

Titre: Encapsulation hermétique de microbolomètres pour caméras infrarouges : optimisation et études in situ de l'instabilité des interfaces
Title:

Auteur: Dany Chagnon
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Chagnon, D. (2018). Encapsulation hermétique de microbolomètres pour caméras infrarouges : optimisation et études in situ de l'instabilité des interfaces [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3053/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3053/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Oussama Moutanabbir
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ENCAPSULATION HERMÉTIQUE DE MICROBOLOMÈTRES POUR CAMÉRAS
INFRAROUGES : OPTIMISATION ET ÉTUDES *IN SITU* DE L'INSTABILITÉ DES
INTERFACES

DANY CHAGNON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
JANVIER 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ENCAPSULATION HERMÉTIQUE DE MICROBOLOMÈTRES POUR CAMÉRAS
INFRAROUGES : OPTIMISATION ET ÉTUDES *IN SITU* DE L'INSTABILITÉ DES
INTERFACES

présentée par : CHAGNON Dany
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., président
M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre et directeur de recherche
M. PETER Yves-Alain, D. Sc., membre
M. FRÉCHETTE Luc, Ph. D., membre externe

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur Pr. Oussama Moutanabbir pour m'avoir convaincu d'entreprendre ce projet de recherche et de m'avoir soutenu tout au long de ce dernier. Sans son support et son expertise je ne serais jamais parvenu à réaliser un tel projet. J'aimerais également remercier les professeurs Luc Fréchette, Patrick Desjardins et Yves-Alain Peter pour avoir accepté de prendre le temps de lire et d'aider à améliorer ma thèse.

Ensuite, j'aimerais remercier mes collègues du groupe de recherche NHL pour de nombreuses et très intéressantes discussions. En particulier, j'aimerais remercier Zeinab Abboud, Simone Assali, Matthieu Fortin-Deschênes et Dilek Isik pour l'aide et l'expertise apportées en lien avec différentes techniques de caractérisation. Un grand merci également à Pierre Lévesque pour avoir partagé son expertise sur le LEEM/PEEM, Josianne Lefebvres pour son aide avec le AES et XPS et finalement Christophe Clément pour son support sur différents équipements en salle blanche. Je tiens également à mentionner l'aide que m'ont apportée différents stagiaires de recherche : Olivier Marchand Lemire, Gabriel Proulx, Marie-Pier Lafortune et Olivier Girard. Ce travail s'inscrivant dans le cadre d'une immense collaboration industrielle, j'aimerais remercier mes différents collaborateurs provenant du C2MI, de Teledyne DALSA Semiconducteur et de l'Université de Sherbrooke. Un grand merci à Pascal Newby, François Lewis et Jonathan Lachance pour à la fois avoir contribué aux discussions par leurs expertises, mais également pour avoir coordonné un projet aussi complexe. Merci également à Cédrik Coia et Jean-Philippe Déry pour de nombreuses discussions essentielles à mon projet. Je veux aussi remercier tous les chercheurs et scientifiques, tant du côté industriel qu'universitaire, impliqués dans le WP4.

Je n'aurais également pas pu passer à travers un tel projet sans le support de ma famille à travers ces cinq dernières années. Merci beaucoup pour ce support. Je tiens également à remercier mes amis et en particulier Jean-Philippe Coutu et Patrick Lavoie pour avoir su à la fois me motiver à poursuivre mon projet à travers ces dernières années et pour m'avoir fourni un échappatoire lorsque nécessaire.

Finalement, j'aimerais remercier le FRQNT, MITACS, CRSNG, CRC et FCI pour le soutien financier de mon projet. De même, ce projet n'aurait pas été possible sans les infrastructures de l'École Polytechnique de Montréal, de l'Université de Sherbrooke, du C2MI et de Teledyne DALSA Semiconducteur. Merci à tous pour avoir rendu ce projet possible.

RÉSUMÉ

Dans cette thèse, l'optimisation de l'encapsulation hermétique au niveau de la gaufre (WLP) de microbolomètres est faite par thermocompression de Au, AuSn TLP et AuSn eutectique. L'objectif principal de ce travail est d'obtenir une pression interne des puces sous 100 mTorr pendant 10 ans, correspondant à 50 mTorr après collage avec taux de fuite inférieur à $1.4 * 10^{-16}$ Pa*m³/s. Le collage doit être fait sur des tranches de 200 mm, à une température inférieure à 400°C et doit résister à des recuits à 450°C. Le taux de fuite visé étant inférieur à ceux publiés dans la littérature, cette optimisation doit passer par une compréhension poussée du comportement en fonction de la température des matériaux utilisés. Pour ce faire, de nombreuses techniques *in situ* (PEEM, AES, XPS) et *ex situ* (SEM, EDX, XRD, ERD, TEM) sont utilisées pour caractériser les couches avant, pendant et après recuits. La qualité du collage est évaluée par SAM, microscopie à rayon X, inspection de tranches décollées et mesures d'herméticité.

La première technique de collage tentée est la thermocompression de Au. Lors des essais effectués sur des piliers fabriqués par DRIE et ayant donc des parois à 90° de la surface, des craques se sont formées partout sur la surface, craques ayant mené à l'étude de la stabilité de la barrière anti-diffusion. Cette étude a démontré que l'exposition du TiN à l'atmosphère, appelée *stuffing*, augmente sa stabilité de 200°C. Les essais subséquents de collage sont faits sur une disposition non-uniforme des puces afin de réduire la surface de contact. Ces tests démontrent que l'ajout d'une couche d'adhésion de Ti entre TiN et Au améliore grandement la qualité du collage. Pour la dernière série de collages, effectuée sur une disposition uniforme des puces, aucun défaut n'a été observé par SAM ou FIB/SEM. Toutefois, l'herméticité mesurée par déflexion de membrane n'est pas suffisante pour l'application visée. De plus, le dépôt de la couche de Au étant difficile à intégrer dans la fabrication des dispositifs, la thermocompression de Au est rejetée.

L'optimisation du collage AuSn TLP débute par l'identification des épaisseurs et compositions de la couche de AuSn idéales, soient entre 3 et 3.5 μ m et entre 70 et 75 wt% de Au. Les défauts obtenus lors de ces collages sont des cavités près du centre du *seal ring* et une craque correspondant au plan de Kirkendall à 4/3 de l'épaisseur initiale de Au. Les mesures d'herméticité effectuées sur des puces collées avec ces paramètres ont montré que le taux de fuite est inférieur à la limite de détection de l'appareil ($< 10^{-16}$ Pa*m³/s). Par contre, la pression partielle de gaz nobles est importante. Puisque ceux-ci ne peuvent pas être éliminés par des trappes à gaz, un recuit avant collage est ajouté pour dégazer les couches, recuit qui

diminue grandement la qualité des collages subséquents. Cette dégradation de la qualité du collage a mené à la transition vers le collage eutectique AuSn et à l'étude de l'effet des recuits sur le AuSn.

L'étude de la stabilité du AuSn ayant identifié une couche d'oxyde dont la composition est modifiée lors du recuit, l'optimisation du collage eutectique AuSn passe par différentes techniques de nettoyage du AuSn. Le meilleur collage est obtenu pour une gravure au HF de la surface des tranches. Toutefois, ce nettoyage n'est pas compatible avec la fabrication des dispositifs et une gravure par plasma de Ar est donc utilisée pour l'encapsulation de puces fonctionnelles. Des mesures RGA ont donné des taux de fuite inférieurs à la limite de détection de l'appareil ($< 10^{-16}$ Pa*m³/s), mais des pressions internes à plus de 98% composées de Ar. L'optimisation du procédé de collage minimisant les dommages sur les bolomètres et limitant la présence de gaz nobles doit être faite pour améliorer la production industrielle.

Lors de recuits effectués sur des empilements Si/Ti/TiN/Au, deux types de défauts sont formés, soient des craques se propageant à partir du pourtour des échantillons et des *pinholes* permettant l'interdiffusion Au-Si à travers le TiN. Chacun de ces défauts forme une zone d'où la couche de Au a démouillé la surface du TiN (DZ) et une cavité sous le TiN. Le procédé de *stuffing* du TiN augmente la température de formation de ces défauts de 300 à 500°C par la création d'oxyde dans les joints de grains. La dynamique de l'interdiffusion Au-Si à travers un *pinhole* dans le TiN sans *stuffing* est étudiée par PEEM. De ces mesures, quatre régimes sont mis en évidence. Sous 350°C, la quantité de Si sur la surface de Au augmente, correspondant à la formation de la DZ. Entre 350 et 400°C, la quantité de Si sur la surface de Au demeure stable. Ensuite, cette quantité augmente rapidement jusqu'à 450°C, température à laquelle l'apport de Si passant du substrat à la surface arrête et le Si se redistribue sur la surface de Au. À 530°C, des craques se propagent et recouvrent l'échantillon, mettant fin à l'analyse.

Le comportement en fonction de la température du AuSn est évalué à l'aide de multiples techniques *in situ* et *ex situ*. Les mesures PEEM montrent un changement rapide de signal de la surface lorsque la température atteint 190°C. Cette modification est attribuée à une réduction du SnO₂ en TiO₂ suite à la diffusion du Ti à travers la couche de AuSn, diffusion accélérée par la transition de phase du AuSn à 190°C. Cette transition entraîne également la formation de gros grains parfois recouverts d'une tache apparaissant sombre par PEEM et correspondant à du SnO₂ résiduel. Des agrégats composés de Sn métallique sont également présents sur la surface du TiO₂. Les mesures PEEM effectuées sur des *seal rings* montrent que, lors de la fonte totale du AuSn, il a tendance à quitter le *seal ring* pour s'accumuler à l'emplacement initial du Au. Un tel comportement est en accord avec les cavités vers le

centre du *seal ring* observées lors des tests de collage.

L'ensemble de ces études a permis d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux impliqués dans le collage de gaufres de Si et donc à un meilleur contrôle du procédé de fabrication de microbolomètres.

ABSTRACT

In this thesis work, the hermetic wafer-level packaging of microbolometers is optimized using Au thermocompression, AuSn transient liquid phase and AuSn eutectic bonding. The main objective is to obtain a pressure within the dies under 100 mTorr over 10 years, corresponding to 50 mTorr after bonding with a leak rate under $1.4 * 10^{-16}$ Pa*m³/s. To fulfill the device requirements, the bonding process has to be done on 200 mm wafers, at temperatures lower than 400°C and must sustain 450°C annealing. Since the targeted leak rate was set to be lower than those reported in the literature, the bonding has to be optimized through an in depth understanding of the thermal behavior of the materials utilized. Towards this end, the stacks are characterized with numerous techniques *in situ* (PEEM, AES, XPS) and *ex situ* (SEM, EDX, XRD, ERD, TEM) before, during and after annealing. Bonding quality is thoroughly investigated using with SAM, X-ray microscopy, inspection of separated wafers and hermeticity tests.

The first bonding attempts are done using Au thermocompression. Preliminary tests using DRIE fabricated pillars with sidewalls perpendicular to the surface showed crack formation throughout the wafers thus raising concerns regarding the diffusion barrier's thermal stability. Our investigation of the latter showed that TiN stuffing (exposition of the TiN to atmosphere) increase its stability by 200°C. Subsequent bonding tests are done with a non-uniform die disposition in order to decrease the contact area. These tests show that a Ti adhesion layer between TiN and Au greatly increase the bonding quality. Although no defects are found using SAM and SEM/FIB on the last bonding tests using a uniform die distribution, the hermeticity evaluated with membrane deflection remains insufficient for the targeted technology. Moreover, the difficulty in integrating patterning of the Au layer on the LID wafer leads to Au thermocompression to be rejected.

Optimizing the AuSn TLP bonding process begins with the identification of the ideal AuSn thickness and composition, which are between 3 and 3.5 μ m and between 70 and 75 wt% of Au, respectively. Two types of defects are observed on these bondings: cavities near the seal ring's center and a crack at 4/3 of the initial Au thickness corresponding to the Kirkendall plane. Hermiticity tests done on dies bonded using these parameters gave leak rates lower than the detection limit of the setup ($< 10^{-16}$ Pa*m³/s), but high partial pressure of noble gases. Since the latter cannot be trapped using getter layers, a pre-bonding annealing is added to the recipe in order to degas the layers. This annealing greatly degrades the bonding quality, which lead to the transition towards AuSn eutectic bonding and the study of the

thermal behavior of AuSn.

The study of the thermal behavior of AuSn showed an oxide layer with a composition modified during annealing. Therefore, AuSn eutectic bonding is optimized by different cleaning techniques of this oxide. The best bonding results are obtained with HF etched wafers. However, since this cleaning process is not compatible with bolometer processing, an Ar plasma etch is used instead to package working devices. RGA measures showed leak rates below the detection limit of the setup ($< 10^{-16}$ Pa*m³/s), but with more than 98% of Ar inside the cavities.

Annealing of Si/Ti/TiN/Au stacks leads to the formation of two types of defects: cracks propagating from the sample's edges and pinholes allowing Au-Si interdiffusion through the TiN layer. Each of these defects creates both a zone from which Au dewetted the TiN and a cavity underneath TiN. Stuffing of the TiN increases the formation temperature of these defects from 300°C to 500°C through the creation of oxide in the TiN grain boundaries. To further increase our understanding, the Au-Si interdiffusion through a pinhole in a non-stuffed TiN layer is studied using PEEM. Four regimes are observed in these measures. Under 350°C, the amount of Si on the Au surface increases, corresponding to the dewetting of the TiN. Between 350 and 400°C, the amount of Si on the Au surface remains stable. Then, this quantity rapidly increases from 400 to 450°C, temperature at which the supply of Si from the substrate stops again and the Si on the Au surface is redistributed. At 530°C, cracks propagate through the sample, ending the analysis.

Thermal behavior of AuSn was studied using multiple techniques both *in situ* and *ex situ*. PEEM measurements showed a rapid increase of the PEEM signal of the surface when temperature reach 190°C. This modification is attributed to reduction of SnO₂ into TiO₂ following diffusion of Ti through AuSn, diffusion accelerated by the 190°C AuSn phase transition. This transition also induces the formation of big grains sometimes covered by residual SnO₂ appearing dark in PEEM. Clusters of metallic Sn are also formed over the TiO₂ surface. PEEM measurements on seal rings also showed that, when AuSn melts, it tends to leave the seal ring to accumulate over the initial Au layer. This behavior is consistent with the presence of cavities near the center of seal rings during bonding tests.

Our studies have led to a better understanding of the fundamental mechanisms involved in Si wafer bonding, increasing our control over the microbolometer fabrication process.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxii
CHAPITRE 1 CONTEXTE TECHNOLOGIQUE	1
1.1 Imagerie infrarouge	2
1.1.1 Premiers développements	2
1.1.2 L'après deuxième guerre mondiale	4
1.1.3 État actuel du marché	9
1.1.4 Technologies	12
1.1.5 Comparaison des performances	24
1.2 Choix de la technologie	28
1.3 Structure et objectifs de la thèse	29
1.3.1 Défis scientifiques et technologiques	30
1.3.2 Objectifs de recherche	30
1.3.3 Plan de la thèse	32
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	33
2.1 Encapsulation	33
2.1.1 Collage D2D	34
2.1.2 Collage D2W	35
2.1.3 Collage W2W	35
2.2 Requis du projet	35
2.2.1 Herméticité	36
2.2.2 Résistance mécanique	36

2.2.3	Limitations de fabrication	36
2.3	Techniques de collage de gaufres de silicium	37
2.3.1	Collage adhésif	37
2.3.2	Collage eutectique	38
2.3.3	Collage anodique	39
2.3.4	Collage direct	40
2.3.5	Collage par activation de surface	40
2.3.6	Collage glass frit	41
2.3.7	Collage réactif	41
2.3.8	Collage par thermocompression	42
2.3.9	Collage par phase liquide transitoire (TLP)	43
2.3.10	Résumé comparatif	46
CHAPITRE 3	MÉTHODOLOGIE	48
3.1	Collage de gaufres de Si	48
3.2	Techniques de caractérisation	49
3.2.1	Caractérisation du collage	50
3.2.2	Microscopie électronique	54
3.2.3	Caractérisation chimique	58
3.3	Résumé comparatif des techniques	61
3.3.1	Évaluation de la qualité du collage	61
3.3.2	Microscopie électronique	62
3.3.3	Caractérisation chimique	62
CHAPITRE 4	OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE COLLAGE	64
4.1	Collage par thermocompression de Au	64
4.1.1	Recette de collage	64
4.1.2	Résultats du collage	65
4.1.3	Viabilité pour le projet	73
4.2	Collage TLP AuSn	75
4.2.1	Recette de collage	76
4.2.2	Imprécision sur la mesure du AuSn	77
4.2.3	Résultats du collage	79
4.2.4	Viabilité pour le projet	88
4.3	Collage eutectique AuSn	88
4.3.1	Recette de collage	89
4.3.2	Résultats du collage	89

4.3.3	Viabilité pour le projet	94
4.4	Conclusion	95
CHAPITRE 5 ÉTUDE DU RÔLE DES DÉFAUTS DANS L'ÉCHANGE MÉTAL- SEMICONDUCTEUR À TRAVERS UNE BARRIÈRE ANTI-DIFFUSION . . .		
5.1	Introduction	97
5.2	Méthodologie	99
5.3	Stabilité de la barrière anti-diffusion	100
5.3.1	Résultats et discussion	100
5.3.2	Résumé	103
5.4	Mécanismes de dégradation de la barrière anti-diffusion	106
5.4.1	Analyses <i>in situ</i> de l'évolution de la morphologie	106
5.4.2	Discussion	112
5.5	Conclusion	121
CHAPITRE 6 ÉTUDE <i>IN SITU</i> ET <i>EX SITU</i> DU COMPORTEMENT DE LA SUR- FACE D'ALLIAGES DE AuSn		
6.1	Introduction	123
6.2	Méthodologie	124
6.3	Résultats	125
6.3.1	État du AuSn électroplqué avant recuit	125
6.3.2	Étude <i>in situ</i> PEEM sur une couche de AuSn complète	131
6.3.3	Étude <i>in situ</i> PEEM sur des <i>seal rings</i> de AuSn	147
6.4	Discussion	150
6.5	Conclusion	153
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS		
7.1	Synthèse des travaux	155
7.1.1	Résumé des résultats	155
7.1.2	Limitations de la solution proposée	160
7.1.3	Améliorations futures	161
7.2	Rôle des avancées fondamentales sur le déroulement du projet	162
7.3	Réflexion globale	164
RÉFÉRENCES		167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés des détecteurs dans les LWIR à base de HgCdTe, de puits quantiques de GaAs/AlGaAs et de SL de InAs/GaInAs à 77 K (Rogalski, 2012)	8
Tableau 1.2	Classement des microbolomètres en 2013 (Skidmore <i>et al.</i> , 2014) . . .	28
Tableau 2.1	Paramètres typiques de collage par thermocompression (Froemel <i>et al.</i> , 2011).	42
Tableau 2.2	Avantages et inconvénients des techniques de collage retenues. (Hilton et Temple, 2016)	47
Tableau 3.1	Fonctionnalités des SEM utilisés dans le cadre de ce projet.	57
Tableau 3.2	Comparaison des techniques de caractérisation chimique.	63
Tableau 4.1	Paramètres de collage des tests préliminaires de thermocompression de Au	65
Tableau 4.2	Fraction des puces avec défauts obtenues pour les collages par thermocompression de Au utilisant des <i>seal rings</i> à partir des analyses SAM.	69
Tableau 4.3	Pressions et taux de fuite obtenus par RGA sur les puces fabriquées par collage TLP AuSn.	84
Tableau 5.1	Stabilité thermique de différentes barrières anti-diffusion.	100
Tableau 6.1	Intensités relatives des pics de diffractions de la phase δ -AuSn après recuit en comparaison avec les intensités relatives théoriques.	138
Tableau 6.2	Compositions relatives mesurées par XPS des différents éléments pendant les recuits d'une couche de AuSn.	140
Tableau 6.3	Position du pic XPS Au4f7 pour les phases de AuSn d'après différentes références.	142
Tableau 6.4	Position du pic XPS Ti3p2 pour les différents niveaux d'oxydation (tiré de Biesinger <i>et al.</i> (2010))	143
Tableau 6.5	Positions des pics Auger de Sn, Ti et O.	145

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Prévision du marché des MEMS entre 2015 et 2021 en milliards de US\$ (Mounier <i>et al.</i> , 2016).	1
Figure 1.2	Bolomètre de Langley (a) composé de deux séries de bandes minces de platine (b), d'un pont de Wheatstone, d'une batterie et d'un galvanomètre mesurant le courant électrique (Langley, 1880; Rogalski, 2012)	3
Figure 1.3	Historique du développement des détecteurs infrarouges. Cet historique se divise en trois générations : 1 ^{ère} génération (systèmes à balayages), 2 ^{ème} génération (matrices de pixels balayées électroniquement) et 3 ^{ème} génération (systèmes multifonctionnels). (Rogalski, 2011b)	6
Figure 1.4	Croissance exponentielle du nombre de pixels par matrice de détecteurs infrarouges, en accord avec la loi de Moore doublant à tous les 19 mois. (Rogalski, 2011a)	9
Figure 1.5	Prévision faite en 2011 du marché des caméra thermiques non-refroidies entre 2009 et 2016, comparaison entre le marché commercial et militaire (Yole Development, 2011).	10
Figure 1.6	Prévision de marché des caméra thermiques non-refroidies 2015 et 2021, scénario nominal (Mounier, 2016).	11
Figure 1.7	Coupe schématisée d'un bolomètre.	14
Figure 1.8	Coupe schématisée d'un détecteur infrarouge basé sur le principe des cellules de Golay (Ajakaiye <i>et al.</i> , 2007).	15
Figure 1.9	Processus d'absorption de photons par les électrons dans les semiconducteurs (a) absorption intrinsèque, (b) absorption extrinsèque et (c) absorption dans la bande de conduction (Rogalski, 2012).	16
Figure 1.10	Géométrie d'un détecteur à photoconduction.	17
Figure 1.11	Schéma d'une jonction p-n d'une photodiode.	18
Figure 1.12	Bande d'énergie d'un photodétecteur Schottky (Rogalski, 2011a). . .	19
Figure 1.13	Diagramme de largeur de bande interdite et de longueur d'onde équivalente en fonction du paramètre de maille pour différents semiconducteurs (Rogalski, 2011a).	21
Figure 1.14	NETD théoriques en fonction de la température pour les détecteurs de photons à base de HgCdTe et de composés III-V à barrière avec une longueur d'onde absorbée maximale de (a) 5 μm et (b) 10 μm (Rogalski <i>et al.</i> , 2016).	27

Figure 1.15	NETD théorique en fonction du temps d'intégration pour les détecteurs de photons et les détecteurs thermiques dans les (a) MWIR et (b) LWIR pour une détection à température de la pièce (Kinch, 2014a).	29
Figure 2.1	Étapes de l'encapsulation hermétique au niveau de la gaufre.	33
Figure 2.2	Illustration schématique des trois méthodes d'encapsulation, soient W2W, D2W et D2D (Taibi, 2012). Seules les puces fonctionnelles sont choisies pour ces deux dernières méthodes (KDG signifie <i>known good die</i>). . .	34
Figure 2.3	Diagramme de phase AuSi (Meng <i>et al.</i> , 2007).	38
Figure 2.4	(a) Diagramme de phase AuSn.(Dong <i>et al.</i> , 2013) (b) Diagramme de fraction de phases pendant la fonte ou solidification de l'alliage AuSn eutectique. (Dong <i>et al.</i> , 2016)	40
Figure 2.5	Schéma des étapes d'un collage réactif. (a) Positionnement des matériaux impliqués. (b) Ignition et propagation de la réaction permettant le collage. (c) Matériau ayant complètement réagi et colle fondue remplissant l'interface en entier.	42
Figure 2.6	Quatre étapes du collage TLP	43
Figure 2.7	Diagramme de phase AuSn (Liu <i>et al.</i> , 2003; Okamoto, 2007).	45
Figure 3.1	Illustration d'une vue en coupe de l'intérieur de la chambre de collage. Les différentes pièces nécessaire au collage y sont présentées, ainsi que les deux tranches de Si à coller.	49
Figure 3.2	Image SAM d'un collage direct de tranches de 100 mm de SiO ₂ -Si. Les zones blanches correspondent aux endroits où les tranches sont mal collées.	51
Figure 3.3	Images rayons X d'une puce (a) entière et (b) de la zone encadrée après collage eutectique AuSn. Le contraste dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur des matériaux traversés par les rayons X.	52
Figure 3.4	Schéma d'un système LEEM/PEEM standard. (Tromp <i>et al.</i> , 2010) .	55
Figure 4.1	(a) Schéma des couches et de la morphologie des piliers pour le collage. (b) Disposition des piliers. La disposition est symétrique et recouvre complètement la tranche de Si de 150 mm.	65
Figure 4.2	Image SAM du test de collage avec des piliers #3 sur des tranches de 150 mm. La mesure est bruitée, mais montre tout de même la présence de nombreux défauts dans le collage.	66

Figure 4.3	Images optiques de tranches avec un empilement de Ti/TiN/Au (10/100/500 nm) pour lesquelles le TiN n'a pas subi de <i>stuffing</i> et ayant subi des recuits de (a) 300°C (l'encadré montre la formation de craques près du pourtour de l'échantillon), (b) 350°C, (c) 400°C et (d) 450°C.	68
Figure 4.4	(a) Schéma des couches et de la morphologie des <i>seal rings</i> pour le collage. (b) Image SAM montrant les dimensions des <i>seal rings</i> . (c) Image SAM montrant la disposition des puces sur les tranches de 200 mm.	68
Figure 4.5	Image SAM d'un collage à 350°C pendant 30 minutes avec une pression appliquée de 19 MPa. L'empilement de couches utilisé est Ti/TiN/Au (10/100/1000 nm) avec le TiN ayant subi un <i>stuffing</i> (test #4). Les puces pour lesquelles le collage est défectueux sont identifiées.	70
Figure 4.6	Images de coupes FIB des différents collages effectués utilisant un empilement de Ti/TiN/Ti (10/100/10/1000 nm) à 350°C (a) TEM et (b) SEM à $P = 35$ MPa, (c) SEM à $P = 19$ MPa et (d) SEM à $P = 10$ MPa.	71
Figure 4.7	Illustration des masques pouvant être utilisés pour la microfabrication des <i>seal rings</i> (a) standards (b) avec rainures (c) avec trous.	72
Figure 4.8	Images SAM (a) d'une tranche complète et (b) d'une puce pour un collage par thermocompression de Au avec des rainures. (c) Images SEM d'une coupe FIB de ce même collage.	74
Figure 4.9	Coupe schématique illustrant les dimensions des <i>seal rings</i> impliqués dans les collages TLP AuSn.	76
Figure 4.10	Exemple de température, force appliquée et pression dans la chambre pour un collage TLP AuSn.	77
Figure 4.11	Images optiques des deux côtés de puces décollées à l'aide d'une lame de rasoir pour (a) collage solide et (b) un collage faible.	80
Figure 4.12	Exemple de résultats obtenus lors d'un collage TLP avec une couche de AuSn de $3.7 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 75.1wt% de Au. (a) Image SAM du collage montrant que le joint semble uniforme. (b,c) Images SEM des morceaux de la puce une fois décollés à l'aide d'une lame de rasoir. (d) Images SEM d'une coupe plasma FIB montrant l'interface de collage.	81

Figure 4.13	Exemple de résultats obtenus lors d'un collage TLP avec une couche de AuSn de $3.7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et 72.1wt% de Au. (a) Image SAM du collage montrant que le joint semble uniforme, à l'exception d'une zone à la droite de l'image SAM où plusieurs <i>seal rings</i> sont visibles. (b,c) Images SEM des morceaux de la puce une fois décollés à l'aide d'une lame de rasoir. (d) Images SEM d'une coupe plasma FIB montrant l'interface de collage.	83
Figure 4.14	Résultats obtenus pour un collage avec recuit et une couche de AuSn de $4.2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à 71.3wt% de Au. Cette tranche a également subi un recuit de 6h à 175°C avant collage. (a) Image SAM de la puce montrant la présence d'une grande quantité de défauts. (b) Image rayons X de la puce montrant des zones plus pâles dans les <i>seal ring</i> et des zones plus foncées à l'extérieur des <i>seal rings</i> correspondant à des cavités et à un déversement de AuSn respectivement. (c-d) Images rayons X des zones encadrées bleue et rouge respectivement. (e-f) Images optiques de la zone montrée en (c) des tranches LID et ROIC respectivement après décollage à l'aide d'une lame de rasoir. Les puces font 10 mm de longueur et les <i>seal rings</i> font $400\ \mu\text{m}$ de largeur.	87
Figure 4.15	Résultats obtenus pour un collage eutectique avec une couche de AuSn de $4.0\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à 78.4wt% de Au. Images optique du côté (a) ROIC et (b) LID après décollage des tranches montrant que le décollage s'est majoritairement fait dans la barrière antidiffuion. Images SEM des tranches (c) ROIC et (d) LID après décollage.	90
Figure 4.16	Résultats obtenus des collages eutectiques après que les tranches aient subi différents nettoyages. Les bolomètres n'ont pas été fabriqués sur les tranches ROIC. Images optiques des tranches ROIC et LID après décollage pour un nettoyage (a) liquide de la tranche LID, (b) même nettoyage qu'en (a), mais collage après trois jours et (c) trois purges au <i>forming gas</i> dans la chambre de collage avant contact.	92
Figure 4.17	Images SEM d'une coupe FIB de l'échantillon présenté à la figure 4.16(a).	93
Figure 4.18	Images optiques après décollage d'une tranche ROIC non-nettoyée avec bolomètres et d'une tranche LID nettoyée par pulvérisation.	94

Figure 5.1	(a) Image SEM d'un <i>pinhole</i> et de la région l'entourant formé lors d'un recuit à 450°C pendant 30 minutes de l'échantillon #1. Cartographie EDX de la région imagée en (a) pour les raies (b) Au $M\alpha$, (c) Si $K\alpha$, (d) Ti $K\alpha$ et (e) N $K\alpha$	101
Figure 5.2	(a) Image TEM de l'échantillon #1 après recuit à 450°C pendant 30 minutes. Le Mo et W sont utilisés comme couches protectrices pendant la préparation de l'échantillon par FIB. (b) Image TEM montrant la présence de Au recristallisé sous la barrière de TiN. (c) Image SEM montrant la DZ et le trou dans la barrière anti-diffusion.	102
Figure 5.3	(a) Image optique de la surface de l'échantillon #1 après recuit à 350°C sur laquelle on observe des craques, du TiN exposé et des ilots de AuSi. (b) Image SEM d'un ilot montrant une non-uniformité du signal sur cet ilot après recuit à 400°C. (c) Image optique montrant que la surface de l'échantillon en (b) est composée de trois zones : du Au pur, du AuSi et du TiN. (d) Image SEM illustrant clairement la séparation de phase eutectique dans la zone de AuSi, ce qui est confirmé par la cartographie EDX de (e) Si $k\alpha$ et (f) Au $M\alpha$	104
Figure 5.4	Image SEM d'un échantillon clivé de manière à montrer une coupe d'une craque formée lors d'un recuit. Cette coupe montre la présence d'une zone vide sous la barrière anti-diffusion similaire à la pyramide inversée formée par les <i>pinholes</i> et présentée à la figure 5.2.	105
Figure 5.5	(a) Profils de composition ERD pour un échantillon de Si/Ti/TiN (substrat/10 nm/100 nm) tel que déposé et (b) profil de l'oxygène uniquement. (c) Profils de composition ERD d'un même échantillon après recuit à 350°C et (d) profil de l'oxygène. Ti, N, O et Si sont mesuré et on remarque un TiN avec un ratio atomique Ti:N de 1:1.	105
Figure 5.6	Images <i>in situ</i> PEEM de la surface d'un empilement de Ti/TiN/Au (10/100/500 nm) pendant un recuit. La diffusion de Si à travers un <i>pinhole</i> est visible entre 350 et 530°C, suivie d'une propagation de craque recouvrant la région d'intérêt. La barre d'échelle correspond à 20 μm	108
Figure 5.7	Images PEEM illustrant la mesure de l'intensité en fonction de la distance avec le <i>pinhole</i> à (a) 350°C et (b) 500°C. (c) Graphique 2D du signal PEEM normalisé en fonction de la distance tel que mesuré dans (a) et (b). La barre d'échelle correspond à 15 μm	109

Figure 5.8	(a) Intensité PEEM mesurée à plusieurs distances allant de 5 à 25 μm du <i>pinhole</i> . (b) Rayon de la zone B mesuré en utilisant deux critères : une intensité minimale fixe et une fraction de l'intensité maximale. (c) Signal PEEM intégré sur la distance de la zone couvert de Si. Ces trois graphiques sont en fonction de la température mesurée à l'aide du pyromètre.	110
Figure 5.9	Profils d'intensité PEEM à différentes températures mesurées durant le recuit.	113
Figure 5.10	Schéma de la morphologie créée par l'interdiffusion de Au (jaune) et Si (gris) à travers un <i>pinhole</i> dans la barrière anti-diffusion de TiN (rouge). Le Ti entre le TiN et le Si n'est pas illustré ici étant donnée sa faible épaisseur. Les variables ϕ_1 et ϕ_2 correspondent au flux d'atomes de Si sur la barrière de TiN et sur la couche de Au respectivement.	115
Figure 5.11	Pente du profil d'intensité PEEM en fonction de la température mesurée pour les profils linéaires.	118
Figure 6.1	Images TEM d'un échantillon de AuSn montrant (a) les différentes couches impliquées, (b) les différents grains présents dans la couche de AuSn et (c) la couche de SnO_2 à la surface du AuSn. Clichés SAED des phases (d) Au_5Sn (ζ') et (e) AuSn (δ).	126
Figure 6.2	(a,b) Images SEM de la surface d'une couche de AuSn de 80 wt% de Au montrant la rugosité de celle-ci et la présence de particules de AuSn à la surface. Cartographie EDX de l'image SEM en (b) pour les pics (c) Sn $L\alpha$ et (d) Au $M\alpha$	127
Figure 6.3	(a) Spectre XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaqué. Trois principaux pics sont identifiés, soient Si(004) correspondant au substrat, Au(111) correspondant à la couche faisant le contact électrique et AuSn(102) provenant de la couche de AuSn en soit. (b) Agrandissement du spectre XRD correspondant à la zone sous la ligne pointillée en (a). On remarque la présence de nombreux pics de faibles intensités dont plusieurs appartiennent à Au, AuSn et Au_5Sn tel qu'attendu.	129

Figure 6.4	Spectres XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaqué pour différentes orientations de l'échantillon. (a-b) Mesure XRD à différents angles d'inclinaison montrant que certains pics disparaissent avec l'inclinaison, indiquant une orientation préférentielle des grains. (c) Mesure XRD à une inclinaison fixe de 30° pour différents angles de rotation montrant qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des grains dans le plan de l'échantillon.	130
Figure 6.5	Images PEEM <i>in situ</i> d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant un recuit entre 225 et 255°C . Rappelons que le contraste provient du travail de sortie des éléments à la surface et de la morphologie de celle-ci. Les images PEEM sont initialement complètement sombres. Vers 240°C la surface devient claire avec la présence de multiples taches sombres qui semblent être au centre de petits agrégats. Lorsque la température atteint 250°C , les petits agrégats disparaissent au profit de plusieurs gros grains allongés sur lesquels des taches noires sont présentes. Une couche semble également recouvrir la surface et est sous contrainte près de ces gros grains. En atteignant 255°C , des vagues suivant les motifs des grains apparaissent sur la surface. Les températures mesurées (T_M) et réelles approximatives (T_R) sont indiquées sur chaque figure.	133
Figure 6.6	Images PEEM <i>in situ</i> d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant un recuit entre 280 et 310°C . Des gros grains sont présents dans les images PEEM et disparaissent graduellement avec la fonte du AuSn. Une couche sous contrainte recouvrant la surface est visible. .	135
Figure 6.7	Images PEEM <i>in situ</i> d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant le refroidissement de 285 à 250°C . Initialement, la surface est recouverte d'une couche qui semble être en compression, créant un certain relief. Pendant le refroidissement, les lignes se concentrent à certains endroits où se forment plusieurs gros grains similaires à ceux observés aux figures 6.5 et 6.6. En atteignant 250°C , la couche recouvrant la surface semble s'aplanir pour laisser des grains clairement définis entre lesquels la surface est similaire à celle présentée initialement à la figure 6.5(a). Aucun autre changement n'est observé pendant le refroidissement jusqu'à la température de la pièce.	136

- Figure 6.8 Spectres XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaquée avant et après recuit au dessus de la transition à 190°C présentés avec une échelle (a) linéaire et (b) logarithmique. Quatre pics majeurs apparaissent suite à ce recuit, correspondant aux plans AuSn (100), AuSn (200), AuSn (300) et Au₅Sn (006). Une photo illustrant l'impact du recuit sur l'apparence de l'échantillon est également présentée en (a). 137
- Figure 6.9 Spectres XPS haute résolution d'une surface de AuSn acquis *in situ* à différentes températures pour les pics Au4f, Sn3d, Ti2p, O1s et C1s. . 139
- Figure 6.10 (a) Image SEM de la surface après un recuit dépassant la transition à 190°C montrant que la surface est vallonnée et recouverte de taches pâles, tel qu'illustré en (b). (c) Image SEM de la surface entre les taches pâles montrant la présence de nombreux agrégats brillants. (d) Image PEEM lors d'un recuit au dessus de la transition à 190°C afin de montrer la ressemblance par rapport aux images SEM. (e) Spectres Auger des différentes zones de la surface, soient les taches pâles, les agrégats brillants et le fond entre ces derniers (BG1 et BG2). 144
- Figure 6.11 (a) Image SEM d'une couche de AuSn ayant été refroidie à 60°C après un recuit au dessus du point de fusion. On remarque la formation de gros grains et la présence d'une craque dans l'oxyde à la surface près d'un de ces gros grains. L'échantillon est maintenu sous UHV tout le long de l'expérience. (b) Image SEM montrant la craque mentionnée en (a). (c-f) Images SEM montrant le comportement de la craque pendant un recuit jusqu'à la fonte du AuSn. Lorsque la température augmente au dessus de 190°C, les grains visibles sous la surface changent de forme et ces changements sont de plus en plus rapides quand la température augmente. Lorsque la température atteint le point de fusion du AuSn en (f), le gros grain disparaît et la craque se referme. 146

- Figure 6.12 Images PEEM d'un *seal ring* de AuSn de $50\text{ }\mu\text{m}$ de largeur plaqué sur un empilement de Ti/TiN/Ti/Au pendant un recuit *in situ*. Un changement de contraste drastique est visible entre 175 et 183°C , correspondant à la transition de phase du AuSn à 190°C , suivi d'une formation de gros grains et de taches sombres. La taille des grains augmente avec la température jusqu'à ce qu'ils soient consommés par le liquide eutectique au dessus de 280°C . En poursuivant le recuit le AuSn semble quitter le *seal ring* pour se répandre sur la couche de Au autour des *seal rings*. L'apparence de la surface demeure inchangée lors du refroidissement de l'échantillon. 149

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Symboles usuels

A	Aire
α	<i>Temperature Coefficient of Resistance</i>
$\alpha_a, \alpha_b, \alpha_s$	Coefficients Seebeck des matériaux a et b et du thermocouple
BG	Champ sombre
C	Contraste de l'image
C_p	Fraction massique du MBPF
c	Vitesse de la lumière
D	Coefficient de diffusion
D_s	Densité des états de surface dans la bande interdite
d, D	Diamètre
d_{Au}, d_δ	Densités volumiques des phases Au et δ
$\Delta\phi$	Diminution de la barrière causée par les forces d'image
δ	Épaisseur de la couche d'interface
E_{bind}	Niveau d'énergie d'où provient l'électron émis
E_g	Énergie de la bande interdite
E_{kin}	Énergie cinétique de l'électron émis
E_{max}	Énergie cinétique maximale des électrons émis
e	Épaisseur
e_{Au}	Épaisseur initiale de la couche de Au
e_δ	Épaisseur finale de la phase δ
ϵ_i	Permittivité de la couche d'interface
F	F-number d'une lentille
FF	Champ plat
f	Longueur focale d'une lentille
G_{th}	Conductivité thermique

h	Constante de Planck
h_c	Moitié de l'épaisseur critique
h_p	Épaisseur de la couche d'intermétallique
η	Efficacité quantique
I	Courant électrique
I_{corr}, I_{ini}	Image corrigée et initiale
I_{ph}	Photocourant
I_t, I_0	Intensités transmise et incidente
\mathbf{J}	Vecteur de flux de diffusion
k	Facteur multiplicatif
l	Longueur
λ	Longueur d'onde
λ_c	Longueur d'onde détectée
$\mu_{lin,i}$	Coefficient d'absorption linéique du matériau traversé i
n_0	Densité moyenne de porteurs de charge à l'équilibre
ν	Nombre d'onde
P	Pression
P_λ	Puissance lumineuse absorbée à une longueur d'onde λ
Φ, Φ_s	Densité de flux de photons
Φ	Angle de rotation de l'échantillon
$\Phi_B^{2\pi}$	Flux du fond pour un angle solide de 2π
φ	Concentration
ϕ	Travail de sortie
ϕ_0	Position du niveau d'énergie neutre des états d'interface
ϕ_1, ϕ_2	Flux d'atomes de Si sur des surfaces
ϕ_{bn}	Barrière énergétique
ϕ_m	Travail de sortie du métal
ϕ_{tot}	Quantité totale de Si sur la couche de Au

q	Charge électrique
R, R_0, R_L	Résistance
R_ν	Réponse à l'illumination
ρ_{Au}, ρ_δ	Densités molaires des phases Au et δ
ρ_p, ρ_l	Masses volumiques
σ	Résistivité électrique
T	Température
t	Temps
τ	Temps de vie des porteurs de charge
τ_{int}	Temps d'intégration de l'image
τ_{th}	Temps de réponse thermique du détecteur
V	Potentiel électrique
V_s	Tension en circuit ouvert
V_b	Tension de biais
w	Largeur
Ω	Facteur de correction représentant le caractère rugueux de la croissance
x_i	Épaisseur du matériau i
χ_s	Affinité électronique du semiconducteur
Ψ	Angle d'inclinaison de l'échantillon
Z	Figure de mérite des thermopiles

Abréviations

AES	Spectroscopie des électrons Auger (<i>Auger Electron Spectroscopy</i>)
BCB	Benzocyclobutène

C2MI	Centre de Collaboration MiQro Innovation
CAGR	Taux de croissance global annuel (<i>Compound Annual Growth Rate</i>)
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
D2D	Puce à puce (<i>Die To Die</i>)
D2W	Puce à tranche (<i>Die To Wafer</i>)
DRIE	Gravure Ionique Réactive Profonde (<i>Deep Reactive-Ion Etching</i>)
DZ	Zone dénudée (<i>Denuded Zone</i>)
EBSD	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (<i>Electron Backscatter Diffraction</i>)
EDX	Spectroscopie des rayons X dispersés en énergie (<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
ERD	Détection de recul élastique (<i>Elastic Recoil Détection</i>)
FIB	Faisceau d'ions focalisé (<i>Focused Ion Beam</i>)
FOM	Figure de mérite (<i>Figure Of Merit</i>)
FOV	Champ de vue (<i>Field Of View</i>)
KDG	Puce confirmée fonctionnelle (<i>Known Good Die</i>)
IR	Infrarouge
LEEM	Microscopie électronique à basse énergie (<i>Low-Energy Electron Microscopy</i>)
LWIR	Infrarouge à longueur d'onde longue (<i>Long Wavelength Infrared</i>)
MBE	Épitaxie par jet moléculaire (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
MBFP	Matériau à bas point de fusion
MEMS	Micro-systèmes électromécaniques (<i>Microelectromechanical Systems</i>)
MHFP	Matériau à haut point de fusion
MOCVD	Dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques (<i>Metalorganic Chemical Vapour Deposition</i>)
MTF	Fonction de transfert modulée (<i>Modulated Transfer Function</i>)
MWIR	Infrarouge à longueur d'onde moyenne (<i>Medium Wavelength Infrared</i>)

NETD	Différence en température équivalente au bruit (<i>Noise Equivalent Temperature Difference</i>)
PEEM	Microscopie à photoémission d'électrons (<i>Photoemission Electron Microscopy</i>)
PCDF	Polyvinylidene Fluoride
QD	Point quantique (<i>Quantum Dot</i>)
QW	Puits quantique (<i>Quantum Well</i>)
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
RGA	Analyse des gaz résiduels (<i>Residual Gas Analysis</i>)
ROIC	Circuit intégré de lecture (<i>Readout Integrated Circuit</i>)
SAED	Diffraction des électrons pour une région sélectionnée (<i>Selected Area Electron Diffraction</i>)
SAM	Microscopie acoustique à balayage (<i>Scanning Acoustic Microscopy</i>)
SEM	Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SLID	Inter-diffusion solide-liquide (<i>Solid-Liquid Interdiffusion</i>)
SQUID	Dispositif supraconducteur à interférence quantique (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
SWIR	Infrarouge à longueur d'onde courte (<i>Short Wavelength Infrared</i>)
SL	Super-réseau (<i>Superlattice</i>)
TC	Thermocompression
TCR	Coefficient en température de la résistance (<i>Temperature Coefficient of Resistance</i>)
TEM	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TLP	Phase Liquide Transitoire (<i>Transient Liquid Phase</i>)
UHV	Ultra-haut vide (<i>Ultra-High Vacuum</i>)
UV	Ultraviolet
VLWIR	Infrarouge à longueur d'onde très longue (<i>Very Long Wavelength Infrared</i>)

W2W	Tranche à tranche (<i>Wafer To Wafer</i>)
WLP	Encapsulation au niveau de la gaufre (<i>Wafer-Level Packaging</i>)
XPS	Spectroscopie des photoélectrons X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Diffraction des rayons X (<i>X-ray Diffraction</i>)
XRF	Spectroscopie de fluorescence des rayons X (<i>X-ray Fluorescence Spectroscopy</i>)

CHAPITRE 1 CONTEXTE TECHNOLOGIQUE

La recherche sur les micro-systèmes électromécaniques (MEMS) a débuté avec le transistor à grille résonante (*resonant gate transistor*) dans les années 1960 (Nathanson *et al.*, 1967). Ce dispositif comprend un pont suspendu utilisé afin de moduler le courant passant à travers la grille d'un transistor. La combinaison de structures mécaniques mobiles et de composants électroniques à l'échelle microscopique est rapidement devenu un domaine de recherche fertile.

De nos jours, le domaine des MEMS comprend tout système de composants électriques, mécaniques, ou autres interagissant avec l'environnement et communiquant avec des circuits intégrés. Ce domaine de recherche a rapidement mené à diverses applications commerciales telles les senseurs de pression, les accéléromètres et les microbolomètres, formant un marché de 11.9 milliards US\$ en 2015 (Mounier *et al.*, 2016). Bien que le CAGR (taux de croissance global annuel) projeté pour les prochaines années soit plus faible que pour les années précédentes, soit de 8.9%, il est tout de même prévu que le marché augmente à 20 milliards de US\$ en 2021, comme le montre la figure 1.1.

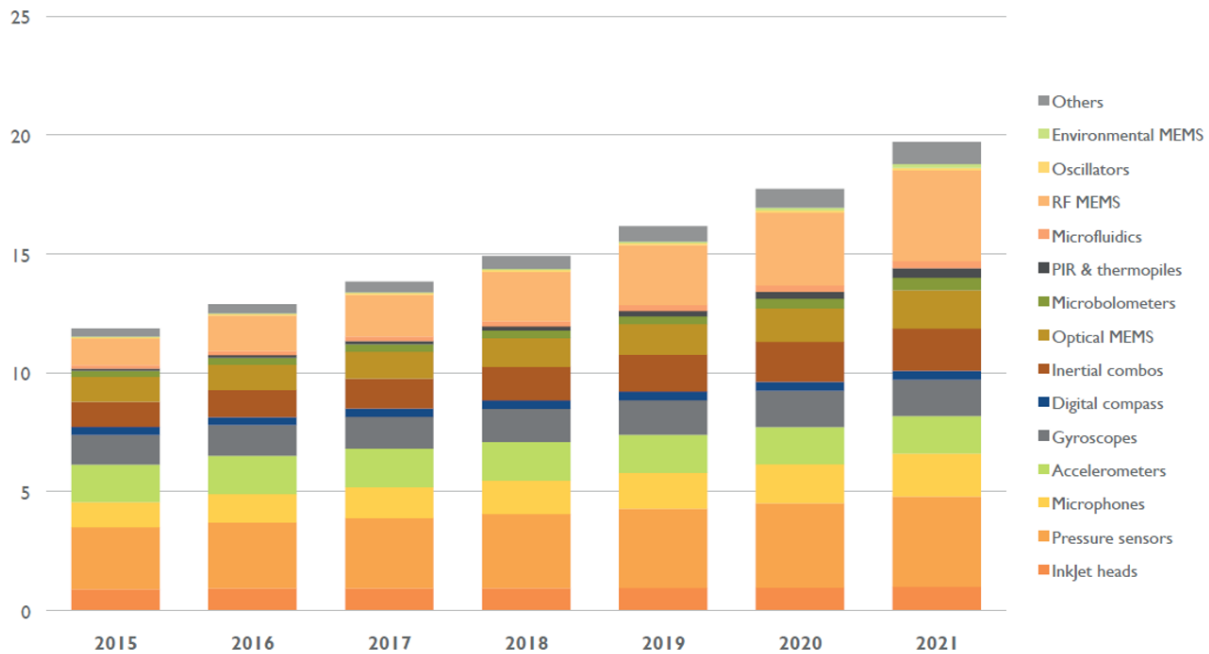


Figure 1.1 Prévision du marché des MEMS entre 2015 et 2021 en milliards de US\$ (Mounier *et al.*, 2016).

L'emballage ou l'encapsulation de MEMS peut s'avérer très critique pour leur fonctionnement. En effet, les MEMS peuvent être formés de pièces mobiles ou fragiles, rendant leur

protection impérative, ou encore nécessiter un environnement contrôlé tel un certain niveau de vide. Cette encapsulation ne peut donc pas être standardisée et est spécifique à chaque type de dispositifs. Les dispositifs considérés dans cette thèse sont les microbolomètres utilisés pour fabriquer des caméras infrarouges. Dans ce chapitre, l'évolution des différentes technologies d'imagerie infrarouge sera tout d'abord décrite, suivie de l'état actuel du marché de l'imagerie infrarouge et finalement des technologies les plus récentes d'imagerie infrarouge. Les différents niveaux d'intégrations seront par la suite décrits, suivis des requis techniques de l'encapsulation nécessaires pour la réalisation du projet. Finalement, les défis scientifiques et technologiques, les objectifs et le plan de cette thèse seront élaborés.

