l'aluminium. A noter que cette distribution ne saurait être obtenue par une technique de diffusion classique, du bore par exemple.

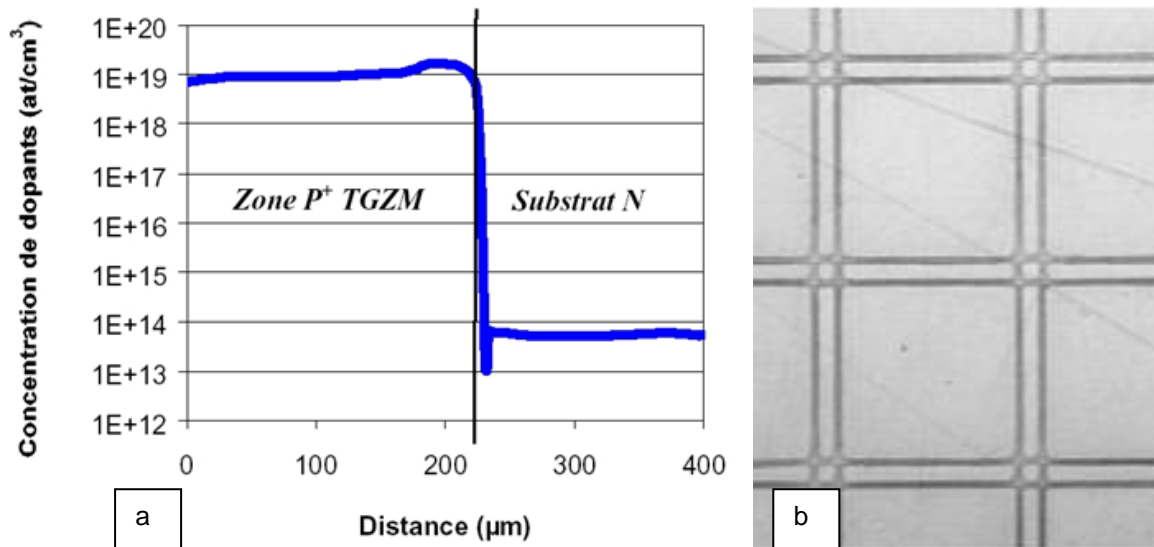


Figure 2. Mesure par spreading resistance de la concentration de dopage à la jonction p^+n (a), formée par la thermomigration d'aluminium dans une plaquette de silicium de type n faiblement dopé, (b) diffusés en double-grilles

2.2. Forme et géométrie

De manière générale, comme nous avons pu le voir, le recuit TGZM forme des chemins dopés fortement anisotropes. La migration de la goutte est néanmoins influencée par la cristallographie. En effet, la vitesse de migration suivant les plan $\{111\}$ est la plus lente. Il s'en suit, dans un substrat de silicium de plan $\{100\}$, un facetage de l'extrémité de la goutte suivant les plans $\{111\}$ [3, 5].

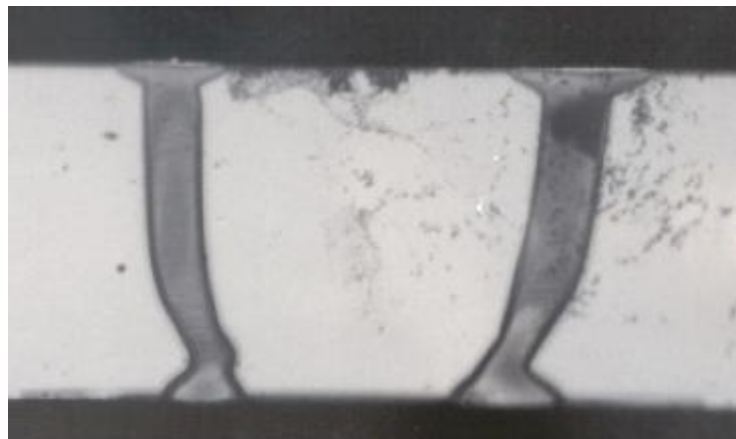


Figure 3. Déviation des caissons par influence mutuelle (tiré de [3])

D'autre part, la direction de migration de la goutte, généralement suivant le gradient principal de température (orthogonal à la surface de la plaquette), peut se trouver dévié par l'interaction de deux gouttes proches (figure 3). D'autre part, si l'uniformité du gradient de

température n'est pas garantie, la trajectoire des gouttes peut également être déviée [3]. La direction des caissons dopés résultants ne sera alors pas orthogonale à la surface, voire pourra ne pas être rectiligne du tout.