1.1 Imagerie infrarouge

1.1.1 Premiers développements

Les rayons infrarouges furent découverts par Herschel (1800). Cette découverte a découlée de l'étude du spectre solaire à l'aide d'un prisme et d'un thermomètre équipé d'un embout noirci afin de faciliter l'absorption des rayons lumineux. Cette expérience lui a permis de mesurer une élévation de la température du thermomètre, même lorsque celui-ci est positionné à l'extérieur du spectre visible, soit dans la région infrarouge du spectre. Herschel les nomma initialement rayons calorifiques (*calorific rays*) et détermina après des expériences subséquentes que ces rayons sont réfléchis, réfractés, absorbés et transmis tout comme la lumière visible (Herschel, 1800; Barr, 1960, 1961).

Étant donné le manque de méthodes de détection des infrarouges, la recherche sur le domaine a très peu évolué au courant des premières décennies suivant la découverte de ces rayons. La première avancée significative fut celle de l'effet Seebeck, découvert en 1821. Cet effet consiste en la formation d'un courant électrique dans un circuit conducteur fermé formé de deux matériaux dont les jonctions sont maintenues à des températures différentes (Seebeck, 1822). Cette découverte a mené à la création du premier thermocouple par L. Nobili en 1829 (Rogalski, 2012), qui a par la suite mené à la fabrication de la première thermopile par M. Melloni. Cette thermopile était 40 fois plus performante qu'un thermomètre standard, pouvant d'ailleurs détecter la chaleur corporelle à 30 pieds de distances (Barr, 1962). Cet appareil fut le principal détecteur de rayons infrarouge pour les 50 années suivant sa découverte.

La qualité des thermopile n'a évolué que très peu pendant ces 50 années et c'est avec la fabrication du premier bolomètre par Langley en 1880 que la qualité des détecteurs infrarouge augmenta à nouveau (Hudson, 1969). La sensibilité de ce bolomètre était déjà supérieure à celle des thermopiles de l'époque et, après 20 ans d'amélioration, les bolomètres de Langley

sont devenus 400 fois plus puissants. Ses derniers bolomètres pouvaient mesurer la chaleur provenant d'une vache à 400 mètres de distance (Barr, 1963).

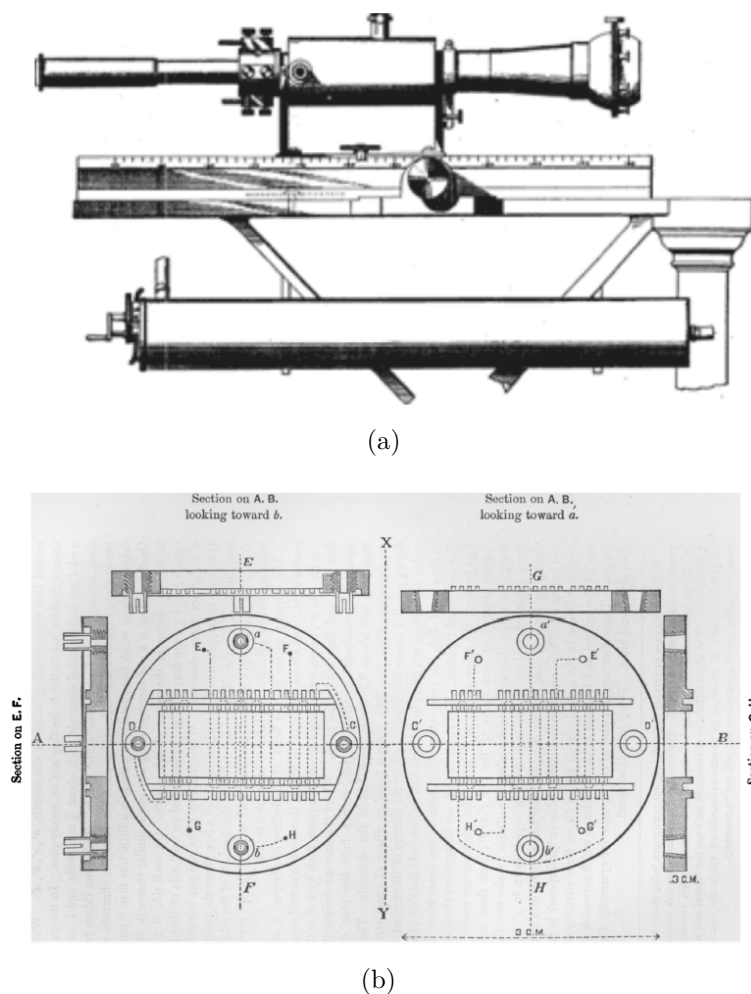


Figure 1.2 Bolomètre de Langley (a) composé de deux séries de bandes minces de platine (b), d'un pont de Wheatstone, d'une batterie et d'un galvanomètre mesurant le courant électrique (Langley, 1880; Rogalski, 2012)¹

Les premiers détecteurs infrarouges inventés entrent donc dans la catégorie des détecteurs thermiques, c'est-à-dire qu'ils utilisent la chaleur générée par l'absorption des infrarouges pour générer un signal, contrairement aux détecteurs de photons qui utilisent directement l'absorption des photons pour générer un courant électrique. En fait, le premier effet causé directement par les photons à avoir été découvert, soit la photoconductivité, ne l'a été qu'en 1873 (Smith, 1873). Pour ce qui est de la photoémission, elle ne fut démontrée qu'en 1887, lorsque Hertz observa l'émission de particules chargées négativement lors de l'irradiation

1. Avec permission.

d'un conducteur par de la lumière ultraviolette (Hertz, 1887). Cet effet photoélectrique fut également démontré pour des alcalins exposés à de la lumière visible (Elster et Geitel, 1889).

Le premier détecteur à photon infrarouge fut fabriqué par Case (1917) à partir de sulfure de thallium, matériau photoconducteur. Avec le support de l'armée américaine, Case utilisa ces détecteurs pour fabriquer un système de communication infrarouge pouvant envoyer des messages sur 29 km à travers ce qui est décrit comme étant une atmosphère enfumée (Johnston, 2001). Ces travaux furent toutefois discontinués en 1918 étant donnée la faible fiabilité de ces systèmes.

Le concept à la base des phototubes, soit la conversion électro-optique, fut pour la première fois proposé par Holst *et al.* (1928). Ce concept mena aux phototubes à base de Cs-O-Ag, ayant une efficacité quantique deux ordres de grandeurs supérieurs à tous les détecteurs déjà fabriqués (Koller, 1930). Une avancée majeure de l'imagerie infrarouge fut celle du tube à images infrarouges développé par la *Radio Corporation of America* (RCA) avec l'aide du *National Defense Research Committee*, tube qui entra en production en 1942 (Rogalski, 2012). Ces tubes ont été utilisés pendant la deuxième guerre mondiale pour aider la vision nocturne des soldats américains.

Entre 1930 et 1945 beaucoup de recherche sur la détection infrarouge a également eu lieu en Allemagne. Ces travaux étaient toutefois hautement confidentiels et les résultats n'ont été connus qu'après 1945 (Rogalski, 2012). L'effort de recherche a surtout été concentré sur les techniques de dépôt de photodétecteurs à base de sulfure de plomb. Ces matériaux ont menés à un photoconducteur commercialisé en 1943 et à diverses applications militaires, notamment le Kiel IV, un système de détection infrarouge aéroporté produit à Carl Zeiss à Jena sous la direction de Werner K. Weithe (Kruse *et al.*, 1962).

Le sulfure de thallium fut également étudié aux États-Unis pendant les années 1940 par Cashman, travaux qui menèrent à une production de détecteurs infrarouges à Northwestern University en 1944 (Lovell, 1971). Au courant des années suivantes, les travaux de Cashman démontrèrent que d'autres sels de plomb (PbSe et PbTe) ont également un bon potentiel pour la détection infrarouge (Lovell, 1969).

1.1.2 L'après deuxième guerre mondiale

Après la seconde guerre mondiale, de nombreux matériaux furent proposés pour la détection infrarouge. En fait, Norton (1999) énonça le théorème : « Tout phénomène physique de l'ordre de 0.1-1 eV sera proposé pour la détection infrarouge ». Tel que mentionné précédemment, ces phénomènes physiques se divisent en deux catégories soient la détection thermique et

la détection de photons. Les phénomènes physiques suggérés pour chaque catégorie sont les suivants :

1. Détection thermique

- (a) Effet thermoélectrique (thermocouple et thermopile)
- (b) Changement de conductivité électrique (bolomètres)
- (c) Effet pyroélectrique
- (d) Expansion thermique d'un gaz (cellule de Golay)

2. Détection de photons

- (a) Effet Josephson (jonctions Josephson, SQUIDs)
- (b) Émission interne (PtSi Schottky barriers)
- (c) Absorption fondamentale (photodétecteurs intrinsèques)
- (d) Absorption par des impuretés (photodétecteurs extrinsèques)
- (e) Matériaux à basse dimensionnalité [détecteurs à super-réseaux (SL), puits quantique (QW) et point quantique (QD)].

Les dates approximatives de développement de ces différents types de détecteurs sont présentées à la figure 1.3 et leur fonctionnement est décrit à la section 1.1.4.

Le développement de ces détecteurs après la seconde guerre mondiale fut surtout stimulé par leur grand potentiel militaire. En effet, les applications militaires sont nombreuses, telles la vision nocturne, la communication et les systèmes de détection ou guidage de missiles Rogalski (2012). Parmi les avancées technologiques suivant la guerre, on note les premiers détecteurs de photons extrinsèques à base de Ge (Rollin et Simmons, 1952; Burstein *et al.*, 1953) découlant de la découverte du transistor. Les premiers détecteurs extrinsèques à base de Si suivirent (Soref, 1967). Les détecteurs à base de semiconducteurs III-V font également leur apparition au début des années 1950 avec le InSb. Les alliages semiconducteurs à faible bande interdite suivent à la fin des années 1950 et au début des années 1960, notamment les III-V ($\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$), les IV-VI ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) et les II-VI ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$).

Parmi ces matériaux, le plus prometteur fut le HgCdTe. En effet, premièrement, son coefficient d'expansion thermique est similaire à celui du Si, facilitant son utilisation couplée à un dispositif de lecture fabriqué sur Si. Pour des matériaux avec coefficients d'expansion thermique très différents, les joints entre détecteurs et dispositifs de lecture pourraient briser suite à des cycles entre température de la pièce et température cryogénique. Deuxièmement, sa permittivité électrique est plus faible que son principal compétiteur, le PbSnTe, diminuant la capacité électrique des diodes et permettant une meilleure réponse en fréquence.

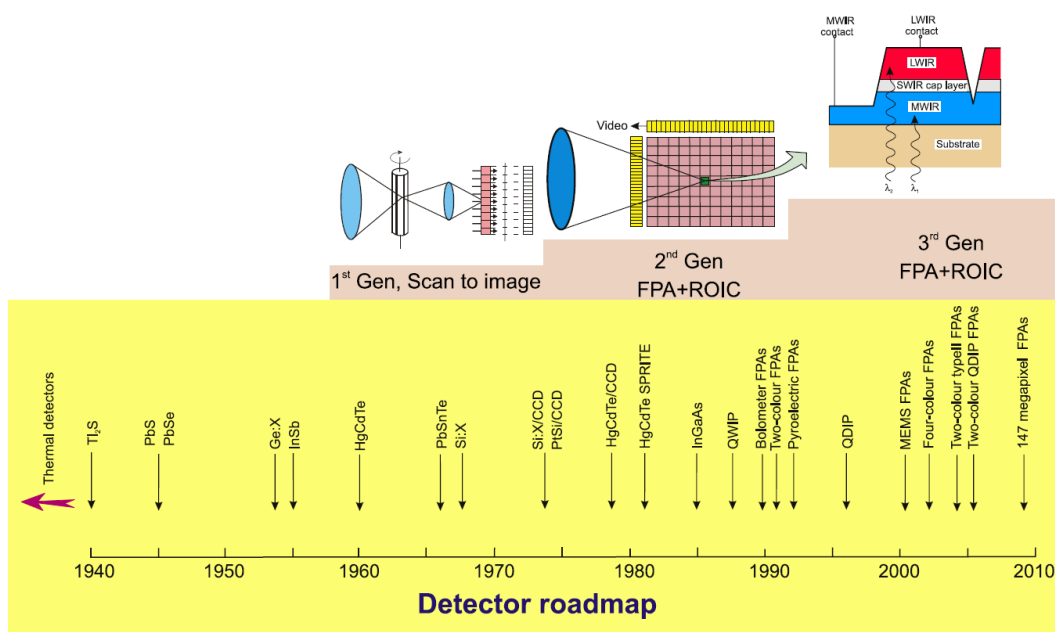


Figure 1.3 Historique du développement des détecteurs infrarouges. Cet historique se divise en trois générations : 1^{ère} génération (systèmes à balayages), 2^{ème} génération (matrices de pixels balayées électroniquement) et 3^{ème} génération (systèmes multifonctionnels). (Rogalski, 2011b)²

Ce second point est spécialement important pour les systèmes en balayage, soit les premiers systèmes développés, mais devient négligeable pour les matrices de détecteurs développées de nos jours. Finalement, la flexibilité au niveau de la largeur de la bande interdite fait en sorte que le HgCdTe peut être utilisé pour plusieurs niveaux d'infrarouges, soient courts (SWIR : 1-3 μm), moyens (MWIR : 3-5 μm), longs (LWIR : 8-14 μm) ou encore très longs (VLWIR : 14-30 μm).

Les trois générations de détecteurs présentées à la figure 1.3 sont inspirées des développements technologiques des détecteurs à base de HgCdTe. La première génération consiste à utiliser une rangée de détecteurs et a été développée à partir des années 1960. Les images sont alors générées en balayant la scène sur ces détecteurs à l'aide d'un système mécanique. Ces rangées possèdent typiquement 60, 120 ou 180 détecteurs à photoconduction (Rogalski, 2012). Un désavantage majeur de ces détecteurs est l'impossibilité de faire du multiplexage sur leur signal faisant en sorte qu'un nombre de fils égal au nombre de détecteurs est nécessaire.

La seconde génération consiste à utiliser une matrice bidimensionnelle de détecteurs pour acquérir les images et a débuté au courant des années 1970. Pour ce faire des photodiodes

2. Reprinted from Infrared Physics & Technology, Vol. 54, Num. 3, Rogalski, A., Recent Progress in Infrared Detector Technologies, Pages 136-154, Copyright (2011), with permission from Elsevier.

sont utilisées plutôt que des détecteurs à photoconduction. Les photodiodes ont plusieurs avantages, notamment une faible dissipation de puissance, une haute impédance, un bruit en fréquence négligeable et peuvent facilement être multiplexées. Leur développement et industrialisation ont toutefois été ralentis par la complexité de leur procédé de fabrication. L'invention des *charge coupled devices* ou CCD en 1970 (Boyle et Smith, 1970) a poussé le développement des matrices bidimensionnelles balayées électroniquement et entièrement fabriquées de couches minces. Le HgCdTe étant spécialement facile à intégrer sur Si, les photodiodes à base de HgCdTe sont les détecteurs de choix pour cette génération.

La troisième génération de détecteurs à base de HgCdTe est toujours en développement. Celle-ci consiste à augmenter les performances et à ajouter des fonctionnalités aux matrices bidimensionnelles de détecteurs. Ces détecteurs peuvent avoir un plus grand nombre de pixels, une meilleure résolution en température et un plus grand nombre d'images par seconde, mais surtout détecter plusieurs bandes de longueurs d'onde simultanément. Cette détection multi-bande permet par exemple de déterminer la température absolue d'un objet, et non son contraste relatif à l'environnement comme les détecteurs précédents. Une telle détection est réalisée en plaçant plusieurs photodiodes une à la suite de l'autre de sorte que les photodiodes à plus courtes longueurs d'ondes soient rencontrées par les rayons infrarouges avant les photodiodes à longues longueurs d'onde. De cette façon, les premières photodiodes absorbent les infrarouges ayant une énergie supérieure à leur seuil de détection et transmettent les rayons sous ce seuil, rayons qui pourront être absorbés par la photodiode suivante.

Bien que le HgCdTe soit le matériau de prédilection pour les détecteurs infrarouge, de nombreux autres matériaux ont été étudiés, chacun ayant leurs avantages et inconvénients par rapport au HgCdTe. Le InSb, par exemple, est un semiconducteur avec une bande interdite ($E_g \approx 0.2$ eV) permettant l'imagerie dans les MWIR. Ce matériau possède toutefois plus de courant sombre entre 60 et 120 K, courant dominé par la génération-recombinaison de porteurs dans le InSb, alors qu'il est dominé par le courant de diffusion dans le HgCdTe. Le $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ est un alliage avec un paramètre de maille similaire aux substrats de InP et une bande interdite permettant l'imagerie dans l'infrarouge proche (1.0-1.7 μm). Il a été démontré que des alliages de InGaAs ont des performances similaires au HgCdTe pour des longueurs d'onde entre 1.5 et 3.7 μm (Rogalski et Ciupa, 1999). Les désaccords de paramètres de mailles causent toutefois des défauts diminuant grandement les performances de ces photodiodes dans les longueurs d'onde intermédiaires (entre 1.7 μm avec substrats de InP et 3.6 μm avec substrats de InAs).

Les InSb et InGaAs sont intéressants comme matériaux de remplacement au HgCdTe dans les infrarouges à basses longueurs d'onde, mais ne permettent pas de faire de l'imagerie

dans les LWIR. Plusieurs matériaux hybrides ont été suggérés pour remplacer le HgCdTe dans les détecteurs à photons, notamment les puits quantiques à base de couches minces de GaAs/AlGaAs et super-réseaux de couches sous contraintes de InAs/GaInSb. Pour les puits quantiques, les techniques de fabrication sont beaucoup mieux contrôlées, et ont donc un bien meilleur rendement de fabrication et par le fait même coût inférieur. Leur stabilité thermique est également meilleure. Par contre, leurs performances, spécialement à des températures supérieures à 70 K, sont largement inférieures à celles du HgCdTe. L'efficacité quantique des puits quantiques, par exemple, est de moins de 10% en comparaison avec plus de 70% pour le HgCdTe. Pour ce qui est des super-réseaux de couches sous contraintes de InAs/GaInSb, les techniques de fabrication sont beaucoup moins matures que pour les puits quantiques, mais les matériaux impliqués ont une meilleure stabilité chimique que le HgCdTe. Le tableau 1.1 compare les performances de ces trois matériaux comme détecteur infrarouge.

Tableau 1.1 Propriétés des détecteurs dans les LWIR à base de HgCdTe, de puits quantiques de GaAs/AlGaAs et de SL de InAs/GaInAs à 77 K (Rogalski, 2012)

Paramètre	HgCdTe	QW GaAs/AlGaAs	SL InAs/GaInAs
Absorption IR	Incidence normale	$E_{\text{opt}} \perp \text{plan}$	Incidence normale
Efficacité quantique	$\geq 70\%$	$\leq 10\%$	$\approx 30\text{-}40\%$
Sensibilité spectrale	Bande large	Bande étroite	Bande large
Gain optique	1	0.2-0.4 (30-50 puits)	1
<i>Therm. gen. lifetime</i>	$\approx 1 \mu\text{s}$	$\approx 10 \text{ ps}$	$\approx 0.1 \mu\text{s}$
R_0A ($\lambda_c = 10\mu\text{m}$)	$10^3 \Omega\text{cm}^2$	$10^4 \Omega\text{cm}^2$	$10^3 \Omega\text{cm}^2$
Detectivité ($\lambda_c = 10\mu\text{m}$, FOV = 0)	$2 \times 10^{12} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$	$2 \times 10^{10} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$	$1 \times 10^{12} \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$

À partir des années 1930 les efforts de recherches se sont principalement concentrés sur les détecteurs de photons, la principale raison étant que les détecteurs thermiques étaient considérés comme étant lents et ayant une sensibilité faible. Toutefois, ceux-ci ne requièrent pas de refroidissement cryogénique, ce qui représente un avantage majeur. Bien que quelques avancées au niveau des détecteurs thermiques aient été effectuées précédemment, les efforts de recherche au niveau des détecteurs thermiques furent principalement repris à partir des années 1970 avec le développement de détecteurs thermiques non refroidis à base de titanate de strontium et baryum (BST par Texas Instrument) et les bolomètres micromachinés (par Honeywell). Honeywell développa principalement les bolomètres à base d'oxyde de vanadium (VO_x). Étant données les limitations du BST, Texas Instruments s'intéressa également aux bolomètres, mais à base de silicium amorphe (a-Si) plutôt que de VO_x . Au courant des années 1980 et 1990 de nombreuses autres compagnies travaillèrent sur le développement de différentes technologies de détecteurs thermiques. Comme il sera discuté plus tard, le

marché est toutefois largement dominé par les microbolomètres et plus spécialement par les microbolomètres utilisant du VO_x . Les propriétés du a-Si en font toutefois un compétiteur sérieux qui pourrait dominer le marché au courant des prochaines années (Rogalski, 2012).

Entre 1980 et 2010, le nombre de pixels par matrice de détecteurs infrarouges a doublé tous les 19 mois environ, suivant la loi de Moore, comme le montre la figure 1.4. Cette tendance a toutefois ralenti au courant des dernières 5-10 ans (Rogalski *et al.*, 2016). Ce ralentissement peut s'expliquer notamment par une modification des besoins du marché. En effet, les technologies nécessaires à l'augmentation du nombre de pixels par matrice sont disponibles, mais maintenant que les caméras ont dépassé les mégapixels, augmenter la résolution n'est plus une priorité.

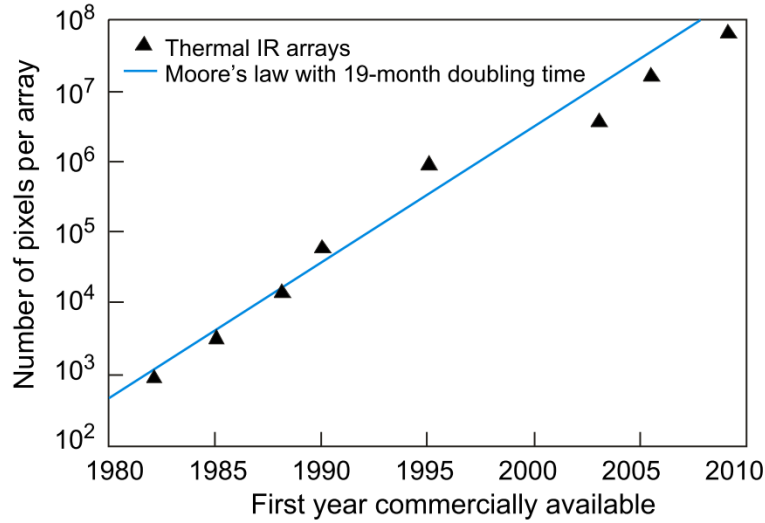


Figure 1.4 Croissance exponentielle du nombre de pixels par matrice de détecteurs infrarouges, en accord avec la loi de Moore doublant à tous les 19 mois. (Rogalski, 2011a)³

1.1.3 État actuel du marché

Le développement du domaine de l'imagerie infrarouge fut principalement stimulé par le potentiel au niveau des applications militaires, tel que discuté précédemment. Ces recherches ont permis de développer des caméras infrarouges très performantes, mais également très coûteuses requérant un refroidissement cryogénique. Le coût de ces caméras a largement limité leur potentiel pour des applications commerciales. Le développement de détecteurs infrarouges thermiques non refroidis et beaucoup moins coûteux a ouvert la voie à ces appli-

3. Reprinted from Infrared Physics & Technology, Vol. 54, Num. 3, Rogalski, A., Recent Progress in Infrared Detector Technologies, Pages 136-154, Copyright (2011), with permission from Elsevier.

cations commerciales. La figure 1.5 illustre d'ailleurs la différence entre la croissance prévue au niveau du marché de l'imagerie infrarouge non refroidie pour les applications commerciales en comparaison avec les applications militaires entre les années 2009 et 2016. Cette figure montre que le marché en lien avec les applications militaire n'évolue que très peu entre 2009 et 2016, alors que le marché commercial augmente environ d'un facteur 10 sur cette même période.

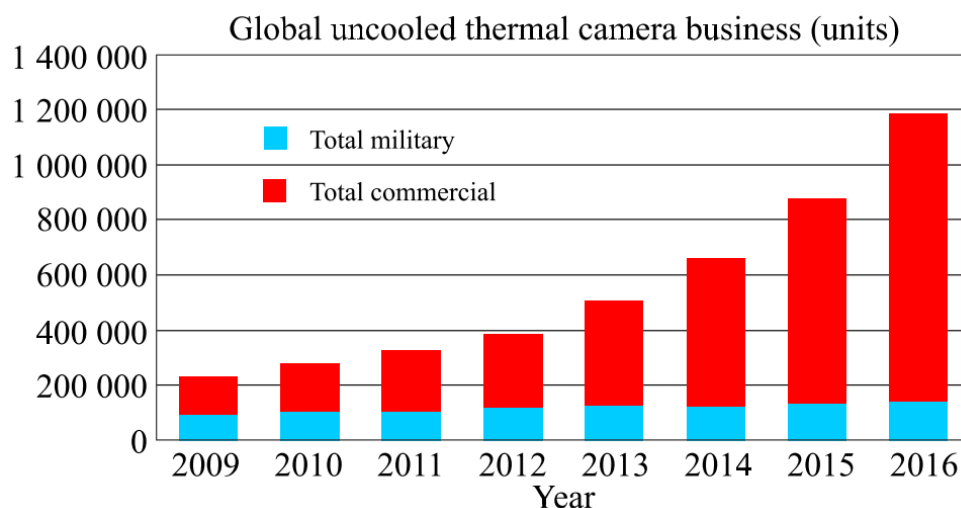


Figure 1.5 Prévision faite en 2011 du marché des caméra thermiques non-refroidies entre 2009 et 2016, comparaison entre le marché commercial et militaire (Yole Development, 2011).

D'après Mounier (2016), l'augmentation du marché tel que présentée à la figure 1.5 est surestimée d'environ 50%. En effet, comme le montre la figure 1.6, le marché des caméras thermiques non-refroidies est d'un peu moins de 600 000 unités en 2015, alors que le marché prévu approchait 900 000 unités (Yole Development, 2011). Cette surévaluation ne veut toutefois pas dire que le marché n'est pas en expansion. En effet, le CAGR attendu est de 15,8% entre 2016 et 2021 (Mounier, 2016). Ce marché se divise en trois principaux secteurs : la thermographie, l'industrie de l'automobile et le secteur de la surveillance et de la sécurité. La thermographie consiste à utiliser l'imagerie thermique pour détecter et interpréter des changements de températures. Par exemple, la thermographie peut être utilisée afin de détecter des défauts dans les matériaux composites (Jorge Aldave *et al.*, 2013), pour diverses applications en imagerie médicale telle la détection d'inflammations (Ring et Ammer, 2012) et pour plusieurs applications dans le domaine de l'agriculture et de l'industrie alimentaire telles la détection de maladies dans les plantes et la planification de l'irrigation à travers des mesures de la température des plantes pour évaluer leur besoin en eau (Vadivambal et Jayas, 2011). La thermographie peut également être utilisée par les pompiers pour localiser les corps

à travers la fumée. Pour ce qui est de l'industrie automobile, l'imagerie infrarouge est utilisée pour faciliter la vision nocturne des conducteurs, permettant une meilleure détection des autres véhicules, piétons et animaux sur les routes. De façon similaire, l'imagerie infrarouge est utilisée pour fin de vision nocturne dans le domaine de la surveillance et de la sécurité.

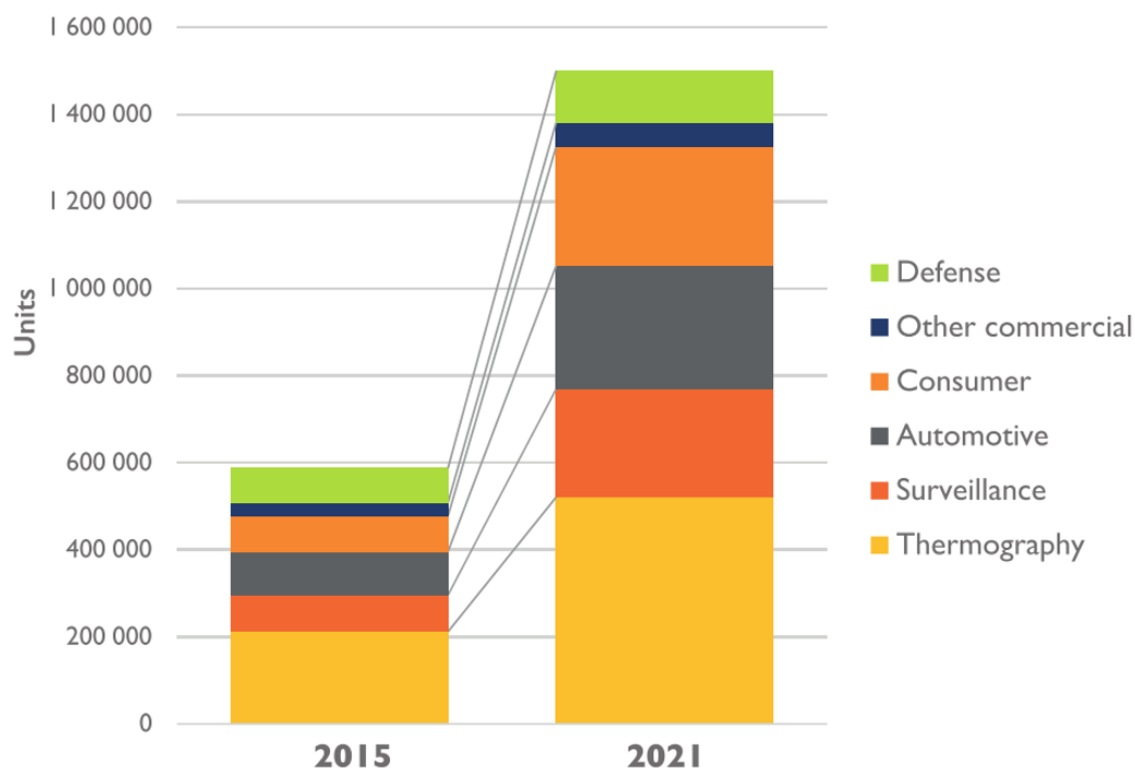


Figure 1.6 Prédiction de marché des caméra thermiques non-refroidies 2015 et 2021, scénario nominal (Mounier, 2016).

Les constantes avancées technologiques tant en terme de miniaturisation et de diminution des coûts de fabrication ouvrent la porte à des applications beaucoup plus accessibles aux consommateurs. FLIR, par exemple, offre présentement des caméras thermiques à des prix de l'ordre de 1000\$. L'intégration de caméras infrarouges dans des téléphones intelligents, technologie qui devrait être disponible au courant des prochaines années (Mounier, 2016), augmenterait grandement le marché de l'imagerie infrarouge.

Le marché actuel de l'imagerie infrarouge non-refroidie est dominé par la technologie des microbolomètres et bien que les technologies alternatives soient en pleine expansion, le marché sera toujours composé à 90% des microbolomètres d'ici 2021 (Mounier, 2016). Le coût des caméras thermiques utilisant des microbolomètres diminue d'ailleurs d'environ 15% chaque année (Rogalski *et al.*, 2016). Les différentes technologies seront décrites dans la section

suivante.

1.1.4 Technologies

Les technologies d'imagerie infrarouge se divisent principalement en deux catégories : les détecteurs à photons et les détecteurs thermiques, tel que discuté précédemment. La différence fondamentale entre ces deux catégories est l'origine physique du mécanisme permettant la détection des infrarouges. Là où les détecteurs à photons génèrent un signal électrique directement lié à l'absorption des photons, les détecteurs thermiques mesurent un changement d'une propriété avec sa température qui est modifiée par l'illumination infrarouge. Les différentes technologies associées à chacune de ces catégories seront décrites dans cette section.

Détecteurs thermiques

Tel que mentionné précédemment, les détecteurs thermiques se basent sur le changement de température d'un matériau. Ils ne sont donc pas spécifiques à une plage de longueurs d'onde, mais dépendent plutôt de la puissance d'illumination. Un filtre optique peut toutefois être utilisé afin de définir une plage de longueurs d'onde d'intérêt.

Il y a trois principales technologies de détecteurs thermiques : les thermopiles, les bolomètres et les détecteurs pyroélectriques. Ces trois technologies seront tout d'abord décrites, suivies de quelques autres technologies moins utilisées.

Thermopiles

Le premier type de détecteurs, la thermopile, est basée sur l'effet Seebeck. Cet effet prédit qu'une différence de température produira une différence de potentiel donnée par

$$\Delta V = \alpha_s \Delta T = (\alpha_a - \alpha_b) \Delta T, \quad (1.1)$$

où α_s est le coefficient Seebeck ($\mu V/K$) du thermocouple, alors que α_a et α_b sont les coefficients Seebeck des matériaux formant ce thermocouple. Puisque le signal d'un thermocouple individuel est très faible, plusieurs thermocouples sont placés en série de manière à former une thermopile. Les matériaux prometteurs pour les thermopiles sont ceux possédant un grand coefficient Seebeck α_s , une faible conductivité thermique G_{th} et une faible résistivité électrique σ . La figure de mérite des thermopiles Z est donnée par

$$Z = \frac{\alpha_s^2}{\sigma G_{th}}. \quad (1.2)$$

De nombreux matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de thermopiles (n-polySi/p-polySi, Bi/Sb et n-PbTe/p-PbTe par exemple). De façon générale, les semiconducteurs permettent une optimisation de la figure de mérite et sont plus facilement intégrables avec les technologies CMOS, les rendant plus prometteurs.

De nos jours, les caméras infrarouges à base de thermopiles sont moins performantes que celles à base de microbolomètres, mais sont parmi les caméras non-refroidies les plus abordables (Khafizov *et al.*, 2016). Les principales applications associées à celles-ci sont la sauvegarde d'énergie, la gestion de l'environnement, la sécurité et les équipements particuliers (Khafizov *et al.*, 2016).

Bolomètres

La deuxième catégorie de détecteurs thermiques sont les microbolomètres. Le principe physique à la base de ces détecteurs est la modification de la résistance d'un matériau en fonction de sa température. Le coefficient en température de la résistance (TCR) est donné par

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}, \quad (1.3)$$

ce qui entraîne, pour un courant fixe, un changement de différence de potentiel de

$$\Delta V = IR\alpha\Delta T. \quad (1.4)$$

Le fonctionnement des microbolomètres, à l'opposé des thermopiles, implique donc une application externe d'un courant électrique contrôlé afin de permettre la mesure du changement de différence de potentiel en fonction de la température. Puisque le fonctionnement des bolomètres se base sur la variation de température d'un matériau, il est essentiel que les pertes thermiques soient minimales de manière à optimiser la sensibilité du bolomètre. Les pertes thermiques par conduction sont minimisées en suspendant le matériau sensible, comme le montre la figure 1.7, et les pertes thermiques par convection sont minimisées en maintenant le bolomètre sous vide.

De nombreux matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication de microbolomètres, les matériaux de prédilection étant ceux permettant une bonne intégration avec les technologies à base de silicium et ayant un TCR le plus élevé possible afin de maximiser la sensibilité des dispositifs. Les matériaux pouvant être utilisés comprennent les métaux (nickel, bismuth, platine, antimoine ou plus couramment titane), les semiconducteurs (silicium et germanium amorphe principalement) ainsi que différents supraconducteurs. Pour ce qui est des bolomètres microfabriqués à l'aide de l'approche de Honeywell (Wood, 1993), les matériaux les

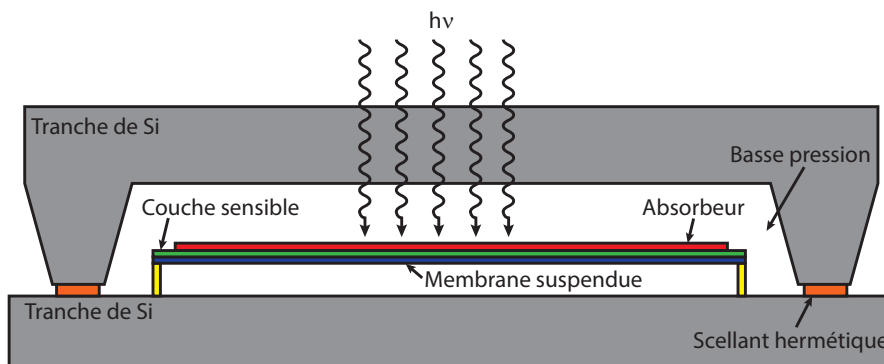


Figure 1.7 Coupe schématisée d'un bolomètre.

plus courants sont le silicium amorphe et les oxydes de vanadium (VO_x).

Détecteurs pyroélectriques

La troisième catégorie est les détecteurs pyroélectriques. Le principe physique à la base du fonctionnement de ces détecteurs est la pyroélectricité. Les matériaux pyroélectriques développent une polarisation électrique spontanée en fonction de leurs températures. À l'équilibre, cette polarisation est compensée par la présence de charges libres. Pour qu'un signal soit mesurable, il est donc essentiel que les variations de températures soient plus rapides que cette redistribution de charge. C'est pourquoi ces détecteurs fonctionnent en mode alternatif plutôt que continu.

Le choix d'un matériau pyroélectrique est plus complexe que le choix d'un matériaux pour les autres types de détecteurs. En effet, il est difficile de déterminer une figure de mérite étant donné que le choix peut dépendre, par exemple, de la taille du détecteur, de la température d'opération, ainsi que de la fréquence d'opération. Plusieurs figures de mérites sont d'ailleurs disponibles dépendamment du type de matériau utilisé et du type de limitations rencontrées (Rogalski, 2011a). Les matériaux pouvant être utilisés comme détecteurs pyroélectriques se divisent en : les monocristaux (triglycine sulfate, LiTaO_3 et SBN par exemple), les polymères (polyvinylidene fluoride ou PVDF par exemple) et les céramiques (PbZrO_3 , PbTiO_3 , LiTaO_3 , etc.).

Autres technologies

Quelques autres technologies sont présentement en développement. Les cellules de Golay microfabriquées en sont un exemple. Ces cellules se basent sur l'expansion thermique d'un gaz scellé hermétiquement couplé à une membrane flexible. Le déplacement de cette membrane est détecté à l'aide d'un système optique. Un exemple d'adaptation de ces cellules a été proposé par Ajakaiye *et al.* (2007). Ce design utilise un *tunneling displacement transducer*

couplé à une membrane mince se déplaçant en fonction de la température d'un gaz scellé, tel qu'illustré à la figure 1.8. Ces détecteurs peuvent être fabriqués à l'échelle de la gaufre avec un rendement de 80% et des performances similaires aux détecteurs infrarouges non-refroidis à large bande (Rogalski, 2011a).

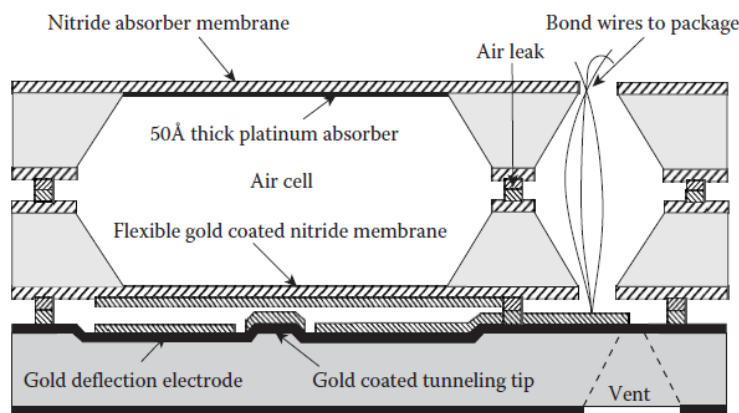


Figure 1.8 Coupe schématisée d'un détecteur infrarouge basé sur le principe des cellules de Golay (Ajakaiye *et al.*, 2007).⁴

Les détecteurs utilisant des cantilevers à deux matériaux sont un autre exemple de détecteurs thermiques non-conventionnels. Le concept de base de ces détecteurs est simple, les cantilevers sont formés de deux matériaux ayant des coefficients d'expansion thermique différents. Ainsi, l'exposition aux rayons infrarouges produit une augmentation de leur température et une déflexion du cantilever. Cette déflexion peut être mesurée soit électriquement par des mesures de capacité électrique ou optiquement. La mesure optique de la déflexion a l'avantage majeur de ne pas nécessiter de connections électriques *on-chip* (Steffanson et Rangelow, 2014; Zhao *et al.*, 2015) Par contre, ce type de détecteur présente des problèmes au niveau de la faible résistance mécanique des supports et une faible fiabilité de fabrication sur un grand nombre de pixels (Ma *et al.*, 2016).

Les détecteurs thermiques présentés jusqu'à maintenant ne sont pas adaptés pour la troisième génération de détecteurs (détection multi-bande). En effet, ceux-ci discriminent difficilement les différentes plages de longueurs d'onde et ne permettent donc pas l'imagerie de deux bandes de fréquences simultanément. Weling *et al.* (2006) a proposé un design de microbolomètres couplés à des antennes permettant une détection multi-bande et pouvant être micromachinés. Le principe de base de cette approche est l'utilisation de microbolomètres planaires ayant

4. Reprinted from Sensors and Actuators A : Physical, Vol. 134, Num. 2, Ajakaiye, O., Grade, J., Shin, C., et Kenny, T., Wafer-Scale Fabrication of Infrared Detectors Based on Tunneling Displacement Transducers, Pages 575-581, Copyright (2007), with permission from Elsevier.

une aire similaire à la longueur d'onde d'absorption au carré. Weling *et al.* (2006) a démontré qu'en modifiant les dimensions de chacun des bolomètres, il est possible de sélectionner une bande de fréquence voulue. De cette façon, en plaçant sur un même pixel plusieurs bolomètres de différentes dimensions, il est possible de faire de l'imagerie infrarouge multi-bandes. Les récentes recherches concernant les microbolomètres couplés à des antennes sont toutefois axées sur le développement de détecteurs terahertz plutôt que de détecteurs multi-bandes (Gou *et al.*, 2017; Meilhan *et al.*, 2016; Svetlitz *et al.*, 2016).

Détecteurs de photon

Le principe physique à la base des détecteurs de photons est l'absorption d'un photon par un électron, menant à un changement de propriété mesurable. On distingue généralement deux types de détecteurs à photon, soient les détecteurs à photoconduction, pour lesquels l'illumination mène à un changement de la conductivité du matériau et les détecteurs photovoltaïques, pour lesquels l'illumination génère directement un courant mesurable.

Puisque les détecteurs de photons se basent sur les transitions électroniques causées par l'absorption de photons, les matériaux d'intérêts sont principalement les semiconducteurs ayant des transitions électroniques intrinsèques ou extrinsèques à des énergies de l'ordre de 100 meV, similaires à l'énergie des photons infrarouges. Les processus d'excitation électronique dans les semiconducteurs sont illustrés à la figure 1.9.

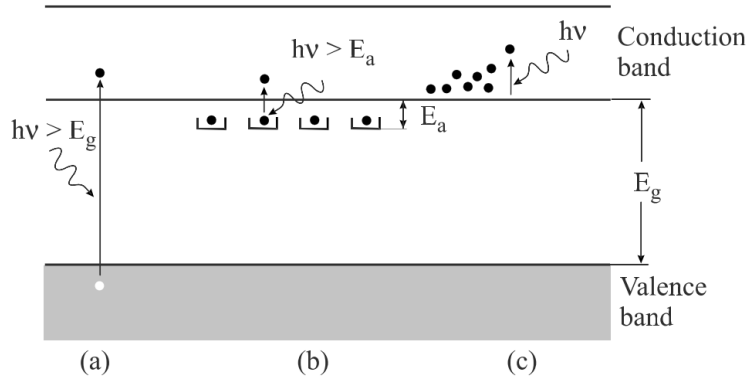


Figure 1.9 Processus d'absorption de photons par les électrons dans les semiconducteurs (a) absorption intrinsèque, (b) absorption extrinsèque et (c) absorption dans la bande de conduction (Rogalski, 2012).⁵

Dans cette section, les principaux types de détecteurs de photons seront d'abord décrits, soient les détecteurs à photoconduction et les détecteurs photovoltaïques, que l'on peut sépa-

5. Avec permission.

rer en photodiodes et détecteurs à barrière Schottky. Ensuite, les deux matériaux dominant de nos jours les technologies de l'imagerie infrarouge par détection de photons, soient les composés II-VI (HgCdTe par exemple) et les composés III-V (InGaAs par exemple) seront décrits. Finalement, une description des hétérostructures permettant d'ajuster les niveaux d'énergie à des valeurs spécifiques sera présentée. Ces hétérostructures comprennent les puits et les points quantiques, les super-réseaux, ainsi que les nanofils.

Détecteur à photoconduction

Le principe à la base des détecteurs à photoconduction est très simple. En effet, les photoconducteurs sont des semiconducteurs dont la résistance est modifiée par l'illumination infrarouge, changement de résistance qui est causé par la génération de porteurs de charge. Les semiconducteurs utilisés peuvent être soit intrinsèques, ayant donc une énergie bande interdite E_g plus faible que l'énergie des photons $h\nu$, ou extrinsèques avec des dopants (donneurs ou accepteurs) à des niveaux d'énergie plus faibles que l'énergie des photons. Un schéma d'un détecteur à photoconduction est présenté à la figure 1.10.

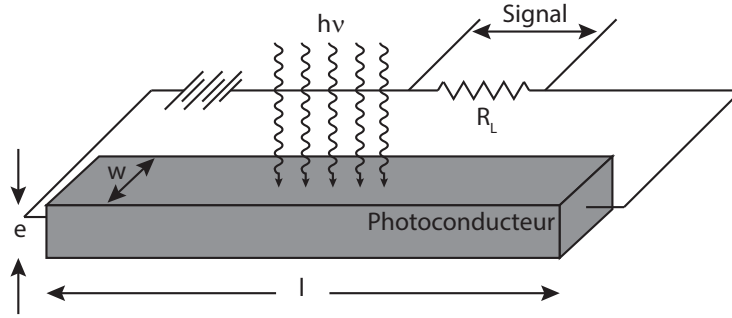


Figure 1.10 Géométrie d'un détecteur à photoconduction.

La théorie du fonctionnement des détecteurs à photoconduction est développée dans de nombreux ouvrages, notamment par Rogalski (2011a) et seuls les résultats principaux seront présentés ici. Le développement assume que la densité de flux de photons $\Phi_s(\lambda)$ est perpendiculaire à la surface $A = wl$, que le courant est constant ($R_L \gg R$), que le temps de vie des porteurs de charge minoritaires et majoritaires est le même (τ), que l'épaisseur e est petite par rapport à la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires et finalement on néglige les effets de recombinaison de surface. Notons également qu'on assume que le courant est dominé par les porteurs de charge négatifs, ce qui est le cas pour la plupart des détecteurs à photoconduction à haute sensibilité. On obtient alors que la réponse à l'illumination est

$$R_v = \frac{V_s}{P_\lambda} = \frac{\eta}{lwe} \frac{\lambda \tau V_b}{hc n_0}, \quad (1.5)$$

où V_s est la tension en circuit ouvert et $P_\lambda = \Phi_s A \frac{hc}{\lambda}$ est la puissance lumineuse absorbée à une longueur d'onde. L'équation 1.5 permet de faire ressortir les facteurs de bases permettant d'optimiser les détecteurs à photoconduction, soient une efficacité quantique η élevée, une longue durée de vie des porteurs de charge τ , une haute tension de polarisation V_b et une faible densité moyenne de porteurs de charge à l'équilibre n_0 .

Photodiodes

L'exemple de détecteur photovoltaïque le plus commun est la jonction p-n abrupte, aussi appelée photodiode. Le principe de fonctionnement des photodiodes est illustré à la figure 1.11. Celles-ci sont formées d'un semiconducteur composé d'une région dopée positivement et d'une région dopée négativement en contact. Une zone de déplétion se forme alors à l'intersection de ces deux régions, zone dans laquelle un champ électrique interne se forme. Toute paire électron-trou créée par l'illumination de photon ayant une énergie supérieure à la bande interdite du semiconducteur utilisé sera alors séparée par le champ électrique, entraînant un photocourant

$$I_{ph} = \eta q A \Phi \quad (1.6)$$

où q est la charge électrique. Pour la détection de radiation les photodiodes peuvent être opérées à n'importe quelle tension de polarisation, mais une polarisation inverse pour les applications à très hautes fréquences permet de réduire la constante de temps RC du dispositif.

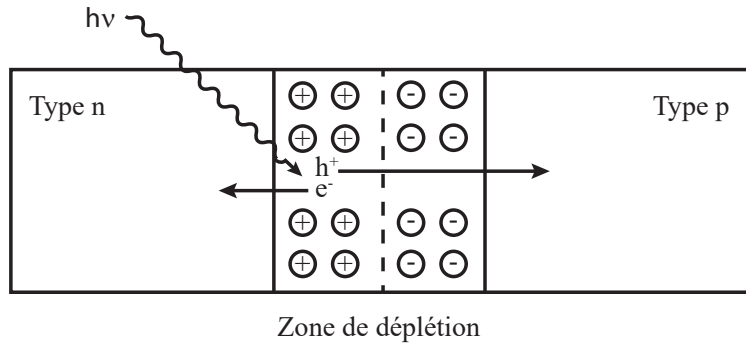


Figure 1.11 Schéma d'une jonction p-n d'une photodiode.

Une autre configuration possible de photodiode est la jonction p-i-n pour laquelle une région intrinsèque ou très peu dopée est placée entre deux régions fortement dopées p et n. Cette configuration a l'avantage de permettre un excellent contrôle de la largeur de la zone de déplétion, qui sera la largeur de la zone intrinsèque. Ainsi, en choisissant une zone de déplétion très mince, il est possible d'obtenir un temps de réponse très court, mais en diminuant l'efficacité

quantique. Il est donc important de choisir la largeur de la zone intrinsèque en fonction de l'application visée. Il est à noter que, même pour une largeur de zone de déplétion identique, les jonction p-i-n ont un temps de réponse plus rapide que les jonction p-n. Cette différence provient de l'uniformité du champ électrique dans la zone de déplétion des jonction p-i-n, alors que le champ électrique est maximal à l'interface pour les jonctions p-n.

La dernière configuration qu'il est important de mentionner est la photodiode avalanche. Le concept de base de celle-ci est que le champ électrique est suffisamment important pour que les porteurs de charge atteignent une énergie suffisante pour exciter d'autres paires électron-trou par ionisation par impact. La configuration d'une telle diode est généralement $p^+ - i - p - n^+$. Ainsi, les porteurs de charge sont fortement accélérés dans la région intrinsèque, alors que l'ionisation par impact a lieu dans les zones p et i.

Diodes Schottky

Une barrière Schottky consiste en une jonction métal-semiconducteur. Les photodiodes utilisant ces jonctions ont plusieurs avantages par rapport aux jonctions p-n, notamment une fabrication plus simple, une absence de processus de diffusion à haute température et des temps de réponses plus rapides (Rogalski, 2011a).

Le diagramme d'énergie d'une barrière Schottky utilisant un métal et un semiconducteur dopé n est présenté à la figure 1.12. Pour cette configuration, la barrière énergétique ϕ_{bn} est donnée par (Cowley et Sze, 1965)

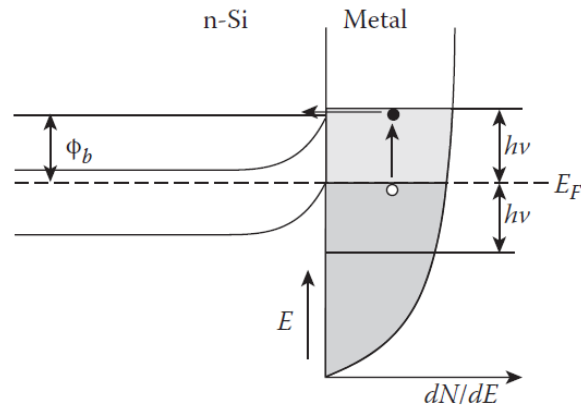


Figure 1.12 Bande d'énergie d'un photodétecteur Schottky (Rogalski, 2011a).⁶

$$\phi_{bn} = \gamma (\phi_m - \chi_s) + (1 - \gamma) (E_g - \phi_0) - \Delta\phi, \quad (1.7)$$

6. Republished with permission of CRC Press, from Infrared Detectors, Rogalski, A., 2^{ème} édition, 2011 ; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

où $\gamma = \epsilon_i/(\epsilon_i + q\delta D_s)$, ϕ_m est le travail de sortie du métal, χ_s est l'affinité électronique du semiconducteur, E_g est l'énergie de la bande interdite du semiconducteur, ϕ_0 est la position du niveau d'énergie neutre des états d'interface mesuré à partir du haut de la bande de valence, $\Delta\phi$ est la diminution de la barrière causée par les forces d'image, ϵ_i et δ sont la permittivité et l'épaisseur de la couche d'interface respectivement, et finalement D_s est la densité, en eV par unité d'aire, des états de surface dans la bande interdite.

De façon similaire, pour une barrière Schottky avec un semiconducteur dopé p, la barrière énergétique est

$$\phi_{bp} = \gamma (E_g - \phi_m + \chi_s) + (1 - \gamma) \phi_0. \quad (1.8)$$

La réponse à l'illumination, pour les barrières Schottky, est donnée par

$$R_v = \frac{q\lambda}{hc} \eta R, \quad (1.9)$$

où $R = (dI/dV)^{-1}$ est la résistance différentielle de la photodiode.

Détecteurs à base de semiconducteurs III-V

Les matériaux III-V sont intéressants pour l'imagerie infrarouge étant donnée la possibilité d'ajuster la largeur de leur bande interdite en modifiant la composition d'alliages ternaires ou quaternaires. La figure 1.13 présente les largeurs de bande interdite de plusieurs semiconducteurs, incluant des composés III-V en fonction de leur paramètre de maille. On y voit par exemple que le InSb et le InAs ont des largeurs de bande interdite faibles, permettant leur utilisation dans des détecteurs photovoltaïques et à photoconduction pour des longueurs d'onde de 3-5 et 3-4 μm respectivement. Il est toutefois difficile de trouver un composé III-V permettant l'imagerie dans les LWIR (8-14 μm), requérant une bande interdite de l'ordre de 0.1 eV. Il est important de noter que cette limitation peut être contournée de différentes façons, telle l'utilisation d'hétérostructures quantiques, sujet qui est abordé plus loin.

Plusieurs composés III-V sont spécialement intéressants pour l'imagerie infrarouge. Le InAs, mentionné précédemment, a été largement utilisé au courant des 40 dernières années pour la fabrication de détecteurs de haute performance. Un autre composé d'intérêt est le $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, utilisé pour la fabrication de détecteurs peu coûteux dans les infrarouges courts. Pour $x = 0.53$, le paramètre de maille du InGaAs est identique à celui du InP et permet l'imagerie entre 0.9 et 1.7 μm . Ce matériau est souvent appelé InGaAs standard. Le $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ est un autre composé intéressant puisqu'en variant x et y il est possible d'avoir des composés dont le paramètre de maille est égal à celui du InP et dont la bande interdite varie entre 0.8

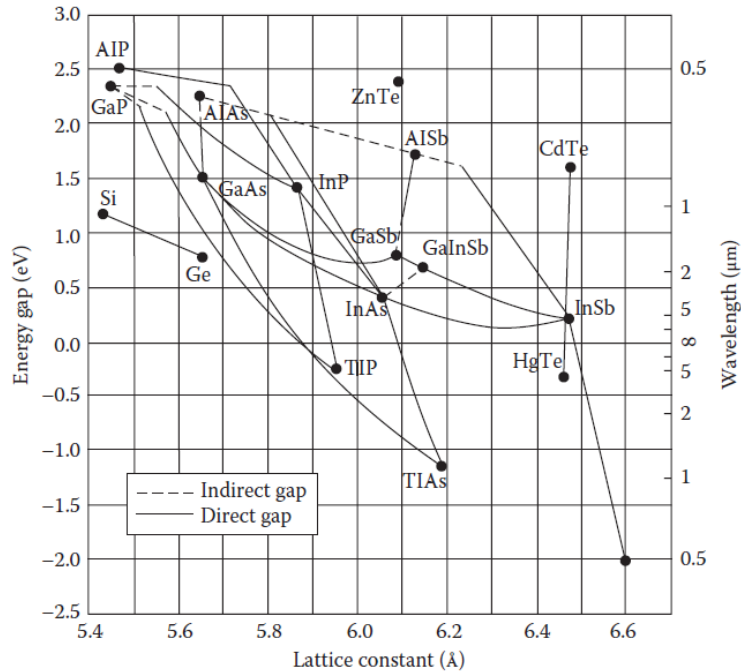


Figure 1.13 Diagramme de largeur de bande interdite et de longueur d'onde équivalente en fonction du paramètre de maille pour différents semiconducteurs (Rogalski, 2011a).⁷

et 1.35 eV.

Un autre composé III-V très intéressant est le InAsSb, ayant une énergie de bande interdite minimale d'environ 0.2 eV. Ce composé a toutefois un fort désaccord de maille (6.9% de désaccord entre le InAs et InSb) et est plus complexe à fabriquer, bien que le MBE (*molecular beam epitaxy*) et le MOCVD (*metalorganic chemical vapour deposition*) permettent de surmonter ces difficultés. De plus, ce matériau ne permet pas d'imager adéquatement dans les LWIR. Pour parvenir à atteindre les énergies de bande interdite requises pour imager dans les LWIR, plusieurs matériaux ont été étudiés. Par exemple, les alliages de $\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ont une énergie de bande interdite variant de -1.5 à 0.26 eV. L'utilisation de ces alliages pour l'imagerie à température de la pièce avec une longueur d'onde maximale imagée de 11 μm a été démontré par Kim *et al.* (1996). Des alliages de InTiP, InSbBi et InSbN sont d'autres exemples d'alliages permettant l'obtention d'une énergie de bande interdite de l'ordre de 0.1 eV (Rogalski, 2011a).

Détecteurs à base de HgCdTe

Le HgCdTe est le matériau le plus couramment utilisé en imagerie infrarouge pour trois

7. Republished with permission of CRC Press, from Infrared Detectors, Rogalski, A., 2^{ème} édition, 2011 ; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

principales raisons (Reine, 2004). La première raison est que, comme le montre la figure 1.13, la largeur de sa bande interdite peut être ajustée pour couvrir n'importe quelle partie du spectre infrarouge. Ensuite, ce matériau a généralement une excellent efficacité quantique. Finalement, ses propriétés électriques, au niveau des mécanismes de recombinaison, sont favorables à un fonctionnement à haute température.

Un désavantage majeur de HgCdTe est le coût des substrats utilisés pour la fabrication. En effet, le substrat de base est le CdZnTe, mais son coût, pour un échantillon de $7 \times 7 \text{ cm}^2$ est de 10000\$, en comparaison avec 100\$ pour une tranches de Si de 150 mm de diamètre (Peterson *et al.*, 2006). Cette différence majeure de coût a stimulé l'optimisation de la croissance sur substrats de Si(112) avec l'utilisation de couches tampons de ZnTe et de CdTe (Peterson *et al.*, 2006). Il a été démontré qu'à 77K, les détecteurs fabriqués sur Si et optimisés pour la détection dans les LWIR ont des performances comparables aux détecteurs fabriqués sur CdZnTe (Bornfreund *et al.*, 2007).

Détecteurs à base d'hétérostructures quantiques

Jusqu'à maintenant, les méthodes pour choisir la largeur de la bande interdite impliquent un choix judicieux du semiconducteur, soit par sa nature directement ou sa composition sous forme d'alliage ternaire ou quaternaire. Ce n'est toutefois pas la seule manière d'ajuster la largeur de la bande interdite. Une autre méthode est d'utiliser le confinement quantique afin de modifier les niveaux d'énergie d'un matériau. On parle de confinement quantique lorsque les dimensions d'un matériau ont un ordre de grandeur similaire à la longueur d'onde des porteurs de charge. Le confinement peut n'être que dans une dimension (puits quantiques), dans deux dimensions (nanofils) ou dans toutes les dimensions (points quantiques).

Les puits quantiques sont l'hétérostructure la plus utilisée pour la fabrication que détecteurs infrarouges présentement. Pour l'imagerie infrarouge, le matériau le plus courant entrant dans la fabrication de puits quantiques est le GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Le GaAs ayant une bande interdite moins large que le AlGaAs, il est placé entre deux couches de AlGaAs, de manière à former un puits quantique dans la bande de conduction. Les niveaux d'énergie de ce puits quantique vont dépendre des matériaux utilisés, mais également de l'épaisseur des couches employées, donnant une flexibilité au niveau de la plage de longueurs d'onde détectée. Les détecteurs à base de puits quantiques de GaAs/AlGaAs ont plusieurs avantages par rapport aux détecteurs à base de HgCdTe, notamment des techniques de fabrication standards, une croissance par MBE sur des substrats de plus de 150 mm très bien contrôlée et uniforme, un meilleur rendement et donc un plus bas coût de fabrication et finalement une meilleure stabilité thermique. Les performances de détecteurs LWIR dans les mégapixels à base de puits quantiques de GaAs/AlGaAs sont comparables à celles des détecteurs à base de HgCdTe

(Gunapala *et al.*, 2005; Jhabvala *et al.*, 2007).

L'utilisation de nanofils pour la détection des infrarouges est beaucoup moins développée que l'utilisation des puits quantiques. Les récentes avancées du domaine sont décrites dans un récent article de revue écrit par LaPierre *et al.* (2017). Les nanofils ont plusieurs avantages potentiels par rapports aux autres technologies présentées précédemment. Premièrement, les matériaux couramment utilisés (III-V et HgCdTe) nécessitent des substrats parfois coûteux pour avoir un accord de paramètre de maille. Cette restriction est beaucoup moins critique pour les nanofils étant donnée leur dimension permettant une relaxation élastique des contraintes à leur surface. Cela permet, par exemple, la croissance de nanofils III-V sur substrat de Si, réduisant les coûts de fabrication et permettant l'utilisation des technologies très matures de fabrication sur Si. Deuxièmement, en ajustant la périodicité et les dimensions (longueurs et diamètres) d'un réseau de nanofils, il est possible d'ajuster de façon continue la plage de longueurs d'onde d'absorption sur tout le visible et les infrarouges (LaPierre *et al.*, 2017). Finalement, étant donné que le diamètre des nanofils est largement inférieur à la longueur de diffusion des porteurs de charge, leur efficacité quantique peut approcher 100%.

L'utilisation de points quantiques pour l'imagerie infrarouge a été démontrée pour la première fois par Phillips *et al.* (1998). Cette technologie est également beaucoup moins mature que l'utilisation de puits quantiques pour l'imagerie infrarouge. Tout comme les puits quantiques, les points quantiques permettent un ajustement de la plage de longueurs d'onde d'absorption. Ils possèdent toutefois d'autres avantages potentiels par rapport aux puits quantiques. Premièrement, les règles de sélection de l'absorption lumineuse dans les points quantiques sont moins limitatives que pour les puits quantiques, permettant ainsi une absorption des infrarouges à incidence normale. Deuxièmement, la génération thermique d'électron est réduite étant donné le confinement dans les trois dimensions ce qui devrait augmenter le rapport signal sur bruit de ces détecteurs. Finalement, le confinement a également pour effet de diminuer le courant sombre des détecteurs utilisant des points quantiques. Par contre, les inhomogénéités au niveau de la taille des points quantiques entraîneront plusieurs désavantages. En effet, cela induira une variation de la plage de longueurs d'onde d'absorption des détecteurs et donc un coefficient d'absorption plus faible. Conséquemment, l'efficacité quantique des dispositifs sera plus faible que celle théorique. Le couplage vertical entre les points quantiques permet de réduire l'élargissement de la plage de longueurs d'onde absorbées causé par les inhomogénéités, mais ce couplage peut également augmenter le courant sombre des détecteurs puisque les porteurs de charge peuvent passer d'un point à un autre adjacent par effet tunnel.

Les super-réseaux (*superlattice*) sont la dernière structure utilisant le confinement quantique pour améliorer les propriétés des photodétecteurs. Ces structures sont formées de multiples couches d'épaisseurs similaires à la longueur d'onde des porteurs de charge. Les porteurs de charges ont alors accès à un continuum énergétique, sous forme de mini-bandes qui vont dépendre des empilements utilisés. Dans le contexte de l'imagerie infrarouge, les super-réseaux de HgTe/CdTe furent d'abord proposés afin d'améliorer les propriétés des détecteurs de HgCdTe. Une meilleure uniformité, un plus bas courant de fuite et un plus bas taux de recombinaison Auger étaient attendus. Il a toutefois été démontré qu'un mélange significatif des couches peut avoir lieu à des températures aussi basses que 110°C, empêchant la fabrication de structures stables avec confinement quantique (Arch *et al.*, 1986). Les super-réseaux peuvent également être utilisés pour induire, à travers les contraintes appliquées, une réduction de la largeur de la bande interdite dans les réseaux de InAsSb/InSb. Ces contraintes peuvent permettre d'augmenter la longueur d'onde maximale absorbée par les alliages de InAs_{1-x}Sb_x de 9 à 12 μm (Osborn, 1984). Finalement, les super-réseaux peuvent également être utilisés pour faire de l'inversion de bandes dans des matériaux comme le InAs/GaInSb. Bien que cette technologie ne soit pas mature, les super-réseaux de InAs/GaInSb peuvent être considérés comme une alternative potentielle aux détecteurs à base de HgCdTe et GaAs/AlGaAs pour la troisième génération de détecteurs infrarouges (Rogalski, 2011a).

1.1.5 Comparaison des performances

Comparer les performances des caméras infrarouges n'est pas simple. En effet, les caméras peuvent être comparées en termes de performances (sensibilité, résolution, vitesse d'acquisition, etc.), mais également en termes de coûts (de fabrication ou d'opération). Il est donc important de mettre en contexte l'application visée avant d'effectuer cette comparaison. Dans ce travail, l'objectif est de développer une caméra thermique (donc pour l'imagerie dans les LWIR) et pour des applications commerciales et non militaires (la minimisation des coûts est donc importante). Il est également important de mentionner que seulement les technologies établies seront discutées ici.

Taille des pixels

Le premier point qui sera discuté est la taille des pixels. Celle-ci n'a cessé de diminuer au cours des années et des pixels aussi petits que 5 μm sont présentement en développement (Armstrong *et al.*, 2014; Tennant *et al.*, 2014). Ces tailles de pixels sont toutefois utiles principalement pour les longueurs d'ondes courtes. En effet, la limite de résolution qu'il est possible d'atteindre est définie par la taille de la tache d'Airy, donnée par

$$d = 2.44\lambda F, \quad (1.10)$$

où d est le diamètre de la tache, λ est la longueur d'onde et $F = f/D$ est le f-number de la lentille (f étant sa longueur focale et D son diamètre). En considérant une valeur typique de $F = f/2$ et une longueur d'onde de $10 \mu\text{m}$, on obtient une tache d'Airy de $50 \mu\text{m}$ de diamètre. En considérant un suréchantillonnage (*oversampling*) de 4 fois, on obtient une taille minimale de pixels entre 20 et $25 \mu\text{m}$. Il est donc clair que la taille des pixels n'est pas un facteur limitant dans le choix d'une technologie pour l'imagerie dans les LWIR, puisque des pixels de $12 \mu\text{m}$ sont disponibles pour les photodiodes à base de HgCdTe et pour les microbolomètres (Destéfanis *et al.*, 2011).

Performance et coût

Les deux facteurs qui sont principalement considérés pour définir la performances des détecteurs infrarouges sont la fonction de transfert de modulation (MTF pour *Modulated Transfer Function*) et la différence en température équivalente au bruit (NETD pour *Noise Equivalent Temperature Difference*). Le MTF est une mesure de la netteté des images acquises par une caméra infrarouges, ou du point auquel ces images seront floues. Le MTF d'une caméra est le produit du MTF du système optique utilisé et de celui des détecteurs. Puisque le MTF est unique à chaque caméra et qu'il dépend du système optique, il ne sera pas considéré ici dans la comparaison des performances des technologies de détection infrarouge.

Pour ce qui est du NETD, celui-ci peut être approximé par (Kinch, 2014b)

$$NETD \approx \frac{2}{C\lambda(\eta\Phi_B^{2\pi}\tau_{int})} \left(\frac{F\lambda}{d} \right), \quad (1.11)$$

où C est le contraste de l'image à détecter, η est l'efficacité quantique du détecteur, $\Phi_B^{2\pi}$ est le flux du fond (*background*) pour un angle solide de 2π , τ_{int} est le temps d'intégration de l'image et d est la taille des pixels. Avant de comparer le NETD de différentes technologies, il est important de discuter de cette équation. La première remarque à faire est que le NETD est directement lié au facteur $F\lambda/d$. Cela signifie que le NETD dépendra de la géométrie du détecteur utilisé, ainsi que de la taille des pixels. Un facteur $F\lambda/d = 0.41$ équivaut à une taille de pixel égale à la tache d'Airy, alors qu'un facteur $F\lambda/d = 2$ équivaut à 4.88 pixels par tache d'Airy. Il est considéré que $F\lambda/d \leq 0.41$ représente la région limitée par le détecteur, alors que $F\lambda/d \geq 2$ est la région limitée par le système optique. Les détecteurs infrarouges ont généralement un facteur $F\lambda/d$ entre ces deux limites. Finalement, le NETD est également

inversement proportionnel à τ_{int} , ce qui signifie qu'il est possible d'augmenter la sensibilité du détecteur en augmentant le temps d'intégration. Cela résulte évidemment en une perte de fréquence d'acquisition qui peut être non désirable.

Détecteurs de photons

Tel que discuté précédemment, de nombreuses technologies de détecteurs de photons sont disponibles. Toutefois, les principales technologies utilisées commercialement sont les détecteurs à base de HgCdTe ou à base de composés III-V. Puisque le NETD dépend de nombreux facteurs, une comparaison entre deux technologies doit être faite dans les mêmes conditions. Une telle comparaison est montrée à la figure 1.14 pour les détecteurs à base de HgCdTe et ceux à base de composés III-V. On peut y voir que, dans des conditions équivalentes, les détecteurs à base de HgCdTe sont théoriquement plus performants que les détecteurs à base de composés III-V. En fait, d'après la figure 1.14, les composés III-V peuvent avoir des performances similaires à celles des détecteurs à base de HgCdTe, mais à des températures d'opération inférieures. De plus, cette figure montre que ces deux types de détecteurs sont moins performants pour une longueur d'onde de 10 μm que pour une longueur d'onde de 5 μm . En effet, pour les détecteurs à 5 μm , le NETD minimal est d'environ 0.009K et la température requise pour l'obtenir est d'environ 150K pour les composés III-V et 200K pour le HgCdTe. En comparaison, pour les détecteurs à 10 μm , le NETD minimal est d'environ 0.013K, soit 50% plus élevé et les températures requises sont d'environ 70 et 90K pour les composés III-V et le HgCdTe respectivement, soit environ deux fois plus basses.

Bien que les technologies à base de composés III-V soient très prometteuses et que beaucoup d'efforts de développement leurs soient attribuées, leurs performances ne surpassent toujours pas les détecteurs à base de HgCdTe. L'avantage majeur des composés III-V est la possibilité de faire de l'intégration horizontale. En effet, le HgCdTe n'a pas d'autres applications communes et la fabrication de détecteurs à l'aide de ces matériaux requiert un immense investissement en équipements et expertises. Cet investissement est largement moindre pour les composés III-V étant données leurs multiples applications. Finalement, il est important de mentionner que la minimisation des coûts des détecteurs infrarouge ne sera rencontrée que pour une opération à température de la pièce et que cette condition impose l'utilisation du HgCdTe (Rogalski *et al.*, 2016).

Détecteurs thermiques

Pour ce qui est des détecteurs thermiques, la technologie largement dominante est celle des microbolomètres. Le matériau le plus commun pour leur fabrication est le VO_x , suivi par le silicium amorphe. Ces deux matériaux peuvent être intégrés sur Si. Par contre, le VO_x a généralement une plus grande non-uniformité entre les pixels, soit d'environ 10%, en compa-

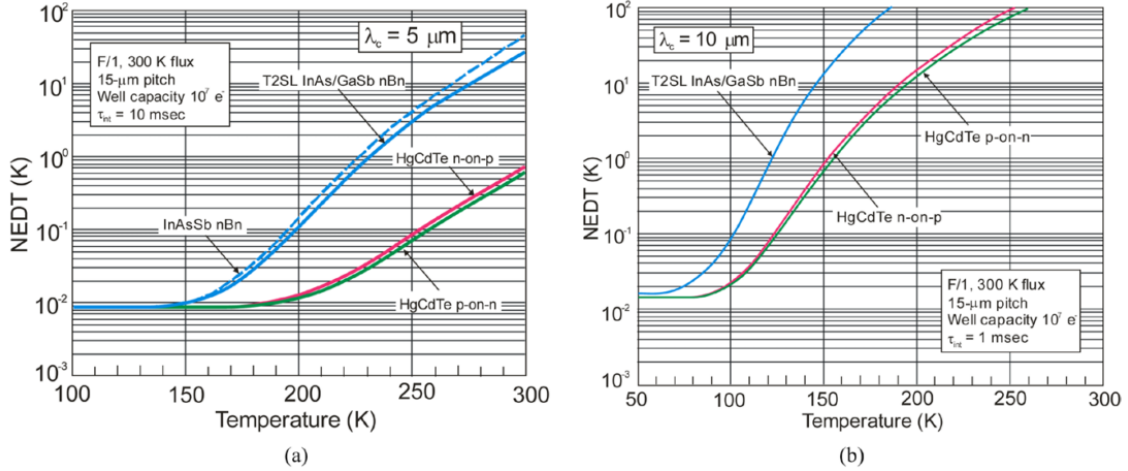


Figure 1.14 NETD théoriques en fonction de la température pour les détecteurs de photons à base de HgCdTe et de composés III-V à barrière avec une longueur d'onde absorbée maximale de (a) 5 μm et (b) 10 μm (Rogalski *et al.*, 2016).⁸

raison à 1-2 % pour le a-Si. Le VO_x a tout de même typiquement des performances légèrement supérieures à celles du a-Si.

Plusieurs détecteurs thermiques ayant des tailles de pixels de l'ordre de 10 μm et ayant des NETD de moins de 50 mK sont disponibles pour des résolutions de 1280×1024 , de 640×512 ou encore de 320×256 (Rogalski *et al.*, 2016). Pour les microbolomètres, un compromis doit être fait entre la sensibilité, représentée par le NETD, et le temps de réponse thermique du détecteur τ_{th} . D'ailleurs, lorsque les sources de bruits sont proportionnelles à la conductance thermique G_{th} , le facteur de mérite (FOM pour *figure of merit*) devient $\text{FOM} = \text{NETD} \times \tau_{th}$ (Kohin et Butler, 2004). Ce FOM est toutefois inversement proportionnel à l'aire des détecteurs et Skidmore *et al.* (2014) ont proposé un autre $\text{FOM} = \text{NETD} \times \tau_{th} \times A$ où A est l'aire des pixels. Skidmore *et al.* (2014) ont également classé les différents bolomètres en fonction de leurs performances d'après ces trois FOM, tel que présenté au tableau 1.2.

Plusieurs compagnies sont présentement en train de développer des techniques d'encapsulation au niveau de la gaufre de microbolomètres (Sengupta *et al.*, 2015). Ces techniques réduisent considérablement les coûts de fabrication de ces dispositifs, les rendant très attractifs pour des applications commerciales.

8. Republished with permission of IOP Publishing, from Challenges of Small-Pixel Infrared Detectors : a Review, Rogalski, A., Martyniuk, P. et Kopytko, M., Vol. 79, Num. 4, 2016 ; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Tableau 1.2 Classement des microbolomètres en 2013 (Skidmore *et al.*, 2014)

Organisation	NETD (mK)	τ_{th} (ms)	Pas (μm)	NETD $\times\tau_{th}$	NETD $\times\tau_{th}$ $\times A/1000$	Source
SCD	20	12	17	240	69	Mizrahi <i>et al.</i> (2013)
BAE			17	<350	<101	Skidmore <i>et al.</i> (2014)
L-3	35	10	17	<350	<101	Hanson <i>et al.</i> (2010)
Ulis	45	9	17	405	117	Tissot <i>et al.</i> (2010)
NEC	63	14.5	12	914	132	Endoh <i>et al.</i> (2013)
DRS	<50	13	17	<650	<188	Skidmore <i>et al.</i> (2014)
Mitsubishi	84	12	15	1008	227	Fujisawa <i>et al.</i> (2012)
Toshiba	40	16	22	640	310	Ishii <i>et al.</i> (2013)
Fraunhofer	100	15	25	1500	938	Weiler <i>et al.</i> (2011)

Comparaison entre détecteurs de photons et détecteurs thermiques

Puisque les performances des détecteurs infrarouges dépendent de nombreux facteurs, il est important de comparer les détecteurs à photons et les détecteurs thermiques dans des conditions similaires. Une telle comparaison est faite à la figure 1.15. On y voit que, pour tout temps d'intégration et plage de longueurs d'onde absorbée, les détecteurs de photons sont plus performants que les détecteurs thermiques. Cette figure montre également que la différence est beaucoup plus faible dans les LWIR que dans les MWIR, augmentant l'attrait des détecteurs thermiques pour l'application visée.

Tel que mentionné à plusieurs reprises, le coût de fabrication est un aspect important du choix d'une technologie en vue d'applications commerciales. La possibilité de fabriquer les détecteurs thermiques sur Si, en plus des développements en terme d'encapsulation au niveau de la gaufre et de la possibilité d'une opération non-refroidie font en sorte que ceux-ci sont extrêmement moins dispendieux que les détecteurs de photons.

1.2 Choix de la technologie

Ce travail fait partie d'un projet industriel dont l'objectif est de développer un procédé de fabrication de caméras infrarouges suffisamment performantes et abordables pour des applications commerciales. Puisque les températures que l'on désire imager sont autour de la température de la pièce, la plage de longueurs d'onde que l'on cherche à détecter sont les LWIR (8-14 μm). Comme il a été montré précédemment, les détecteurs de photons sont plus performants que les détecteurs thermiques, mais cette différence de performance est moins importante dans les LWIR et leurs coûts de fabrication sont beaucoup plus élevés. Les

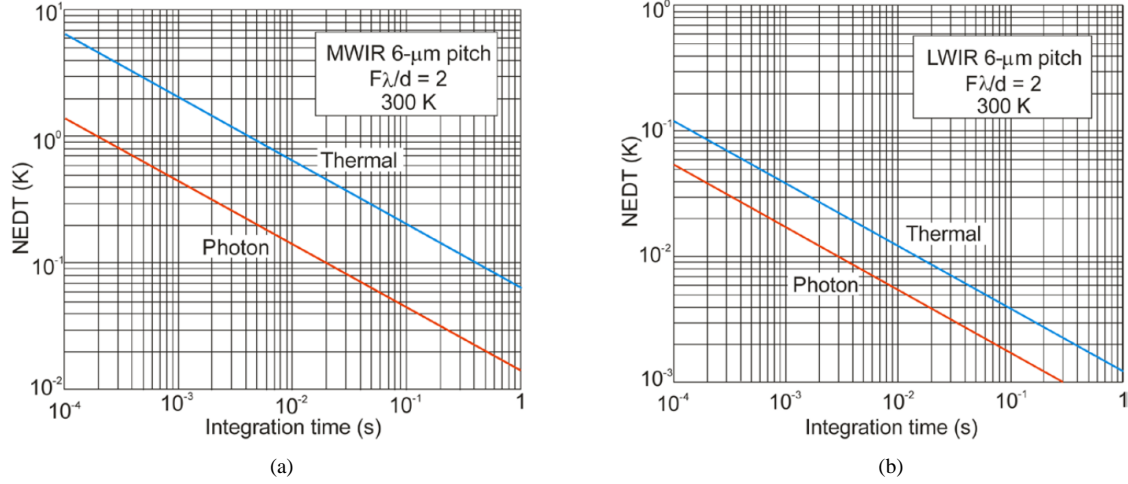


Figure 1.15 NETD théorique en fonction du temps d'intégration pour les détecteurs de photons et les détecteurs thermiques dans les (a) MWIR et (b) LWIR pour une détection à température de la pièce (Kinch, 2014a).⁹

détecteurs thermiques sont donc choisis pour ce projet.

Il existe plusieurs types de détecteurs thermiques. Les microbolomètres sont choisis comme technologie de détection étant donné qu'ils sont facilement intégrables sur Si et que cette technologie est bien établie. Le VO_x a été préféré au a-Si comme matériau de détection étant données ses meilleures performances.

Finalement, comme il a été discuté précédemment, le bon fonctionnement des microbolomètres présente certains requis d'encapsulation pour assurer un bon niveau de performance. En effet, ceux-ci doivent être maintenus sous vide de manière à minimiser les pertes thermiques par convection. Cette encapsulation sera faite au niveau de la gaufre (WLP) de manière à réduire les coûts de fabrication et plusieurs techniques de collage de gaufres de Si seront utilisées, soient la thermocompression de Au, le collage par phase liquide transitoire (TLP pour *transient liquid phase*) AuSn et le collage eutectique AuSn, techniques qui seront décrites plus loin.

1.3 Structure et objectifs de la thèse

Dans cette section, l'organisation de la thèse sera décrite. Les différents défis scientifiques et technologiques seront d'abord explicités, suivis des objectifs de recherche et finalement une

9. Republished with permission of IOP Publishing, from Challenges of Small-Pixel Infrared Detectors : a Review, Rogalski, A., Martyniuk, P. et Kopytko, M., Vol. 79, Num. 4, 2016 ; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

description des différents chapitres de la thèse sera présentée.

1.3.1 Défis scientifiques et technologiques

Les défis scientifiques et technologiques liés à cette thèse sont nombreux. En particulier, le taux d’herméticité visé, sujet qui sera discuté au chapitre 2, est inférieur à ceux publiés dans la littérature. De plus, les travaux reportés dans la littérature ont généralement pour seul objectif l’obtention d’un collage hermétique et les tranches utilisées n’ont subi que les étapes de microfabrication nécessaires au collage. Dans ce projet, l’objectif est d’obtenir un collage permettant le bon fonctionnement de caméras infrarouges. De nombreuses étapes de microfabrication précèdent donc le collage, ce qui peut affecter les matériaux et surfaces impliqués. Il est d’ailleurs important de mentionner que le collage fait partie des dernières étapes de la fabrication des dispositifs. Il sera donc nécessaire, tout au long du projet, d’adapter les paramètres de ce collage en fonction des changements de procédé qui peuvent avoir lieu afin d’optimiser les autres étapes de fabrication.

Pour permettre de surmonter ces défis, des études fondamentales ont été effectuées de manière à bien comprendre l’impact des différentes étapes de microfabrication sur les matériaux utilisés. Le comportement en fonction de la température des matériaux a été spécialement étudié afin de bien comprendre l’état des matériaux au moment où les tranches sont mises en contact, soit après le recuit pré-collage. Finalement, ces études effectuées sur des appareils de caractérisation de pointe apporteront un point de vue unique améliorant la compréhension des procédés impliqués dans ce domaine qui est généralement plus technologique que scientifique.

1.3.2 Objectifs de recherche

L’objectif principal de cette thèse est d’obtenir un collage hermétique de tranche de Si permettant l’encapsulation de microbolomètres. Les requis spécifiques de ce collage seront décrits plus en détails au chapitre 2, mais le collage doit être fait sur des tranches de 200 mm de diamètre, à une température inférieure à 400°C et résister à des recuits à 450°C par la suite. Afin que les caméras aient la sensibilité désirée pendant une durée de vie de 10 ans, la pression à l’intérieur des cavités doit demeurer sous 100 mTorr pendant cette période. Cela correspond à un taux de fuite inférieur à 1.4×10^{-16} Pa·m³/s si la pression après collage est de 50 mTorr. L’obtention de cette qualité de collage doit passer par une compréhension fondamentale des matériaux impliqués et de leur stabilité en fonction de la température.

Cet objectif se divise donc en deux tâches majeures, soient l’optimisation du collage et les

études *in situ* de la stabilité thermique des alliages.

Optimisation du collage de gaufres de Si

Collage par thermocompression de Au

La première technique de collage à optimiser est la thermocompression de Au. Cette optimisation passera par la force et la température appliquées pendant le collage et le design des *seal rings*. Pour obtenir un collage solide et hermétique, l'interface doit être uniforme et l'interdiffusion doit avoir produit des grains de Au traversant l'interface. Une optimisation de la barrière anti-diffusion, sera également nécessaire pour l'obtention d'un collage de bonne qualité.

Collage TLP AuSn

La seconde technique de collage étudiée est le collage par phase liquide transitoire (TLP pour *transient liquid phase*) AuSn. Le choix des empilements est extrêmement critique dans ce genre de collage et sera donc le point central de cet objectif. Pour avoir un collage de qualité, une phase liquide doit être impliquée et il est donc important de minimiser l'interdiffusion lors des étapes de fabrication précédant le collage.

Collage eutectique AuSn

La troisième technique de collage est le collage eutectique AuSn. Il est naturel de tenter d'optimiser cette technique étant donné que les matériaux impliqués sont très similaires à ceux du collage TLP AuSn. Bien que cette technique ne permette pas l'obtention d'un collage à haute stabilité thermique, il est moins complexe et offre une plus grande flexibilité au niveau de la recette de collage.

Études microscopiques et spectroscopiques *in situ* de la stabilité d'alliages

Étude de l'interdiffusion Au-Si à travers une barrière de TiN

Les tests préliminaires de collage par thermocompression de Au ont démontré des lacunes au niveau de la barrière anti-diffusion permettant un contact entre Au et Si. Ce contact entraîne de l'interdiffusion dont l'origine et la dynamique sont étudiées à l'aide de techniques de caractérisation *in situ* et *ex situ*. Une optimisation de la barrière anti-diffusion découle également de cette étude.

Étude de la stabilité d'alliages AuSn

L'optimisation des collage TLP et eutectique AuSn passent par une excellente compréhension de la stabilité des empilements utilisés. Des études de stabilité thermique *in situ* et *ex*

situ sont donc effectuées sur les couches de AuSn de manière à bien comprendre l'évolution morphologique, la dynamique de formation des phases du AuSn et la chimie de la surface.

1.3.3 Plan de la thèse

La suite de cette thèse se divise en quatre chapitres : une revue de la littérature sur les différentes techniques de collage est d'abord présentée, suivie d'une description des différentes techniques de caractérisation et de fabrication utilisées. Ensuite, les résultats de collage de gaufres de Si sont présentés et finalement les études *in situ* de la stabilité thermique des alliages complètent cette thèse.

Le chapitre 2 présente d'abord une description des étapes impliquées dans le WLP, ainsi que les requis techniques du projet afin de bien mettre en contexte la revue de la littérature sur les techniques de collages disponibles.

Le 3^{ème} chapitre présente d'abord l'appareil utilisé pour effectuer le collage des tranches de Si, suivi des différentes techniques utilisées pour caractériser l'interface obtenue lors de ces collages. Ensuite, les techniques de caractérisation chimiques et de microscopie électronique sont décrites.

Le 4^{ème} chapitre porte sur les résultats obtenus lors des tests de collage. Ces résultats seront présentés dans un ordre similaire à la chronologie du projet industriel, c'est-à-dire que les résultats de thermocompression de Au seront d'abord décrits, suivis des résultats de TLP AuSn et finalement ceux du collage AuSn eutectique. La viabilité de chacune de ces techniques sera également discutée.

Le 5^{ème} chapitre porte sur les études des défauts dans les barrières anti-diffusion de TiN. Celle-ci débute par une optimisation de la barrière anti-diffusion, suivie d'une mesure *in situ* de la dynamique de l'interdiffusion Au-Si à travers celle-ci.

Le 6^{ème} chapitre sur le comportement du AuSn pendant différents recuits. Ce chapitre cherche à comprendre pourquoi le recuit avant collage TLP AuSn diminue grandement les résultats obtenus. Les modifications de morphologie et de chimie de surface en fonction de la température sont spécifiquement analysées.

Finalement, dans le chapitre 7, les principaux résultats obtenus dans cette thèse sont présentés. Ensuite, l'impact des études fondamentales sur le projet industriel est discuté, suivi d'une réflexion globale sur le fonctionnement optimal d'une collaboration université-industrie.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Au chapitre précédent, les différents détecteurs infrarouges ont été décrits, avec leurs avantages et inconvénients et il a été déterminé que les microbolomètres sont la meilleure option pour le projet industriel. En effet, pour la plage de longueurs d'onde visée (LWIR : 8-14 μm), les performances des détecteurs thermiques s'approchent de celles des détecteurs à photons. Or les microbolomètres forment une technologie bien établie et sont intégrables sur Si. Ces dispositifs requièrent toutefois une encapsulation sous vide pour permettre leur bon fonctionnement. Un exemple d'une telle méthode d'encapsulation est présentée à la figure 2.1 sur laquelle on voit que les bolomètres se retrouvent entre deux tranches de Si collées par un *seal ring* hermétique.

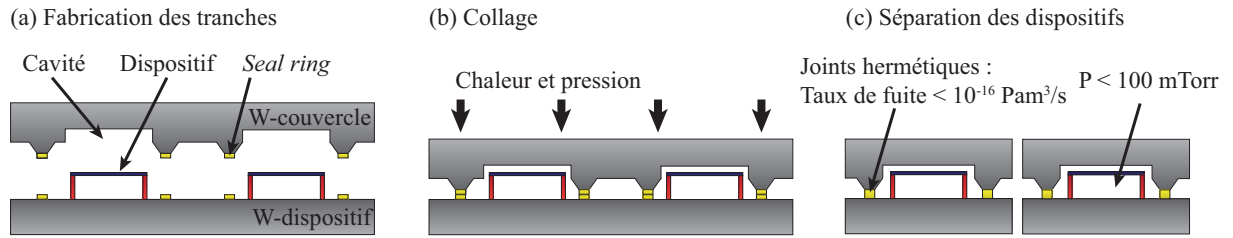


Figure 2.1 Étapes de l'encapsulation hermétique au niveau de la gaufre.

Dans ce chapitre, l'encapsulation de dispositifs électroniques sera discutée. Tout d'abord, les différents niveaux d'intégration seront décrits, soit l'encapsulation puce-à-puce, puce-à-tranche et tranche-à-tranche. Ensuite, les requis du projet au niveau du collage seront énumérés (taux d'herméticité, résistance en cisaillement, etc.). Finalement, une revue de la littérature sur les différentes méthodes de collage sera effectuée en mettant l'accent sur la pertinence de chacune de ces techniques dans le cadre de la microfabrication de microbolomètres.

2.1 Encapsulation

Les dispositifs électroniques peuvent avoir différents requis d'encapsulation. En effet, l'encapsulation peut être un moyen de protéger les surfaces exposées contre les contacts physiques indésirables ou encore permettre un meilleur contrôle de l'environnement dans lequel se trouve le dispositif. Dans le cas étudié ici, soit les microbolomètres, l'encapsulation doit prévenir les contacts physiques pouvant endommager les pixels, mais également conserver un niveau de vide acceptable afin de minimiser les pertes thermiques par convection des pixels. Dans cette

section, les différentes méthodes d'encapsulation hermétique de dispositifs électroniques seront décrites, soient le collage puce-à-puce (D2D pour *die to die*), le collage puce-à-tranche (D2W pour *die to wafer*) et le collage tranche-à-tranche (W2W pour *wafer to wafer*). Ces trois méthodes d'encapsulation sont illustrées à la figure 2.2.

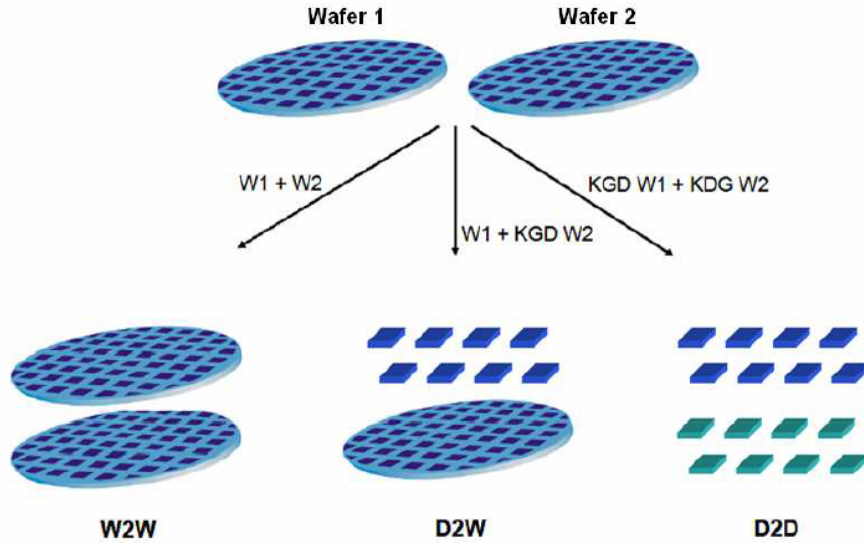


Figure 2.2 Illustration schématique des trois méthodes d'encapsulation, soient W2W, D2W et D2D (Taibi, 2012). Seules les puces fonctionnelles sont choisies pour ces deux dernières méthodes (KDG signifie *known good die*).

2.1.1 Collage D2D

Le collage puce-à-puce consiste à fabriquer les deux tranches impliquées dans le collage, soient la tranche dispositif et la tranche couvercle, à séparer les puces de chacune des tranches et à coller individuellement ces paires de puces dispositif-couvercle. Cette approche a pour principal avantage de permettre un meilleur contrôle du procédé de collage, diminuant grandement les pertes liées au procédé d'encapsulation. De plus, dans le cas général où les deux tranches utilisées pour le collage possèdent des dispositifs, il est possible de sélectionner seulement les puces fonctionnelles, ce qui améliore le rendement du procédé. Le désavantage majeur de cette méthode est l'augmentation du temps et des coûts de fabrication liés à l'encapsulation. De plus, dans le cas considéré ici, la séparation en puces de la tranche dispositifs sans encapsulation serait très dommageable pour les microbolomètres. Pour palier à ce problème, le découpage devrait être fait avant que les microbolomètres soient terminés. Ceci augmenterait le nombre d'étapes de microfabrication à faire sur les puces individuelles augmentant également les coûts et les durées de fabrication.

2.1.2 Collage D2W

Le collage puce-à-tranche consiste à fabriquer les tranches dispositifs et couvercles, à découper en puces la tranche couvercle et à coller ces puces sur la tranche dispositif. Finalement, les puces dispositifs sont découpées après le collage. Cette technique a pour avantage de permettre de tester les dispositifs avant collage et donc de ne coller une puce couvercle seulement sur les dispositifs fonctionnels, diminuant ainsi les pertes. De plus, cette méthode n'implique pas de découper la tranche dispositif avant l'encapsulation, ce qui facilite le procédé. Cette méthode implique également un collage individuel pour chaque puce, améliorant le contrôle du procédé de collage, mais augmentant grandement sa durée et ses coûts.

2.1.3 Collage W2W

Le collage tranche-à-tranche consiste à fabriquer les tranches dispositifs et couvercles, à les coller directement ensemble et à découper les puces une fois collées. Cette méthode a pour principal avantage de diminuer grandement les coûts et la durée du procédé de fabrication. Par contre, le collage des tranches peut s'avérer être beaucoup plus complexe. En effet, certains facteurs telle la courbure des tranches peut affecter les collages tranche-à-tranche, mais pas les collages puce-à-puce et puce-à-tranche. De plus, puisque toutes les puces sont collées en même temps, il n'est pas possible d'adapter la recette de collage en fonction de certaines non uniformités au niveau des épaisseurs ou compositions des matériaux impliqués dans le collage. Finalement, les paires de puces dispositifs et couvercles sont prédéterminées. Il n'est donc pas possible de coupler les puces dispositifs et couvercles défectueuses ensemble, ce qui diminue le rendement du procédé. Toutefois, tel que mentionné précédemment, les tranches couvercles ne possèdent pas de dispositifs et devraient donc avoir un rendement excellent, limitant l'impact de ce facteur.

2.2 Requis du projet

Cette thèse consiste à encapsuler hermétiquement au niveau de la gaufre (W2W) des microbolomètres afin de fabriquer des caméras infrarouges. Ce projet s'effectue dans le cadre d'une collaboration industrielle majeure conduite par le nouveau Centre de Collaboration Micro Innovation (C2MI), projet qui inclut l'École Polytechnique de Montréal, l'Université de Sherbrooke et Teledyne DALSA Semiconducteur. L'encapsulation de ces dispositifs doit à la fois respecter les conditions permettant le bon fonctionnement des caméras, mais également être intégrable dans le procédé de microfabrication de ces caméras. Les requis d'herméticité et de résistance du collage seront d'abord abordés dans cette section, suivis des limitations

imposées par le procédé de fabrication.

2.2.1 Herméticité

La sensibilité en température des microbolomètres dépend, entre autre, de l'importance des pertes thermiques de ceux-ci, tel que mentionné précédemment. Pour atteindre la sensibilité désirée, la pression à l'intérieur de la cavité doit être inférieure à 100 mTorr. De plus, la durée de vie espérée des caméras est de 10 ans. La pression à l'intérieur de la cavité après collage provient de trois principales sources : la pression dans la chambre à vide pendant le collage, le dégazage des matériaux dans la cavité et les fuites au niveau du *seal ring*. La pression à l'intérieur de la cavité immédiatement après collage dépendra de plusieurs facteurs dont la recette de collage et les étapes de microfabrication impliquées. En assumant qu'une optimisation du procédé permettra de maintenir une pression interne après collage inférieure à 50 mTorr, on obtient un taux de fuite accepté inférieur à $1.4 \times 10^{-16} \text{ Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$.

2.2.2 Résistance mécanique

La résistance mécanique du collage doit être suffisante pour que le collage ne brise pas dans les conditions normales d'opération. La valeur visée de la résistance en cisaillement est donnée par la norme MIL-STD-883F (Department of Defense, 2004) et est de 12.3 MPa. Il est attendu que tout collage répondant aux normes très exigeantes d'herméticité remplisse également les requis de résistance mécanique.

2.2.3 Limitations de fabrication

Les limitations de fabrication sont beaucoup plus difficiles à énumérer. Celles-ci incluent, par exemple, des épaisseurs maximales pour les couches impliquées dans le collage, des limitations en terme de dimensions des *seal rings* et une incompatibilité de certaines techniques de nettoyage des tranches avec les matériaux formant les microbolomètres. L'encapsulation doit avoir lieu sur des puces incluses sur des tranches de 200 mm et le collage ne peut être fait à des températures excédant 400°C. Une fois le collage effectué, les puces doivent pouvoir résister à des recuits à des températures allant jusqu'à 450°C afin de permettre la réactivation de la couche trappe à gaz dans la cavité.

2.3 Techniques de collage de gaufres de silicium

Dans cette section, les différentes méthodes d'encapsulation au niveau de la gaufre sont présentées. Les étapes impliquées dans cette encapsulation sont illustrées schématiquement à la figure 2.1. La première étape consiste à préparer les tranches pour le collage. Cette préparation inclut la fabrication des microbolomètres sur les ROIC (*readout integrated circuit*), la gravure de la cavité et le dépôt des matériaux qui formeront les *seal rings*. Il est important de mentionner que, dans chaque puce, de nombreux bolomètres (environ 300 000 pour le procédé standard) vont être fabriqués, alors que la figure 2.1 n'en illustre qu'un seul. Il n'y aura toutefois qu'une seule cavité par puce, cavité qui n'occupera pas toute la surface de cette puce. Pour ce qui est du *seal ring*, celui-ci entourera complètement la cavité pour isoler le dispositif de l'environnement extérieur. La seconde étape est le collage qui peut passer par différents procédés en fonction de la technique de collage choisie. La dernière étape est la séparation des dispositifs par le sciage ou par la gravure des tranches de silicium entre les *seal rings*.

Les différentes techniques de collage sont présentées dans cette section, incluant leurs conditions d'utilisation, avantages, inconvénients et faisabilités pour l'encapsulation hermétique. Les techniques non réalistes ou non applicables ne seront décrites que brièvement dans les sections suivantes. Finalement, contrairement aux études généralement publiées dans la littérature, l'objectif de ce projet n'est pas d'obtenir le meilleur collage possible, mais bien d'obtenir un collage respectant les contraintes, tout en minimisant les coûts de fabrication.

2.3.1 Collage adhésif

Le collage adhésif consiste à placer un polymère (par exemple, le benzocyclobutène ou BCB) sous forme liquide entre les surfaces à coller. Une exposition à des ultraviolets va mener à une solidification du polymère, étape qui peut se réaliser à des températures variant de la température de la pièce à environ 450°C. Cette technique a pour avantages d'être très peu sensible à la surface, de pouvoir être réalisée à basse température et d'être compatible avec les technologies d'électronique sur silicium standard. Par contre, les polymères utilisés sont perméables et les recuits nécessaires mèneraient à un dégazage important de ces polymères. Cette technique ne sera donc pas étudiée dans le cadre de ce projet. Elle a toutefois été employée, entre autres, pour la fabrication de circuits intégrés 3D, l'hétérointégration et pour la fabrication de dispositifs radiofréquences. Un article revue de Niklaus *et al.* (2006) décrit en détail cette technique de collage, ainsi que ses applications.