Enfin, notons que la goutte peut avoir tendance à s'évaser en fin de recuit si le gradient de température devait être maintenu trop longtemps après l'émergence de la goutte. Afin de pallier ce phénomène, on prendra soin de contrôler l'émergence des gouttes d'alliage sur la face la plus chaude de la plaque [5].

3. Limitations de la méthode et défauts cristallins

La TGZM souffre de limitations qui doivent être soulignées. Tout d'abord, le four ne permet le recuit que d'une plaquette à la fois. Ceci vient pondérer la rapidité du procédé. Ensuite, le procédé est très complexe et dépend de nombreux paramètres tels que l'orientation cristalline du substrat, la quantité d'aluminium devant migrer et la géométrie des motifs. Pour l'instant, le procédé n'est optimisé que pour des motifs en double-grilles. D'autre part, les contraintes générées lors de la migration de l'alliage liquide dans le substrat de silicium entraîne après traitement des déformations de plaquettes très importantes. De plus, à la fin du procédé, on constate la formation de couches résultantes indésirables (mulite ou alumine suivant que la plaquette ait été préalablement oxydée ou non).

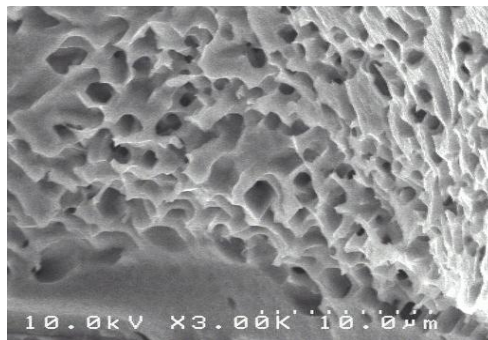


Figure 4. Défauts pouvant être liés à la présence de dislocations générés au voisinage des caissons dopés par le recuit TGZM et révélé par anodisation sélective du caisson p^+ .

Notons, que le caisson dopé, formé dans le sillage de la goutte, est cristallin. L'alliage en fusion se recristallise à partir du germe formé par les bords de la goutte. Cette recristallisation n'est cependant pas exempte de défauts. Ainsi, des dislocations peuvent être détectées tout le long des caissons dopés [3]. La présence de ces dislocation est peut-être liée à certains défauts révélés par l'anodisation sur les parois monocristallines, telles qu'on peut les constater sur la figure 4. D'autre part, une zone poly-cristalline subsiste au niveau de la face d'entrée de la goutte d'alliage.

Pour finir, notons qu'une quantité minimale d'aluminium est nécessaire pour une migration totale de la goutte. Une épaisseur minimale d'aluminium est donc requise pour faire migrer l'intégralité d'un motif. A l'inverse, une épaisseur plus importante entraînerait, au début du recuit TGZM, un étalement trop important de l'alliage en surface et la perte de la résolution des motifs. Plus gênant encore, du fait de l'étalement inévitable de la goutte, il existe une surface minimale d'aluminium en deçà de laquelle la migration totale n'est pas possible. Ainsi, B. Morillon a montré qu'il existait une épaisseur d'aluminium optimale correspondant à 3 μm sur ses plaquettes de silicium [3]. Toutes ces contraintes se répercutent directement sur la dimension minimale des caissons accessibles et donc des tranchées qu'il sera possible de graver électrochimiquement. La largeur maximale des tranchées est, quant à elle, gouvernée par la stabilité mécanique du système, composé par le silicium cristallin et la goutte d'alliage lors du recuit.

Référence bibliographique de l'annexe 1

- [1] W. Whitman, "Elimination of salt from sea-water ice," *American Journal of Science*, vol. 5, no. 62, p. 126, 1926.
- [2] W. Pfann, "Temperature gradient zone melting," *Metals Transactions AIME*, vol. 203, p. 961, 1955.
- [3] B. Morillon, "Etude de la thermomigration de l'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de puissance bidirectionnels," *Mémoire de thèse*, INSA de Rennes, 2002.
- [4] B. Morillon, J. Dilhac, C. Ganibal, and C. Anceau, "Study of aluminum thermomigration as a low thermal budget technique for innovative power devices," *Microelectronics Reliability*, vol. 43, no. 4, pp. 565–569, 2003.
- [5] G. Gautier, "Etude de procédé d'élaboration de substrats mixtes silicium/silicium poreux pour l'intégration de systèmes microélectroniques," *Mémoire d'habilitation à diriger des recherches*, Université de Tours, 2010.