2.3.2 Collage eutectique

Comme son nom l'indique, le collage eutectique consiste à coller deux gaufres par la formation d'un alliage eutectique. Pour bien comprendre ce type de collage, il est important de bien expliquer ce qu'est un point eutectique. Il s'agit d'un minima sur le liquidus du diagramme de phase d'un alliage. Par exemple, 364°C et 20.7 at% de silicium dans l'or est un point eutectique, tel qu'illustré à la figure 2.3. La particularité de ce point est que, dans ces conditions, l'alliage peut passer directement de la phase liquide à la phase solide, sans la présence d'une phase liquide secondaire. Similairement, l'alliage passera directement de la phase solide à la phase liquide sans la présence d'agrégats solides d'une autre phase.

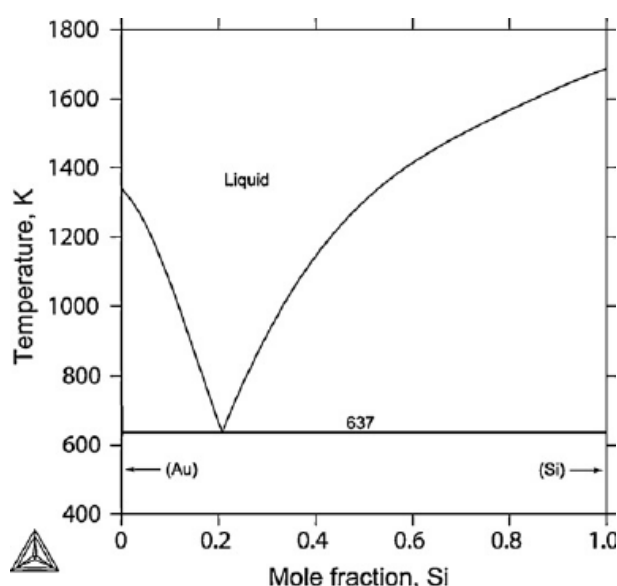


Figure 2.3 Diagramme de phase AuSi (Meng *et al.*, 2007).¹⁰

Le collage eutectique peut être approché de deux façons différentes : par l'utilisation d'une couche ayant déjà la composition eutectique ou par la diffusion de deux matériaux un dans l'autre jusqu'à obtention de la composition voulue. Cette technique a un grand potentiel pour l'atteinte d'un collage solide et hermétique ; elle a d'ailleurs été utilisée pour l'encapsulation hermétique au niveau de la gaufre de dispositifs radiofréquences (Kim *et al.*, 2004). Cette technique n'est pas optimale pour le projet considéré ici étant donné qu'un recuit pour l'activation des trappes à gaz entraînerait la fonte du scellant. Par contre, comme il est expliqué plus loin, cette technique est utilisée dans ce projet et elle est donc décrite plus en détail ici.

10. Reprinted from Journal of Alloys and Compounds, Vol. 431, Num. 1, Meng, F., Liu, H., Liu, L. et Jin, Z., Thermodynamic Description of the Au-Si-Sn System, Pages 292-297, Copyright (2007), with permission from Elsevier.

De nombreux alliages peuvent être utilisés pour effectuer du collage eutectique. Parmi ceux-ci, quatre alliages riches en Au sont disponibles, soient Au-Sn (20 wt% de Sn), Au-Si (3 wt% de Si), Au-Ge (12 wt% de Ge) et Au-In (28 wt% de In). Les alliages à base de Au sont spécialement intéressants car Au ne s'oxyde pas, ce qui facilite le collage utilisant des couches de Au en surface. Le collage eutectique AuSn est particulièrement intéressant et le plus souvent utilisé pour plusieurs raisons :

1. sa température de fonte, soit 280°C est incluse dans la plage de température définie par l'industrie pour l'assemblage *flip-chip* (Chidambaram *et al.*, 2011),
2. cet alliage peut subir une refonte sans flux, ce qui est spécialement utile pour l'encapsulation hermétique,
3. cet alliage possède une résistance au fluage (*creep resistance*) relativement élevée et une haute limite d'élasticité, donnant une longue durée de vie aux dispositifs,
4. étant donnée sa forte résistance à la corrosion, cet alliage peut être utilisé pour des applications biomédicales,
5. le haut point de fusion des phases riches en Au en fait un bon candidat pour le collage TLP, qui sera décrit à la section 2.3.9.

Le diagramme de phase décrivant la transition eutectique est présenté à la figure 2.4(a). Cette transition implique les phases solides de Au₅Sn (ζ') et AuSn (δ) sous 183°C, la phase AuSn (δ) et une phase Au₅Sn transitoire (ζ ou Hcp sur la figure 2.4) entre 183°C et 280°C et finalement la phase eutectique liquide au dessus de 280°C. Les phases impliquées dans cette transition sont illustrées à la figure 2.4(b).

Très peu de niveau d'herméticité obtenu à partir de collages eutectiques AuSn sont publiés dans la littérature. Choa (2009) a obtenu un taux d'herméticité de 1.6×10^{-9} Pa·m³/s, ce qui est sept ordres de grandeur trop élevé par rapport à notre objectif. Torunbalci *et al.* (2014) ont obtenu des pressions internes après collage de l'ordre de 250 mTorr.

2.3.3 Collage anodique

Le collage anodique sert généralement à coller une gaufre de verre (le PyrexTM 7740 est souvent utilisé) à une gaufre de silicium par l'application d'une tension électrique sur les gaufres. Cette tension, combinée à une température variant entre 200 et 500°C, permet la migration d'ions de sodium présents dans le verre jusqu'à l'interface. En quittant cette interface, les ions laissent une liaison pendante qui peut former une liaison covalente très stable avec les atomes de la surface de la gaufre de silicium. Cette technique permet de

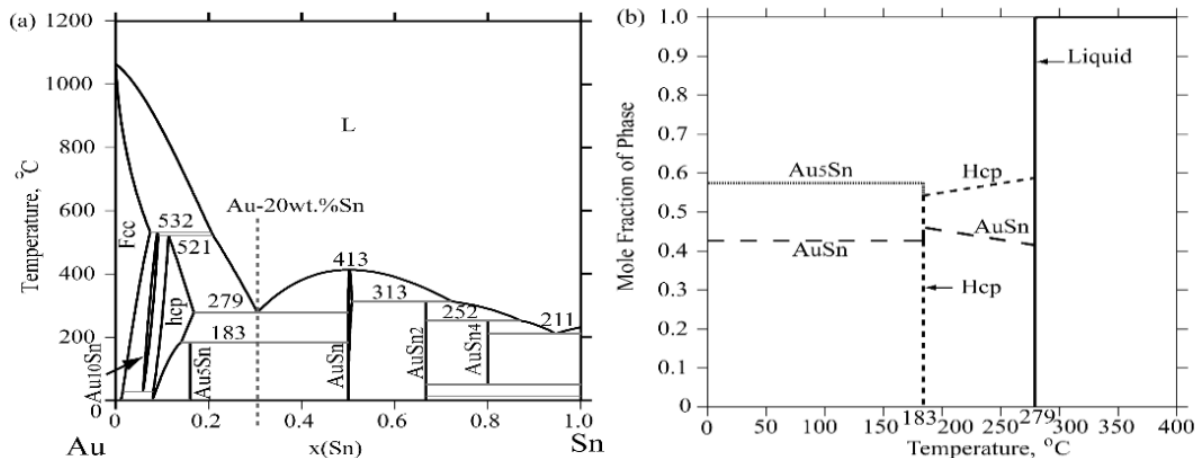


Figure 2.4 (a) Diagramme de phase AuSn.(Dong *et al.*, 2013) (b) Diagramme de fraction de phases pendant la fonte ou solidification de l'alliage AuSn eutectique. (Dong *et al.*, 2016)

former des interfaces extrêmement solides, dont la force atteint la limite de fracture du verre utilisé. Par contre, l'herméticité obtenue est à la fois limitée par la planéité des surfaces, ne passant pas par une phase liquide, et par les matériaux utilisés, telle le verre qui présente une relativement haute perméabilité à l'air. Le collage anodique a tout de même été utilisé pour l'encapsulation hermétique au niveau de la gaufre de micro miroirs à balayage (Langa *et al.*, 2013). Cette technique ne sera pas retenue dans le cadre de ce travail.

2.3.4 Collage direct

Le procédé de collage direct (*fusion* ou *direct bonding*) consiste à former des liaisons chimiques fortes entre deux surfaces atomiquement lisses soit par des traitements de surface ou par des recuits thermiques à haute température. Cette technique est extrêmement sensible aux non-uniformités de la surface, que ce soit au niveau nanoscopique (taille de grains), microscopique (ondulations de la surface) ou macroscopique (courbure de la gaufre). Le collage direct peut être utilisé, par exemple, pour l'hétérointégration à travers le procédé de coupe par implantation ionique appelé *Smart-Cut* (Moutanabbir et Gösele, 2010). Les limitations au niveau de la rugosité, les traitements de surface requis ou les recuits thermiques utilisés pour ce type de collage le rendent peu attrayant pour l'application envisagée.

2.3.5 Collage par activation de surface

Le collage par activation de surface pourrait être considéré comme une catégorie de collage direct consistant à diminuer les conditions de collage requises à l'aide de traitements de sur-

face préalables au collage. Cette préparation de surface peut par exemple être un traitement par faisceau atomique rapide (Chung *et al.*, 1997) ou encore par plasma radiofréquence (Yamamoto *et al.*, 2012). Cette technique permet notamment d’effectuer des collages directs de GaAs-Si et de InP-Si à la température de la pièce (Chung *et al.*, 1997). L’activation plasma permet également de coller des surfaces dans des conditions beaucoup moins extrêmes que la thermocompression. Yamamoto *et al.* (2012) ont notamment réussi à faire un collage Au-Au activé par plasma hermétique à pression atmosphérique et à 150°C. Bien que cette technique présente un potentiel certain pour le projet considéré, les équipements disponibles ne permettent pas ce type de collage. De plus, puisque le collage est parmi les dernières étapes de fabrication, cette activation de surface devrait être effectuée alors que les microbolomètres sont fabriqués, ce qui pourrait les endommager ou les détruire.

2.3.6 Collage glass frit

La technique de *glass frit bonding* consiste à utiliser une pâte de verre comme colle entre deux gaufres. Comme cette technique implique la fusion et solidification d’un matériau, elle présente la même limitation que le collage eutectique soit la fusion du joint pendant l’activation des pièges à gaz et ne peut donc pas être utilisée dans le cadre de ce projet. De plus, la perméabilité du verre peut être problématique pour le haut niveau d’herméticité recherché. Cette technique peut toutefois être utilisée pour de nombreuses applications, telle l’encapsulation de capteurs micromachinés (Knechtel, 2005).

2.3.7 Collage réactif

Le collage réactif consiste à utiliser l’énergie dégagée lors d’une réaction exothermique pour faire fondre le matériau utilisé pour le collage, tel qu’illustré à la figure 2.5. La température dégagée par la réaction exothermique initiée à une extrémité de l’empilement permet d’entretenir le collage et se propage à travers l’interface entre les deux substrats. Ce type de collage, bien qu’intéressant, n’est pas pertinent dans le cadre de ce projet. En effet, cette technique est surtout utile lorsque les dispositifs ne peuvent pas résister à la température requise lors du collage, or pour l’application considérée, le dispositif doit résister à l’activation des trappes à gaz. De plus, la géométrie envisagée, soit des anneaux autour de chacune des puces, n’est pas compatible avec cette méthode. Cette technique n’est donc pas retenue.

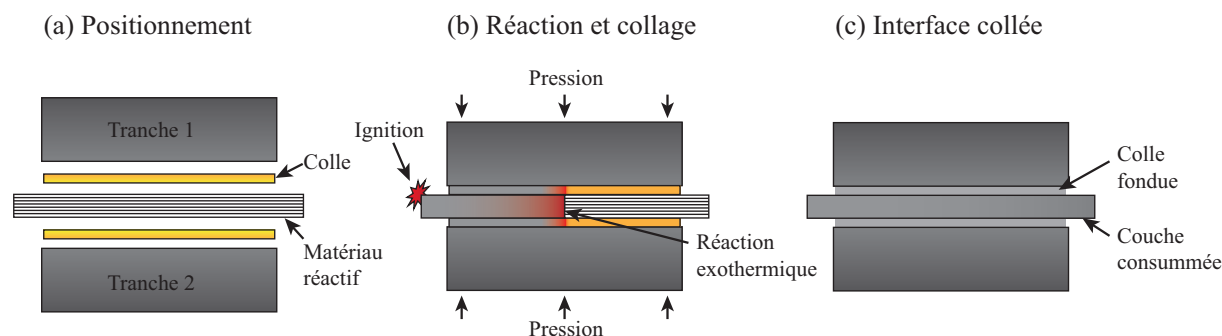


Figure 2.5 Schéma des étapes d'un collage réactif. (a) Positionnement des matériaux impliqués. (b) Ignition et propagation de la réaction permettant le collage. (c) Matériau ayant complètement réagi et colle fondue remplissant l'interface en entier.

2.3.8 Collage par thermocompression

Le collage par thermocompression est un procédé simple consistant à presser et chauffer deux surfaces généralement métalliques suffisamment longtemps pour qu'il y ait interdiffusion et que le joint final soit solide et hermétique. Quatre principaux critères doivent être considérés dans ce type de collage : la force appliquée, la température lors du collage, la durée du collage et le matériau utilisé. Ces critères sont interdépendants, surtout par rapport au matériau utilisé pour le collage. En effet, les trois principaux métaux utilisés soient l'or, le cuivre et l'aluminium ne requièrent pas les mêmes conditions de collage. De façon générale, les collages utilisant du cuivre ou de l'aluminium nécessitent des températures et forces plus élevées, comme présenté dans le tableau 2.1, puisque le procédé doit briser la barrière d'oxyde se formant sur leur surface. La rugosité de la surface peut également avoir un impact majeur sur la résistance et l'herméticité du collage effectué. La technique de dépôt des matériaux impliqués dans le collage doit donc être choisie avec attention.

Tableau 2.1 Paramètres typiques de collage par thermocompression (Froemel *et al.*, 2011).

	Au-Au	Cu-Cu	Al-Al
Pression sur la gaufre	5 MPa	6 MPa	4.5 MPa
Température	300°C	400°C	450°C

Cette technique de collage est très prometteuse pour le procédé envisagé. En effet, elle est simple et, spécialement en ce qui concerne le collage Au-Au, requiert des paramètres de collage compatibles avec l'application envisagée. De plus, comme Au est résistant à l'oxydation, les traitements de surface sont moins critiques au succès du collage. Nous allons donc nous

concentrer sur Au comme matériau pour la thermocompression. De très nombreuses études sont publiées sur la thermocompression de Au, mais seulement quelques-unes s'intéressent à l'herméticité (Antelius *et al.*, 2011; Decharat *et al.*, 2007, 2009; Kim *et al.*, 2008, 2009; Park *et al.*, 2005; Taklo *et al.*, 2004; Yamamoto *et al.*, 2012). Ces études peuvent assez difficilement être comparées étant donné que la moindre différence de procédé de fabrication a un impact immense sur la qualité du collage. La rugosité de la surface avant collage, qui n'est souvent pas mentionnée, est extrêmement critique pour le niveau d'herméticité. Le procédé de dépôt utilisé, telles la pulvérisation et l'électrodéposition, aura donc une importance majeure sur les paramètres optimaux. En effet, la pression optimale appliquée pendant le collage mentionnée dans la littérature varie de 2.5 MPa (Park *et al.*, 2005) à 570 MPa (Antelius *et al.*, 2011). Finalement, le taux de fuite minimal publié est de 3.5×10^{-14} Pa·m³/s (Antelius *et al.*, 2011) ce qui demeure 3 ordres de grandeur supérieurs à l'objectif de ce projet. Le collage par thermocompression de Au a notamment été optimisé (Kim *et al.*, 2008) pour l'encapsulation de commutateurs radiofréquences (Kim *et al.*, 2009).

2.3.9 Collage par phase liquide transitoire (TLP)

Le collage *Transient Liquid Phase* (TLP), aussi appelé *solid-liquid interdiffusion* (SLID), présente des similitudes avec le collage eutectique. En effet, comme le résume la figure 2.6, le collage TLP passe par 4 étapes. Les matériaux impliqués sont une couche d'un matériau à bas point de fusion (MBPF, Sn par exemple), placé entre deux couches d'un matériau à haut point de fusion (MHPF, Au par exemple).

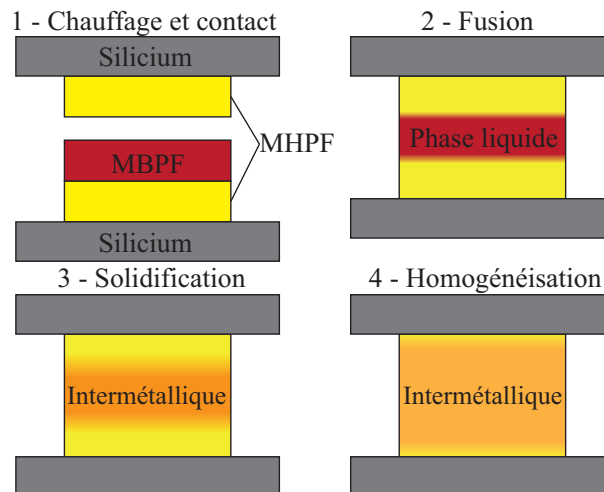


Figure 2.6 Quatre étapes du collage TLP

L'étape initiale consiste à mettre en contact les tranches, à appliquer la force de collage et

à augmenter la température. La force doit être suffisante pour assurer un contact entre les surfaces à coller sur toutes les puces et, combinée à la température appliquée, suffisante pour briser l'oxyde natif. La température doit être choisie avec soin. En effet, une température élevée permettra un meilleur mouillage du MBPF, permettant une meilleure uniformité du collage. Par contre, une trop haute température, combinée avec une rampe en température trop lente, pourrait amener une réaction complète des couches avant que le mouillage du MBPF puisse avoir lieu. Une réaction trop rapide aurait pour effet de laisser des cavités au niveau de l'interface, ce qui serait extrêmement néfaste pour l'herméticité du collage.

Lors de la seconde étape, le MBPF liquéfié mouille l'interface de collage. Pour que cette étape soit efficace, l'épaisseur du MBPF doit être supérieure à la taille des grains intermétalliques formés pendant la première étape afin de permettre au liquide d'épouser la morphologie de l'interface de collage. Cette épaisseur critique est donnée par (Bosco et Zok, 2004)

$$h_c = h_p \cdot C_p \left(\frac{\rho_p}{\rho_l} \right)^2 \Omega \quad (2.1)$$

où h_c est la moitié de l'épaisseur critique, h_p est l'épaisseur de la couche d'intermétallique, C_p est la fraction massique du MBPF dans la phase intermétallique, Ω est un facteur de correction représentant le caractère rugueux de la croissance de la phase intermétallique et ρ_p et ρ_l sont les masses volumiques de l'intermétallique et du MBPF respectivement. Cette épaisseur est principalement contrôlée par la rapidité du chauffage précédant la fusion du MBPF. En effet, plus la température est augmentée rapidement, moins les grains auront de temps pour croître. Les paramètres C_p , ρ_p et ρ_l peuvent aisément être tirés de la littérature, contrairement aux paramètres h_p et Ω qui dépendent des paramètres du collage et de la microstructure initiale du système. Des études expérimentales reproduisant les conditions de collage sont donc nécessaires afin de prédire les conditions de collage optimales.

La troisième étape consiste en la solidification totale du MBPF sous forme d'intermétalliques. La présence de la phase liquide augmente largement la vitesse de formation des intermétalliques et le MBPF est rapidement consommé pour former une couche d'intermétallique entre deux couches de MHPF. Si la phase intermétallique formée est celle désirée, le collage peut se terminer à ce moment. La température de fusion du système est alors celle de la phase formée, soit plus élevée que celle du MBPF. Si la phase solidifiée n'est pas la phase finale, le système entre alors dans la dernière étape, soit l'homogénéisation. Pendant cette étape, la concentration du MHPF dans la phase d'intermétallique augmente. De cette façon, le collage peut améliorer sa stabilité thermique ou ses propriétés mécaniques. Si le système et les épaisseurs des couches sont bien choisis, il est possible de complètement dissoudre le MBPF

dans le MHPF. Pour ce faire, il faut que la couche de MBPF soit beaucoup plus mince que les couches de MHPF et que la solubilité dans le MHPF soit considérable.

Cette technique de collage présente un très grand potentiel pour l'application considérée puisque le joint final est stable à une température plus haute que celle de formation et qu'une étape en phase liquide est impliquée, limitant l'effet de la rugosité de surface et augmentant le potentiel hermétique du collage. Il est toutefois important de choisir un alliage permettant de faire le collage à une température suffisamment basse pour ne pas endommager le dispositif et qui sera par la suite stable jusqu'à la température désirée. Dans le cas présent, la température de collage doit être sous 350°C et le collage doit survivre à 450°C par la suite. Plusieurs alliages remplissent ces critères et pourraient être envisagés pour cette application, notamment AuSn, CuSn et NiSn. Toutefois, la résistance à l'oxydation de Au en fait un matériau spécialement intéressant et ce projet se concentrera sur le collage TLP AuSn. Le diagramme de phase AuSn est présenté à la figure 2.7.

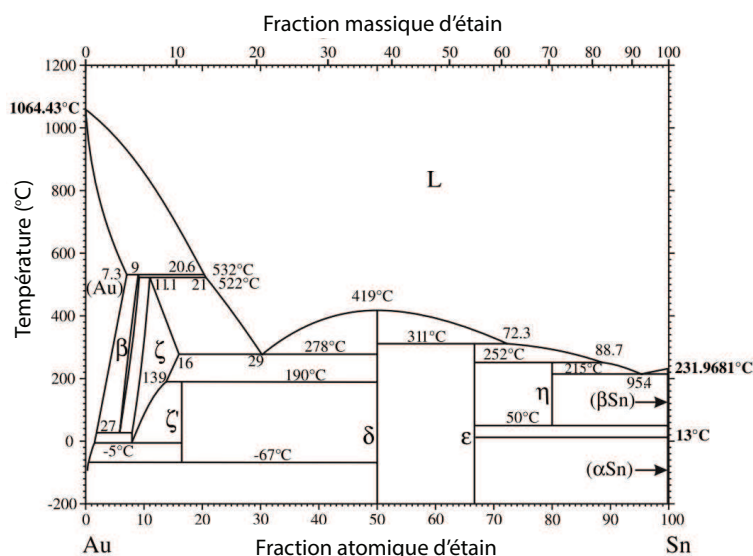


Figure 2.7 Diagramme de phase AuSn (Liu *et al.*, 2003; Okamoto, 2007).¹¹

De nombreuses études de collage TLP AuSn ont été publiées (Aasmundtveit *et al.*, 2009, 2010; Bobzin *et al.*, 2006, 2010; Cai *et al.*, 2005; Giudice et Bosshard, 2013; Grolier et Schmid-Fetzer, 2008; Johnson *et al.*, 2007; Marauska *et al.*, 2012, 2013; Nishida *et al.*, 2005; Suni *et al.*, 2013; Theunis *et al.*, 2007; Tian *et al.*, 2007; Tollefsen *et al.*, 2011, 2012a, 2013a,b,c; Venkatraman *et al.*, 1997; Vuorinen *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013; Yamada *et al.*, 2004). Une étude s'intéressant particulièrement aux différentes phases formées pendant le collage TLP

11. Republished with permission of Springer, from Okamoto, H. (2007). Au-Sn (Gold-Tin). Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 28(5) :490–490.

AuSn et l'impact sur la force et la stabilité thermique a été effectuée par Tollefsen *et al.* (2012a, 2011, 2013a,b,c). Tous les collages sont faits sur des barrières anti-diffusion de Ni. Les conclusions tirées sont que la force du collage est optimale lorsque le résultat du collage est la phase ζ comprise entre des couches de Au excédentaires. Ces couches de Au ductiles ont deux rôles : absorber les stress thermomécaniques lors de recuits (différences de coefficients de dilatation thermique) et empêcher le contact entre le Ni provenant de la barrière anti-diffusion et le Sn du collage. En effet, ils ont démontré qu'après un grand nombre de recuits thermiques, la phase ζ perd de son Sn pour devenir une phase β entourée de couches de Ni_xSn_y tel le Ni_3Sn_4 . Comme ces phases sont beaucoup plus fragiles, leur formation réduit grandement la force du collage. Une étude systématique leur a également permis de déterminer que la force de collage augmente avec la température de collage sous 300°C pour ensuite atteindre un plateau. De façon similaire, la force du collage augmente avec la durée du collage, définie comme le temps passé au-dessus de la température de fusion du AuSn eutectique, jusqu'à 6 minutes, pour ensuite atteindre un plateau. Bien que très intéressantes, ces études ont un objectif très différent de celui envisagé dans ce projet. En effet, là où ils tentent d'optimiser la force d'un collage *flip-chip* pour des applications à haute température, nous tentons d'obtenir un collage au niveau de la gaufre hermétique et suffisamment solide à un coût raisonnable. Comme les couches utilisées dans cette étude sont de plus de $20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, leur utilisation dans le cadre d'un projet industriel est difficilement envisageable. Il est également clair que l'empilement de couches utilisées (épaisseurs, compositions, etc.) aura un impact majeur sur les paramètres optimaux de collage. En ce qui concerne l'herméticité, seulement quelques études sont publiées et aucune d'entre elles n'atteint le degré d'herméticité recherché. En effet, soit les études ne font que mentionner la présence d'un vide dans les cavités (Vuorinen *et al.*, 2012; Suni *et al.*, 2013; Cai *et al.*, 2005; Marauska *et al.*, 2013) ou leurs méthodes de caractérisation n'ont pas la précision nécessaire pour détecter un taux de fuite tel que celui visé (Marauska *et al.*, 2012). Le plus bas taux de fuite rapporté dans la littérature est de moins de $5 \times 10^{-13}\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, taux de fuite probablement limité par la méthode de détection, mais non spécifié (Giudice et Bosshard, 2013), ce qui demeure 4 ordres de grandeur plus élevés que l'objectif.

2.3.10 Résumé comparatif

Les techniques de collage retenues pour ce projet sont celles utilisant des métaux comme scellant étant donnée la moins grande perméabilité de ceux-ci. Ces techniques, avec leurs avantages et inconvénients sont résumées dans le tableau 2.2.

Dans le tableau 2.2, il est mentionné que la métallisation pour les collages AuSn eutectique

Tableau 2.2 Avantages et inconvénients des techniques de collage retenues. (Hilton et Temple, 2016)

Technique	Temp	Avantages	Inconvénients
AuSn Eutectique	$> 280^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> · Relativement mature · <i>Fluxless</i> 	<ul style="list-style-type: none"> · Métallisation complexe · Refonte à basse température
AuSn TLP	$> 280^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> · Matériaux ductiles 	<ul style="list-style-type: none"> · Métallisation complexe · Diagramme de phase complexe
Au-Au TC	$> 260^{\circ}\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> · Relativement mature · Pas d'oxyde natif · Simple 	<ul style="list-style-type: none"> · Sensible aux particules et topologie

et TLP est complexe. Ce que l'on entend ici par métallisation sont les couches entre le substrat et le matériau scellant, ce qui est appelé UBM pour *under bump metallization* ou encore USM pour *under-seal metal* dans la littérature. Ces couches sont nécessaires pour deux raisons principales, soient pour prévenir une interdiffusion entre le substrat et le collage (Si diffuse rapidement à travers Au par exemple) et parce que les scellant comme AuSn ont tendance à peu adhérer sur les matériaux covalents (céramiques et semiconducteurs par exemple) (Dong *et al.*, 2016). Plusieurs combinaisons de matériaux peuvent être utilisées, notamment TiW/Au, Ti/Cu, Ti/Pt, Ti/Mo/Pt, Ti/Pt/Au or Ni/Au (Dong *et al.*, 2016). La couche de la métallisation en contact avec le scellant et ce dernier interagissent alors ensemble pour former des phases intermétalliques augmentant l'adhésion de l'empilement. Cette réaction peut toutefois causer certains problèmes. Premièrement, si la couche de la métallisation est entièrement consommée, le scellant entre en contact avec le substrat ou la couche non-réactive de la métallisation, ce qui peut entraîner un démouillage du scellants (Oppermann, 2005). Ensuite, les phases intermétalliques formées peuvent être plus fragiles que les phases du scellant, réduisant ainsi la solidité du collage. Finalement, étant données les faibles épaisseurs des matériaux participant au collage, une consommation partielle ou totale de la métallisation peut modifier la chimie du collage et compliquer le processus.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales sont décrites. La première section porte sur l'appareil utilisé pour effectuer le collage des gaufres de Si. Ensuite, les techniques permettant d'évaluer la qualité de l'interface obtenue seront décrites, soient la microscopie acoustique à balayage, la microscopie à rayon X, le décolage couplé à l'inspection visuelle et finalement indirectement à l'aide de mesures d'herméticité. Les techniques de microscopie électronique suivent, soient la microscopie à photoémission d'électrons et la microscopie électronique à balayage. Finalement, les techniques de caractérisation de la chimie de surface seront décrites, soient la spectroscopie des électrons Auger, des photoélectrons X, des rayons X dispersés en énergie et finalement de fluorescence des rayons X.

3.1 Collage de gaufres de Si

L'appareil utilisé pour le collage des gaufres de 200 mm de Si est le Gemini 200/3 de EVG disponible au Centre de Collaboration MiQro Innovation (C2MI). Cet instrument est complètement automatisé et comprend la chambre de collage, une station d'alignement et une station de nettoyage par bain d'eau mégasonique. Des bras robotisés permettent de déplacer les tranches d'une station à l'autre, de manière à effectuer toutes les étapes préalables au collage sans manipulation humaine, dans un environnement de salle blanche de classe 1. Lors des déplacements à l'extérieur des appareils, les tranches de Si sont maintenues dans un environnement propre à l'aide de cassettes scellées. Il est à noter que, bien qu'elles soient disponibles, la station de nettoyage n'est pas utilisée dans ce projet.

Un collage requiert trois de ces cassettes, deux pour chacune des tranches à coller et une pour entreposer la paire de tranche après collage. Ces trois cassettes sont ouvertes directement dans l'environnement de l'appareil. Les bras robotisés transfèrent la tranche du bas vers la station d'alignement, où elle est alignée à l'aide de marques gravées sur la face de la tranche. La précision de cet alignement est de $\pm 0.4 \mu\text{m}$. Cette étape est ensuite répétée pour la tranche du haut, qui est alors placée vis-à-vis de la tranche du bas en prévision du collage. Les tranches sont maintenues séparées à l'aide de trois espaceurs et une force est appliquée sur ces espaceurs de manière à maintenir l'alignement.

La paire de tranches est ensuite transférée vers la chambre de collage. La figure 3.1 montre une coupe de la chambre de collage dans laquelle les tranches ont déjà été transférées. Cette chambre est optimisée pour les collages directs, par *glass-frit*, *adhesive*, eutectique, thermo-

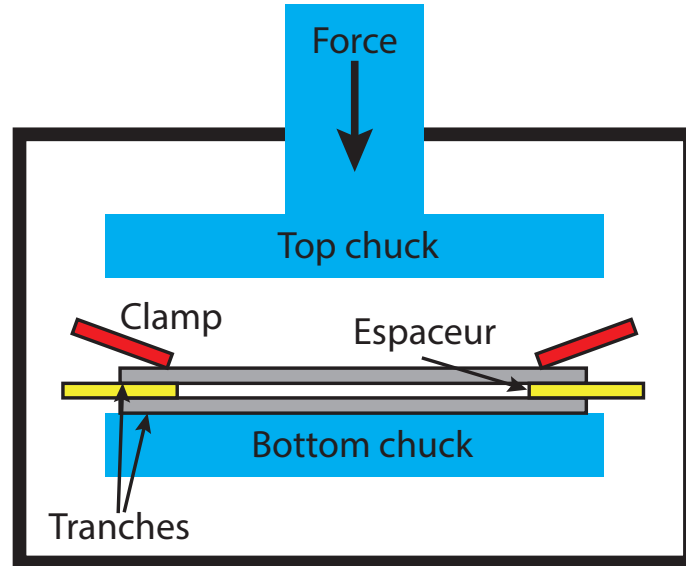


Figure 3.1 Illustration d'une vue en coupe de l'intérieur de la chambre de collage. Les différentes pièces nécessaires au collage y sont présentées, ainsi que les deux tranches de Si à coller.

compression, TLP ou par brasage. La température du collage peut varier entre 20 et 550°C, la force peut varier entre 1.5 et 100 kN et la pression peut descendre jusqu'à 10^{-5} Torr. Il est à noter qu'atteindre une très basse pression peut être long. En effet, atteindre 10^{-3} Torr prend moins de 5 minutes, alors que 10^{-4} Torr en prend environ 30. La durée totale du collage est donc directement dépendante de la pression désirée. Pour ce qui est de la température, le chauffage est appliqué directement sur les *bond chucks* et se transmet aux tranches par conduction. Il est clair que lorsque la force est appliquée sur les tranches le contact thermique est bon. Par contre, initialement les tranches reposent sur le *chuck* du bas et lorsque l'air de la chambre est évacuée, les températures réelle et appliquée des tranches peuvent différer considérablement. Cette différence sera discutée lorsque les résultats de collage seront présentés.

3.2 Techniques de caractérisation

Dans cette section, les techniques de caractérisation utilisées pour évaluer la qualité du collage ainsi que les différentes techniques de caractérisation des couches minces impliquées dans le collage seront décrites.

3.2.1 Caractérisation du collage

Plusieurs techniques sont disponibles pour évaluer la qualité d'un collage. La première façon consiste à aller observer directement l'interface à travers les tranches de Si par microscopie acoustique ou à rayon X. Ces techniques ont l'avantage d'être non destructives, mais ont une résolution limitée et leur interprétation peut être complexe. L'imagerie infrarouge est une technique similaire à la microscopie à rayon X permettant d'observer l'interface de collage, mais elle n'est pas compatible avec les collages métalliques utilisés dans ce projet. La seconde façon consiste à décoller les tranches et à aller observer où le collage s'est brisé. Ce décollage peut avoir lieu à l'interface collée, permettant une observation de cette interface directement, ou encore se décoller dans les autres couches, compliquant l'analyse de l'interface de collage. Cette méthode peut être couplée avec d'autres techniques d'imagerie pour donner des résultats précis sur la qualité de l'interface, mais est évidemment destructive. Finalement, si le collage est bien réussi, il est possible d'en évaluer la qualité à partir de son niveau d'herméticité. Cette technique peut être destructive ou non, dépendamment de la méthode utilisée pour évaluer cette herméticité.

Microscopie acoustique à balayage (SAM)

La microscopie acoustique à balayage est une technique d'imagerie non-destructive permettant d'étudier les interfaces à l'intérieur d'un matériau. En effet, elle consiste à envoyer une impulsion ultrasonique à travers l'échantillon et à mesurer le signal réfléchi par les interfaces. L'amplitude du signal réfléchi dépend principalement de deux facteurs. Le premier est la différence d'impédance acoustique des matériaux formant l'interface. Plus cette différence est importante, plus le signal sera élevé. Le deuxième est l'importance de l'atténuation, qui dépendra de la nature des matériaux traversés avant d'atteindre l'interface et de leur épaisseur. Les ultrasons utilisés pour le SAM sont typiquement entre 10 et 400 MHz. À ces fréquences, les ultrasons ne peuvent se propager dans l'air. Les mesures sont donc faites dans un bassin d'eau d'environ 50×50 cm, avec une zone d'imagerie disponible de 33.3×31.2 cm. Les impulsions ultrasoniques sont produites et reçues par un même transducteur qui balaie la surface à mesurer pixel par pixel. Pour chacun de ces pixels, une impulsion est envoyée et les signaux correspondant aux différentes interfaces sont reçus. L'utilisateur doit sélectionner le signal ayant un décalage temporel correspondant à l'interface à imager. L'appareil enregistre alors le plus haut signal dans la plage temporelle choisie pour chacun des pixels et en forme une image. Un exemple d'image prise à l'interface d'un collage direct SiO₂-Si est présenté à la figure 3.2. Sur cette image, les zones apparaissant blanches correspondent aux zones mal collées. En effet, comme les ultrasons ne peuvent se propager à travers l'air dans les cavités,

ils sont totalement réfléchis, produisant un signal maximal.

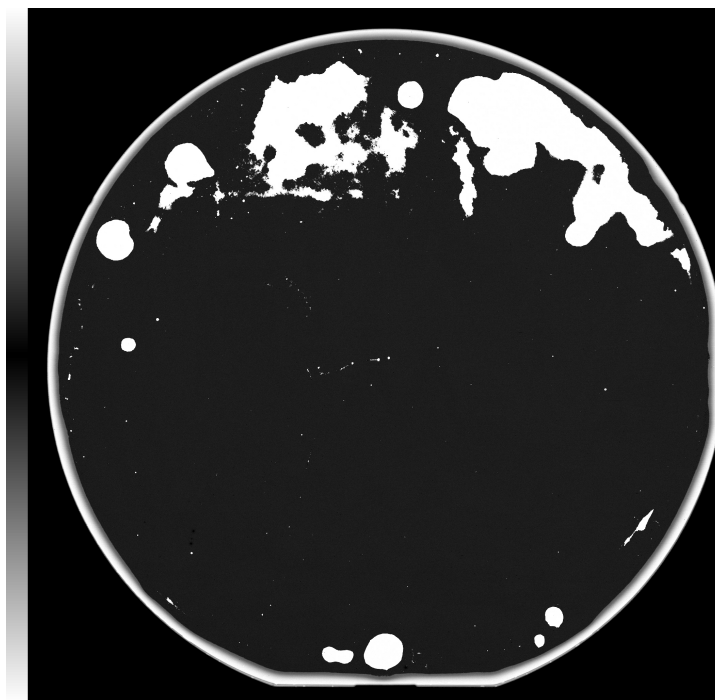


Figure 3.2 Image SAM d'un collage direct de tranches de 100 mm de $\text{SiO}_2\text{-Si}$. Les zones blanches correspondent aux endroits où les tranches sont mal collées.

La résolution de cet appareil dépend du transducteur utilisé. Généralement, un transducteur à plus haute fréquence aura une meilleure résolution, mais une moins grande profondeur de pénétration. Deux transducteurs sont disponibles à l'École Polytechnique de Montréal, un transducteur de 15 MHz ayant une résolution de $129\ \mu\text{m}$ et un de 230 MHz ayant une résolution de $23\ \mu\text{m}$. Les déplacements du transducteur ont une précision de $\pm 0.5\ \mu\text{m}$ et les images prises peuvent avoir un maximum de 2024×2024 pixels (4 mégapixels). Dans cette thèse, le transducteur de 230 MHz est généralement utilisé. Considérant le nombre maximal de pixels pouvant être acquis par l'appareil et la résolution maximale de ce transducteur, il est possible de prendre une image d'environ $3.6 \times 3.6\ \text{cm}^2$, soit environ 12 puces. Finalement, il est possible d'automatiser cet appareil de manière à prendre une image de chacune des puces d'une tranche individuellement.

Microscopie à rayon X

La microscopie à rayon X consiste à envoyer un faisceau de photons X à travers l'échantillon et à former une image à partir de l'intensité transmise. Cette intensité transmise est donnée par une loi de Beer-Lambert,

$$I_t = I_0 e^{-\sum \mu_{lin,i} x_i}, \quad (3.1)$$

où I_t et I_0 sont les intensités transmises et incidentes respectivement, $\mu_{lin,i}$ est le coefficient d'absorption linéique du matériau traversé i et x_i est son épaisseur. L'appareil disponible au C2MI est le FOX 160.25 de Feinfocus. Cet appareil permet une automatisation de l'acquisition d'images sur une surface de 41×31 cm, avec une résolution d'imagerie de moins de $1 \mu\text{m}$. La colonne produisant les rayons X utilise une cible de W et permet une tension maximale de 160 kV et un courant maximal de $600 \mu\text{A}$. Les déplacements du porte échantillon ont une résolution de $1 \mu\text{m}$.

Deux images d'une même puce sont présentées à la figure 3.3. La figure 3.3(a) montre une puce entière, faisant ressortir les principales sections des puces. En effet, on y voit le *seal ring* apparaissant sombre et entourant la puce, la fenêtre optique plus claire au centre de la puce, ainsi que les deux bandes limitant la déflexion du Si pendant le collage de chaque côté de la fenêtre optique. La figure 3.3(b), montre qu'il est possible d'observer différents contrastes, même au niveau du *seal ring*.

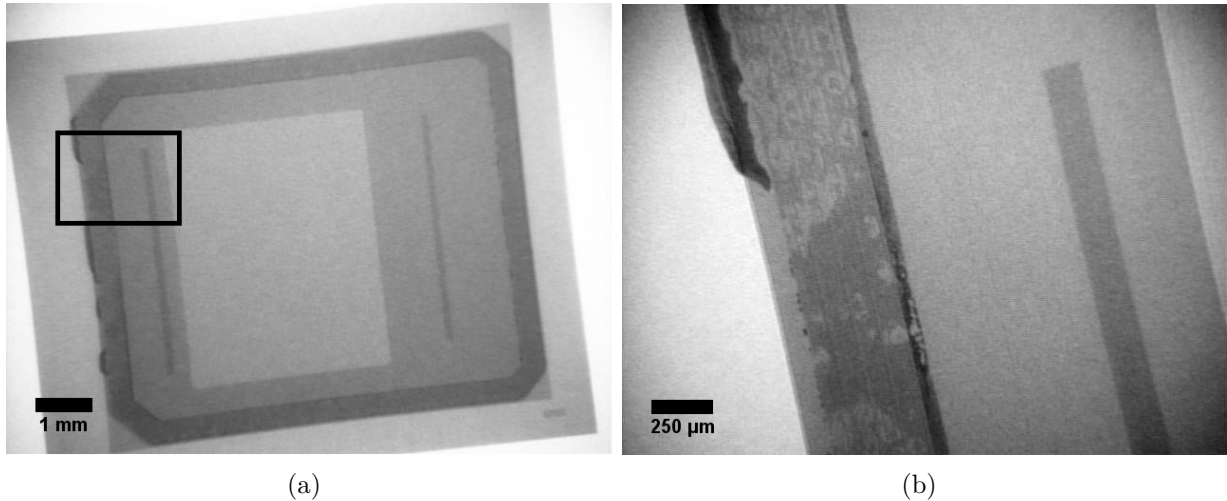


Figure 3.3 Images rayons X d'une puce (a) entière et (b) de la zone encadrée après collage eutectique AuSn. Le contraste dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur des matériaux traversés par les rayons X.

Décollage et inspection

Une technique plus directe pour inspecter la qualité d'un collage est de littéralement briser le collage et d'observer l'interface exposée. Le décollage est effectué sur une puce individuelle

en insérant manuellement une lame de rasoir entre les deux tranches de Si et en appliquant une force jusqu'à causer rupture. Lorsque le collage n'est pas réussi, il est possible que le *seal ring* brise entièrement à l'interface initiale du collage, auquel cas il est impossible d'aller observer l'état de l'interface avant le décollage. À l'opposé, lorsque le collage est très solide, il est possible que la force appliquée cause des fractures dans le Si, rendant alors le décollage impossible.

Lorsque le collage est solide, mais que le décollage des tranches est réalisable, de l'information peut alors être déduite de différentes façons. La première est d'observer les deux côtés au microscope optique. Après avoir effectué différents tests, il est possible de déterminer quelle couche est exposée à partir de la couleur et de l'apparence de l'interface. Généralement, le collage brise soit à l'interface, dans la barrière anti-diffusion ou dans le Si. Un collage réussi correspond aux deux derniers cas. Si une inspection visuelle n'est pas suffisamment claire, il est possible d'observer ces interfaces par microscopie électronique à balayage (SEM), technique décrite à la section 3.2.2. Les SEM utilisés pour cette fin sont équipés de EDX, décrit à la section 3.2.3. Le SEM disponible au C2MI est spécialement utile pour ce genre d'analyse puisqu'il est également équipé d'un faisceau ionique focalisé (FIB) permettant de faire des trous dans l'échantillon et d'aller observer l'état de l'interface aux endroits où celle-ci n'est pas exposée.

Mesure de l'herméticité

Une dernière façon d'évaluer la qualité du collage est de mesurer l'herméticité de celui-ci. Cette technique n'est évidemment valide que si le collage est relativement bien réussi. Les techniques pour mesurer l'herméticité sont généralement complexes et ne seront donc pas décrites en détail ici. L'évaluation détaillée de la faisabilité de différentes techniques de mesure de l'herméticité fait partie d'une autre thèse parallèle à ce travail. Trois méthodes seront brièvement décrites permettant d'évaluer le niveau de vide à l'intérieur de la puce. Celles-ci, couplées avec différents tests de vieillissement, permettent d'évaluer le taux de fuite du collage.

Le premier test consiste à amincir une des deux tranches de Si suffisamment pour que la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité produise une déflexion de cette tranche. En théorie, à partir des propriétés mécaniques du Si et de la géométrie de la membrane il est possible de calculer la pression à l'intérieur de la cavité. Par contre, en pratique, très peu de différence ne sera visible pour les pressions inférieures à 0.01 atmosphère, ce qui est largement insuffisant pour la précision recherchée dans ce projet. Si le collage a une herméticité non-nulle, les parois devraient être défléchies en sortant de la chambre de

collage et devraient l'être de moins en moins avec le temps. Cette technique permet donc de confirmer qu'un collage n'a pas bien fonctionné, mais n'est pas suffisamment précise pour confirmer qu'un collage a fonctionné. Finalement, cette méthode ne permet pas de différencier les deux sources d'augmentation de pression, soient les fuites du collage et le dégazage des matériaux.

La seconde technique, appelée analyse de gaz résiduels (RGA) consiste à mesurer la quantité de chacun des gaz présents dans la cavité à l'aide d'un spectromètre de masse en ouvrant une puce sous vide. Il est ainsi possible d'obtenir la pression interne avec précision. Pour obtenir le taux de fuite, un vieillissement sous atmosphère d'un gaz noble qui ne devrait pas être dans la cavité est effectué avant de mesurer la pression interne. Ainsi, à partir de la pression de ce gaz traceur, il est possible de déduire le taux de fuite. Cette technique a pour avantage d'être très précise et de pouvoir déterminer le taux de fuite indépendamment du dégazage des matériaux. Par contre, elle est destructive et requiert des mesures externes étant donné que cet appareil n'est pas disponible dans les centres de recherches accessibles.

La dernière technique consiste à utiliser des structures microbolomètres comme jauge Pirani. En effet, en appliquant un courant dans un microbolomètre, sa température augmentera à une vitesse dépendant de la pression interne de la cavité, qui peut donc être mesurée. Cette technique, couplée à des tests de vieillissement, peut également donner une mesure du taux de fuite du collage. Cette technique a pour avantage d'être non-destructive et, si couplée avec des tests de vieillissement adéquats, suffisamment précise pour mesurer l'herméticité de façon satisfaisante. Un autre avantage majeur est qu'il est possible, directement après la fabrication d'une tranche, de mesurer l'herméticité de chacune des puces et donc de discriminer les bonnes des mauvaises puces. Par contre, les mesures dépendent directement des structures internes dont la fabrication doit être bien contrôlée et qui requiert une calibration. De plus, cette technique donne la pression interne et ne permet donc pas de discriminer entre les fuites et le dégazage des matériaux.

3.2.2 Microscopie électronique

Trois principales techniques de microscopie électronique ont été utilisées dans le cadre de ce projet et seront décrites dans cette section. Les deux premières sont la microscopie à photoémission d'électrons (PEEM) couplée à la microscopie électronique à basse énergie (LEEM) et la troisième est la microscopie électronique à balayage (SEM).

Microscopie à photoémission d'électrons (PEEM) et microscopie électronique à basse énergie (LEEM)

Le système PEEM utilisé dans le cadre de cette thèse est couplé à un microscope électronique à basse énergie (LEEM). Bien que seul le mode PEEM n'ait été utilisé, ces deux techniques seront décrites ici. Le système LEEM/PEEM permet d'imager en temps réel la surface d'un échantillon pendant un recuit sous ultravide. Cette technique est donc idéale pour analyser les processus de surface, les changements de phase, la croissance de couches minces, les reconstructions de surface, etc.. Le mode LEEM consiste à envoyer des électrons qui seront décélérés à de faibles énergies (< 500 eV) sur la surface de l'échantillon. Ces électrons seront rétrodiffusés élastiquement et inélastiquement et formeront une image sur un écran de phosphore qui sera enregistrée par une caméra. À ces faibles énergies, les électrons n'interagiront qu'avec les premières couches atomiques de la surface. Pour ce qui est du mode PEEM, la surface de l'échantillon est illuminée par une lampe UV et les électrons émis par effet photoélectrique forment une image sur l'écran de phosphore. Ce mode est également très sensible à la surface. Un schéma du montage expérimental est présenté à la figure 3.4.

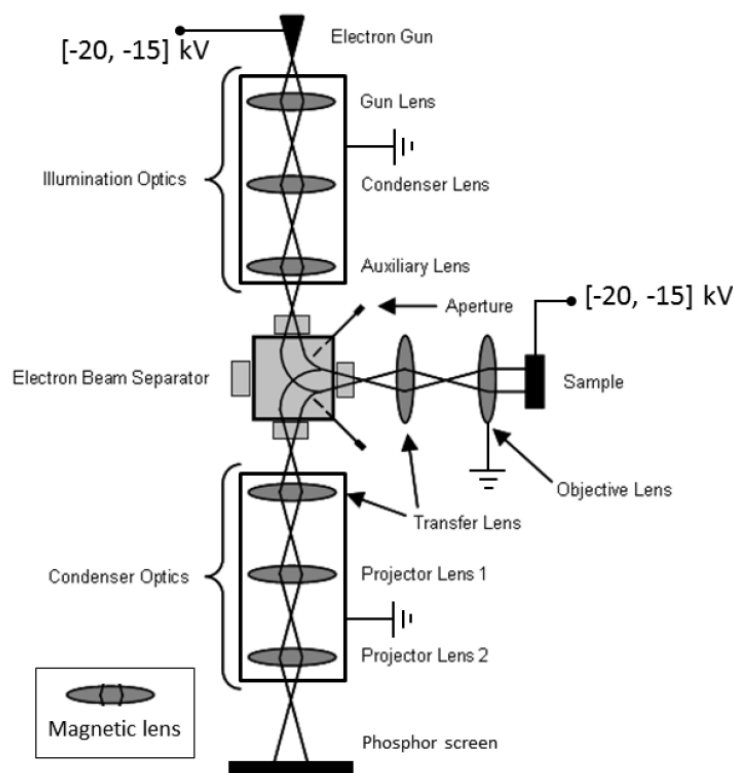


Figure 3.4 Schéma d'un système LEEM/PEEM standard. (Tromp *et al.*, 2010)

En mode LEEM, les électrons sont accélérés à un potentiel entre -15 et -20 kV. Ce faisceau est ensuite réorienté vers la surface à l'aide de lentilles magnétiques. L'échantillon est maintenu à un potentiel similaire au potentiel des électrons, de manière à ce que ceux-ci soient décélérés à une énergie entre 0 et 100 eV avant d'atteindre la surface. Ces électrons diffractent ensuite avec les premières monocouches atomiques, et sont réaccélérés vers le détecteur en passant à travers d'autres lentilles magnétiques pour atteindre l'écran de phosphore. Le contraste LEEM dépend de trois principaux phénomènes. La première source est le contraste de diffraction, correspondant à une différence dans la périodicité locale de la surface. Cette différence peut provenir par exemple d'un champ de contraintes ou encore par différentes reconstructions de surface. La seconde source, le contraste de phase, provient de la rugosité à l'échelle atomique de la surface. Cette rugosité peut causer des effets d'interférence affectant le signal LEEM. Cette source permet d'ailleurs l'observation des marches atomiques. La morphologie de la surface est la troisième source de contraste. Pour celle-ci, des effets de pointes peuvent concentrer le champ électrique et donc affecter le signal LEEM. Ce microscope permet également d'imager le plan de Fourier en le plaçant sur le plan image du microscope. Il est alors possible de voir la diffraction de la surface de l'échantillon en temps réel. Ce mode permet d'ailleurs de sélectionner un point de diffraction et de faire de l'imagerie en champ sombre.

En mode PEEM, la surface est éclairée par une lampe au mercure ayant une énergie d'émission de 4.9 eV. Les électrons émis ont une énergie cinétique maximale donnée par

$$E_{max} = h\nu - \phi \quad (3.2)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon et ϕ est le travail de sortie de la surface. Ces électrons émis sont redirigés vers l'écran de phosphore de la même manière qu'en mode LEEM. Le contraste PEEM dépend de deux principaux facteurs, soient la morphologie de la surface et le travail de sortie des éléments formant celle-ci. L'effet de la morphologie est similaire au mode LEEM. Pour ce qui est du travail de sortie, plus celui-ci est faible, plus un grand nombre d'électrons pourront être arrachés à la surface, créant ainsi un plus grand contraste. La technique PEEM a un grand intérêt dans ce travail puisque Au a un travail de sortie plus grand que l'énergie d'émission de la lampe, produisant donc un très faible signal. Il est donc beaucoup plus facile d'interpréter les changements de contraste pendant les recuits.

Le montage utilisé est le FE-LEEM/PEEM P90 de SPECSTM GmbH disponible à l'École Polytechnique de Montréal. L'échantillon est placé dans une chambre sous ultravide ($\approx 10^{-10}$ Torr). Pour les mesures en mode LEEM, le canon à électrons est un canon à émission de champ à froid (CFE), alors qu'en mode PEEM, l'échantillon est illuminé par une lampe au

mercure, tel que mentionné précédemment. L'échantillon peut être chauffé par radiation à l'aide d'un filament de W traversé d'un courant électrique pour les températures inférieures à 550°C environ. Pour les températures supérieures à 550°C, une tension est appliquée entre le filament et l'échantillon de manière à chauffer ce dernier par faisceau d'électrons. Pendant les acquisitions, la température est mesurée et enregistrée par un pyromètre IMPAC de la compagnie LumaSense. Ce pyromètre utilise l'émission infrarouge de l'échantillon pour déterminer sa température à partir du modèle du corps noir.

Pour les analyses quantitatives des vidéos PEEM, les images sont traitées numériquement pour éliminer l'effet de la non-uniformité en sensibilité du détecteur. L'équation décrivant cette correction est

$$I_{corr} = \frac{I_{ini} - BG}{FF - BG} k \quad (3.3)$$

où I_{corr} est l'image corrigée, I_{ini} est l'image mesurée, BG est le champ sombre (*background*), FF est le champ plat (*flat field*) et k est un facteur multiplicatif permettant d'amplifier sans saturer le contraste des images. Il est à noter que les variables I_{corr} , I_{ini} , BG et FF sont des matrices et les opérations s'effectuent éléments par éléments.

Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique très standard et ne sera donc pas décrite en détail. Dans cette section, les trois différents SEM utilisés dans le cadre de ce projet seront décrits, ainsi que leurs particularités, avantages et inconvénients. Les fonctionnalités de ces trois systèmes sont énumérées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Fonctionnalités des SEM utilisés dans le cadre de ce projet.

Fonctionnalité	Feras 3XM	JSM7600F	NanoSAM
Localisation	C2MI	EPM	EPM
EDX	X	X	
FIB	X		
AES			X
Recuits <i>in situ</i>			X
EBS			X

Le premier facteur à considérer est la disponibilité des appareils. En effet, le Feras 3XM de Tescan possède les mêmes fonctionnalités que le JSM7600F de JEOL en plus du FIB, mais est beaucoup moins disponible et requiert un opérateur. Ce système est toutefois le SEM le

plus utilisé dans ce projet et sera celui décrit plus en détail dans cette section. Pour ce qui est du NanoSAM, cet appareil sera décrit plus en détail dans la section 3.2.3 étant donné qu'il s'agit du seul système capable de faire de la spectroscopie des électrons Auger.

Le principal avantage du SEM Feras 3XM est la possibilité de couper dans l'échantillon de manière à exposer les couches sous la surface de l'échantillon. Comme il a été mentionné à la section 3.2.1, exposer l'interface de collage est une méthode pour en caractériser la qualité, rendant cet appareil très intéressant. Il est équipé d'un système d'injection de gaz MultiGIS pour le dépôt d'une couche de platine protégeant la surface pendant la coupe. Cette coupe est réalisée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé Orsay Physics utilisant une source plasma de Xe. Ce FIB a pour avantage d'être très rapide, permettant d'analyser plusieurs coupes pendant une seule séance d'imagerie, mais a pour désavantage de ne pas faire des coupes aussi lisses qu'un FIB plus lent, utilisant une source de Ga par exemple. De plus, il est possible de passer du FIB à l'imagerie sans déplacer l'échantillon, ce qui facilite grandement les opérations. Ce SEM permet d'obtenir une résolution maximale de 1.2 nm et est équipé d'un détecteur EDX, permettant de faire des analyses chimiques des matériaux en plus de l'imagerie des coupes.

3.2.3 Caractérisation chimique

Quatre techniques de caractérisation chimique des matériaux ont été utilisées dans le cadre de ce projet. Les deux premières techniques, soient la spectroscopie des électrons Auger (AES) et la spectroscopie des rayons X dispersés en énergie (EDX) sont des techniques couplées à des SEM. La troisième est la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et la dernière est la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF).

Spectroscopie des électrons Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger est une technique permettant d'obtenir la composition des premières couches atomiques de la surface (typiquement les premiers 10 Å) avec une résolution latérale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Le processus physique à la base de l'émission Auger débute par l'excitation d'un électron de cœur (1s par exemple). Un électron de plus haut niveau énergétique (2s par exemple) comble le vide créé, et l'énergie est transférée vers un électron dans un plus haut niveau d'énergie (2p par exemple) qui est alors émis. Cet électron émis est un électron Auger. Le premier électron de cœur peut être excité par un rayon X (comme en XPS) ou par un électron, ce qui est le cas ici. L'appareil utilisé dans le cadre de ce projet est le NanoSAM Lab de Omicron Nanotechnology GmbH. Tel que mentionné précédemment, cet instrument inclut également un SEM ayant une résolution

maximale sous le nm. Cet appareil est opéré dans une chambre sous ultravide (10^{-10} Torr). En mode spectroscopie, l'échantillon doit être incliné à 30° , l'énergie des électrons incidents doit être fixée à 10 keV et le courant doit être fixé à 3 nA. Dans ces conditions, les électrons Auger sont envoyés vers un analyseur d'énergie hémisphérique et un spectre pour les énergies entre 0 et 1200 eV est obtenu. La concentration des éléments peut être calculée à partir du spectre Auger, mais cette option ne sera pas utilisée dans ce projet car la géométrie du système ne permet pas une quantification de Au et cet élément est présent dans toutes les analyses. Cet appareil est également équipé d'un élément chauffant permettant de faire des recuits *in situ*. L'observation de la surface pendant les recuits est toutefois plus difficile que par PEEM étant donné que les images sont acquises en mode balayage. Ainsi, l'expansion thermique de l'équipement et l'évolution de la surface pendant l'acquisition d'une image peut entraîner des artefacts de mesures. Finalement, puisqu'un spectre Auger prend quelques minutes à acquérir, les mesures de composition doivent également être effectuées lorsque l'appareil et la surface sont stables.

Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Le XPS est une technique basée sur l'éjection des électrons de coeur d'un échantillon à partir d'une illumination par des rayons X. Les éléments ayant des niveaux d'énergie qui leur sont propres, il est possible d'associer chaque pic à un élément. Cette technique est d'ailleurs suffisamment précise pour permettre la quantification des liaisons chimiques des atomes (Sn oxydé en comparaison avec Sn métallique par exemple). Le XPS utilisé dans ce projet est le VG ESCALab 3MKII. Cet appareil utilise une source de rayons X Al $K\alpha$ de 300 W à une énergie de 1486.6 eV. La chambre d'analyse de cet appareil est maintenue à ultravide (10^{-10} Torr). Cet appareil permet de faire des recuits *in situ* à l'aide d'un élément chauffant résistif et la température peut être mesurée avec une incertitude d'environ $\pm 30^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermocouple en contact avec l'échantillon. Les niveaux d'énergie des électrons éjectés peuvent être calculés à l'aide de l'équation

$$E_{bind} = h\nu - (E_{kin} + \phi) \quad (3.4)$$

où E_{bind} est le niveau d'énergie d'où provient l'électron émis, $h\nu$ est l'énergie du photon X, E_{kin} est l'énergie cinétique de l'électron émis et ϕ est le travail de sortie du spectromètre (3.60 eV ici).

Cet appareil a pour avantage de permettre les recuits *in situ*, d'avoir une grande précision sur la composition et de pouvoir déterminer les états chimiques des éléments présents, mais il

mesure toute la surface de l'échantillon (environ 5×5 mm) et n'est pas couplé à une technique d'imagerie.

Spectroscopie des rayons X dispersés en énergie (EDX)

La technique EDX est très standard et puisque plusieurs EDX sont utilisés dans ce projet, seul le principe physique permettant la quantification de la composition de la surface ne sera décrit. Comme pour les électrons Auger, l'analyse EDX débute par l'excitation d'un électron de coeur à l'aide du faisceau électronique utilisé pour le SEM. Un électron de plus haute énergie remplit alors le trou formé, ce qui mène à la création d'un rayon X qui est mesuré par un spectromètre. Les transitions électroniques de chaque élément produisent des rayons X à une longueur d'onde spécifique aux niveaux d'énergie de l'atome et il est donc possible, à partir du spectre, d'identifier à quels éléments correspondent les pics. Chacune de ces transitions électroniques possède également une section efficace qui lui est propre et, en connaissant celle-ci, il est possible de comparer les aires de chaque pic pour obtenir une quantification de la composition du matériau. Puisque les rayons X éjectés interagissent très faiblement avec la matière, la profondeur d'analyse du EDX dépend de la profondeur de pénétration du faisceau électronique et est typiquement de l'ordre de 500 nm. La précision en terme de composition est typiquement de l'ordre de quelques pourcents. Cette technique permet également de faire une cartographie de la concentration des éléments. Finalement, certains pics ont des énergies similaires et un chevauchement des pics EDX peut diminuer la précision de cette technique.

Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)

Le XRF est une technique similaire au EDX dans le sens où les rayons X collectés pour analyser la composition d'un échantillon sont émis par le même processus physique, mais la source d'excitation est une source de rayons X plutôt qu'un faisceau d'électron. Puisque les rayons X incidents interagissent peu avec la surface, cette technique permet de sonder des couches de plusieurs μm d'épaisseur. La composition est déterminée par le ratio des pics des éléments considérés de façon similaire au EDX. Par contre, cette technique permet également de déterminer l'épaisseur des couches en comparant l'intensité de deux pics d'un même élément. Puisque ces pics ne sont pas à une même énergie, leurs coefficients d'atténuation diffèrent et il est donc possible de déduire l'épaisseur de la couche. Des échantillons de calibration ayant des compositions et épaisseurs similaires aux échantillons fabriqués sont utilisés afin d'obtenir des mesures précises.

L'appareil utilisé pour les mesures XRF est le M4 Tornado de la compagnie Bruker. Cet

appareil est localisé à la compagnie Teledyne DALSA Semiconducteur et est utilisé pour la mesure automatisée de la composition et de l'épaisseur des couches de AuSn électroplaquées. Il est important de mentionner que, pour cette technique, l'appareil est calibré avec un échantillon dont l'épaisseur et la composition sont connues. L'échantillon en question est une couche de AuSn de $2.24\ \mu\text{m}$ à 79wt% de Au. La calibration est faite régulièrement et une mesure est prise après chaque calibration. Ces dernières peuvent être utilisées afin d'approximer la précision de l'appareil. En effet, 34 mesures ont été prises sur 224 jours et les valeurs obtenues sont de $2.23\pm 0.08\ \mu\text{m}$ à $79.0\pm 0.3\ \text{wt}\%$ de Au. L'incertitude a été fixée à un écart-type. Cet appareil est donc très précis pour des couches de AuSn d'épaisseurs et de compositions similaires à celles de l'échantillon de calibration. Par contre, comme il est discuté plus loin, les couches de AuSn utilisées pour les collages ont des épaisseurs plus près de $4\ \mu\text{m}$ et des compositions variant entre 70 et 80 wt% de Au, valeurs pour lesquelles l'appareil n'est pas parfaitement calibré. Il est donc très difficile d'approximer l'incertitude du XRF.

3.3 Résumé comparatif des techniques

Les techniques de caractérisation décrites dans ce chapitre se divisent en trois catégories : l'évaluation de la qualité du collage, de la microstructure et de la composition. Chacune des techniques incluses dans ces catégories a des avantages et limites faisant en sorte qu'elles sont complémentaires, ce qui sera décrit dans cette section.

3.3.1 Évaluation de la qualité du collage

Les techniques permettant d'évaluer la qualité du collage sont difficiles à comparer quantitativement puisqu'elles sont complètement différentes. Ces différences mettent toutefois en évidence leur complémentarité. Deux techniques de microscopie (acoustique et à rayon X) sont utilisées pour évaluer la qualité de l'interface. Par contre, là où le signal microscopie acoustique dépend des interfaces (changement de matériaux), la microscopie à rayon X mesure l'absorption des matériaux traversés. Coupler des images prises avec chacune des techniques peut donc grandement aider à leur interprétation. Lorsque ces techniques permettent d'identifier la présence de défauts à l'interface, ces défauts peuvent également être étudiés plus en détail par le décollement et l'inspection des surfaces exposées. Une fois décollées, les puces peuvent être imagées avec une beaucoup plus grande précision, le SEM ayant une résolution environ 1000 fois meilleure que la microscopie à rayon X. Le décollement ne peut toutefois pas être fait systématiquement sur chacune des puces, puisque cette étape est trop longue. Bref, la microscopie permet d'avoir un aperçu rapide et macroscopique de la qualité

du collage, qualité qui peut être vérifiée par le décollage et l'inspection de certaines puces. Finalement, la mesure du niveau d'herméticité est un test encore plus demandant en temps, pouvant être très coûteux (particulièrement pour le RGA), mais qui représente ultimement la propriété que l'on cherche à optimiser.

3.3.2 Microscopie électronique

Les techniques de microscopie électronique utilisées dans ce projet ont des buts très différents. En effet, le LEEM/PEEM est une technique sensible aux premières couches atomiques et pour laquelle il est possible de faire des recuits de matériaux pour étudier *in situ* leur comportement en temps réel. Pour ce qui est du SEM, cette technique observe la surface, mais avec des électrons ayant une profondeur de pénétration de plusieurs centaines de nm. De plus, les images SEM sont acquises en balayage. Bien que le NanoSAM permette de faire des recuits, la dérive dans le temps de l'image fait en sorte qu'il est difficile de prendre des images pendant que la température n'est pas stabilisée. Par contre, le SEM est beaucoup plus flexible que le LEEM/PEEM, permettant le déplacement et l'inclinaison de l'échantillon et étant couplé à des analyses chimiques et à du FIB. Ainsi, le LEEM/PEEM permet d'observer le comportement en température de la surface, mais son analyse peut être complexe. Pour ce qui est du SEM, l'acquisition des images en balayage rend les mesures pendant recuit difficiles, mais cette technique est couplée à de la caractérisation chimique pouvant améliorer la compréhension des mesures LEEM/PEEM.

3.3.3 Caractérisation chimique

Les techniques de caractérisation chimique utilisées ont également des buts très différents. Les paramètres de chacune de ces techniques sont présentés dans le tableau 3.2. Tout d'abord, le XRF est une technique permettant la mesure automatisée des compositions et épaisseurs des couches de AuSn électroplaquées. Elle a été utilisée uniquement pour connaître les propriétés du AuSn avant collage. Les autres techniques de caractérisation chimique ne mesurent pas l'épaisseur des couches. Ensuite, le XPS et le AES permettent de faire des mesures pendant recuits. Par contre, le AES ne permet pas une quantification précise de la chimie de surface, contrairement au XPS, mais est couplé à un SEM et l'aire minimale analysée est beaucoup plus faible. Bref, le AES ne permet pas une quantification, mais peut comparer qualitativement différentes zones de l'échantillon, alors que le XPS permet une quantification de tout l'échantillon. Pour ce qui est du EDX, cette technique est moins sensible à la surface que AES et XPS, analysant environ 500 nm dans l'échantillon. Elle est quantitative et couplée à un SEM, permettant donc une analyse sélective de régions de l'échantillon. Cette technique

est idéale pour quantifier la concentration du AuSn après collage.

Tableau 3.2 Comparaison des techniques de caractérisation chimique.

Paramètre	AES	XPS	EDX	XRF
Profondeur d'analyse	1 nm	10 nm	500 nm	$>5 \mu\text{m}$
Imagerie	Oui	Non	Oui	Non
Aire minimale analysée	$\approx 10 \times 10 \text{ nm}^2$	$2 \times 3 \text{ mm}^2$	$500 \times 500 \text{ nm}^2$	$25 \times 25 \mu\text{m}^2$
Quantification	Non	Oui	Oui	Oui
Recuit <i>in situ</i>	Oui	Oui	Non	Non

CHAPITRE 4 OPTIMISATION DU PROCÉDÉ DE COLLAGE

L'encapsulation hermétique passe par le collage de *seal rings* entourant les dispositifs. Les tranches peuvent être collées à l'aide de différentes techniques. Les résultats obtenus pour trois types de collage utilisés dans ce projet sont décrits dans ce chapitre. Tout d'abord, les essais de collage par thermocompression de Au sont présentés, suivis d'une justification de l'abandon de cette technique au profit du collage AuSn TLP. Ensuite, les résultats obtenus à l'aide de cette technique, ainsi que les problèmes rencontrés et le raisonnement derrière la transition vers le collage AuSn eutectique sont décrits. Finalement, l'optimisation du collage eutectique est explicitée.

4.1 Collage par thermocompression de Au

Les tests de collage par thermocompression de Au ont été les premiers effectués dans le cadre de ce projet pour plusieurs raisons. Premièrement, cette technique est beaucoup plus simple que les collages utilisant du AuSn puisqu'elle n'implique pas de fonte de matériaux et qu'il n'y a pas d'optimisation de composition à faire. De plus, Au ne s'oxyde pas, ce qui est un avantage supplémentaire. Ensuite, cette technique requiert très peu d'étapes de microfabrication puisque les couches de Au peuvent être déposées sur toute la surface des tranches sans que ce soit problématique, contrairement au AuSn électropliqué. Finalement, la recette de collage est beaucoup moins critique puisque le résultat dépend essentiellement de la température et de la force appliquée, les recuits précédents le collage ayant un impact minime sur les couches impliquées.

Trois principales séries de tests ont été effectuées. La première consiste en des tests très préliminaires pendant lesquels des piliers font office de surface de collage plutôt que les *seal rings*. Pour la seconde série de test, des *seal rings* ont été microfabriquées, mais leur disposition ne correspond pas à celle utilisée pour les dispositifs. Finalement, une tentative de diminuer la surface de collage à l'aide de rainures a été tentée.

4.1.1 Recette de collage

Pour la thermocompression de Au, la recette de collage est beaucoup moins critique que pour les techniques impliquant la fonte d'un matériau. Les principaux paramètres de collage, soient la pression appliquée, la température maximale du collage et la durée à cette température seront donnés pour chaque résultat présenté.

4.1.2 Résultats du collage

Collage sur piliers

Les premiers tests de thermocompression de Au sont effectués sur des piliers gravés dans le Si d'un diamètre de $140\ \mu\text{m}$. La disposition et les dimensions des piliers sont présentées à la figure 4.1. Il est important de mentionner que ces piliers sont microfabriqués par gravure ionique réactive profonde (DRIE) et donc que les parois des piliers sont perpendiculaires à la surface. Des couches de Ti/TiN/Au ($10/100/500\ \text{nm}$) sont ensuite déposées par pulvérisation sur quatre tranches avec piliers et quatre tranches plates. Étant donné l'angle entre la surface et les piliers, le recouvrement des parois de ces derniers est très faible. Les paramètres des collages effectués sont présentés au tableau 4.1.

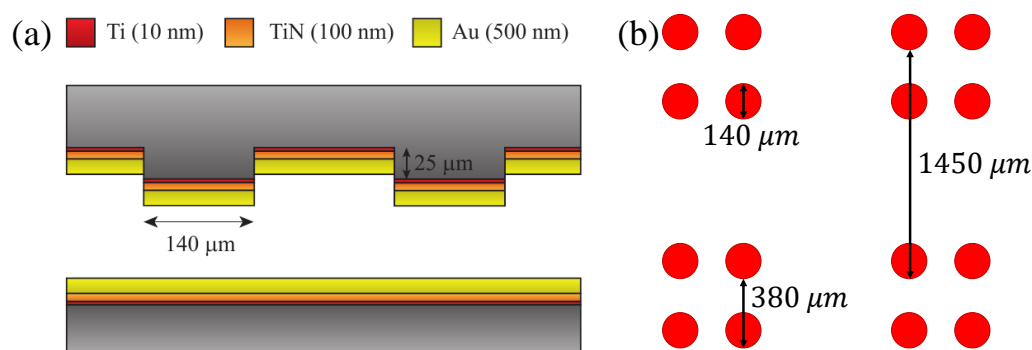


Figure 4.1 (a) Schéma des couches et de la morphologie des piliers pour le collage. (b) Disposition des piliers. La disposition est symétrique et recouvre complètement la tranche de Si de $150\ \text{mm}$.

Tableau 4.1 Paramètres de collage des tests préliminaires de thermocompression de Au

Test	Pression (MPa)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Durée (min)	Recuit
#1	220	375	30	Aucun
#2	220	375	30	400°C , 30 mins
#3	220	375	60	Aucun
#4	220	400	30	Aucun

Tous les collages ont le même comportement, c'est-à-dire une propagation de craques dans l'échantillon ainsi qu'une interdiffusion entre Au et Si autour des piliers, tel que présenté à la figure 4.2. Sur cette image, la surface collée correspond aux ronds noirs dans les zones grises. La taille de ces zones grises augmente d'ailleurs avec la durée et la température du collage.

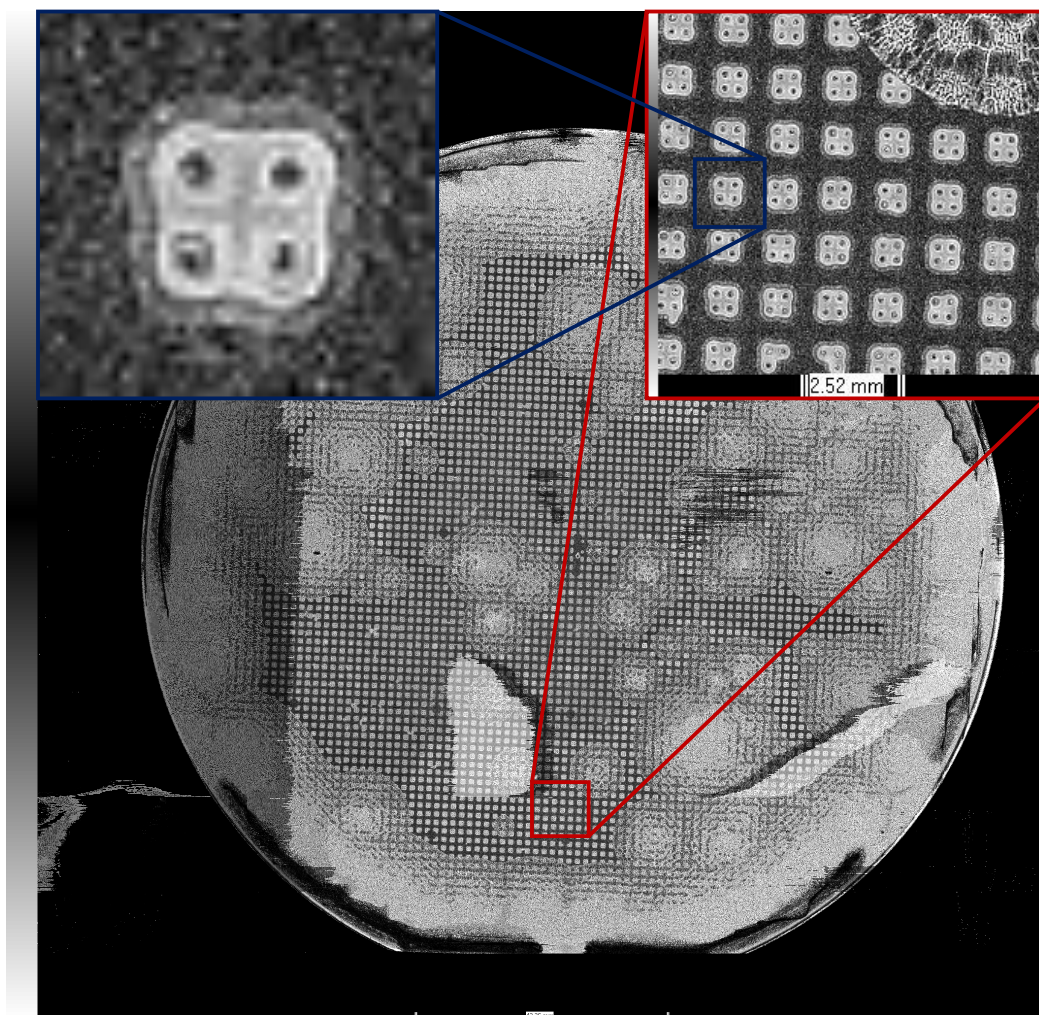


Figure 4.2 Image SAM du test de collage avec des piliers #3 sur des tranches de 150 mm. La mesure est bruitée, mais montre tout de même la présence de nombreux défauts dans le collage.

Afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués, une série de recuits couplés à de l'imagerie *ex situ* ont été faits et ont démontré que la barrière anti-diffusion n'est pas suffisamment stable pour la température appliquée pendant le collage. En effet, la figure 4.3(a) montre qu'après un recuit à 300°C des défauts ponctuels apparaissent (tache sombre) et des craques se forment près du pourtour de l'échantillon (encadré). Ces défauts sont causés par l'échange entre Au et Si à travers la barrière et leur formation sera discutée plus en détail au chapitre 5. Après un recuit à 350°C, des craques se forment dans la barrière anti-diffusion, comme le montre la figure 4.3(b). L'interdiffusion à travers ces craques crée une zone sombre pour laquelle le TiN est exposé après un démouillage de la couche de Au, ainsi qu'une zone circulaire autour de ces craques indiquant la présence de Si sur la couche de Au. Après un recuit à 400°C (figure 4.3(c)), la zone où le TiN est exposée est circulaire avec un diamètre d'environ 120 μm , alors que le diamètre de la zone où le Si est présent sur la couche de Au est de 700 μm . Finalement, après un recuit à 450°C (figure 4.3(d)), la zone où le TiN est exposé est d'environ 77 μm de diamètre, alors qu'on observe également un défaut carré d'environ 10 μm de côté au centre de celle-ci. La tendance générale ressortant de cette étude est qu'à partir de 300°C, des défauts ponctuels apparaissent dans la barrière anti-diffusion, ce qui nuit à la qualité du collage par la modification de la morphologie et de la chimie de la couche de Au. Plus la température du recuit augmente, plus le nombre et les dimensions de ces défauts augmentent. Pour résoudre ce problème, les couches de TiN ont été exposées à de l'oxygène avant le dépôt des couches subséquentes. Cette exposition a pour effet de former un oxyde remplissant les défauts dans la barrière de TiN éliminant la formation de défauts pour les recuits à des températures inférieures à 500°C. Ce procédé appelé *stuffing* permet donc d'obtenir des couches suffisamment stables pour les températures de collage.

Collage sur *seal rings*

Une seconde série de collages a été effectuée, mais sur des *seal rings* fabriqués par gravure anisotrope du Si. Ces *seal rings* font 550 μm de largeur et environ 7 mm \times 7 mm de longueur, comme le montre la figure 4.4. Il est à noter que les structures de protection des coins pendant la gravure des *seal rings* n'étaient pas adéquates, ce qui explique l'arrondissement des coins, tel que montré à la figure 4.4(b). La disposition des puces sur la tranche de 200 mm est illustrée à la figure 4.4(c). Les *seal rings* du design final étant plus minces que ceux-ci, une partie des puces n'a pas été fabriquée afin de réduire la surface de collage. Cette réduction permet d'atteindre une plus grande pression appliquée pendant le collage tout en respectant la force maximale que peut appliquer l'appareil.

Six paires de tranches ont été collées en utilisant cette disposition. Les paramètres de ces

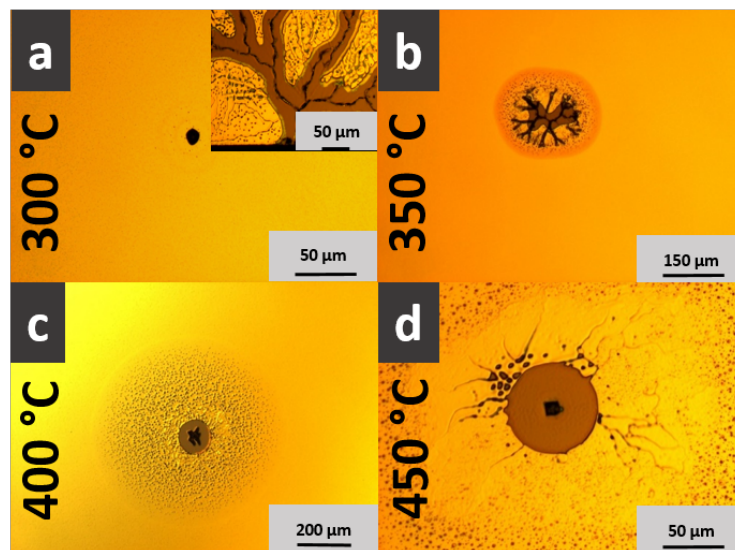


Figure 4.3 Images optiques de tranches avec un empilement de Ti/TiN/Au (10/100/500 nm) pour lesquelles le TiN n'a pas subi de *stuffing* et ayant subi des recuits de (a) 300°C (l'encadré montre la formation de craques près du pourtour de l'échantillon), (b) 350°C, (c) 400°C et (d) 450°C.

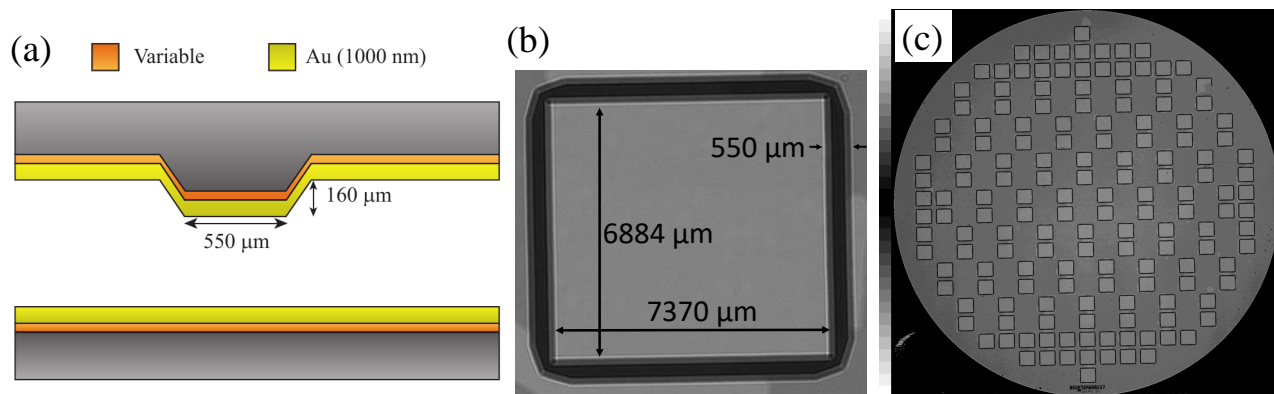


Figure 4.4 (a) Schéma des couches et de la morphologie des *seal rings* pour le collage. (b) Image SAM montrant les dimensions des *seal rings*. (c) Image SAM montrant la disposition des puces sur les tranches de 200 mm.

collages sont énumérés dans le tableau 4.2. Deux barrières anti-diffusion ont été utilisées, soient une avec une couche d'adhésion de Ti (10 nm) entre TiN et Au et une barrière sans couche d'adhésion. Ensuite, tous les collages sont effectués à 350°C pendant 30 minutes. Trois pressions sont appliquées, soient 10, 19 et 35 MPa.

Tableau 4.2 Fraction des puces avec défauts obtenues pour les collages par thermocompression de Au utilisant des *seal rings* à partir des analyses SAM.

$T = 350^{\circ}\text{C}$ $t = 30 \text{ mins}$	Ti/TiN/Ti/Au (10/100/10/1000 nm) TiN avec <i>stuffing</i>	Ti/TiN/Au (10/100/1000 nm) TiN avec <i>stuffing</i>
$P = 35 \text{ MPa}$	Test #1 8.4% défauts	Test #2 40.3% défauts
$P = 19 \text{ MPa}$	Test #3 2.6% défauts	Test #4 16.2% défauts
$P = 10 \text{ MPa}$	Test #5 0.6% défauts	Test #6 16.9% défauts

Des images SAM ont été prises pour chacun de ces tests de collage. La figure 4.5 présente le résultat obtenu pour le collage #4, soit une pression appliquée de 19 MPa sans couche d'adhésion. Une inspection visuelle de l'image a permis d'identifier les puces ayant des défauts au niveau du *seal ring*. Cette inspection a été effectuée pour chacun des collages et les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. Deux tendances ressortent de cette analyse : la couche d'adhésion améliore drastiquement la qualité du collage et une augmentation de la force appliquée semble augmenter la quantité de défauts. L'amélioration de la qualité du collage par l'ajout d'une couche d'adhésion est attendue, mais une plus grande force de collage devrait théoriquement améliorer la qualité du collage. Il est toutefois important de mentionner que l'échantillon statistique (une paire de tranche par paramètre de collage) est très faible, ce qui peut expliquer ce résultat inattendu. De plus, la non-uniformité de la disposition des puces peut être en partie la cause des défauts observés. Le faible échantillonnage statistique vient du fait qu'il a été jugé préférable de tenter plusieurs paramètres de collage plutôt que de coller des tranches avec les mêmes paramètres. Ces tests étant très coûteux en temps et en matériel, un nombre limité de tests préliminaires pouvaient être faits. De plus, puisque l'effet de la non-uniformité de la disposition des puces n'est pas bien connu, les tests subséquents ont été faits sur le design final pour éliminer ce facteur.

L'encadré de la figure 4.5 illustre un artéfact des mesures SAM sur ces tranches. En effet, la puce encadrée sur l'image SAM de la tranche entière (4.5(a)) présente un défaut qui semble avoir disparu sur la figure 4.5(b). Cette différence s'explique par le fait que la mesure de la tranche entière a été prise environ 15 minutes avant la figure 4.5(b). Puisque les images SAM

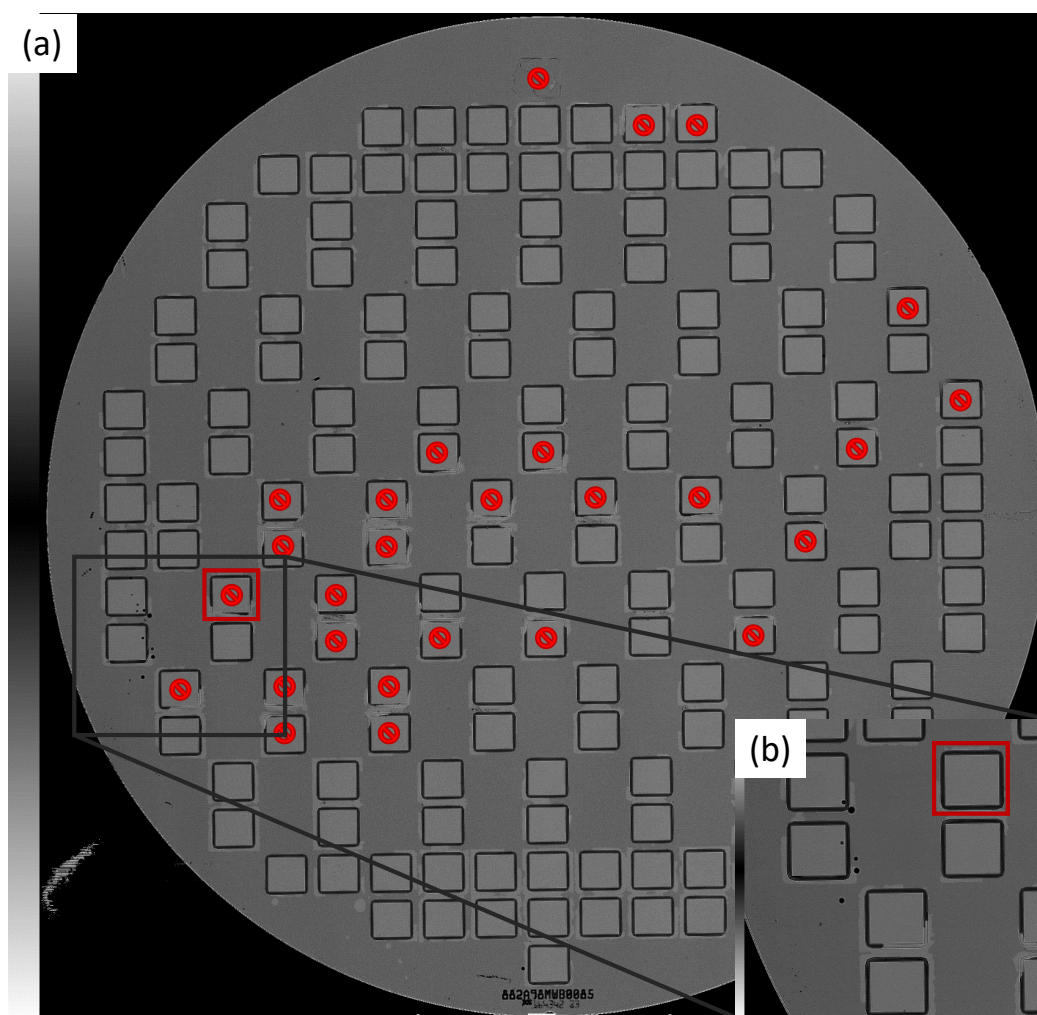


Figure 4.5 Image SAM d'un collage à 350°C pendant 30 minutes avec une pression appliquée de 19 MPa. L'empilement de couches utilisé est Ti/TiN/Au (10/100/1000 nm) avec le TiN ayant subi un *stuffing* (test #4). Les puces pour lesquelles le collage est défectueux sont identifiées.

sont acquises pendant que la tranche est immergée dans un bassin d'eau et que seule une partie des puces sont présentes, l'eau peut s'infiltrer dans les défauts de collage, rendant la visualisation de ces défauts très complexe.

Des coupes FIB couplées à de l'imagerie TEM et SEM ont été effectuées sur la série de tranches avec la couche d'adhésion de Ti afin d'avoir une meilleure idée de la qualité de l'interface de collage, tel que présenté à la figure 4.6. Sur cette figure, on voit que des défauts sont présents à l'interface, mais que l'interface est de meilleure qualité pour une plus grande force appliquée, ce qui est attendu, mais en contradiction avec l'analyse SAM. Comme il sera démontré à la section 4.1.2, utiliser une distribution uniforme de puces diminue grandement le nombre de défauts présents. Finalement, des essais de résistance en cisaillement ont été effectués sur le test #5 (10 MPa de force appliquée avec couche d'adhésion). Lors de ces tests, une force appliquée de 18.8 kgf (ou 10.9 MPa), soit la force maximale permise par l'appareil, n'a pas suffi à briser le collage. Donc, malgré la présence de défauts à l'interface et la non-uniformité de la distribution des puces, la résistance en cisaillement plancher obtenue atteint 89% de la norme MIL-STD-883F, soit 12.3 MPa.

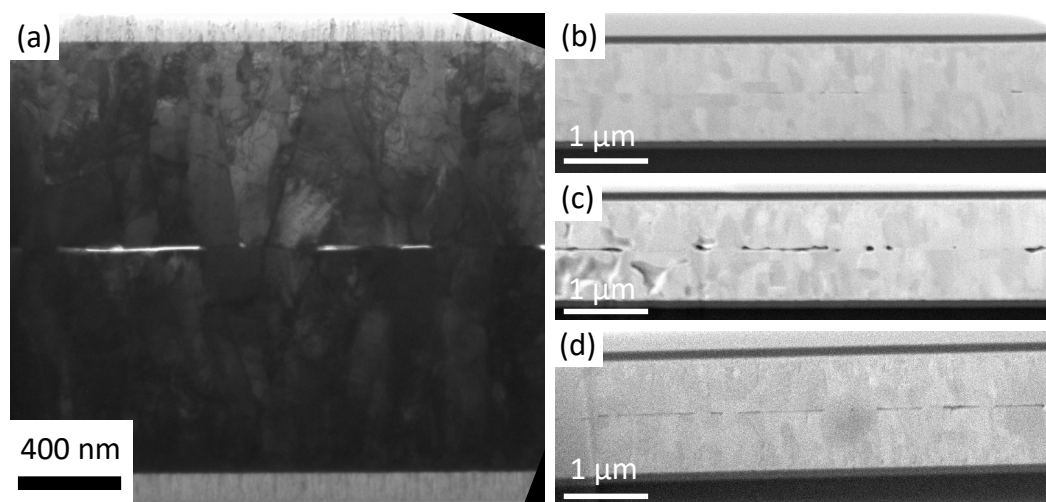


Figure 4.6 Images de coupes FIB des différents collages effectués utilisant un empilement de Ti/TiN/Ti (10/100/10/1000 nm) à 350°C (a) TEM et (b) SEM à $P = 35$ MPa, (c) SEM à $P = 19$ MPa et (d) SEM à $P = 10$ MPa.

Collage avec rainures

Pour la dernière série de collages par thermocompression de Au, chaque tranche de 200 mm sera constituée de 136 puces incluant un espace pour le collage de $225 \mu\text{m}$ de largeur et de $9\,000 \mu\text{m} \times 12\,500 \mu\text{m}$ de dimensions internes. Les trois designs étudiés sont présentés

à la figure 4.7. Le premier consiste simplement en 5 *seal rings* concentriques de $24\ \mu\text{m}$ de largeur. Le second design consiste à ajouter, dans chacun de ces 5 *seal rings*, des rainures par gravure anisotrope liquide (TMAH ou KOH) du Si. Ces rainures ont pour but de concentrer les contraintes et ainsi d'améliorer l'herméticité du collage. Leur implémentation dans le procédé de fabrication est toutefois complexe. En effet, pour ne pas devoir ajouter d'étapes au procédé déjà très long, leur gravure doit avoir lieu simultanément à celle des 5 *seal rings*. Comme ceux-ci demandent une gravure d'environ $10\ \mu\text{m}$, alors que les rainures auraient une profondeur de l'ordre du micromètre, la compensation des coins est extrêmement critique. Cette compensation, illustrée sur la figure 4.7, a été optimisée à l'aide de simulations de gravures effectuées sur le logiciel IntelliSense. Le dernier design, soit une série de trous de forme pyramidale de façon à créer une concentration des contraintes similaire au second design, mais en limitant les risques causés par la compensation des coins, a été planifié, mais pas utilisé. Ces designs seront collés à des *seal rings* standards, puisqu'une des deux tranches ne peut pas être gravée.

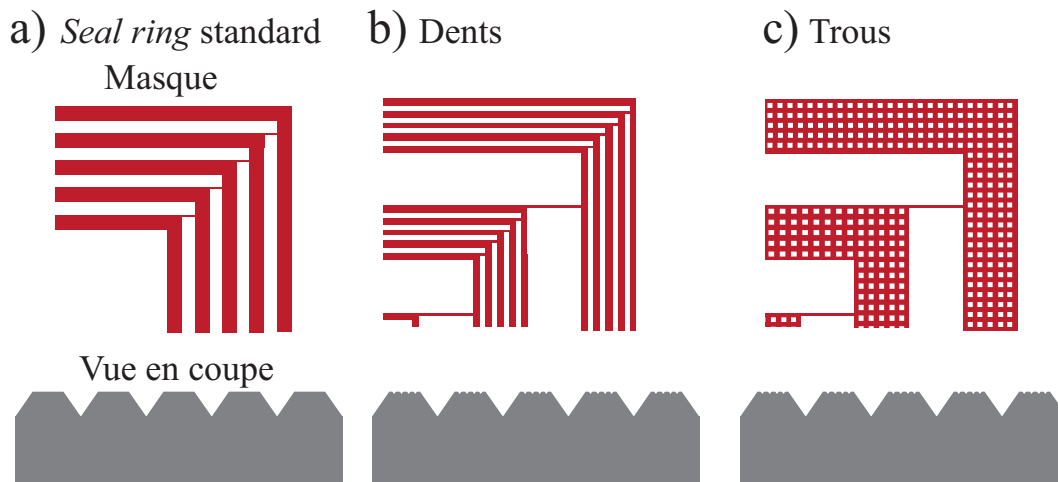


Figure 4.7 Illustration des masques pouvant être utilisés pour la microfabrication des *seal rings* (a) standards (b) avec rainures (c) avec trous.

De nombreux collages ont été effectués en utilisant ce design et en faisant varier les paramètres de collage (épaisseur de la couche de Au, durée, température et force appliquée pendant le collage). Un exemple de résultat obtenu est présenté à la figure 4.8. Pour ce collage, l'empilement utilisé est SiO_2 ($1.1\ \mu\text{m}$)/Ti ($10\ \text{nm}$)/TiN ($100\ \text{nm}$ avec *stuffing*)/Ti ($10\ \text{nm}$)/Au ($1\ \mu\text{m}$), alors qu'une température de 320°C et une force de $90\ \text{kN}$ ont été appliquées pendant 45 minutes. En assumant que la force n'est appliquée que sur les *seal rings*, elle correspond à une pression d'environ $220\ \text{MPa}$. Les figures 4.8(a-b) montrent des images SAM de la tranche entière et d'une puce respectivement. La première remarque à faire est que dans le

centre de chaque puce, un carré noir est visible. Ce carré correspond à une cavité gravée dans le Si afin d'amincir la tranche et de mesurer l'herméticité par la déflexion du Si, tel que décrit à la section 3.2.1. La seconde remarque est que, contrairement à la figure 4.5, le signal acoustique a la même intensité à l'extérieur et à l'intérieur des puces (excepté vis-à-vis la cavité, évidemment). Cette différence provient du fait que, pour ce collage, les tranches n'ont pas été sciées et l'eau n'a donc pas pu s'infiltrer entre les tranches de manière à causer cette différence de signal. Finalement, plusieurs zones grises sont visibles partout sur la tranche, spécialement au centre de puces n'ayant pas de cavités. Ces zones correspondent à des endroits où les deux tranches sont entrées en contact sous la force appliquée pendant le collage, menant à d'autres zones collées. À l'aide du logiciel ImageJ, la surface collée a été approximée et une pression de collage corrigée d'environ 20 MPa a été obtenue. Bien que l'image d'une seule puce ne soit présentée à la figure 4.5(b), toutes les puces ont été mesurées et aucun défaut visible par SAM n'a été trouvé. D'ailleurs, les lignes pâles visibles sur les coins des puces sont des marques d'alignement et non des défauts.

La figure 4.8(c) présente des images SEM d'une coupe FIB de ce même collage. Aucun défaut n'est visible à l'interface de ce collage, contrairement aux résultats présentés à la figure 4.6. Il est à noter que la coupe est moins lisse car elle a été faite à l'aide du plasma FIB, mais que les résultats de la figure 4.6 ont été reproduits à l'aide du plasma FIB. La technique d'imagerie n'explique donc pas cette différence. On voit également que les rainures ne semblent pas causer de concentration de contraintes autrement qu'en diminuant la surface de collage. Finalement, malgré l'absence de défauts visibles par SAM et par SEM, les collages n'ont assurément pas une herméticité suffisante pour le projet puisque les membranes de Si ne sont jamais restées courbées plus de quelques jours.

4.1.3 Viabilité pour le projet

Bien que les résultats de collage par thermocompression de Au se soient grandement améliorés pendant ce projet, l'herméticité obtenue est loin d'être suffisante pour les dispositifs. Il est également important de souligner que, pour ces tests, les dispositifs ne sont pas fabriqués. Cela veut dire que les couches de Au utilisées pour le collage ont subi beaucoup moins d'étapes de microfabrication et sont donc plus propres qu'elles ne le seraient pour la fabrication des caméras. Finalement, des problèmes au niveau de l'intégration du dépôt de Au dans le procédé total de fabrication des caméras a forcé l'abandon de cette technique de collage.

4.2 Collage TLP AuSn

Avant de se lancer dans la présentation des résultats obtenus lors des collages TLP AuSn, il est important de mentionner les limitations imposées par l'intégration du collage dans le procédé de fabrication des caméras infrarouges. Comme il a été expliqué à la section 2.3.9, un collage TLP standard implique une couche avec un bas point de fusion (AuSn eutectique dans notre cas) entre deux couches de matériau à haut point de fusion (Au dans notre cas). L'objectif est que le AuSn eutectique subisse une transition de phase de manière à former des intermétalliques (Au₅Sn par exemple) ayant un très haut point de fusion et qu'il y ait un excédant de Au de chaque côté. Or ce processus requiert des couches très épaisses (typiquement quelques dizaines de μm), alors que le projet limite ces épaisseurs.