Liste de Publications

Articles de revues internationales

L. Coudron, G. Gautier, B. Morillon, S. Kouassi, T. Defforge, L. Ventura, "Thick microporous silicon layers etching involving p^+n backside hole injection in highly resistive n -type substrates", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 14, p H24, **2011**.

L. Coudron, G. Gautier, F. Cayrel, L. Ventura, "Influence of electrochemical parameters on the etching of n -type highly doped silicon in high concentration aqueous HF electrolytes", soumis à *Thin Solid Films*.

T. Defforge, **L. Coudron**, G. Gautier, S. Kouassi, W. Vervisch, F. Tran Van, L. Ventura, "Effect of low temperature and low concentration KOH etching on high aspect ratio silicon structures", accepté dans *Physica Status Solidi C*, à paraître en **2011**.

S. Kouassi, G. Gautier, S. Desplobain, **L. Coudron**, L. Ventura, "Macroporous silicon electrochemical etching for gas diffusion layers applications: effect of processing temperature", *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 297-301, p 887, **2010**.

Oraux dans conférences internationales avec comité de lecture et actes

L. Coudron, G. Gautier, B. Morillon, S. Kouassi, T. Defforge, L. Ventura, "Thick porous silicon layers etching involving $p+n$ backside hole injection in highly resistive n -type substrates", 7th International Conference on Porous Semiconductor Science & Technology 14-19 mars **2010**, Valence, Espagne.

L. Coudron, F. Casset, C. Durand, P. Renaux, E. Ollier, D. Bloch, P. Vairac, "Dynamic optical characterization of NEMS resonators", IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems **2008**, Orlando, USA.

Congrès nationaux

L. Coudron, G. Gautier, L. Ventura, "Gravure Anisotrope du silicium par voie électrolytique", 12^{ème} édition des Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, 18-20 mai **2009**, Lyon, France.

J. Billoue, G. Gautier, P. Leduc, **L. Coudron**, L. Ventura, "Intégration monolithique d'inductance RF sur substrats mixtes silicium – silicium poreux", 16^{ème} Journées Nationales Micro-ondes, 27-29 mai **2009**, Grenoble, France.

G. Gautier, P. Leduc, L. Ventura, **L. Coudron** et Guillaume Guégan, "Vers l'intégration monolithique d'inductances RF et de composants de puissance sur substrats mixtes silicium – silicium poreux", 12^{ème} édition du colloque Electronique de Puissance du Futur, 2-3 juillet **2008**, Tours, France.

Loïc COUDRON

Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion



Résumé

Ces travaux de thèse ont pour but l'évaluation et le développement de briques technologiques en silicium poreux répondant à la problématique de l'intégration monolithique 3D rattachée au concept du "more than Moore" : d'une part l'intégration sur silicium de composants passifs RF, d'autre part, la réalisation de chemins traversants d'interconnexion à fort facteur d'aspect par voie électrochimique. Dans un premier temps, différents substrats mixtes silicium / silicium poreux sont réalisés. Des inductances en cuivre, réalisées sur un substrat mésoporeux de 200 μm de profondeur et de porosité proche de 60%, atteignent des facteurs de qualité à 20 GHz jusqu'à 55% supérieurs à ceux mesurés sur silicium massif. Une perspective d'industrialisation de ce type d'application est à l'étude dans le cadre d'une thèse CIFRE. La gravure de matrices de pores à fort facteur d'aspect, bien qu'encore difficilement localisable en termes de qualité de périphérie, fait d'autre part l'objet de développements, notamment pour la fabrication de condensateurs à haute densité capacitive et de contacts d'interconnexions en cuivre.

Mots clefs :

silicium poreux, anodisation, gravure électrochimique, intégration monolithique, composant RF, via traversants.

Abstract

Those thesis works deal with the evaluation and the development of porous silicon technological step in order to answer some of the monolithic integration challenges bring by the "more than Moore" problematic in microelectronics industry: on one hand, the integration on silicon of passive RF devices, on the other hand, realization by electrochemical etching of through silicon via. In a first time, several mixed porous silicon / silicon substrat are realized. Copper inductors, realized on 200 μm thick and 60% porosity mesoporous layer, show a quality factor superior to 55% to the one obtained on massive silicon. Industrialization perspectives are on the line via a CIFRE PhD convention. In a second time, several electrochemical etching process are evaluated. Among them, high aspect ratio macropore array etching, although poorly localizable, allows many perspectives: copper via and high density capacitor.

Keywords:

Porous silicon, anodization, electrochemical etching, monolithic integration, RF components, through silicon via.