Pour faciliter la discussion, la tranche sur laquelle sont fabriquées les caméras sera nommée tranche ROIC (pour *readout integrated circuit*), alors que la tranche avec la cavité sera appelée tranche LID (pour couvercle). Les limites imposées par le projet sont :

1. la couche de Au déposée sur la tranche ROIC a une épaisseur maximale de 1.7 μm
2. la couche de Au déposée sur la tranche LID doit avoir une très faible épaisseur et sert principalement de contact électrique pour l'électroplaquage du AuSn
3. le AuSn peut avoir une épaisseur allant jusqu'à environ 4 μm .

Ces limitations empêchent le AuSn d'être entre deux couches épaisses de Au. Ensuite, les faibles épaisseurs font en sorte que la couche de Au sera forcément complètement consommée pendant le collage et qu'il n'y aura donc pas d'excédant. De plus, puisque la quantité totale de Au est limitée, l'épaisseur et la composition du AuSn doivent être choisies de manière à atteindre une concentration finale en Au suffisante pour obtenir la stabilité thermique désirée (idéalement 11% atomique de Sn d'après le diagramme de phase). Or il est critique de ne pas avoir une composition initiale du AuSn plus grande que la composition eutectique car le point de fusion augmente très rapidement avec la composition en Au. Bref, décrire le collage effectué dans cette section comme un collage TLP n'est pas exact, mais c'est la technique s'en rapprochant le plus.

Une coupe schématique d'un *seal ring* avant et après collage TLP est présentée à la figure 4.9. On voit sur cette figure que, sur la tranche LID, le *seal ring* est en fait formé de quatre cavités de 100 μm séparées par des piliers de Si de 10 μm formés par gravure liquides. Au centre de chacune de ces cavités se trouve une couche de AuSn électroplaquée de 50 μm de largeur (à moins d'indication contraire) et dont l'épaisseur et la composition varie d'un collage à l'autre. Pour ce qui est de la tranche ROIC, seule une couche de Au habituellement de 1.7

μm d'épaisseur et d'une largeur totale de $500\ \mu\text{m}$ est présente. Des trous sont également visibles dans la tranche ROIC. Ces trous font partie du design de la tranche ROIC et ne sont pas sujet à optimisation. Finalement, les *seal rings* font environ $8\ \text{mm} \times 9.5\ \text{mm}$ de largeur et longueur, mesuré au milieu du *seal ring*.

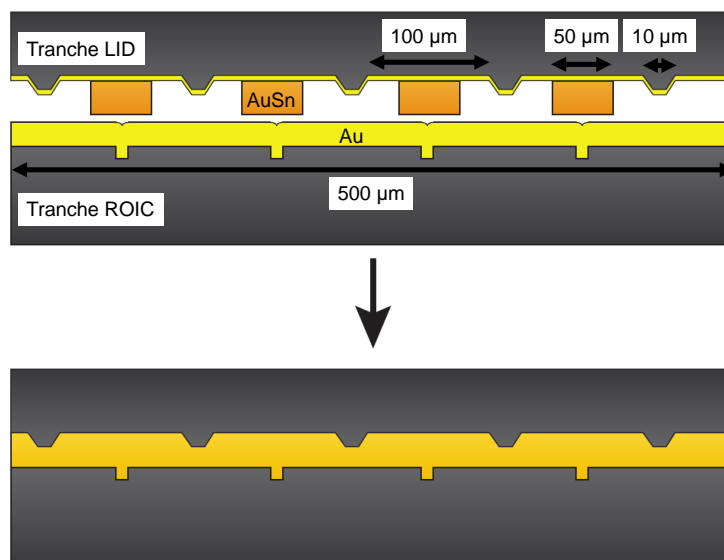


Figure 4.9 Coupe schématique illustrant les dimensions des *seal rings* impliqués dans les collages TLP AuSn.

4.2.1 Recette de collage

Les recettes utilisées pour les collages TLP sont beaucoup plus complexes que celles utilisées pour les collages par thermocompression. En effet, un exemple de recette est présenté à la figure 4.10. Les températures montrées ici sont les températures des *bond chucks* et non les températures des tranches. Il est donc possible qu'il y ait une différence notable entre ces températures, spécialement lorsque la chambre est sous vide et qu'il n'y a pas de force appliquée. Les tranches sont donc insérées et sorties de la chambre alors que les *chucks* sont à 150°C . La recette débute par une purge au *forming gas* (mélange de H_2 et N_2), c'est-à-dire que la chambre est pompée et ensuite remplie de ce gaz. La première montée en température jusqu'à 250°C se fait sous cette atmosphère, alors que la pression est diminuée ensuite. Lorsque la température est stabilisée, $12\ \text{kN}$ sont appliquées et la température est augmentée à 320°C . Ces conditions sont maintenues pendant 10 minutes. Ensuite, la température est diminuée jusqu'à 230°C . La pression dans la chambre est alors augmentée à pression ambiante pour accélérer le refroidissement et la force appliquée est diminuée à $4\ \text{kN}$. Lorsque la température

atteint 150°C, la force appliquée est complètement enlevée et la paire de tranches est retirée de l'appareil.

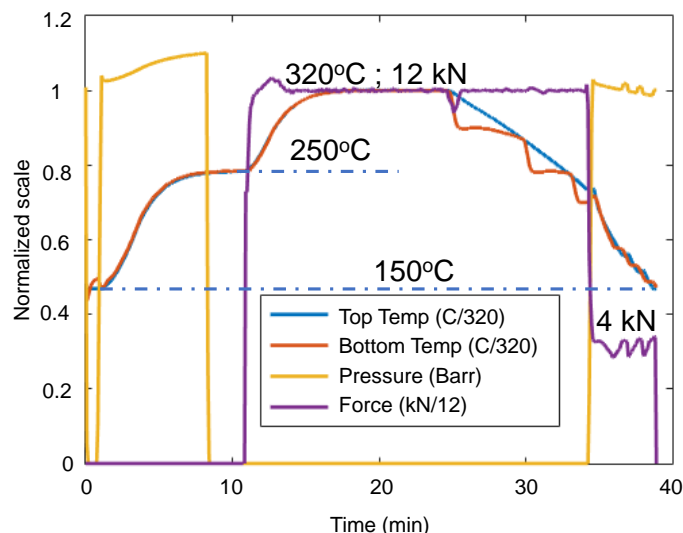


Figure 4.10 Exemple de température, force appliquée et pression dans la chambre pour un collage TLP AuSn.

Pendant l'optimisation du collage TLP AuSn, plusieurs recettes ont été utilisées, mais celles-ci sont toujours des variations par rapport à la recette présentée à la figure 4.10. Les modifications peuvent inclure différentes durées des étapes ou encore des recuits avant collage. Les différences en lien avec les résultats présentés seront explicitées.

4.2.2 Imprécision sur la mesure du AuSn

Deux paramètres critiques du collage TLP AuSn sont l'épaisseur et la composition de la couche de AuSn. Il est donc important de discuter de la mesure de ces paramètres avant de présenter les résultats. Comme il a été discuté à la section 3.2.3, ces mesures sont faites par XRF. Or cet appareil est très précis pour caractériser des couches similaires à l'échantillon de calibration utilisé, soit $\pm 0.08 \mu\text{m}$ d'épaisseur et $\pm 0.3 \text{ wt}\%$ de Au pour des échantillon de $2.23 \mu\text{m}$ à 79wt% de Au. Pour tous les tests faits dans cette thèse, la composition du AuSn demeure entre 70 et 80wt% de Au, ce qui est près de la composition de l'échantillon de calibration et ne devrait donc pas avoir d'impact majeur sur l'incertitude du XRF. Par contre, les épaisseurs de AuSn varient énormément, allant jusqu'à deux fois celle de l'échantillon de calibration, ce qui peut grandement affecter l'erreur de la mesure. Nous approximons que, pour des couches d'environ $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur, il est raisonnable de prendre une incertitude

trois fois plus grande que celle donnée par l'échantillon de calibration, soit de $\pm 0.24 \mu\text{m}$ d'épaisseur et $\pm 0.9 \text{ wt}\%$ de Au.

La mesure n'est toutefois pas la seule source d'imprécision par rapport à l'épaisseur et la composition des couches de AuSn. En effet, la non-uniformité du placage doit également être prise en compte. Deux niveaux de non-uniformité sont présents :

1. le changement de composition et d'épaisseur d'une puce à l'autre,
2. la variation au niveau d'une seule puce.

Pour minimiser l'impact du premier facteur, pour chaque tranche fabriquée, une mesure XRF est prise pour neuf puces disposées sur toute la tranche (deux lignes de 5 puces horizontales et verticales avec la puce centrale commune aux deux lignes). Ces mesures nous montrent que la composition est généralement incluse dans une plage de $\pm 1.5 \text{ wt}\%$ de Au et l'épaisseur dans une plage de $\pm 0.25 \mu\text{m}$. Ces valeurs ne constituent toutefois pas directement une incertitude puisque les puces analysées proviennent d'un emplacement connu et donc qu'il est possible d'approximer la composition et l'épaisseur du AuSn sur celles-ci à partir des mesures XRF des puces près de leur position.

Pour ce qui est du second facteur, il provient du fait que la surface plaquée de chaque puce est non seulement très importante, mais également séparée en quatre *seal rings* de $50 \mu\text{m}$ de largeur et d'un carré de $400 \mu\text{m}$ de largeur servant à la mesure XRF. La non-uniformité sur une même puce peut donc provenir de deux sources. Premièrement, le carré utilisé pour la mesure XRF peut avoir des composition et épaisseur différentes que les *seal rings* et ensuite les *seal rings* entre eux peuvent également présenter des variations au niveau du AuSn. Des mesures EDX sur des carrés et des *seal rings* d'une même puce ont montrées que la composition des différents *seal rings* peut varier d'environ 1%, alors que la différence entre le carré et ces *seal rings* est inférieure à 1%. Les variations au niveau de l'épaisseur du AuSn n'ont pas été testées.

Bref, l'incertitude sur la mesure XRF est très difficile à déterminer puisqu'elle dépend de plusieurs facteurs qui ne sont pas parfaitement connus. Si on néglige la non-uniformité au niveau des tranches puisque l'on connaît l'emplacement des puces étudiées, une approximation réaliste est, selon nous $\pm 1 \text{ wt}\%$ sur la composition et $\pm 0.5 \mu\text{m}$ sur l'épaisseur. Puisque ces incertitudes sont approximatives et pour ne pas alourdir l'écriture, elles ne seront pas ajoutées à chaque valeur mise dans le texte.

4.2.3 Résultats du collage

Optimisation du AuSn

La première étape du processus d'optimisation des conditions de collage est d'identifier les paramètres du AuSn permettant d'obtenir un bon collage. Pour ce faire, de nombreux tests ont été effectués avec une même recette de collage, mais pour diverses épaisseurs et compositions du AuSn. La recette de collage comprend une stabilisation en température avant collage à 235°C, un collage à 305°C pendant 8 minutes et une force appliquée de 16 kN. La qualité des collages a été évaluée à l'aide de décollages par lame de rasoir. La difficulté à briser les puces et l'interface exposée ont été utilisées comme paramètres pour évaluer la qualité du collage. Deux exemples de décollages sont présentés à la figure 4.11. La figure 4.11(a) montre que pour un collage avec une couche de AuSn de 3.4 μm et 70.4wt% de Au, l'interface de collage est plus solide que l'adhésion des autres couches et la brisure se fait dans la barrière anti-diffusion. Pour ce qui est du collage présenté à la figure 4.11(b) utilisant une couche de AuSn de 1.9 μm et 71.3wt% de Au, l'interface de collage est très faible et le décollage a lieu à la surface de contact initiale.

Un total de vingt-quatre tests similaires ont été effectués et ont permis d'identifier que les paramètres optimaux du AuSn sont d'entre 3.0 et 3.5 μm d'épaisseur et entre 70 et 75wt% de Au. Pour ces paramètres et en assumant une uniformisation de la composition du AuSn pendant le collage sur toute la largeur du *seal ring*, on obtient une composition finale entre 91.6 et 93.8 wt% de Au (ou entre 86.7 et 90.0 at% de Au). Ces concentrations permettent d'atteindre la phase ζ stable à très haute température.

Une fois les compositions et épaisseurs optimales du AuSn pour le collage déterminées, une puce provenant d'une paire de tranches pour laquelle les propriétés du AuSn sont incluses dans cette plage a été étudiée plus en détail. Le comportement macroscopique de cette puce (apparence de l'interface après décollage) est représentatif d'une dizaine d'autres paires de tranches collées. Pour cette puce, le AuSn fait 3.7 μm à 75.1wt% de Au. Une image SAM a tout d'abord été prise, comme le montre la figure 4.12(a). Cette image montre que le *seal ring* (zone gris pâle entourant la puce) semble uniforme, indiquant une fonte et uniformisation du AuSn. Il est à noter que cette image a été prise à travers la tranche LID. On voit d'ailleurs la cavité réservée aux bolomètres formant un rectangle et des lignes de chaque côté de cette fenêtre correspondant à des piliers de Si faisant contact avec la tranche ROIC pour répartir le stress durant le collage. Finalement, on remarque quatre cercles dans le bas de l'image correspondant à une ombre causée par un logo gravé à l'endos de la tranche LID.

Les différentes zones identifiées sur l'image SAM sont également visibles sur les images SEM

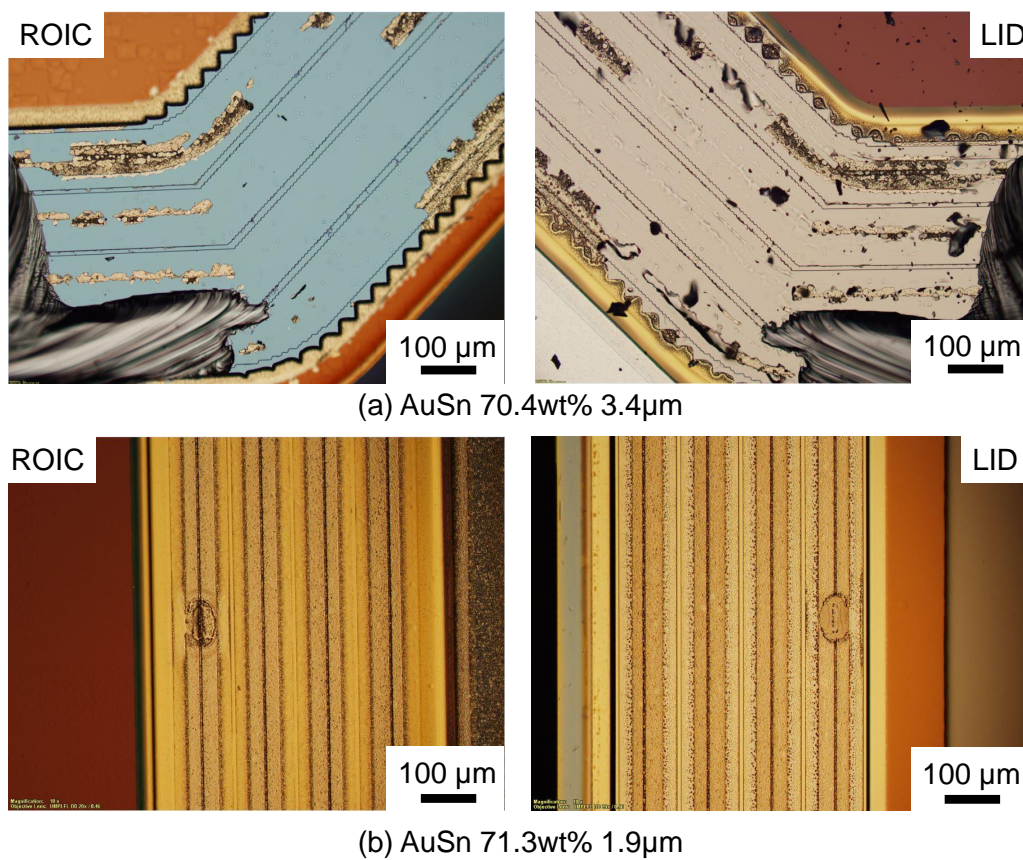


Figure 4.11 Images optiques des deux côtés de puces décollées à l'aide d'une lame de rasoir pour (a) collage solide et (b) un collage faible.

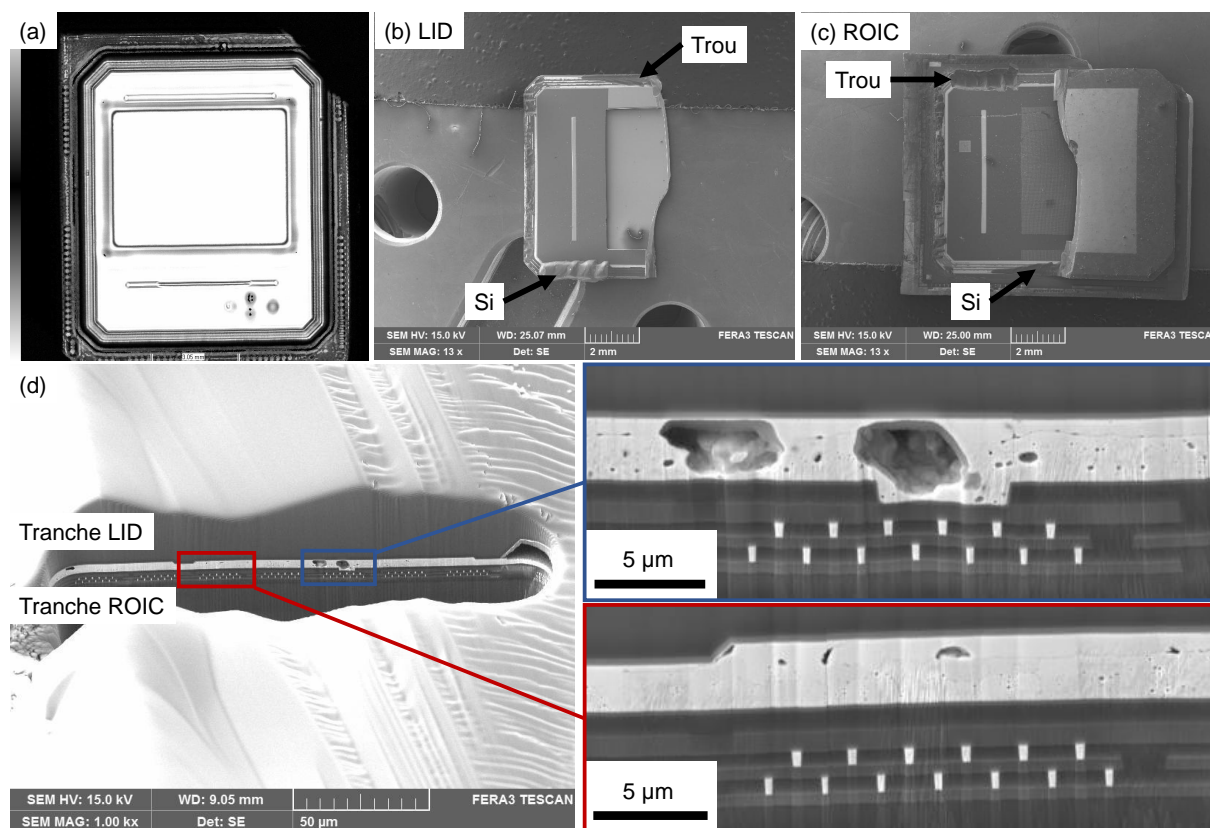


Figure 4.12 Exemple de résultats obtenus lors d'un collage TLP avec une couche de AuSn de $3.7 \mu\text{m}$ d'épaisseur et 75.1wt% de Au. (a) Image SAM du collage montrant que le joint semble uniforme. (b,c) Images SEM des morceaux de la puce une fois décollés à l'aide d'une lame de rasoir. (d) Images SEM d'une coupe plasma FIB montrant l'interface de collage.

des tranches LID et ROIC après décollage présentées aux figures 4.12(b) et (c) respectivement. On remarque sur ces images deux zones où la brisure s'est faite dans le Si, laissant un morceau de Si sur une des tranches et un trou sur l'autre, illustrant la force du collage à ces endroits. La force de ce collage est également illustrée par la fracture de la tranche LID pendant le décollage.

Trois coupes plasmas FIB ont été faites sur cet échantillon donnant des résultats similaires. Une de ces coupes, faite sur le morceau de Si arraché de la tranche LID et attaché à la tranche ROIC présent dans le bas de la figure 4.12(c), est présentée à la figure 4.12(d). Étant donné que le Si arraché a été utilisé comme couche protectrice, aucun dépôt de Pt n'a été nécessaire. Cette figure montre un grand nombre de défauts et de cavités dans la région où le AuSn était initialement (vis-à-vis les trous dans la tranche ROIC), et beaucoup moins de ces défauts là où il n'y avait pas de AuSn initialement (près des piliers de Si dans la tranche LID). On remarque également une fissure dans le plan de l'interface de collage et qui fait toute la largeur du *seal ring*.

Un autre exemple de résultat de collage est présenté à la figure 4.13. Pour ce collage, le AuSn a une épaisseur de $3.7\ \mu\text{m}$ et 72.1wt% de Au. Pour ce qui est de la recette de collage, la purge au *forming gas* n'a pas été faite et le pompage de la chambre a été fait dès le départ. Cela implique que la montée en température s'est faite sous vide et donc, bien que la température du *chuck* était de 250°C , la température des tranches était plutôt d'environ 160°C lorsque la force de 24 kN a été appliquée. L'image SAM de la puce étudiée (figure 4.13(a)) possède les mêmes éléments que la figure 4.12(a). On remarque toutefois que le collage semble moins uniforme dans la partie droite de cette image, correspondant à l'endroit où la coupe FIB a été faite. Les figures 4.13(b) et (c) sont des images SEM des deux morceaux de la puce après décollage. Finalement, des images SEM de la coupe plasma FIB sont montrées à la figure 4.13(d). Sur cette figure, on remarque que la fissure dans le plan de l'interface de collage se situe à une distance constante de $2.2\ \mu\text{m}$ de la tranche ROIC (tranche avec $1.7\ \mu\text{m}$ de Au), alors que la distance de cette fissure par rapport à la tranche LID varie. Ce comportement peut être expliqué par un modèle développé par Garnier *et al.* (2013). Ce modèle assume que lorsque qu'une couche de AuSn est mise en contact avec une couche de Au, des particules de SnO_2 provenant de l'oxyde recouvrant le AuSn formeront un *Kirkendall plane* et agiront comme marqueurs inertes. Ce modèle assume également que seuls les atomes de Sn traverseront cette barrière de manière à uniformiser la concentration en Sn. Si la couche composée initialement à 100% de Au devient du Au_5Sn (ce qui est le cas pour les collages TLP), le *Kirkendall plane* devrait se déplacer à $4/3$ de l'épaisseur initiale de la couche de Au. Sur la figure 4.13(d), le *Kirkendall plane* après collage se situe à $2.2\ \mu\text{m}$ de la tranche ROIC, ce qui est très près de la valeur prédite par le modèle de Garnier *et al.* (2013) de $2.27\ \mu\text{m}$.

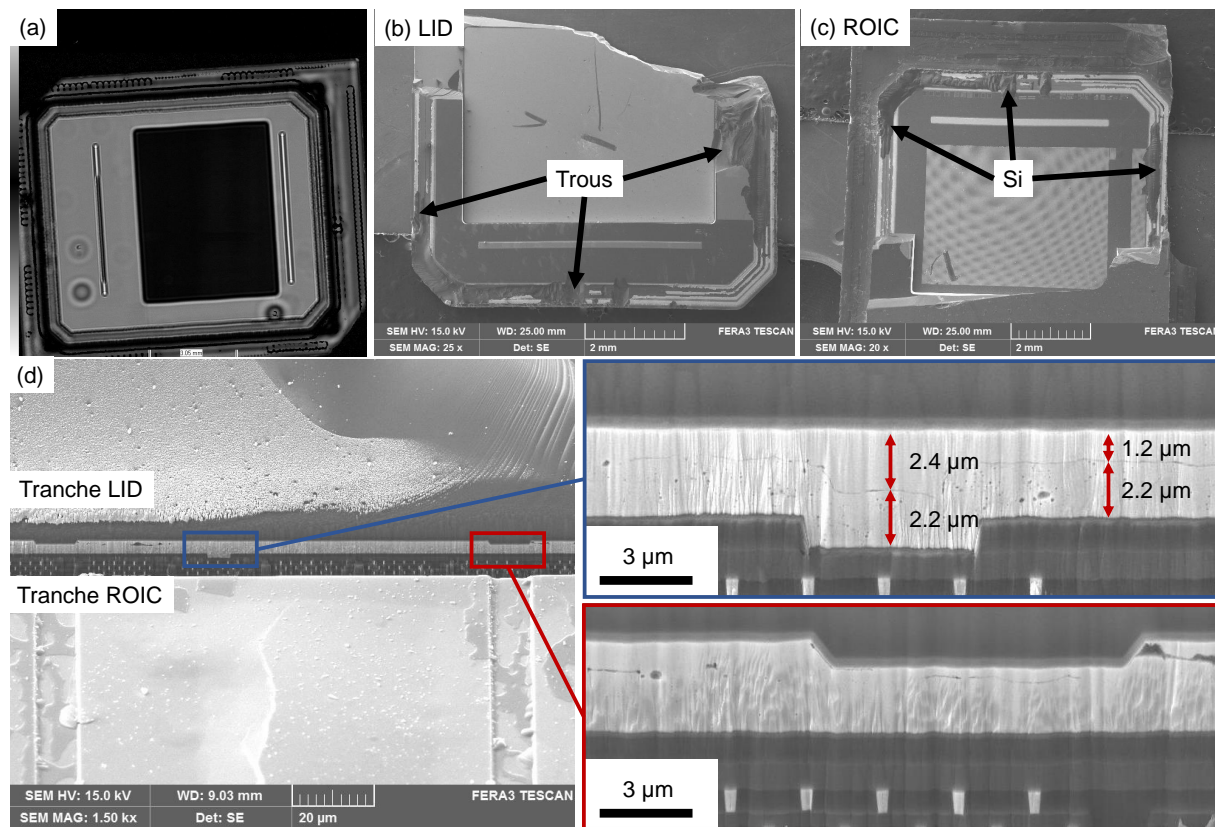


Figure 4.13 Exemple de résultats obtenus lors d'un collage TLP avec une couche de AuSn de 3.7 μm d'épaisseur et 72.1wt% de Au. (a) Image SAM du collage montrant que le joint semble uniforme, à l'exception d'une zone à la droite de l'image SAM où plusieurs *seal rings* sont visibles. (b,c) Images SEM des morceaux de la puce une fois décollés à l'aide d'une lame de rasoir. (d) Images SEM d'une coupe plasma FIB montrant l'interface de collage.

Pour compléter l'analyse de ces tests, l'herméticité de trois puces a été testée par RGA. Il est à noter que les tests RGA sont très coûteux, prennent plusieurs semaines et demandent des mesures externes. Cela explique le faible nombre de tests effectués. Toutefois, il est attendu que les puces choisies aient un niveau d'herméticité représentatif aux autres puces fabriquées dans les mêmes conditions. Ces puces incluent deux bonnes puces ayant une couche de AuSn de $3.0\ \mu\text{m}$ à 74.4wt% de Au et ayant été collées à 320°C pendant 8 minutes (puces #1 et #2 du tableau 4.3) et une mauvaise puce ayant une couche de AuSn de $2.0\ \mu\text{m}$ à 75.3wt% de Au et ayant été collée à 305°C pendant 8 minutes (puces #3 du tableau 4.3). L'avantage de la mauvaise puce est qu'une couche de trappe à gaz (*getter*) est incluse à l'intérieur de la cavité. L'efficacité de ces trappes à gaz pourra donc être testée. Pour les deux bonnes puces, le taux de fuite est inférieur à la limite de détection et donc inférieur à $10^{-16}\ \text{Pa}\times\text{m}^3/\text{s}$. Pour ce qui est de leur pression interne, elles sont de 68.3 et 39.8 mTorr, pour les puces #1 et #2 respectivement, ce qui est également excellent. La principale différence entre ces deux puces est que, pour la puce #1, 35.3 des 68.3 mTorr est du Ar (51.9%), alors que la puce #2 ne contient que 6.4% de Ar. Bien que ces résultats soient excellents, il est important de noter que Ar est un gaz noble qui ne peut être retiré par réaction chimique avec les trappes à gaz. De plus, il est raisonnable de croire que cet Ar provient du dégazage des couches et que, bien que le taux de fuite soit très faible, la pression interne risque d'augmenter avec le temps et l'activation des trappes à gaz ne pourra pas résoudre ce problème. Pour ce qui est de la puce avec trappes à gaz (puce #3), le taux de fuite est beaucoup plus élevé, soit de $1.2\times 10^{-14}\ \text{Pa}\times\text{m}^3/\text{s}$. Par contre, la pression interne de 195 mTorr est composée à 87.1% de gaz nobles (49.2% de He et 37.9% de Ar) et à 9.1% de H_2 . Comme les gaz nobles ne sont pas affectés par les trappes à gaz et que le H_2 réagit peu avec celles-ci, ce résultat montre que les trappes sont efficaces.

Tableau 4.3 Pressions et taux de fuite obtenus par RGA sur les puces fabriquées par collage TLP AuSn.

Échantillon	Puce #1	Puce #2	Puce #3
Taux de fuite ($\text{Pa}\times\text{m}^3/\text{s}$)	$<10^{-16}$	$<10^{-16}$	1.2×10^{-14}
Pression (mTorr)	68.3	39.8	195
Fraction de Ar (%)	51.9	6.4	37.9
Fraction de He (%)	5.5	7.9	49.2
Fraction de H_2 (%)	10.7	28.3	9.1
Fraction de N_2 (%)	27.6	43.41	0.9
Autres (%)	4.3	14.0	2.9

Optimisation de recuit avant collage

Les résultats présentés à la section précédente démontrent que le collage par TLP a un grand potentiel. En effet, nous avons obtenu un taux de fuite remplissant les objectifs établis et ayant une pression interne inférieure à la pression visée. Par contre, les gaz présents dans la cavité sont principalement des gaz nobles qui ne peuvent être absorbés par les trappes à gaz, ce qui pose problème pour le fonctionnement à long terme des puces. Étant donné que ces gaz proviennent du dégazage des matériaux dans les puces, ils peuvent être éliminés par un recuit avant collage. Ce recuit doit toutefois respecter certaines conditions :

1. le recuit doit être fait sous vide,
2. idéalement, les trappes à gaz ne doivent pas être exposées à des gaz réactifs avant le collage,
3. le recuit doit être fait avant le contact entre les tranches.

Les deux premières conditions servent à préserver les trappes à gaz. En effet, un recuit sous environnement réactif (air ambiant, par exemple) causerait une saturation des trappes à gaz. De plus, une fois le recuit complété, la couche de trappes à gaz est activée, une exposition à des gaz réactifs après le recuit passiverait donc très rapidement ce matériau. La température pendant le collage réactiverait les trappes à gaz, mais cela diminuerait tout de même la capacité du matériau. Ces deux conditions peuvent être remplies en effectuant ce recuit dans la chambre de collage. Il est évidemment essentiel que ce recuit ait lieu avant que les tranches soient mises en contact, autrement les gaz nobles seraient encapsulés dans les dispositifs, rendant le recuit inutile, voire nuisible.

Bref, pour diminuer la pression en gaz nobles dans les puces encapsulées, un recuit doit être fait dans la chambre de collage, mais avant contact entre les tranches et après avoir fait le vide dans la chambre. Cela signifie que les tranches doivent être chauffées sous vide. Comme le contact thermique entre les *bond chucks* et les tranches n'est pas parfait, la température des tranches pendant les recettes de collage a été mesurée à l'aide d'une tranche de calibration. Suite à cette calibration, un recuit à 300°C des tranches avant contact pendant environ 30 minutes est ajouté à la recette de collage.

Un exemple de collage obtenu suite à l'ajout de ce recuit est présenté à la figure 4.14. Pour ce collage, la couche de AuSn fait 4.2 μm d'épaisseur à 71.3wt% de Au et les tranches ont subi un recuit de 6h à 175°C avant le collage. Une image SAM sur laquelle on voit de nombreux défauts dans le *seal ring* est montrée à la figure 4.14(a). Sur la figure 4.14(b), on voit une image rayons X de la même puce. Sur les images rayons X, et en particulier sur les images agrandies des figure 4.14(c) et (d), il est possible de voir des taches pâles à l'intérieur du *seal*

ring et des taches foncées à l'extérieur de ce dernier. Nous savons que le contraste des images rayon X dépend uniquement de l'absorption des matériaux traversés et que cette absorption provient principalement des métaux. Cela signifie que les taches pâles sont forcément des cavités dans le AuSn et que les taches foncées sont du AuSn s'étant déversé à l'extérieur du *seal ring* pendant qu'il est sous forme liquide et que la force est appliquée. Les figures 4.14(e) et (f) sont des images optiques de la surface des tranches LID et ROIC respectivement après décollage par lame de rasoir. Ces images sont prises dans la même zone de la puce que l'image rayons X présentée à la figure 4.14(c). Les figures 4.14(e) et (f) montrent que l'interface de fracture est l'interface initiale du collage, signifiant une mauvaise qualité de collage. On voit également que le AuSn sur les deux tranches n'est pas uniforme, ce qui concorde bien avec l'image SAM de la figure 4.14(a). Finalement, on voit sur la figure 4.14(f) que le déversement de AuSn se situe sur la tranche ROIC. Étant donné que le AuSn se situe initialement sur la tranche LID, ce résultat confirme que le déversement a eu lieu après le contact des tranches.

Bien que le résultat présenté à la figure 4.14 ne constitue qu'un seul collage, il représente bien la tendance des résultats obtenus à l'aide des recettes pour lesquelles un recuit *in situ* avant collage est effectué. En effet, les collages obtenus à l'aide de ces recettes décollent généralement à l'interface de collage et les *seal rings* sont beaucoup moins uniformes que pour les résultats présentés précédemment (figures 4.12 et 4.13). Cette différence majeure dans les résultats de collage TLP AuSn en fonction du recuit avant collage a d'ailleurs motivé l'étude de la stabilité des couches de AuSn électroplaquées présentée au chapitre 6. Les principales conclusions de cette étude en lien avec le collage TLP est que tout recuit à une température supérieure à 200°C entraînera :

1. une modification importante de la morphologie de la couche,
2. une diffusion majeure du Ti provenant de la couche d'adhésion à travers le AuSn, causant une réduction du SnO_2 en TiO_2 .

La modification de la morphologie est néfaste au collage TLP AuSn puisque la solidification du AuSn pendant le collage TLP est très rapide. Donc une importante rugosité peut entraîner une solidification locale du AuSn avant que le AuSn ne se soit réparti uniformément, menant à un mauvais contact entre les tranches et donc un collage non-hermétique. Pour ce qui est de l'influence de la réduction du SnO_2 en TiO_2 , son impact sur le collage est moins clair. En effet, le collage utilisant du AuSn est reconnu pour être *fluxless*, signifiant qu'il est possible de faire le collage sans une gravure liquide de l'oxyde. Par contre, l'effet du TiO_2 sur le collage n'est pas bien connu.

Il est à noter que les étapes de microfabrication précédant le collage incluent un décapage au

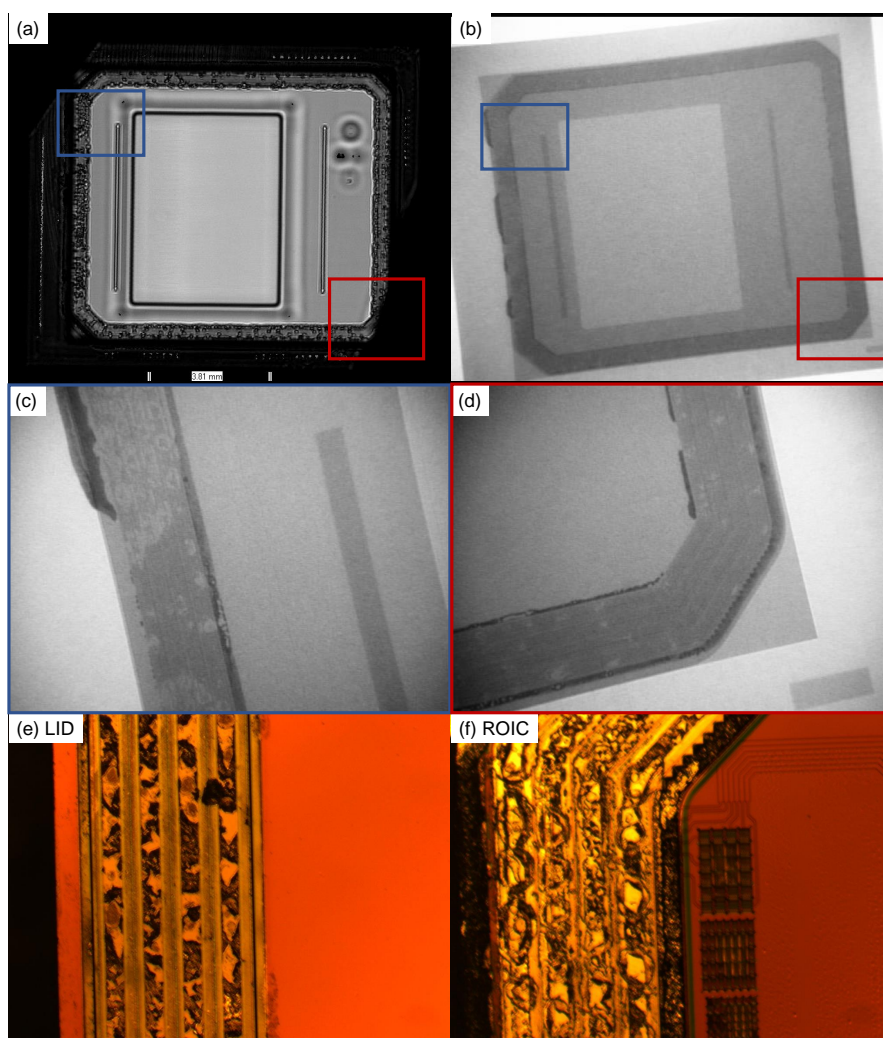


Figure 4.14 Résultats obtenus pour un collage avec recuit et une couche de AuSn de $4.2 \mu\text{m}$ d'épaisseur à 71.3wt% de Au. Cette tranche a également subi un recuit de 6h à 175°C avant collage. (a) Image SAM de la puce montrant la présence d'une grande quantité de défauts. (b) Image rayons X de la puce montrant des zones plus pâles dans les *seal rings* et des zones plus foncées à l'extérieur des *seal rings* correspondant à des cavités et à un déversement de AuSn respectivement. (c-d) Images rayons X des zones encadrées bleue et rouge respectivement. (e-f) Images optiques de la zone montrée en (c) des tranches LID et ROIC respectivement après décollage à l'aide d'une lame de rasoir. Les puces font 10 mm de longueur et les *seal rings* font $400 \mu\text{m}$ de largeur.

plasma d'oxygène pouvant augmenter l'épaisseur de la couche de SnO_2 recouvrant le AuSn. Cette couche de SnO_2 a d'ailleurs été mesurée à 9 ± 2 nm par TEM. Une telle épaisseur d'oxyde peut expliquer que la qualité du collage présente généralement plus de défauts vis-à-vis la couche de AuSn électroplaquée que près des piliers de Si, comme le montre la figure 4.12(d).

4.2.4 Viabilité pour le projet

Il a été démontré à la section 4.2.3 qu'il est possible d'obtenir un collage très hermétique (sous la limite de détection du RGA) avec une pression interne dans les puces inférieure à 50 mTorr. Ces résultats remplissent les objectifs initiaux en terme d'herméticité. Par contre, une importante quantité de gaz nobles a été trouvée dans ces puces, ce qui a motivé l'ajout d'un recuit pré-collage sous vide. Les excellents résultats initiaux n'ont par la suite pas pu être reproduits en incluant ce recuit. Il est donc clair que le collage TLP AuSn a un grand potentiel comme technique de collage, mais l'optimisation de la recette de collage n'est pas complétée, car une transition vers le collage eutectique AuSn a semblé plus prometteuse pour l'obtention d'un *seal ring* hermétique. En effet, puisque le collage AuSn eutectique implique des couches très similaires à celles d'un collage TLP AuSn, mais que cette technique est beaucoup plus simple, une transition vers le collage eutectique AuSn ne requiert pas une grande adaptation du procédé. De plus, le collage eutectique ne passe pas par une solidification à haute température, ce qui diminue grandement l'impact des recuits pré-collage.

4.3 Collage eutectique AuSn

Comme il a été mentionné à la section précédente, l'adaptation du design d'un collage TLP pour faire un collage eutectique est très simple. En effet, les couches impliquées vont avoir les mêmes dimensions que celles présentées à la figure 4.9, mais avec quelques différences au niveau des épaisseurs et compositions :

1. la couche de Au sur la tranche ROIC est beaucoup plus mince, de l'ordre de 100 nm,
2. la couche de AuSn est plus épaisse, soit d'environ $4 \mu\text{m}$ et la composition plus près de l'eutectique plutôt qu'entre 70 et 75wt% comme pour le collage TLP.

Ces deux modifications des couches servent à simplifier le contrôle de la composition eutectique du collage final. En effet, en diminuant l'épaisseur de la couche de Au, l'enrichissement en Au du AuSn plaqué devient beaucoup plus faible. Pour des couches de Au de 100 nm sur chaque tranche et pour une couche de AuSn de $4 \mu\text{m}$ à 78wt% de Au, on obtient une composition finale de 81.7wt% de Au, soit une augmentation de la composition de 3.7wt% de Au.

Pour le collage eutectique, il est important que la composition en Au ne dépasse pas beaucoup la composition eutectique car le point de fusion augmente environ de $40^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$ de Au d'après le diagramme de phase. De plus, si le point de fusion de la couche de AuSn pendant le collage dépasse la température du collage, il pourrait y avoir formation de très gros grains de Au_5Sn (phase ζ) nuisant à la qualité du collage. Il est également important de prévoir une composition inférieure à la composition eutectique étant donné le niveau d'imprécision de la mesure XRF, tel que discuté à la section 4.2.2.

Finale­ment, il a été montré à la section 4.2 qu'une couche d'oxyde (SnO_2 ou TiO_2 dépendamment des étapes précédant le collage) est présente à la surface du AuSn et nuit à la qualité du collage obtenu. L'élimination de cette couche sera donc un des objectifs à atteindre pour l'optimisation du collage eutectique AuSn.

4.3.1 Recette de collage

Les recettes de collage utilisées pour le collage eutectique AuSn sont similaires aux recettes de collage TLP. C'est-à-dire que les principales étapes vont inclure une stabilisation à basse température pendant le pompage, suivie d'un recuit à plus de 300°C pendant environ 30 minutes pour permettre le dégazage des tranches. Une force de 16 kN est ensuite appliquée et la descente en température est initiée.

4.3.2 Résultats du collage

Les premiers tests de collages ont été faits en utilisant des tranches ROIC sans bolomètres. Ces tranches sont donc plus propres que les tranches avec bolomètres puisqu'elles ont subies moins d'étapes de microfabrication. Le premier collage a été fait sans étape de nettoyage additionnelle. Les résultats sont présentés à la figure 4.15. Les figures 4.15(a) et (b) montrent que le décollage se fait principalement au niveau de la barrière anti-diffusion, spécialement près des piliers de Si. Cela veut dire que, comme pour les collages TLP, le collage semble être meilleur aux endroits où il n'y avait pas de AuSn initialement, ce qui est en accord avec l'hypothèse de la couche recouvrant le AuSn interférant avec le collage.

Les tests de collage subséquents utilisent des tranches similaires, c'est-à-dire un AuSn d'environ $4\text{ }\mu\text{m}$ à 80wt% de Au et une tranche ROIC sans bolomètres. Plusieurs méthodes de nettoyage des tranches ont été utilisées afin d'évaluer leur impact sur la qualité du collage. Pour les collages des figures 4.16(a) et (b), un nettoyage liquide de la tranche LID a été effectué. Le collage de la figure 4.16(a) a été fait immédiatement après le nettoyage, alors que le collage de la figure 4.16(b) a été fait après trois jours. On voit sur la figure 4.16(a) que

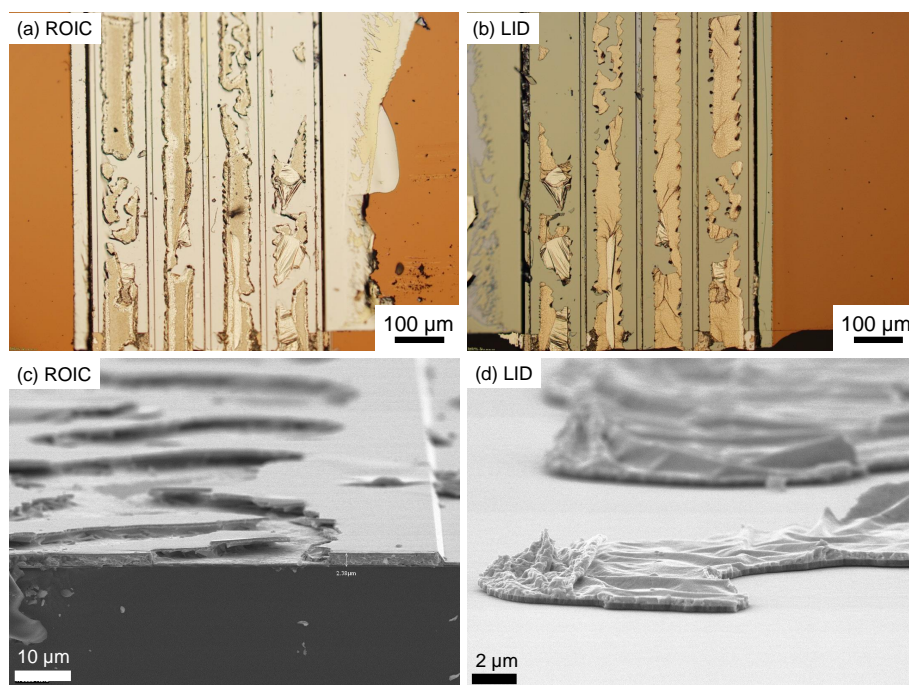


Figure 4.15 Résultats obtenus pour un collage eutectique avec une couche de AuSn de 4.0 μm d'épaisseur à 78.4wt% de Au. Images optique du côté (a) ROIC et (b) LID après décollage des tranches montrant que le décollage s'est majoritairement fait dans la barrière antidiffuion. Images SEM des tranches (c) ROIC et (d) LID après décollage.

l'interface ayant brisé pendant le décollage est presque uniquement la barrière anti-diffusion, signifiant que le collage est excellent. Pour ce qui est du collage de la figure 4.16(b), on voit qu'il est meilleur que celui de la figure 4.15, mais que le vieillissement a nuit à l'efficacité du nettoyage. Finalement, on voit que les purges au *forming gas* améliorent également la qualité du collage, mais ne sont pas aussi efficace qu'un nettoyage liquide, comme le montre la figure 4.16(c). Un nettoyage par pulvérisation a également été tenté sur la tranche LID et donne une qualité de collage entre celle d'un nettoyage liquide et des purges au *forming gas*.

Une coupe FIB et des images SEM ont été prises du meilleur collage obtenu, soit celui de la figure 4.16(a) et sont présentées à la figure 4.17. Il est évident sur ces images qu'il y a présence de deux phases de AuSn, contrairement aux résultats obtenus pour les collages TLP AuSn. Puisque le contraste du SEM dépend principalement du numéro atomique des atomes de la surface et que les deux phases formant le AuSn eutectique sont les phases δ -AuSn et ζ' -Au₅Sn, les grains sombres sont la phase δ et les grains clairs sont la phase ζ' (voire le diagramme de phase à la figure 2.7). On remarque également sur la figure 4.17(c) que la fissure observée lors des collage TLP est toujours présente. Cette fissure se situe à une distance variant d'environ 250 à 700 nm de la tranche ROIC. Il est à noter que, puisque la couche initiale de Au de la tranche ROIC est de 100 nm, cela représente un ratio d'entre 2.5 et 7, ce qui est très loin du ratio de 4/3 prédit par le modèle de Garnier *et al.* (2013) pour un collage TLP. Il n'est pas surprenant que la distance obtenue ne concorde pas avec le modèle de Garnier *et al.* (2013) puisque la couche de Au est transformée en alliage eutectique (71 at% de Au) plutôt qu'en Au₅Sn. L'épaisseur de cette couche serait en fait maximale si elle était complètement transformée en δ -AuSn et il est donc possible d'adapter le modèle de Garnier *et al.* (2013) pour calculer cette épaisseur à l'aide de l'équation :

$$e_{\delta} = 2N_{Au} \frac{\rho_{\delta}}{d_{\delta}} = 2e_{Au} \frac{d_{Au}\rho_{\delta}}{d_{\delta}\rho_{Au}} \quad (4.1)$$

où e_{δ} est l'épaisseur (cm) de phase δ finale et e_{Au} est l'épaisseur initiale (cm) de la couche de Au, ρ_{δ} et ρ_{Au} sont les densités molaires (g/mol) de la phase δ et du Au respectivement, et d_{δ} et d_{Au} sont les densités volumiques (g/cm³) de la phase δ et du Au respectivement. En utilisant l'équation 4.1, on obtient une épaisseur maximale de 263 nm. Le ratio de l'épaisseur finale et initiale devrait donc, d'après ce modèle, se situer entre 1.67 et 2.63, ce qui ne correspond pas du tout aux ratios obtenus expérimentalement. Le modèle de Garnier *et al.* (2013) ne s'applique donc pas à cette situation.

Un collage eutectique a également été tenté sur des tranches ayant subi toutes les étapes de microfabrication (avec microbolomètres et trappes à gaz). Des images optiques du *seal ring*

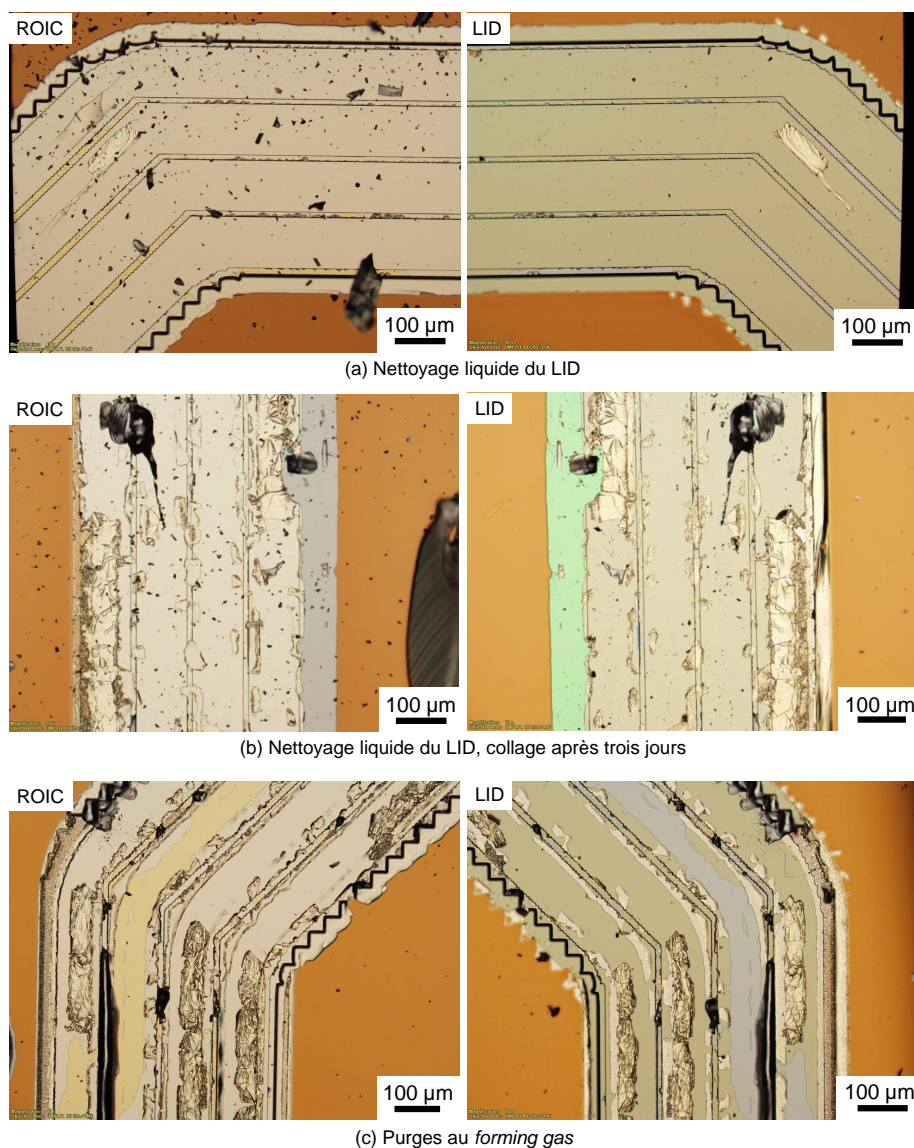


Figure 4.16 Résultats obtenus des collages eutectiques après que les tranches aient subi différents nettoyages. Les bolomètres n'ont pas été fabriqués sur les tranches ROIC. Images optiques des tranches ROIC et LID après décollage pour un nettoyage (a) liquide de la tranche LID, (b) même nettoyage qu'en (a), mais collage après trois jours et (c) trois purges au *forming gas* dans la chambre de collage avant contact.

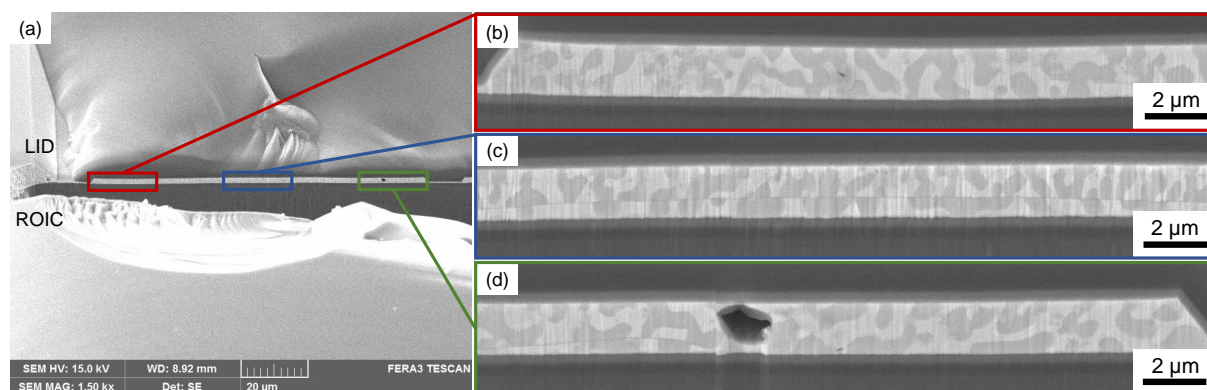


Figure 4.17 Images SEM d'une coupe FIB de l'échantillon présenté à la figure 4.16(a).

après décollage sont présentées à la figure 4.18. Pour ce collage, un nettoyage par pulvérisation a été fait sur la tranche LID alors qu'aucun nettoyage de la tranche ROIC n'a été fait pour éviter d'endommager les microbolomètres déjà fabriqués. On voit sur la figure 4.18 que, bien que le collage soit de moins bonne qualité que pour la figure 4.16(a), le décollage s'est principalement fait dans la barrière anti-diffusion, signifiant une bonne qualité de collage.

Des mesures électriques ont été faites sur les pixels de manière à estimer la pression à l'intérieur des puces. Ces mesures ont fait ressortir trois familles de résultats : des puces à hautes pressions (probablement à pression atmosphérique), des puces à relativement basses pressions et des puces à très basses pressions (de l'ordre de 100 mTorr). Pour les puces à pressions ambiantes, le collage n'est sûrement pas hermétique. Pour ce qui est des puces à pressions intermédiaires, plusieurs causes peuvent expliquer cette haute pression. La première est évidemment un collage peu hermétique, ce qui voudrait dire que les puces vont être à pression atmosphérique rapidement. La seconde est que la pression interne immédiatement après collage est plus élevée, indiquant plutôt un dégazage non uniforme des puces. Des mesures RGA pourraient confirmer l'origine de cette haute pression, mais ces mesures n'ont pas été jugées nécessaires. Il a plutôt été choisi de faire des mesures RGA sur les puces à très basses pressions afin de valider les mesures électriques et d'avoir une mesure plus précise. Deux puces ont été choisies pour ces tests. Les deux puces présentent un taux de fuite inférieur à la limite de détection de l'appareil, soit de moins de $10^{-16} \text{ Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$, ce qui remplit notre objectif initial en terme d'herméticité. Pour ce qui est de leur pression interne, elle est de 45 et 114 mTorr. Il est toutefois important de mentionner que, pour ces deux puces, la pression interne est composée à plus de 98% de Ar, gaz qui ne peut être éliminé par les trappes à gaz. Cela signifie que le nettoyage par pulvérisation améliore l'herméticité du collage, mais cause un important dégazage des couches. Seule la puce à 114 mTorr a une pression partielle

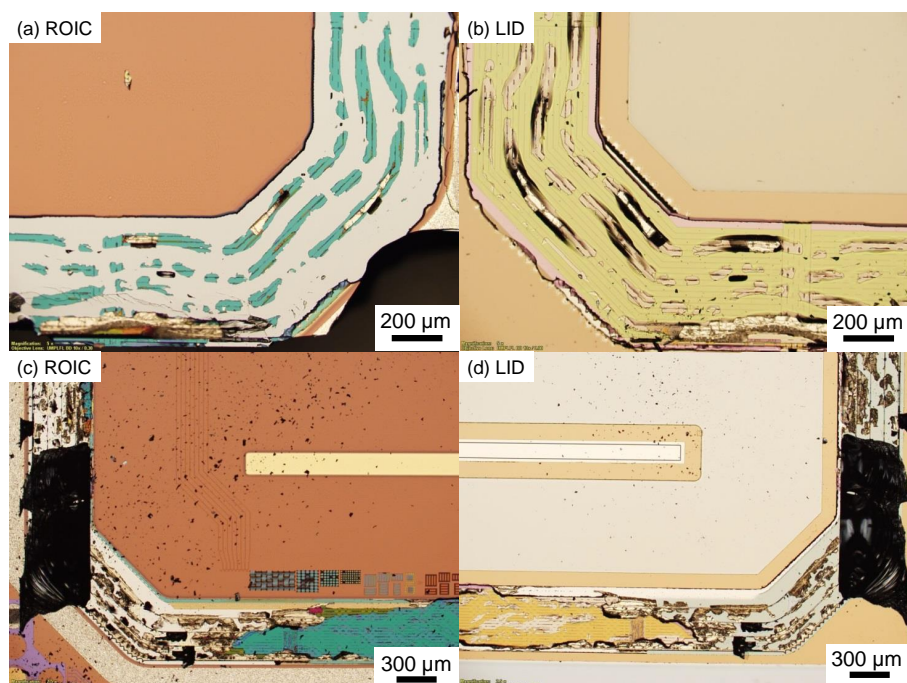


Figure 4.18 Images optiques après décollage d'une tranche ROIC non-nettoyée avec bolomètres et d'une tranche LID nettoyée par pulvérisation.

d'un gaz non noble, soit 1.5% de N_2 . Cette absence pratiquement complète de gaz réactif dans les puces démontre l'efficacité des trappes à gaz. Une étude de ces trappes à gaz a démontré que le N_2 réagit très faiblement avec les trappes à gaz à température de la pièce (Abboud et Moutanabbir, 2017). Il n'est donc pas surprenant de ne retrouver que de l'azote comme gaz réactif dans la cavité. Par contre, pour que cet azote n'ait pas réagi avec les trappes, il ne devait pas être présent à haute température et donc doit être entré dans la cavité après le collage. Les deux sources possibles sont évidemment une fuite dans le *seal ring* et du dégazage dans la cavité. En prenant le taux de fuite maximal donné par la limite de l'appareil et en assumant que 100% du gaz entrant par la fuite est de l'azote, 223 jours seraient nécessaires pour atteindre cette pression. Cette hypothèse peut donc être exclue et on confirme que l'azote provient majoritairement du dégazage des matériaux à l'intérieur de la cavité.

4.3.3 Viabilité pour le projet

Le collage eutectique AuSn est clairement une technique avec un grand potentiel pour l'accomplissement de ce projet. En effet, avec relativement peu d'optimisation, il a été possible d'obtenir un collage suffisamment hermétique pour remplir les objectifs initiaux, tout en

ayant une pression à l'intérieur de la cavité après collage inférieure à 50 mTorr. Par contre, beaucoup d'optimisation doit encore être faite afin d'obtenir un meilleur rendement au niveau des tranches. En effet, seule une dizaine de puces avaient une pression interne dans le bon ordre de grandeur d'après les mesures électriques. De plus, plusieurs techniques de nettoyage étudiées ne sont pas compatibles avec les dispositifs finaux, mais pourraient être ajoutées à différentes étapes de la fabrication des tranches. Cette intégration des procédés de nettoyage dans la fabrication des tranches sort toutefois du cadre de cette thèse et sera plutôt faite directement par le partenaire industriel.

4.4 Conclusion

Trois techniques de collage ont été tentées dans ce chapitre avec pour objectif d'obtenir un collage solide, hermétique et compatible avec la fabrication des microbolomètres. Plus spécifiquement, la résistance en cisaillement visée est de plus de 12.3 MPa. Pour ce qui est du niveau d'herméticité, la pression dans les puces doit demeurer sous 100 mTorr pendant 10 ans, correspondant à un taux de fuite maximal de 1.4×10^{-16} Pa \times m³/s en approximant une pression interne après collage de 50 mTorr.

La première technique de collage, la thermocompression de Au, a été optimisée jusqu'à l'obtention d'une interface de collage sans défauts et une force de résistance en cisaillement remplissant presque les requis du projet (mesure limitée par l'appareil). Par contre, les niveaux d'herméticité mesurés par déflexion de membrane de Si n'ont pas atteint les valeurs recherchées. Les mauvais résultats d'herméticité, couplés à des problèmes d'intégration au niveau du dépôt des couches de Au ont entraîné l'abandon de cette technique.

La seconde technique, le collage TLP AuSn, a été optimisée en deux étapes. Les épaisseurs et compositions des couches de AuSn utilisées ont d'abord été optimisées jusqu'à obtenir un collage remplissant les requis d'herméticité du projet. Par contre, les mesures RGA ont montré la présence d'une importante quantité de gaz nobles dans les cavités. Cela a amené à une optimisation de la recette de collage pour y ajouter un recuit *in situ* permettant le dégazage des tranches. Ces recuits ont toutefois entraîné d'autres problèmes et ont finalement forcé la transition vers le collage eutectique AuSn, technique moins influencée par les recuits avant collage.

L'optimisation du collage eutectique AuSn a principalement passé par différents tests de nettoyage des tranches de Si pour éliminer la couche de SnO₂. La conclusion principale des tests est que, plus le nettoyage est agressif, meilleur est le collage. Ce nettoyage doit toutefois être compatible avec la fabrication des dispositifs, menant à une optimisation à faire du côté

industriel. Les premiers tests d'herméticité faits sur des tranches avec microbolomètres ont toutefois donné des puces avec des niveaux d'herméticité remplissant les objectifs initiaux. Par contre, le rendement de ces tranches doit être amélioré.

Trois techniques de collage de gaufres de Si ont été utilisées afin d'obtenir une encapsulation hermétique de microbolomètres. Les développements du collage par thermocompression de Au ont passé par une optimisation de la barrière anti-diffusion. Cette optimisation, ainsi que les processus de dégradation de la barrière, sont le sujet du chapitre 5. Des taux d'herméticité remplissant les requis du projet ont été obtenus par collage TLP et eutectique AuSn. Par contre, l'optimisation de la recette du collage TLP AuSn pour diminuer la pression de gaz nobles dans la cavité a causé une diminution de la qualité du collage. L'impact de ces recuits est le sujet abordé au chapitre 6. Pour ce qui est du collage eutectique AuSn, son optimisation passe par un nettoyage des tranches avant collage qui doit être adapté de manière à affecter minimalement les dispositifs. Donc, les requis initiaux du projet ont été atteints, mais une amélioration du rendement des tranches doit toujours être faite. Cette dernière étape doit toutefois être faite par le partenaire industriel puisqu'elle touche à l'ensemble de la fabrication des caméras et non seulement au collage.

CHAPITRE 5 ÉTUDE DU RÔLE DES DÉFAUTS DANS L'ÉCHANGE MÉTAL-SEMICONDUCTEUR À TRAVERS UNE BARRIÈRE ANTI-DIFFUSION

L'optimisation du procédé de collage de tranches de Si présentée au chapitre 4 a passé par une étude détaillée de la stabilité de la barrière anti-diffusion. Durant celle-ci, une étude *in situ* de la dynamique de l'interdiffusion entre Au et Si à travers des défauts dans cette barrière a été effectuée et est présentée dans ce chapitre. Le contexte entourant cette étude est d'abord décrit, suivi de la méthodologie employée, des résultats obtenus et finalement de leur interprétation.

5.1 Introduction

Dans cette thèse, le collage d'alliages de Au est étudié afin d'encapsuler des dispositifs microfabriqués sur des tranches de Si. Or il est bien connu que le Si diffuse rapidement dans Au (Hiraki *et al.*, 1971), rendant l'utilisation de barrières anti-diffusion impérative. Comme il a été discuté à la section 2.3.10, l'épaisseur des couches utilisées dans cette thèse fait en sorte que la métallisation doit prévenir l'échange entre le substrat et les empilements nécessaires au collage, plutôt que de favoriser la formation d'intermétalliques. Une interdiffusion entre le Si et les couches utilisées pour le collage aurait différents impacts négatifs en fonction de la technique de collage utilisée. L'optimisation de la barrière a eu lieu pendant l'étude du collage par thermocompression d'or et c'est donc l'effet sur une couche de Au qui sera principalement étudié. Or dans ce cas, l'interdiffusion induit une modification importante de la morphologie de la couche, morphologie qui est extrêmement critique pour le collage par thermocompression. De plus, une diffusion de Si vers la surface avant le collage entraînerait la formation de SiO_2 , ce qui préviendrait un bon contact entre les couches de Au et nuirait à la formation de grains de Au traversant l'interface de collage nécessaires à l'obtention d'un collage solide et hermétique. Pour ce qui est des collages TLP et eutectique AuSn, la présence de Si à l'interface nuirait également à l'échange entre les couches des deux tranches impliquées. De plus, l'impact du Si sur le diagramme de phase n'est pas bien connu et compliquerait donc le contrôle du procédé de collage.

L'objectif principal de cette étude est d'investiguer la stabilité thermique des empilements de couches utilisés pour le collage et de comprendre les mécanismes impliqués dans leur dégradation. Le système utilisé pour cette étude est une couche épaisse de Au déposée sur une barrière anti-diffusion de TiN sur substrat de Si. Les résultats obtenus lors d'une étude

systematique de recuits sur différentes barrières seront d’abord présentés, suivis d’une étude *in situ* des mécanismes de dégradation de ces barrières anti-diffusion. Deux types de défauts ont été trouvés, soient des tunnels verticaux traversant la barrière anti-diffusion (*pinhole*) et des craques se propageant généralement à partir du pourtour de l’échantillon. Le PEEM est un outil puissant pour étudier ce système puisqu’il permet d’imager la surface *in situ* pendant des recuits sous UHV, minimisant les effets de l’environnement, et qu’il permet l’imagerie en temps réel (1 image/seconde), les images étant acquises en mode *staring* et non en balayage.

Cette étude n’est toutefois pas qu’utile pour le collage de gaufres de Si. En effet, des empilements de couches de matériaux différents sont omniprésents dans la science des matériaux et dans les nouvelles technologies. Ces empilements sont largement utilisés pour manipuler, optimiser et implémenter de nouveaux matériaux et dispositifs. Ils sont utilisés dans une grande variété de domaines, notamment en microélectronique, optoélectronique, comme revêtements protecteurs et pour la conversion de l’énergie. Leur procédé de fabrication peut induire de nombreux défauts et imperfections qui affecteront profondément le comportement, les propriétés et la stabilité des structures multicouches métal-semiconducteur. Ces imperfections incluent des fautes d’empilement, des dislocations et des lacunes.

Des défauts formant des canaux verticaux à travers les couches déposées ne sont pas que présents au niveau des barrières anti-diffusion et sont largement étudiés dans la littérature. Un exemple de ces défauts, les *pinholes*, sont des pyramides inversées vides formées souvent dans les couches de InGaN/GaN de manière à relaxer les contraintes dans les épilayers (Jahnen *et al.*, 1998). Les nanotubes (*nanopipes*) et microtubes (*micropipes*), souvent trouvés dans le SiC et le GaN (Pirouz, 1998), sont d’autres exemples de défauts dans lesquels une dislocation vis avec un grand vecteur de Burger possède un noyau creux. L’origine des microtubes est également associée à l’interaction entre la dislocation et un joint de sous-grain (*subgrain boundary*) (Hobgood *et al.*, 1994). Des *pinholes* ont également été observés dans des empilements métal-métal ou plus spécifiquement dans le système Fe/Cu(100) (Shen *et al.*, 1995). Le mécanisme induisant la formation de ces défauts est la minimisation de l’énergie de surface du système en remplaçant le Fe par du Cu à la surface. Cette explication a été confirmée par l’absence complète de ce phénomène lorsqu’une couche mince de recouvrement de Cu est déposée sur le Fe. Ces défauts morphologiques peuvent avoir différents impacts sur les propriétés des empilements, dépendamment de la nature des couches. Par exemple, dans les épilayers de SiC, les *pinholes* peuvent créer des microplasmas, entraînant des claquages pré-avalanche dans les diodes, réduisant les performances des dispositifs à haut voltage (Powell *et al.*, 1994). Dans les épilayers de GaN, ces défauts sont associés à la formation de domaines d’inversion (Sánchez *et al.*, 2003). Dans les revêtements protecteurs, ces défauts sont évidemment extrêmement néfastes puisqu’ils réduisent directement leur efficacité (Suni

et al., 1983).

5.2 Méthodologie

La fabrication des échantillons débute par une gravure à faisceau d'ions d'Ar⁺ pendant 60 secondes (équivalent à une gravure de 15 nm de SiO₂) afin d'enlever l'oxyde natif des tranches de 200 mm avant le dépôt des couches minces. Ensuite, des couches de Ti (10 nm), TiN (100 nm) et Au (500 nm) sont déposées par pulvérisation *in situ* dans un système SIGMA FXP PVD de SPTS technologies. Pour les études *ex situ*, différentes épaisseurs et empilements sont utilisés afin d'évaluer la stabilité thermique de différentes barrières anti-diffusion. Pour ces études *ex situ*, des morceaux de 3×3 cm² ou des quarts de tranches de 200 mm ont été recuits par RTA (*rapid thermal annealing*) sous atmosphère d'azote. Les températures maximales des recuits sont de 300, 350, 400, 450 et 500°C et sont maintenues pendant 3 ou 30 minutes. La montée en température se fait à 0.5°C/s alors que la descente se fait à 1°C/s. La température dans le RTA est lue à l'aide d'un thermocouple avec une incertitude de ±7°C. L'effet des recuits est ensuite analysé par imagerie optique, SEM et TEM.

Le comportement thermique est ensuite étudié *in situ* sous UHV ($\approx 10^{-10}$ Torr) en PEEM. Cet appareil est décrit plus en détail à la section 3.2.2. La lampe à arc de Hg utilisée pour l'illumination de l'échantillon a une énergie d'émission maximale de 4.9 eV. Le contraste obtenu par PEEM provient de deux facteurs principaux, soient le travail de sortie des matériaux formant les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon et de la morphologie de cette surface. Il est important de souligner que les matériaux ayant un travail de sortie plus élevé que l'énergie d'émission maximale de la lampe (4.9 eV) ne créeront pas de signal PEEM. Ce qui veut dire que Au apparaîtra sombre dans les images PEEM puisque son travail de sortie est entre 5.1 et 5.4 eV (Eastman, 1970; Michaelson, 1977), alors que les autres matériaux impliquées ont un travail de sortie de moins de 4.9 eV, soient entre 4.2 et 4.5 eV pour le TiN (Lima *et al.*, 2012), entre 4.6 et 4.9 eV pour le Si (Michaelson, 1977; Dillon et Farnsworth, 1958) et environ 4.3 eV pour Ti (Michaelson, 1977), et auront donc un contraste PEEM brillant. Dans cette étude, il n'y a aucun changement visible dans la morphologie du système et puisque le TiN est très stable en fonction de la température, les augmentations du signal PEEM de la surface sont attribuées à des augmentations de la concentration de Si sur cette surface.

5.3 Stabilité de la barrière anti-diffusion

5.3.1 Résultats et discussion

Afin d'évaluer la stabilité des barrières anti-diffusion, quatre empilements de couches ont été utilisés, tel que présenté au tableau 5.1. L'empilement #1 correspond à celui utilisé initialement pour les tests de collage par thermocompression d'or et consiste en une couche d'adhésion de Ti (10 nm), une barrière anti-diffusion de TiN (100 nm) et d'une couche de Au (500 nm), le tout déposé *in situ* sans exposition à l'air ambiant. Les résultats des recuits sur cet échantillon ont été présentés à la figure 4.3. Des canaux verticaux dans la barrière affectant la couche de Au apparaissent à partir de 300°C sur la surface de l'échantillon et des craques sont initiées près de son pourtour. En augmentant la température des recuits, la taille de la zone affectée par ces défauts augmente. La stabilité thermique de cet échantillon est donc d'environ 300°C, ce qui n'est évidemment pas suffisant pour les techniques de collage envisagées dans ce projet.

Tableau 5.1 Stabilité thermique de différentes barrières anti-diffusion.

Test	Ti (nm)	TiN (nm)	<i>Stuffing</i>	Ti (nm)	TiN (nm)	Au (nm)	Stabilité (°C)
#1	10	100	Non			500	300
#2	10	100	Air 10 sec			500	500
#3	20	200	Non			500	400
#4	10	100	Non	10	100	500	500

Les autres échantillons sont des modifications de ce premier empilement. En effet, pour le test #2, la tranche a été exposée à l'air ambiant pendant 10 secondes entre le dépôt du TiN et de Au. Ce procédé appelé *stuffing* a pour effet de permettre l'adsorption d'oxygène, d'hydrures et d'hydroxydes sur les surface exposées et dans les joins de grains, bloquant ainsi les canaux de diffusion dans le TiN (Sinke *et al.*, 1985). Le *stuffing* a eu pour effet d'augmenter la stabilité de l'empilement à 500°C. Pour l'échantillon #3, des couches de Ti et de TiN deux fois plus épaisses ont été utilisées, mais sans *stuffing*. Bien que la stabilité de l'empilement ait augmenté à 400°C, ce n'est pas suffisant pour le projet. Pour le dernier échantillon, deux couches d'adhésion de Ti (10 nm) et deux barrières de TiN (100 nm) ont été déposées sans *stuffing*, ce qui a augmenté la stabilité de l'empilement à 500°C. Les barrières anti-diffusion des échantillons #2 et #4 sont donc suffisamment stables pour résister à la fois à la température appliquée pendant le collage des tranches et au recuit subséquent pour l'activation des trappes à gaz. Les barrières anti-diffusion utilisées après cette étude peuvent avoir différentes épaisseurs, mais incluront toujours un *stuffing* du TiN, assurant une stabilité thermique d'au moins 500°C.

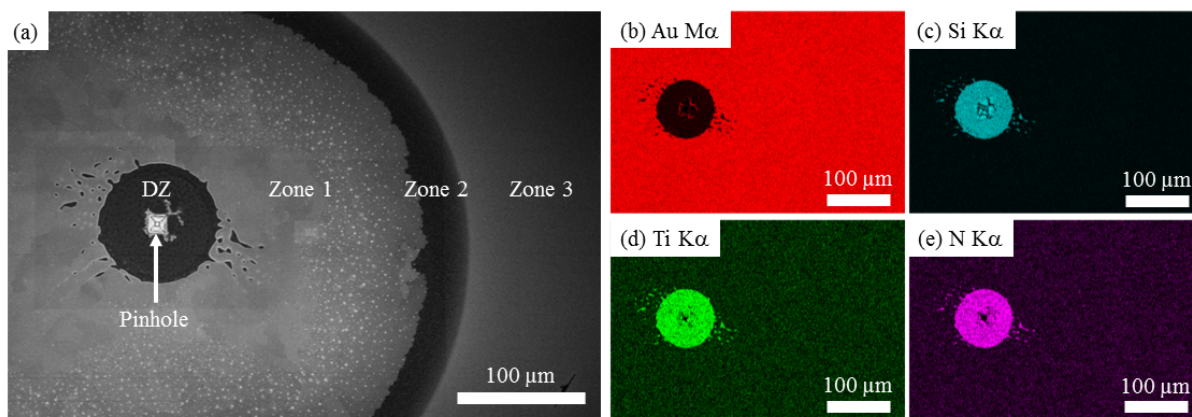


Figure 5.1 (a) Image SEM d'un *pinhole* et de la région l'entourant formé lors d'un recuit à 450°C pendant 30 minutes de l'échantillon #1. Cartographie EDX de la région imagée en (a) pour les raies (b) Au M α , (c) Si K α , (d) Ti K α et (e) N K α .

Deux types de défauts peuvent se former pendant les recuits : des canaux verticaux (*pinholes*) et des craques se propageant généralement à partir du pourtour de l'échantillon. Une image SEM d'un de ces *pinholes* formé sur l'échantillon #1 après un recuit à 450°C est présenté à la figure 5.1(a). Sur cette figure, on remarque 5 zones : une zone carrée brillante correspondant à l'emplacement du *pinhole*, une zone circulaire sombre l'entourant (notée DZ), une autre zone circulaire brillante entourant le tout (zone 1), un anneau sombre (zone 2) et finalement la couche d'or intacte (zone 3). Les analyses EDX présentées aux figures 5.1(b-e) montrent que la zone circulaire sombre est du TiN exposé, ce qui signifie que la couche de Au a démouillé la surface et cette région est donc appelée DZ pour zone dénudée (*denuded zone*). Le signal provenant du Si est détecté à travers la barrière de TiN. Pour ce qui est de la zone carrée centrale (*pinhole*), aucun contraste de composition n'est clairement établi par rapport à la DZ, ce qui semble indiquer que le contraste SEM est produit par la morphologie et non par les éléments constituant cette zone. Il en est de même pour la zone claire (zone 1) et l'anneau sombre entourant la DZ (zone 2). Les analyses EDX ne détectent que du Au, alors qu'il y a clairement eu une modification de la surface. Les analyses qui suivront montreront que, dans cette zone, du Si se retrouve sur la surface de l'échantillon, mais sous la forme d'une couche très mince ne pouvant donc pas être détectée par EDX. La diffusion du Si jusqu'à la couche de Au est également mise en évidence dans l'analyse des craques.

Des images TEM d'une coupe près du *pinhole* ont été réalisées afin d'améliorer notre compréhension de la morphologie induite par ces défauts. Comme le montre la figure 5.2(a), un trou de forme pyramidale inversée faisant 8 μm de profondeur et 12 μm de largeur s'est formé dans le substrat. Le volume de Si manquant a vraisemblablement diffusé jusqu'à la surface

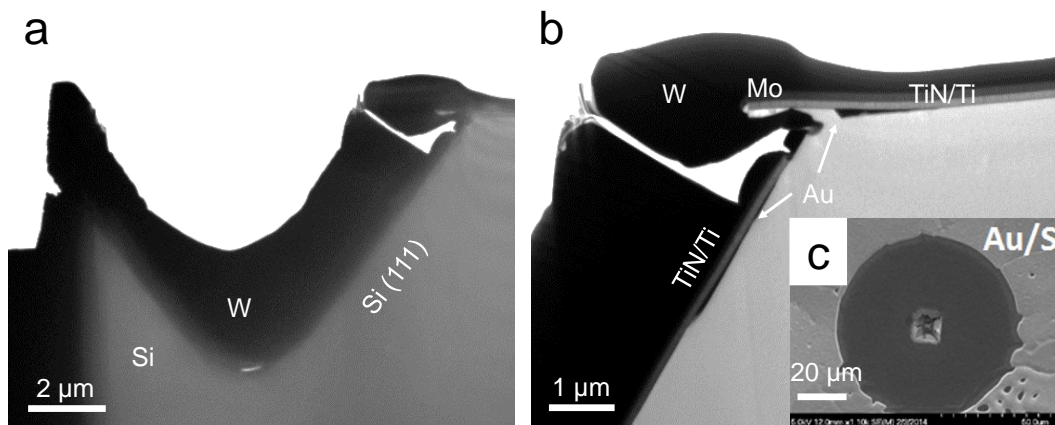


Figure 5.2 (a) Image TEM de l'échantillon #1 après recuit à 450°C pendant 30 minutes. Le Mo et W sont utilisés comme couches protectrices pendant la préparation de l'échantillon par FIB. (b) Image TEM montrant la présence de Au recristallisé sous la barrière de TiN. (c) Image SEM montrant la DZ et le trou dans la barrière anti-diffusion.

et est la cause des anneaux autour de la DZ observés à la figure 5.1(a). Cette quantité est toutefois trop faible pour être mesurable par EDX. En effet, en assumant que le volume de Si ayant quitté le substrat forme une couche uniforme sur toute la surface affectée à la figure 5.1(a), l'épaisseur de cette couche serait alors d'environ 5 nm, ce qui est extrêmement faible par rapport à la profondeur d'analyse de l'EDX, soit d'environ 500 nm. Il est important de mentionner que le W et le Mo sont des couches de protection déposées lors de la préparation de l'échantillon pour le TEM. On remarque également que le trou dans le substrat est de forme pyramidale à base carrée et que les faces sont les plans cristallins {111}, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans une étude portant sur l'interdiffusion Au-Si à travers une barrière de SiO₂ (Matthews *et al.*, 2012). Dans cette autre étude, l'interdiffusion mène à la formation d'une pyramide inversée à base carrée de Au et Si recristallisé après des recuits à 600°C. La figure 5.2(b) montre également la présence d'une faible quantité de Au sous la barrière anti-diffusion, ainsi qu'une section de la barrière s'étant brisée et déposée sur une paroi du trou. Cette cassure n'a vraisemblablement pas été causée par la préparation FIB de la coupe étant donné que la couche de Au sous la barrière est clairement discontinue. La figure 5.2(c) est une image SEM montrant le trou carré de 12 μm de côté et la DZ faisant environ 38 μm de rayon.

La figure 5.3(a) est une image optique des craques initiées près du pourtour de l'échantillon #1 après un recuit à 350°C ainsi que de leur effet sur la couche de Au. En effet, ces craques entraînent un démouillage de la couche de Au exposant le TiN et la formation d'îlots composés de Au et Si. Cette rétraction est similaire à celle observée autour des *pinholes*. Le Au entre les

craques présente deux comportements en fonction de la taille de la surface entre les craques. En effet, pour les petites surfaces, le Au est démouillé de manière à former un dôme, alors que pour les grandes surfaces les ilots demeurent plats. Une image SEM d'un de ces ilots plats est présenté à la figure 5.3(b) obtenu après un recuit de l'échantillon #1 à 400°C. La figure 5.3(c) montre que ces ilots sont formés à la fois de Au pur, de mélange de Au-Si et la barrière de TiN est exposée par endroit. Les régions composées de Au et celles composées de Au-Si sont mises en évidence sur l'image SEM présentée à la figure 5.3(d), ainsi que sur les cartographies EDX des figures 5.3(e) et (f).

Une image SEM d'une coupe d'une de ces craques est présentée à la figure 5.4. On voit sur cette image que la couche de Au s'est retirée autour de la craque, formant une DZ, et que la barrière anti-diffusion est pliée vers le substrat à cause d'une cavité laissée sous la barrière. Ce comportement est très similaire à celui obtenu pour les *pinholes* où une DZ circulaire et une pyramide inversée vide sont formées. Cette similitude de comportement, couplée à la présence évidente de Si dans la couche de Au après formation des craques tend à confirmer que la modification de la surface de Au à la figure 5.1(a) est bien causée par du Si ayant quitté le substrat pour atteindre la surface de la couche de Au.

Des mesures ERD (*elastic recoil detection*) ont été faites sur un empilement de Si/Ti/TiN et sont présentées aux figures 5.5(a) et (b). L'échantillon a été exposé à l'air entre la chambre de pulvérisation et le ERD, faisant en sorte que le TiN a subi un *stuffing* (diffusion d'oxygène). En assumant que la densité du TiN est de 4.74 g/cm³ (Gagnon *et al.*, 1994), on retrouve de l'oxygène dans les premiers 30 nm environ (30×10^{16} at/cm²) à une concentration allant jusqu'à environ 3 at%. Cette mesure montre également que la stœchiométrie du TiN est excellente, le ratio de Ti/N étant très près de 1. Finalement, on remarque que l'épaisseur de la couche de Ti est plus grande que celle de N, ce qui est expliqué par la couche d'adhésion de Ti de 10 nm entre le TiN et le Si. Une mesure similaire a été faite sur un même empilement, mais ayant subi un recuit à 350°C pendant 3 minutes dans une atmosphère de N₂. Ce recuit n'a aucun effet visible sur le profil de composition de l'échantillon, comme le montre les figures 5.5(c) et (d). Puisque le procédé de *stuffing* mène à la formation d'oxydes dans les joints de grains et qu'il inhibe par le fait même la formation des *pinholes*, ceux-ci sont vraisemblablement produits par l'interdiffusion de Au-Si au niveau des joints de grains.

5.3.2 Résumé

L'étude de recuits de différentes barrières anti-diffusion a permis de déterminer la stabilité de ces barrières. Ainsi, il a été démontré qu'un procédé de *stuffing* augmente considérablement la stabilité du TiN jusqu'à 500°C, soit une stabilité suffisante pour l'encapsulation des micro-

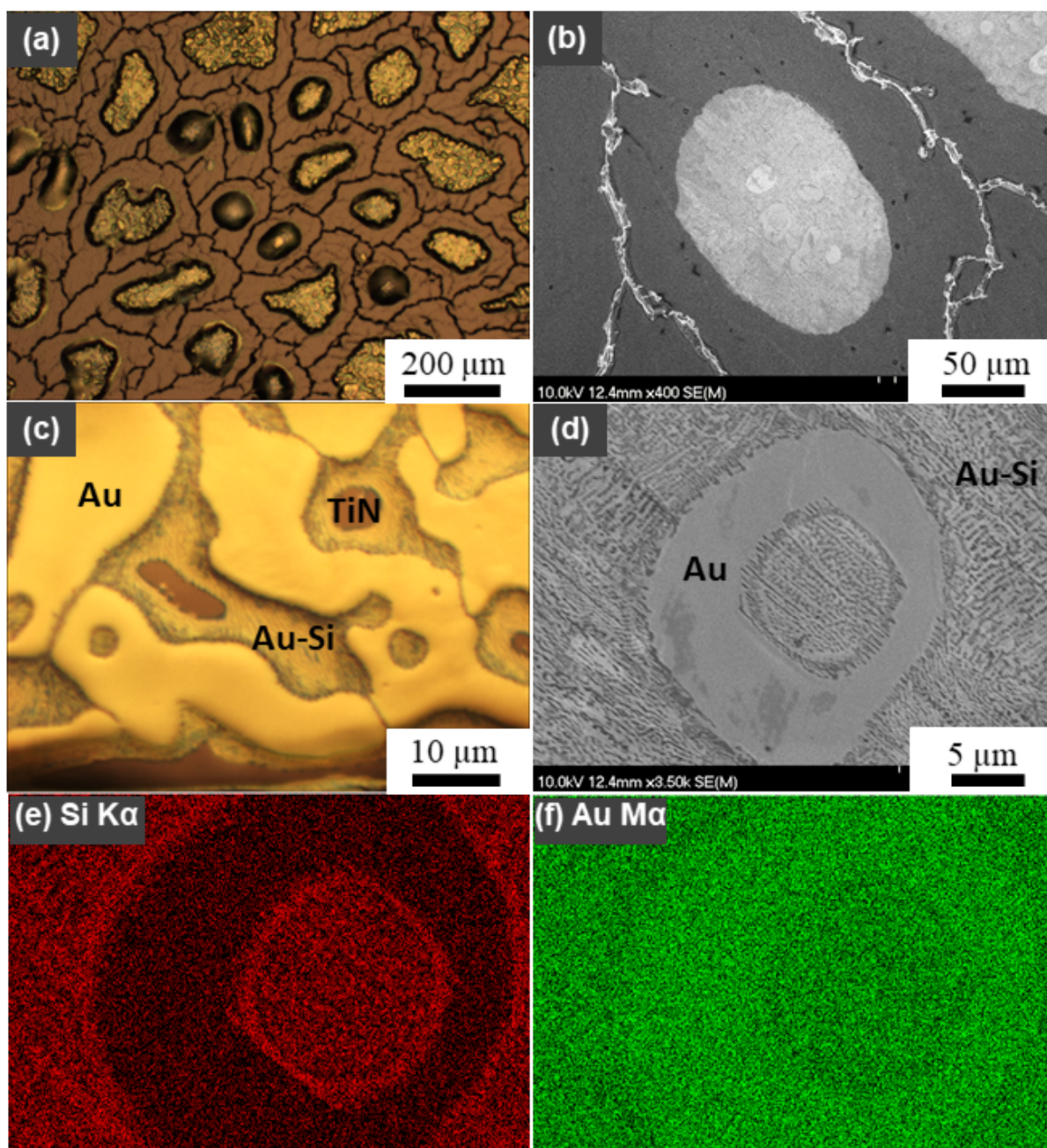


Figure 5.3 (a) Image optique de la surface de l'échantillon #1 après recuit à 350°C sur laquelle on observe des craques, du TiN exposé et des îlots de AuSi. (b) Image SEM d'un îlot montrant une non-uniformité du signal sur cet îlot après recuit à 400°C. (c) Image optique montrant que la surface de l'échantillon en (b) est composée de trois zones : du Au pur, du AuSi et du TiN. (d) Image SEM illustrant clairement la séparation de phase eutectique dans la zone de AuSi, ce qui est confirmé par la cartographie EDX de (e) Si $K\alpha$ et (f) Au $M\alpha$.

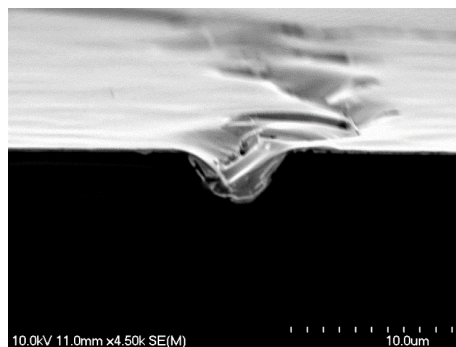


Figure 5.4 Image SEM d'un échantillon clivé de manière à montrer une coupe d'une craque formée lors d'un recuit. Cette coupe montre la présence d'une zone vide sous la barrière anti-diffusion similaire à la pyramide inversée formée par les *pinholes* et présentée à la figure 5.2.

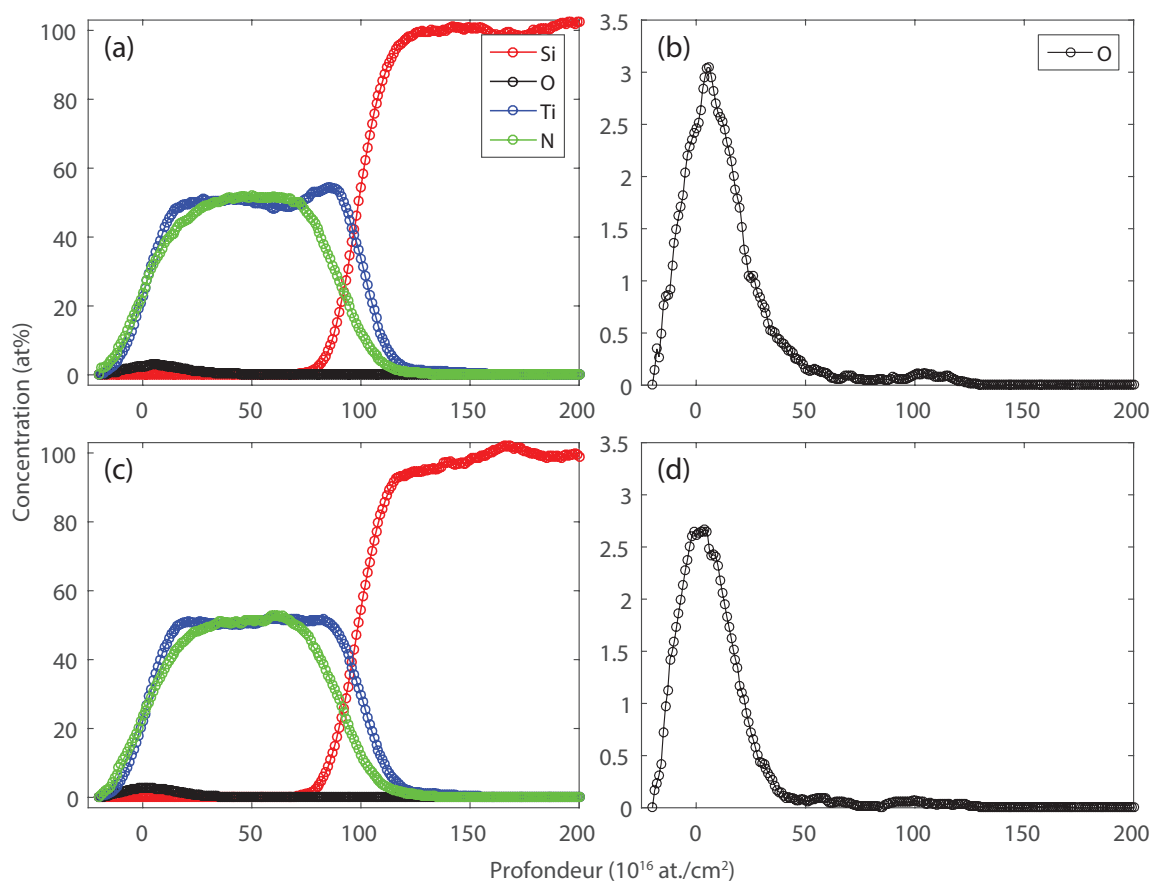


Figure 5.5 (a) Profils de composition ERD pour un échantillon de Si/Ti/TiN (substrat/10 nm/100 nm) tel que déposé et (b) profil de l'oxygène uniquement. (c) Profils de composition ERD d'un même échantillon après recuit à 350°C et (d) profil de l'oxygène. Ti, N, O et Si sont mesuré et on remarque un TiN avec un ratio atomique Ti:N de 1:1.

bolomètres. Ce procédé de *stuffing* sera donc utilisé pour tous les tests de collage suivant cette étude. De plus, la morphologie des deux types de défauts a été analysée à partir d'imagerie optique, SEM et TEM. Le premier type de défaut, les *pinholes*, se forme aléatoirement sur la surface des échantillons et mène à la formation d'une DZ et d'une pyramide inversée vide sous la barrière anti-diffusion. Le second type de défaut, les craques se propageant à partir du pourtour de l'échantillon, produit une modification de la morphologie similaire à celle créée par les *pinholes*, soit une DZ autour de la craque et une cavité sous la barrière. La quantité de Si atteignant la couche de Au est toutefois beaucoup plus importante, créant une séparation de phase Au-Si eutectique par endroit. Finalement, l'amélioration de la stabilité créée par l'ajout du procédé de *stuffing* est expliquée par la formation d'oxydes dans le TiN. La présence de ces oxydes a été démontrée par des profils de composition par ERD sur lesquels de l'oxygène est présent environ dans les premiers 30 nm de la barrière à une concentration allant jusqu'à 3 at%.

5.4 Mécanismes de dégradation de la barrière anti-diffusion

Dans la section précédente, la stabilité thermique d'empilements de Si/Ti/TiN/Au a été étudiée à partir de plusieurs recuits. À travers cette étude, deux types de défauts ont été identifiés, soient les *pinholes* et les craques, et leurs morphologies respectives ont été décrites. Dans cette section, des études *in situ* sont effectuées de manière à mieux comprendre les mécanismes de formation de ces défauts.

5.4.1 Analyses *in situ* de l'évolution de la morphologie

Une série d'images PEEM prises pendant le recuit *in situ* entre 350 et 530°C est présentée à la figure 5.6. Sur la figure 5.6(a), un triangle sombre est visible, entouré d'une région plus claire de 8 μm de rayon (région A). Cette dernière est également entourée par une région en anneau légèrement plus sombre (région B). Lorsque la température augmente (5.6(a-c)), l'intensité dans la région A change très légèrement, alors que l'intensité et le rayon de la région B augmente significativement. Une discussion plus approfondie du rayon et de l'intensité en fonction de la température de la région B suivra. Il est important de mentionner que la variation du signal dans la région A est beaucoup moins importante que la figure 5.6 semble l'indiquer, tel qu'il sera discuté plus tard (illusion d'optique provenant de la différence de contraste entre les régions A et B). Comme il a été montré à la section précédente, la région A correspond à la DZ, soit une région circulaire de laquelle la couche de Au a démouillé et le contraste PEEM provient principalement du TiN. On constate également que le rayon de la DZ ne varie pas avec la température, comme le montre les figures 5.6(a-d). Pour ce qui

est de la région B, elle correspond à la région circulaire entourant la DZ, tel que présentée à la figure 5.1(a). Lorsque la température atteint 530°C, soit dans les figures 5.6(d-f), un contraste brillant traverse la région d'intérêt sous forme de vague. Cette vague est causée par la propagation des craques étudiées à la section précédente. En atteignant la région B, l'intensité PEEM augmente grandement et diminue ensuite graduellement pour devenir uniforme à travers la région d'intérêt. Le signal de la région B ne peut pas être attribué à une modification au niveau de la morphologie de l'empilement et l'environnement UHV empêche une contamination de la surface pendant la durée de la mesure qui est de moins d'une heure. De plus, étant donné le haut point de fusion de Au et son haut travail de sortie en comparaison avec la limite d'émission de la source d'excitation UV, ce haut signal de la région B ne peut qu'être expliqué par de la diffusion d'autres éléments vers et sur la surface.

L'intensité PEEM est mesurée le long d'une bande traversant la région d'intérêt, tel que présenté à la figure 5.7(a-b), et est par la suite tracée en fonction de la température et de la distance avec le *pinhole* à la figure 5.7(c). Ce graphique 2D met l'accent sur le fait que les principaux changements de contraste ont lieu entre 400 et 450°C, où le signal PEEM de la région B double et où son rayon passe de 15 à 25 μm . En dessous de 400°C, le signal PEEM demeure relativement constant, alors qu'au dessus de 450°C, le signal PEEM diminue près de la DZ pendant que le rayon de la région B augmente.

Ces plages peuvent être plus facilement mises en évidence en observant l'intensité PEEM en fonction de la température à différentes distances du *pinhole*, tel que présenté à la figure 5.8(a). À partir de ce graphique, 4 plages de températures peuvent être identifiées. Dans la première plage, sous 350°C, l'intensité PEEM de la zone B augmente d'environ 50%, mais demeure constante dans la DZ. Dans la seconde plage de températures, soit entre 350 et 400°C, l'intensité PEEM varie de moins de 10% pour toutes les distances du *pinhole*. Rappelons que l'intensité PEEM est liée à la concentration d'atomes dont le travail de sortie est inférieur à l'énergie de la source d'excitation. Dans la troisième plage de températures, soit entre 400 et 450°C, le signal PEEM augmente d'un facteur entre 2 et 3 dans la zone B et de 30% dans la DZ. C'est dans cette plage de températures que le signal PEEM varie le plus. Dans la quatrième et dernière plage de températures, soit au dessus de 450°C, le signal PEEM diminue à 70% de sa valeur à 450°C à 10 μm du *pinhole*, mais augmente de 25% à 25 μm du *pinhole*, menant à une redistribution du signal PEEM. Il est également important de mentionner que, comme le montre la figure 5.8(a), le signal PEEM à 5 μm du *pinhole*, soit dans la DZ, présente les mêmes tendances que dans la zone B, mais avec des variations de signal plus faibles.

Les variations de signal PEEM dans les zones 1 à 4, telles que montrées à la figure 5.8(a),

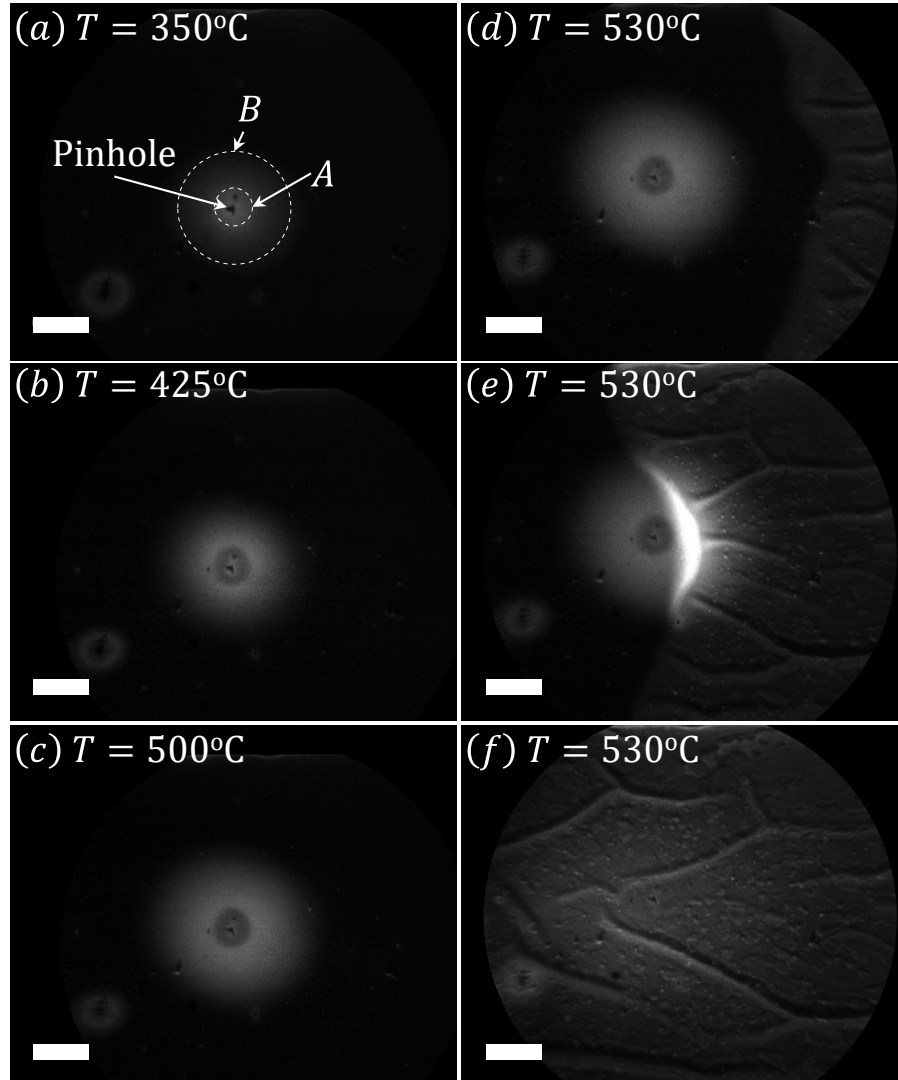


Figure 5.6 Images *in situ* PEEM de la surface d'un empilement de Ti/TiN/Au (10/100/500 nm) pendant un recuit. La diffusion de Si à travers un *pinhole* est visible entre 350 et 530°C, suivie d'une propagation de craque recouvrant la région d'intérêt. La barre d'échelle correspond à 20 μm .

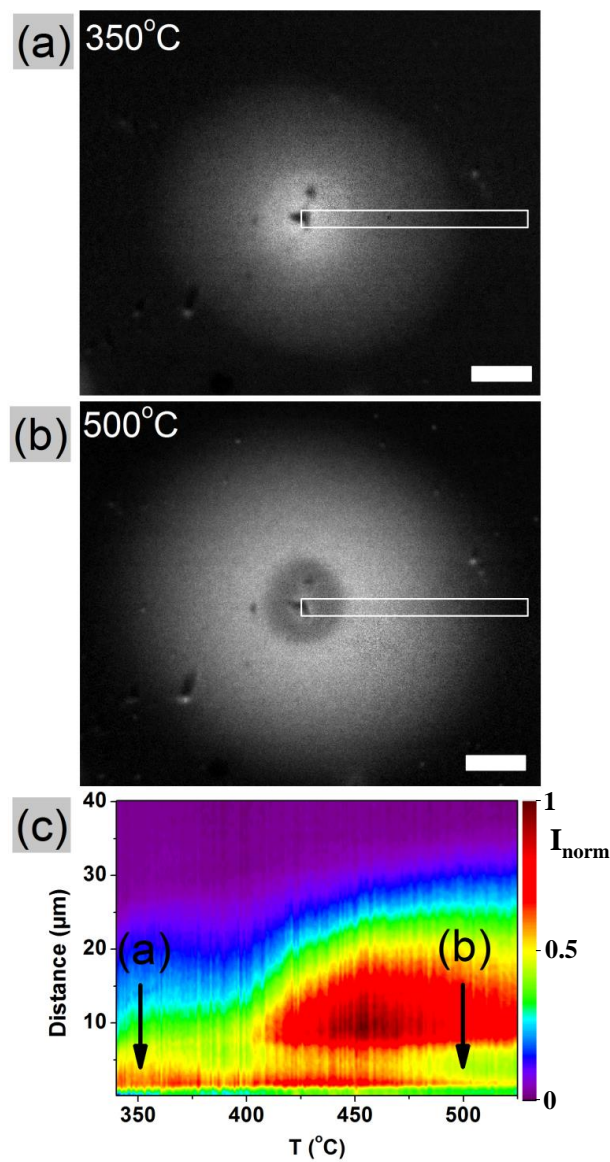


Figure 5.7 Images PEEM illustrant la mesure de l'intensité en fonction de la distance avec le *pinhole* à (a) 350°C et (b) 500°C. (c) Graphique 2D du signal PEEM normalisé en fonction de la distance tel que mesuré dans (a) et (b). La barre d'échelle correspond à 15 μm .

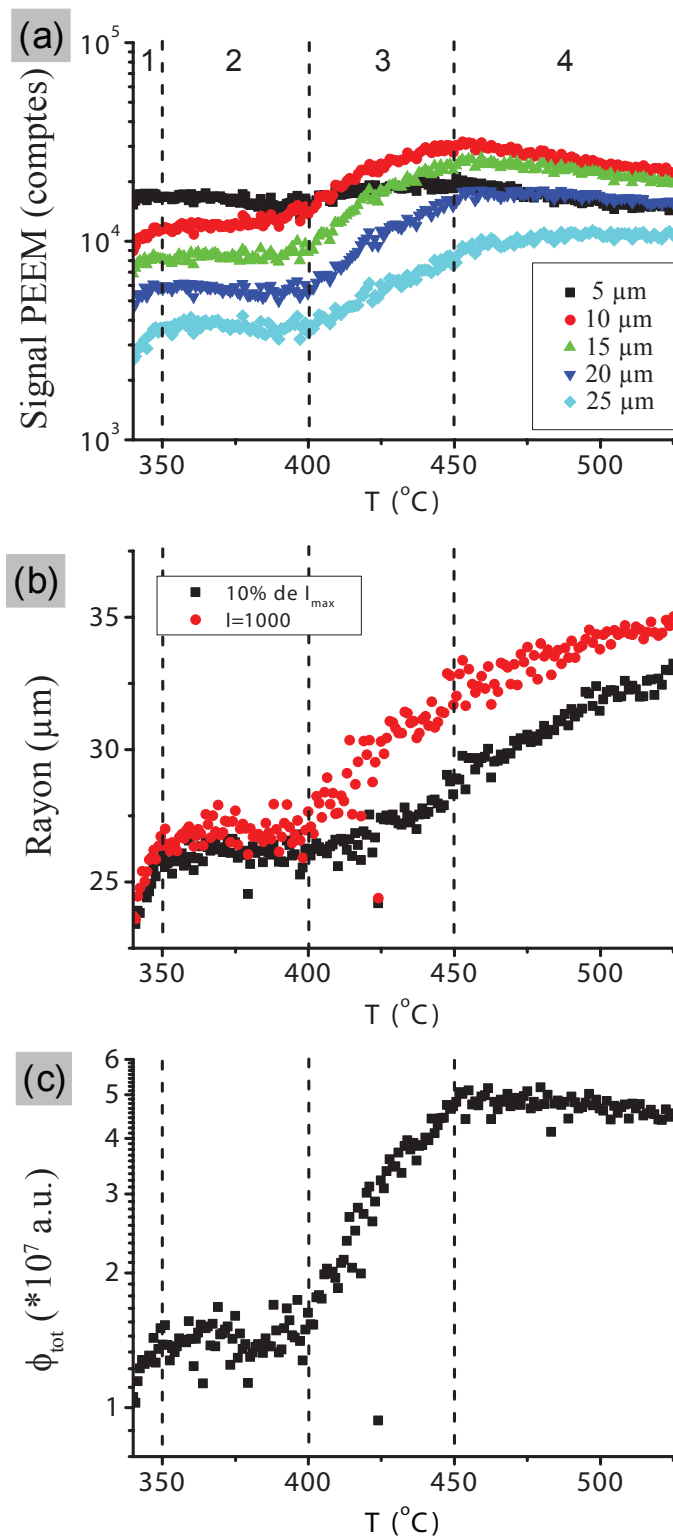


Figure 5.8 (a) Intensité PEEP mesurée à plusieurs distances allant de 5 à 25 μm du *pinhole*. (b) Rayon de la zone B mesuré en utilisant deux critères : une intensité minimale fixe et une fraction de l'intensité maximale. (c) Signal PEEP intégré sur la distance de la zone couvert de Si. Ces trois graphiques sont en fonction de la température mesurée à l'aide du pyromètre.

peuvent être expliquées par un mélange de Au et Si à travers le *pinhole* dans la barrière anti-diffusion. Tel que mentionné précédemment, le signal PEEM de Au est très faible, contrairement au signal du Si et du TiN. Une augmentation du signal PEEM dans la région B est donc attribuable à une augmentation de la quantité d'atomes de Si ayant quitté le substrat sous la barrière anti-diffusion de TiN, ayant traversé la DZ pour diffuser à la surface de la couche de Au sous forme de siliciure de Au (*gold silicide*). Confirmer expérimentalement la présence de Si à la surface de Au est très difficile, comme il sera discuté plus loin. Cela signifie que, dans les plages 1 et 3, il y a un flux d'atomes de Si diffusant à partir du substrat et vers la couche de Au, alors que ce flux est arrêté dans la plage 2. Dans la plage 4, le signal PEEM près de la DZ décroît, alors que le signal loin de la DZ augmente. Ce comportement peut s'expliquer par une diminution abrupte du flux d'atomes de Si atteignant la couche d'or, entraînant une redistribution des atomes de Si sur la surface. Cette explication est supportée par l'augmentation constante du rayon de la région B pour les températures de plus de 400°C, tel que montré à la figure 5.8(b) où le rayon de la région B est tracé en fonction de la température. Si le flux d'atomes atteignant la couche d'or est arrêté, cela signifie que la quantité totale de Si sur la surface de la couche de Au est constante pour des températures de plus de 450°C. Cette quantité peut être évaluée en mesurant le signal PEEM intégré sur la surface de la zone B, donné par

$$\Phi_{tot} = \int_{r_{DZ}}^{\infty} Intensité(r) r dr, \quad (5.1)$$

où r_{DZ} est le rayon de la DZ. En approximant que la quantité de Si sur la surface de la région B est linéaire avec le signal PEEM, Φ_{tot} est alors proportionnel à la quantité de Si dans la région B. Pour que l'approximation de linéarité du signal PEEM avec la quantité de Si soit respectée, il faut que seul le Si produise un signal et que tous les atomes de Si aient la même probabilité d'émettre un photoélectron détecté par l'appareil. Bien que la morphologie affecte le signal PEEM (Stohr et Anders, 2000), une fois la DZ formée, peu de modifications de la morphologie de l'échantillon est attendue. De plus, les couches étant très épaisses, les rayons de courbures associés à cette morphologie devraient également être élevés, rendant l'impact de la morphologie sur le signal PEEM très faible. De plus, le Au a un travail de sortie trop élevé pour émettre des photoélectrons et aucune contribution de sources de contamination n'est envisageable puisque l'expérience a lieu sous UHV. Pour ce qui est du rendement de chaque atome de Si, la couche enrichie en Si à la surface du Au doit avoir une épaisseur uniforme puisque la probabilité qu'un photoélectron soit détecté décroît exponentiellement avec la profondeur à laquelle il a été émis, la profondeur d'analyse étant de l'ordre du nm. Φ_{tot} est tracé en fonction de la température à la figure 5.8(c). Sur cette figure, on peut voir

que Φ_{tot} augmente avec la température dans les plages 1 et 3, mais varie très peu dans les plages 2 et 4, ce qui est en accord avec une redistribution des atomes de Si de la zone B sans flux d'atomes provenant du substrat dans la plage 4.

Des profils de l'intensité PEEM en fonction du rayon à différentes températures sont présentés à la figure 5.9. Ces graphiques sont séparés en 3 sections, le *pinhole* correspond aux rayons entre 0 et 2 μm , la DZ aux rayons entre 2 et 8 μm et la région B correspond aux rayons de plus de 8 μm . La première observation à noter est que le signal PEEM à l'interface entre la DZ et la région B change énormément durant le recuit, débutant à 1×10^4 comptes à 345°C, augmentant jusqu'à 2.5×10^4 comptes à 429°C et diminuant ensuite jusqu'à 2×10^4 comptes à 527°C. Cette variation du signal PEEM à l'interface affectera évidemment le comportement du signal PEEM à travers la région B. En effet, à 345°C (figure 5.9(a)), le signal PEEM décroît linéairement avec le rayon sur toute la région B. À 364°C (figure 5.9(b)), le signal PEEM décroît toujours linéairement, mais avec deux pentes différentes, changeant à 11 μm du *pinhole*. Entre 381 et 429°C, un régime linéaire est visible près de la DZ, suivi d'une décroissance exponentielle. Le rayon auquel cette transition entre les deux régimes a lieu augmente avec la température, passant de 10 à 13 μm . Finalement, sur les figures 5.9(g-h), deux régimes exponentiels sont présents, avec un point d'inflexion à 20 et 25 μm du *pinhole* respectivement. En effet, la courbure du profil d'intensité passe de négative près de la DZ à positive loin de celle-ci.

5.4.2 Discussion

Avant de se lancer dans une discussion détaillée des résultats obtenus, il est important de mettre en évidence la pertinence et la qualité des mesures PEEM effectuées. En effet, ces mesures permettent une observation en temps réel de la propagation d'une couche très mince de Si à la surface d'une couche de Au sans exposition à l'air ambiant. Cette couche de Si provient de la diffusion d'atomes de Si ayant quittés le substrat et ayant diffusé à travers le *pinhole*. L'observation d'un tel phénomène n'aurait pu être faite avec aucune autre technique expérimentale à notre disposition. En effet, toutes les mesures *ex situ* ne permettent qu'une seule mesure par échantillon éliminant toute possibilité d'observer la dynamique des phénomènes et donc limitant grandement leur pertinence. De plus, une exposition à l'atmosphère peut créer une contamination de l'échantillon diminuant la fiabilité de la mesure. Pour ce qui est des mesures *in situ* pendant recuits, deux autres techniques sont disponibles avec leurs inconvénients respectifs :

1. SEM/AES : L'imagerie SEM a une profondeur d'analyse environ 500 fois plus importante que le PEEM, rendant très difficile l'analyse fiable de la propagation du Si

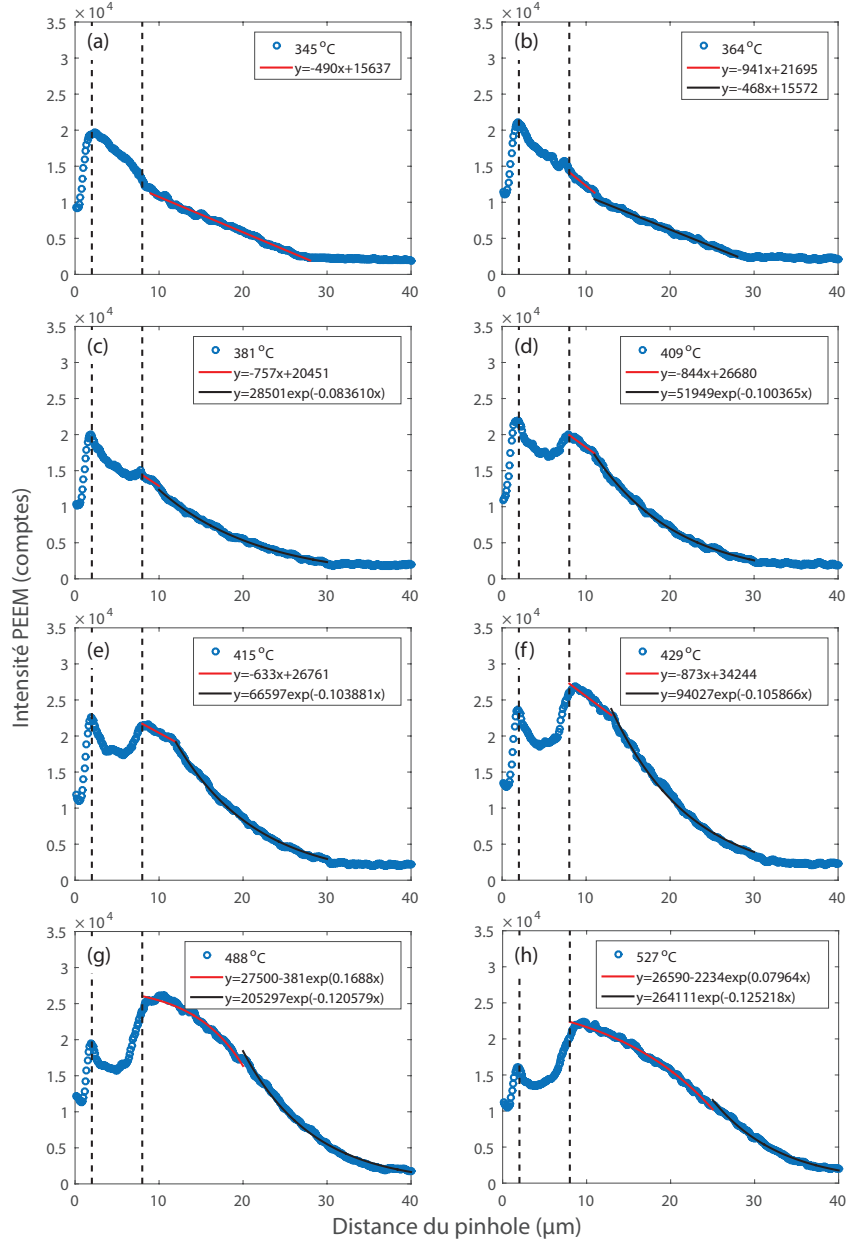


Figure 5.9 Profils d'intensité PEEM à différentes températures mesurées durant le recuit.

sur les premiers nm de la surface. De plus, les images sont prises en mode balayage, ce qui est difficilement compatible avec une évolution en temps réel de la surface de l'échantillon. Pour ce qui est de la mesure de la composition par AES, l'acquisition d'un spectre requiert plusieurs minutes, ce qui est encore une fois incompatible avec un processus dynamique. Finalement, la température à laquelle se forme les *pinholes* est similaire à la température de formation des craques et, puisque la taille maximale des échantillons pouvant être utilisés dans l'appareil est d'environ $1 \times 1 \text{ cm}^2$, les craques recouvreraient complètement l'échantillon avant qu'un spectre AES de qualité puisse être acquis.

2. XPS : Pour le XPS, les problèmes liés à la taille de l'échantillon et au temps requis pour la prise de mesures sont les mêmes que pour le SEM/AES. En effet, les échantillons pouvant être insérés dans le XPS sont également de l'ordre du cm^2 , rendant la propagation des craques problématique et le temps requis pour acquérir un spectre est long par rapport à l'évolution de la surface. Cette technique présente toutefois également un problème important en lien avec la résolution de l'appareil. En effet, la surface analysée dans le XPS permettant de faire des recuits sans exposition à l'atmosphère est de $2 \times 3 \text{ mm}^2$, ce qui est largement supérieur à toute la surface de la zone B. Certains XPS permettent de mesurer des aires beaucoup plus petites, soit d'environ $25 \times 25 \text{ }\mu\text{m}^2$, ce qui est toutefois toujours trop grand pour permettre de quantifier la propagation du Si.

Pour ce qui est du PEEM, plusieurs facteurs en font une technique de choix pour le système étudié. En effet, les images ne sont pas acquises en mode balayage, ce qui est idéal pour l'analyse de phénomènes dynamiques. De plus, la profondeur d'analyse d'au plus quelques nanomètres est similaire à l'épaisseur attendue de la couche enrichie en Si à la surface de la couche de Au. Finalement, la source d'excitation UV émet des photons à une énergie inférieure au travail de sortie de Au, facilitant l'interprétation des résultats. La principale complication en lien avec une mesure par cette technique sur le système étudié est que, tel que mentionné précédemment, la formation des *pinholes* s'effectue simultanément à la formation et propagation des craques à partir du pourtour de l'échantillon. Or puisque les échantillons ne peuvent avoir une surface que d'environ $8 \times 8 \text{ mm}^2$, l'expérience ne peut durer au maximum que quelques minutes. De plus, seuls quelques *pinholes* se forment par cm^2 lors de chaque recuit, faisant en sorte qu'il peut être difficile d'en localiser un pendant la durée limitée de l'expérience. Il est à noter que ces limitations ne mettent pas en doute la validité des résultats, mais soulignent les difficultés de reproductibilité de ceux-ci.

Définissons maintenant les variables utilisées pour décrire la dynamique de propagation du

Si à la surface de Au. Les images TEM et SEM présentées à la figure 5.2 ont permis de déterminer quelle est la morphologie induite par la formation d'un *pinhole*. La figure 5.10 est une représentation schématique de cette morphologie sur laquelle les principaux éléments sont visibles, soient un *pinhole* dans la barrière anti-diffusion, une pyramide inversée vide sous celle-ci et une zone circulaire de laquelle la couche de Au a démouillé, formant la DZ. Toute la discussion qui suit est basée sur cette morphologie. La propagation du Si est décrite à partir des flux d'atomes sur la barrière anti-diffusion de TiN et sur la couche d'or, soient ϕ_1 et ϕ_2 respectivement, tel qu'illustré à la figure 5.10. Finalement, la quantification du signal PEEM de la DZ étant très complexe, tel que discuté plus loin, ces flux seront utilisés afin de discuter du signal PEEM de la zone B principalement.

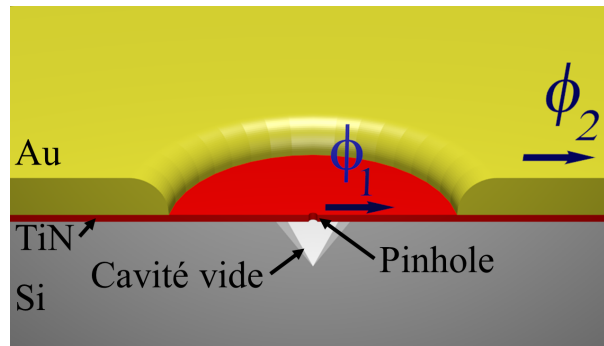


Figure 5.10 Schéma de la morphologie créée par l'interdiffusion de Au (jaune) et Si (gris) à travers un *pinhole* dans la barrière anti-diffusion de TiN (rouge). Le Ti entre le TiN et le Si n'est pas illustré ici étant donnée sa faible épaisseur. Les variables ϕ_1 et ϕ_2 correspondent au flux d'atomes de Si sur la barrière de TiN et sur la couche de Au respectivement.

Le premier aspect qui doit être discuté est le lien entre la morphologie représentée schématiquement à la figure 5.10 et les mécanismes impliqués dans la propagation du Si observée par PEEM. Les images TEM présentées à la figure 5.1 ont permis d'établir deux faits en lien à l'interdiffusion de Au-Si pendant le recuit :

1. une quantité importante de Si a quitté le substrat et se propage sur la surface de la couche de Au,
2. bien qu'une certaine quantité de Au se retrouve sous le TiN, elle n'est pas suffisante pour expliquer la formation de la DZ.

Deux aspects méritent donc une discussion plus approfondie, soient le rôle du Au sous la barrière de TiN dans la propagation du Si vers la surface et le mécanisme de formation de la DZ. Le Au se retrouvant sous la barrière anti-diffusion est généralement localisé à l'interface entre le Ti et le Si, comme le montre la figure 5.2(b). Il est donc raisonnable de croire que cette

couche de Au ait participé à la diffusion du Si vers la surface, surtout lorsque l'on considère la facilité du Si à diffuser à travers Au à basse température (Hiraki *et al.*, 1971). On remarque également sur cette figure que la barrière anti-diffusion de TiN s'est brisée pendant le recuit. Une telle fracture peut affecter la propagation du Si en réduisant la distance à parcourir par les atomes de Si. Par contre, une telle fracture n'a pas été observée lors de la mesure *in situ* PEEM et n'a donc pas d'impact sur les mécanismes tirés de cette mesure. Pour ce qui est de la formation de la DZ, celle-ci est présente dès le début des mesures *in situ* PEEM, soit à des températures inférieures à 350°C. Bien que la mesure de la température à l'aide du pyromètre dans le PEEM ait une imprécision de l'ordre de 50°C, l'étude de la stabilité de la barrière a démontré que ces DZ peuvent être formées à des températures aussi basses que 300°C. Or la mesure de la température lors de ces recuits est beaucoup plus précise, ayant une incertitude de $\pm 7^\circ\text{C}$, ce qui démontre que la DZ est formée à des températures largement inférieures au point eutectique Au-Si de 364°C. Il s'agit donc d'un démouillage à l'état solide (*solid state dewetting*). Typiquement, plus une couche est épaisse, plus elle est stable et moins elle devrait avoir tendance à démouiller. Or, dans cette étude, la couche de Au fait 500 nm d'épaisseur, ce qui est énorme en comparaison avec les couches normalement utilisées pour les études de démouillage à l'état solide. Par exemple, Manuela Müller et Spolenak (2013) ont démontré que, pour une couche de 20 nm de Au sur un substrat de SiC, plusieurs heures sont requises pour observer un démouillage à moins de 500°C. Bien que le SiC soit très différent du TiN, il est très peu probable que, sans une contribution du Si, une couche de Au aussi épaisse ait pu démouiller la surface de TiN à une température aussi faible que 300°C.

Un autre aspect majeur de cette étude est l'identification de quatre plages de températures ayant des comportements complètement différents, tel que montré à la figure 5.8. Les mécanismes responsables de la formation de ces quatre plages doivent toutefois être discutés en lien avec la morphologie décrite précédemment. Nous savons d'après les études *ex situ* que la DZ se forme à une température entre 300 et 350°C. Nous savons également qu'une faible quantité de Au se retrouve sous la barrière de TiN, montrant qu'il y a eu un échange de matériau à travers la barrière anti-diffusion. Finalement, le signal brillant associé à la présence de Si sur la surface est apparu dans le vidéo PEEM à 300°C. Il n'a toutefois pas été possible d'analyser avec précision les images PEEM prises entre 300 et 340°C car le signal brillant est apparu à la limite du champ de vue, ne permettant donc pas une quantification adéquate. La plage de températures inférieure à 350°C semble donc directement liée à la formation de la DZ et l'augmentation de la quantité de Si à la surface est probablement causée par l'échange Au-Si lors de cette formation. La figure 5.9(a) montre que l'intensité PEEM dans la région B sous 350°C décroît linéairement avec la distance. Un tel profil de diffusion est inattendu. En effet, pour une géométrie circulaire en régime limité par la diffusion, le profil devrait être une

exponentielle décroissante alors qu'un processus limité par une réaction à l'extrémité de la zone B (formation d'un alliage AuSi par exemple) produirait un contraste constant sur tout le rayon. La première loi de Fick est donnée par

$$\mathbf{J} = -D\nabla\varphi, \quad (5.2)$$

où \mathbf{J} est le vecteur de flux de diffusion, D est le coefficient de diffusion et φ est la concentration. D'après cette loi, un profil linéaire signifie un flux constant sur toute la distance. Par ailleurs, la longueur de diffusion prédite est donnée par \sqrt{Dt} où t est le temps. Or le coefficient de diffusion de Au dans le AuSi liquide à 400°C est d'environ 10^{-9} m²/s (Bruson et Gerl, 1982), donnant une longueur de diffusion d'environ 30 μ m par seconde. Donc, en assumant que le coefficient de diffusion du Si est similaire à celui de Au dans le AuSi et que la diffusion du Si à la surface de la couche de Au est équivalente à la diffusion dans le AuSi liquide, alors la longueur de diffusion est similaire au rayon de la zone B à chaque seconde. Il n'est donc pas réaliste d'envisager que les profils PEEM illustrés à la figure 5.9 correspondent à un régime limité par la diffusion. Par ailleurs, les coefficients de diffusion de surface sont généralement encore plus élevés que ceux dans le liquide. Par exemple, pour la diffusion d'atomes de Si sur une surface de Si(001) dans la direction où la diffusion est la plus rapide, le coefficient de diffusion est d'environ 10^{-2} m²/s à 400°C (Mo *et al.*, 1991), donnant une longueur de diffusion d'environ 10 cm, soit 4 ordres de grandeur de plus que le rayon de la zone B. Bien que la direction lente de diffusion du Si sur Si(001) est 1000 fois plus faible (Mo *et al.*, 1992), la diffusion demeure extrêmement rapide par rapport à la durée de l'expérience de plus de 15 minutes.

Pour ce qui est de la linéarité du profil sous 350°C, il est probable qu'elle soit causée par une compétition entre deux phénomènes. En effet, si on considère que la diffusion prédite par la loi de Fick est causée par une force proportionnelle au gradient, alors une pente linéaire signifie une force constante en fonction du rayon. Or seule une autre force inverse et constante sur tout le rayon peut maintenir ce profil en équilibre, signifiant que deux processus sont en compétition, un cherchant à étendre les atomes de Si et l'autre à limiter cet étalement. L'étalement des atomes peut évidemment être attribué à la diffusion, alors que sa limitation est plus difficile à expliquer. Il est à noter que le phénomène observé ne correspond pas simplement à de la diffusion entre deux matériaux. De nombreux phénomènes ont lieu simultanément tels les variations des flux ϕ_1 et ϕ_2 ainsi que l'éventuelle formation de plusieurs couches d'atomes de Si qui rendrait le signal PEEM non-linéaire avec la concentration en Si. La pente de la partie linéaire du profil d'intensité en fonction de la température entre le début de l'expérience (340°C) et un peu après la transition vers la deuxième plage (364°C)

est présentée à la figure 5.11. La température maximale a été déterminée par la figure 5.9 sur laquelle on peut voir qu'à partir de 364°C le profil est formé de deux sections linéaires. Sur la figure 5.11, on voit qu'en absolu la pente de la région linéaire augmente d'environ 20% avec la température entre 340°C et 347°C pour ensuite demeurer stable jusqu'à 364°C. Cela signifie que le gradient augmente et donc, pour que le profil linéaire ne soit maintenu, les deux forces s'opposant doivent augmenter proportionnellement. De plus, bien que la quantité totale de Si sur la surface augmente avec la température, il n'y a pas d'accumulation majeure de Si à l'interface entre la DZ et la zone B pour les températures inférieures à 350°C, signifiant que les flux ϕ_1 et ϕ_2 présentés à la figure 5.10 sont similaires.

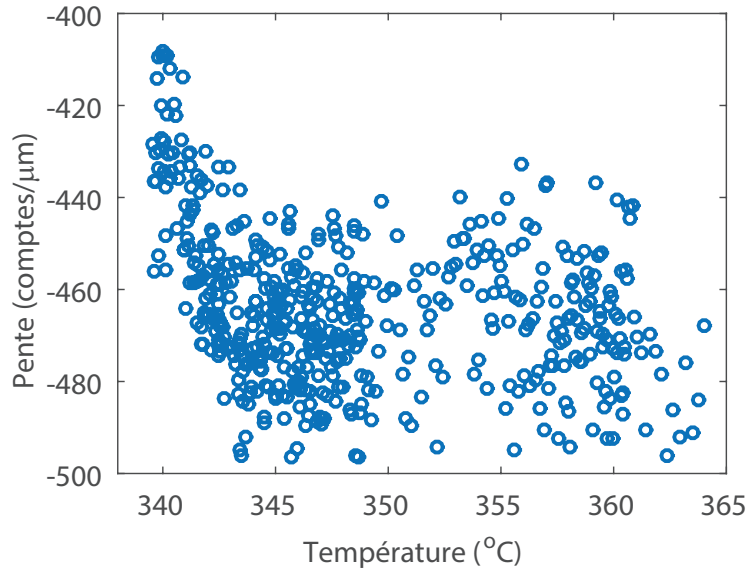


Figure 5.11 Pente du profil d'intensité PEEM en fonction de la température mesurée pour les profils linéaires.

Si l'augmentation de la quantité de Si sur la surface de Au pour les températures inférieures à 350°C est attribuée à la formation de la DZ, il est logique de considérer que la DZ est également responsable de l'absence de diffusion entre 350 et 400°C. Comme le montrent les figures 5.8(b) et (c), sur cette plage de température, le rayon de la zone B demeure constant et la quantité totale de Si sur la surface d'or n'augmente pas de façon significative. Par contre, les figures 5.9(b) et (c) montrent qu'il y a une faible accumulation de Si près de la DZ, indiquant que le flux ϕ_1 est faible, mais supérieur au flux ϕ_2 . On note également que le profil PEEM effectue une transition, passant de deux sections linéaires à une section linéaire et une section exponentielle décroissante. Bien qu'un profil exponentiel décroissant soit typique d'un régime limité par la diffusion, la durée de l'expérience comparée aux longueurs de diffusion force le rejet d'un tel régime, tel que discuté précédemment. Il est bien connu que le Si diffuse

facilement dans Au à faible température (Hiraki *et al.*, 1971). Donc, la formation de la DZ force les atomes de Si à diffuser sur la surface de TiN plutôt qu'à travers l'or, ce qui explique que ϕ_1 est faible, mais non nul. De plus, cette plage de températures débute très près du point eutectique de 363°C. Il est donc possible qu'à cette température la faible quantité d'alliage AuSi restant sur la DZ démouille, laissant la surface de TiN exposée, rendant la diffusion plus difficile.

Entre 400 et 450°C, la quantité de Si diffusant sur la surface augmente d'un facteur entre 3 et 4, d'après la figure 5.8(c). Une telle augmentation signifie qu'une importante quantité de Si a quitté le substrat pour atteindre la couche de Au. De plus, le rayon de la zone B augmente d'environ 5 μm sur cette plage de température. Cela signifie que les deux flux ϕ_1 et ϕ_2 sont élevés. Par ailleurs, l'intensité PEEM à la jonction entre la DZ et la zone B augmente également d'environ 100%, signifiant que $\phi_1 > \phi_2$. Il est logique de considérer que c'est dans cette plage de températures que la pyramide inversée vide sous la barrière anti-diffusion (figure 5.2) se forme. De plus, il a été montré à la figure 5.2(b) que la couche de Au se retrouvant entre le TiN et le Si après recuit n'est pas continue. Cette discontinuité peut expliquer l'arrêt soudain de l'augmentation de la quantité de Si sur la surface de Au à 450°C, tel qu'illustré à la figure 5.8(c). En effet, la facilité de Au à diffuser à travers Si a déjà été abordée. Or la création d'une cavité sous la barrière de TiN augmente considérablement la distance que le Si doit parcourir sur la barrière, ce qui peut ralentir la diffusion. Il est important de souligner que la surface en contact avec le Si sous la barrière est une couche de Ti, alors que la surface exposée de la DZ est le TiN. Puisque le Ti agit comme couche d'adhésion, l'énergie nécessaire aux atomes de Si pour diffuser sur le Ti doit être supérieure à celle nécessaire pour diffuser sur le TiN. La formation de la DZ entraîne la création d'une surface limitant la diffusion pour les températures inférieures à 400°C. Pour ce qui est de la formation de la pyramide inversée entre 400 et 450°C, elle amène une éventuelle discontinuité de la couche de Au sous la barrière. Cette discontinuité force les atomes de Si à diffuser sur la surface de Ti, ce qui diminue grandement ϕ_1 , soit l'apport en Si jusqu'à la couche de Au. Le flux ϕ_1 aurait vraisemblablement augmenté à une température qui n'a pas pu être atteinte étant donné que les craques ont recouvert la surface à 530°C.

La similitude entre le comportement observé pour des températures de plus de 450°C et celui observé pour des températures entre 350 et 400°C s'arrête toutefois à l'absence d'apport de Si vers la couche de Au ($\phi_1 \approx 0$). En effet, là où très peu de changements sont observés sur la zone B entre 350 et 400°C ($\phi_2 \approx 0$), les profils PEEM au dessus de 450°C changent radicalement, comme le montrent les figures 5.9(f-h). Sur ces profils, on voit qu'au-dessus de 450°C, le Si diffusant sur la surface de Au tend à s'uniformiser de manière à diminuer l'accumulation de Si près de la DZ, signifiant que $\phi_2 > 0$. Cette uniformisation est également mise en évidence par

l'augmentation du rayon de la zone B, tel qu'illustré à la figure 5.8(b), alors que la quantité totale de Si demeure constante. Il est également important de mentionner que le chauffage de l'échantillon n'est pas constant pendant la mesure. En effet, la température augmente à un taux de 0.03°C/s entre 340 et 350°C , alors que la température augmente d'environ 1°C/s entre 450 et 530°C . Bien que cette différence de taux de chauffage soit très importante, même 1°C/s est lent en comparaison avec la rapidité des processus de diffusion, signifiant que le système est à l'équilibre pendant toute l'expérience.

Pour ce qui est du signal PEEM de la DZ, il provient de deux principales sources, soient la couche de TiN en soit et les atomes se retrouvant sur la surface pendant l'échange de matériaux entre la couche de Au et le substrat de Si. Étant donnée sa grande stabilité thermique, la contribution du TiN ne devrait pas changer au courant du recuit, ne pouvant que diminuer suite à un écrantage causé par les atomes de Au et de Si sur sa surface. Comme le montre la figure 5.8(a), le signal PEEM de la DZ suit les mêmes tendances que le signal de la zone B, mais avec des variations plus faibles. Le TiN forme donc probablement un signal de fond, alors que les variations proviennent des atomes de Au et de Si sur la surface. D'ailleurs, pour ce qui est des atomes sur la surface, ceux-ci peuvent affecter le contraste PEEM de deux manières différentes. En effet, la couche de TiN est très loin d'être atomiquement lisse et il est donc attendu que des atomes s'accumulent au niveau des joints de grains et des différents défauts. L'effet de ces accumulations d'atomes sur le signal PEEM dépend de leur composition, puisque les atomes de Si tendent à augmenter le signal alors que les atomes de Au ont un signal PEEM négligeable. La deuxième source de signal PEEM provenant des atomes de Au et de Si correspond à la contribution des atomes isolés se déplaçant sur la surface de TiN. La diffusion des atomes est extrêmement rapide et il est donc peu probable que cette contribution soit majeure. Si on assume que les atomes en diffusion sont faiblement liés à la surface, alors leur effet peut être comparé à celui d'atomes physisorbés, effet qui est très complexe. Le travail de sortie d'atomes individuels équivaut à leur potentiel d'ionisation, puisqu'il correspond à l'énergie requise pour arracher l'électron le plus faiblement lié à l'atome, énergie qui est généralement beaucoup plus élevée que le travail de sortie du matériau massif. Par exemple, le travail de sortie de Au est entre 5.1 et 5.4 eV alors que son potentiel d'ionisation est de 9.22 eV. En assumant que les atomes sur la surface sont physisorbés, leur travail de sortie devrait s'approcher de leur potentiel d'ionisation et donc être trop élevé pour produire un signal PEEM. Cela étant dit, il a été démontré que des atomes adsorbés de métaux nobles ou de transition sur une surface propre de W(110) et W(211) diminueront généralement le travail de sortie du W par la formation de dipôles entre les atomes adsorbés et la surface (Kończakiewicz et Bauer, 1985). Dans cette étude, Au est le seul élément à ne pas respecter ce comportement, la différence étant expliquée par deux effets opposés, soient

le transfert d'électron du substrat vers l'atome de Au et l'effet Smoluchowski (Smoluchowski, 1941), créant un dipole négatif et positif respectivement. Puisque, dans notre étude, la surface correspond à du TiN polycristallin rugueux, il est difficile de prédire l'effet qu'auraient des atomes diffusant sur la surface. En effet, à notre connaissance, il n'y a pas de données dans la littérature sur l'effet d'atomes adsorbés sur le travail de sortie du TiN. Comme il a été mentionné précédemment, le signal PEEM de la DZ observe des tendances similaires au signal de la zone B, signifiant qu'une augmentation des flux ϕ_1 et ϕ_2 concorde avec une augmentation du signal de la DZ. Puisqu'il a été démontré que la quantité de Au sous la barrière est très faible comparativement à la taille de la pyramide inversée, il est raisonnable de croire que la quantité de Au sur la DZ ne varie pas significativement en fonction des flux ϕ_1 et ϕ_2 . Il est également logique de considérer que lorsque ϕ_1 est élevé, plus d'atomes de Si se retrouvent sur la surface du TiN causant par le fait même une augmentation du signal PEEM, tel qu'observé.

L'imagerie PEEM a des limites, mais connaissant les différents facteurs entrant en jeu, il est possible d'affirmer avec certitude que :

- une quantité importante de Si a quitté le substrat laissant une cavité sous le TiN,
- une quantité beaucoup moins grande de Au se retrouve sous le TiN,
- la DZ se forme à une température inférieure au point eutectique AuSi,
- quatre plages de températures ayant des dynamiques de diffusion différentes sont présentes.

Ces quatre principaux points proviennent de l'analyse PEEM, couplée aux mesures *ex situ*.

5.5 Conclusion

En conclusion, des études *in situ* et *ex situ* de recuits thermiques ont été faites sur des empilements de Si/Ti/TiN/Au. À travers les études *ex situ*, la stabilité thermique de différentes barrières anti-diffusion a été testée. Il a été établi qu'une exposition du TiN à l'atmosphère avant le dépôt de la couche de Au augmente la stabilité de cette barrière de 300 à 500°C par la formation d'oxydes au niveau des joints de grains. La présence d'oxygène a d'ailleurs été mesurée dans les 30 premiers nm de la surface du TiN. Ces études ont également permis d'identifier deux types de défauts formés pendant les recuits, soient les *pinholes* et les craques. Les *pinholes* se forment aléatoirement sur la surface de l'échantillon alors que les craques ont tendance à être initiées sur le pourtour de l'échantillon et à se propager ensuite sur la surface. Ces deux types de défauts entraînent un échange entre la couche de Au et le substrat de Si menant à la formation d'une cavité sous la barrière anti-diffusion et d'une zone de laquelle

le Au a démouillée le TiN. Les mécanismes de formation de ces défauts ont été étudiés plus en détails à l'aide de mesures *in situ* PEEM. De cette étude, quatre plages de températures peuvent être analysée. La première, sous 350°C, pendant laquelle la quantité de Si sur la surface de Au augmente avec la température, correspond à la formation de la DZ. Ensuite, une fois la DZ formée, la diffusion est arrêtée et la quantité de Si sur la surface de Au demeure constante entre 350 et 400°C. À cette température, les atomes de Si ont suffisamment d'énergie pour quitter le substrat vers la surface, ce qui entraîne une grande augmentation de la quantité de Si sur la surface entre 400 et 450°C. Cette diffusion entraîne également la formation de la pyramide inversée vide sous la barrière de TiN. À 450°C, la couche de Au sous la barrière anti-diffuion devient discontinue, rendant la diffusion des atomes de Si plus difficile et entraîne donc l'arrêt de l'apport de Si vers couche de Au. La distribution des atomes de Si sur la surface de Au n'est toutefois pas stable entre 450 et 530°C et on remarque une diminution de la quantité de Si près de la DZ couplée à une augmentation du rayon de la zone enrichie en Si.

CHAPITRE 6 ÉTUDE *IN SITU* ET *EX SITU* DU COMPORTEMENT DE LA SURFACE D'ALLIAGES DE AuSn

Lors des essais de collage eutectique et TLP AuSn, il a été mis en évidence que l'état de la surface du AuSn électroplaque a un impact majeur sur la qualité du collage. Une étude de différents recuits du AuSn a donc été entreprise afin d'élucider l'impact de ceux-ci sur la morphologie et sur l'état de la surface du AuSn. Ces recuits permettent de mieux comprendre l'état du AuSn lors du contact entre les tranches pendant le collage facilitant l'analyse des résultats obtenus. Dans ce chapitre, le contexte de cette étude est tout d'abord décrit, suivi des différentes techniques expérimentales utilisées, des résultats obtenus et finalement de leur interprétation en lien avec les résultats de collage.

6.1 Introduction

Comme il a été discuté précédemment, de nombreuses techniques sont disponibles pour l'encapsulation hermétique de dispositifs électroniques. Parmi celles-ci, la thermocompression, le collage eutectique et le collage TLP ont été étudiés dans cette thèse. Pour chacune de ces techniques différents matériaux peuvent être utilisés. Un composé de choix pour le collage a longtemps été le PbSn. Toutefois, étant donnée la toxicité du Pb, un important effort de recherche a été entrepris afin d'éliminer l'utilisation de cet élément. Parmi les matériaux de remplacement, le AuSn est spécialement intéressant étant donné son haut point eutectique de 280°C (Kim *et al.*, 2005). Ce dernier peut être utilisé à la fois pour le collage eutectique et pour le collage TLP, ce qui en fait un matériau très versatile. Lorsqu'utilisé pour le collage TLP, il a l'avantage d'avoir une très haute stabilité thermique (point de fusion après collage pouvant dépasser 520°C), une température pendant le collage faible (entre 300 et 400°C) et une bonne résistance mécanique (Tollefsen *et al.*, 2012b). Ces techniques de collage sont généralement considérées *fluxless*, signifiant qu'aucun nettoyage liquide de l'oxyde de surface est nécessaire. Cette propriété provient du fait que le Au ne s'oxyde pas, faisant en sorte qu'il est possible de terminer tous les empilements utilisés pour le collage par du Au et ainsi s'assurer qu'aucun oxyde ne se forme avant le collage. Ce procédé n'est toutefois possible que si très peu d'étapes de microfabrication n'ont lieu après le dépôt de la couche de Au, ce qui est généralement le cas pour les études scientifiques, mais pas pour les procédés industriels. Ce chapitre vise donc à déterminer l'impact des différents recuits précédant le collage à la fois sur la couche de AuSn et sur la couche de SnO₂ recouvrant ce AuSn et leur impact sur le collage.

6.2 Méthodologie

La fabrication des échantillons débute par une gravure par plasma de Ar+ de 60 secondes des tranches de Si de 200 mm équivalent à 15 nm de SnO₂. Ensuite, une couche d'adhésion de Ti (10 nm) et une barrière anti-diffusion de TiN (200 nm) sont déposées *in situ*. La couche de TiN est ensuite exposée à l'air ambiant, correspondant au procédé de *stuffing* afin d'améliorer la stabilité thermique de l'empilement. Les tranches sont ensuite réinsérées dans la chambre de dépôt par pulvérisation du système SIGMA FXP PVD de SPTS technologies afin de déposer une autre couche d'adhésion de Ti (20 nm) et la couche de Au (50 nm) servant de contact électrique pour l'électroplaquage de la couche de AuSn. Contrairement aux autres couches, le AuSn électropliqué ne recouvre pas complètement la tranche. En effet, cette couche est soit sous forme de quatre *seal rings* de 50 μm de largeur (disposition utilisée pour le collage), ou sous forme de carré d'environ 7×7 mm facilitant la caractérisation par des techniques avec une faible résolution spatiale. Les couches de AuSn ont des épaisseurs variant entre 2 et 4 μm et des compositions entre 70 et 85 wt% de Au. Ces variations proviennent de la non-uniformité du dépôt, mais plusieurs mesures XRF des épaisseurs et compositions sont faites sur chaque tranche de manière à ce que les propriétés des échantillons étudiés soient connues avec une précision relative, tel que discuté à la section 3.2.3.

Plusieurs techniques de caractérisation *in situ* et *ex situ* sont utilisées pour évaluer l'effet de recuits sur la morphologie et la chimie des couches. Les techniques *in situ* sont XPS, AES et PEEM. Comme il a été décrit dans le chapitre 3, ces techniques sont complémentaires. En effet, le XPS est une technique permettant d'évaluer la chimie de la surface de manière très précise, mais dispose d'une résolution spatiale très limitée. Le AES permet également d'évaluer la chimie de la surface, mais avec moins de précision. Toutefois, cette technique est couplée à un SEM et il est donc possible d'observer l'évolution de la morphologie pendant les recuits et de mesurer la chimie de sections ayant des tailles aussi petites que 10×10 nm² environ. Pour ce qui est du PEEM, cette technique permet l'observation en temps réel de l'évolution de la surface lors du recuit. Comme il a été discuté précédemment, le contraste PEEM provient à la fois de la morphologie et du travail de sortie de la surface. Puisque ce travail de sortie dépend directement de la chimie de la surface, le AES et le XPS aideront grandement à l'interprétation des images PEEM. Il est également important de préciser que l'illumination de la surface est faite par une lampe dont l'énergie d'émission maximale est de 4.9 eV. Pour toutes ces techniques, les mesures et les recuits sont faits sous UHV ($\approx 10^{-10}$ Torr).

Pour ce qui est techniques *ex situ*, elles incluent SEM/EDX, TEM et XRD. Ces techniques sont également complémentaires et, en les couplant à des recuits effectués dans d'autres appa-

reils, permettent d'évaluer l'impact de ceux-ci. De plus, ces techniques sont moins sensibles à la surface que les techniques *in situ*, réduisant l'impact de l'exposition à l'air entre les mesures. Le SEM/EDX permet d'observer la morphologie et la composition de la couche de AuSn à travers la couche d'oxyde en surface. Le TEM est une technique ayant une grande résolution spatiale et permet l'observation des grains des différentes phases de AuSn, ainsi que la couche d'oxyde à la surface. Cette technique requiert la préparation d'une mince lamelle (environ 100 nm en épaisseur) par FIB. Finalement, le XRD permet d'observer l'effet de différents recuits sur la cristallographie (orientation préférentielle des grains, apparitions de phases, etc.) de la couche de AuSn. Ces différentes techniques *in situ* et *ex situ* sont donc complémentaires et le regroupement des informations acquises par chacune d'elles apporte une meilleure compréhension de l'impact des traitements précédant les collage TLP et eutectique AuSn.

6.3 Résultats

Dans cette section, les résultats obtenus lors des analyses *in situ* et *ex situ* sont présentés. L'état du AuSn avant les recuits est tout d'abord étudié, suivi du comportement en température de couches complètes de AuSn et finalement du comportement de *seal rings* pendant ces mêmes recuits.

6.3.1 État du AuSn électroplaque avant recuit

La première étape de l'étude du comportement des couches de AuSn lors de recuits est l'analyse des propriétés initiales de ces couches. Des images TEM d'une coupe d'un empilement Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn sont présentées à la figure 6.1. Cette couche de AuSn a une épaisseur de $2.9\ \mu\text{m}$ tel qu'indiqué à la figure 6.1(a) et une composition entre 70 et 80 wt% de Au d'après les mesures XRF. Il est à noter que la composition de la puce utilisée n'a pas été mesurée, ce qui explique la grande incertitude au niveau de sa composition. Comme le montre la figure 6.1(b), les grains de AuSn sont généralement plus longs que larges. En effet, leurs largeurs sont généralement entre 200 et 500 nm, alors que leurs longueurs varient entre 1 et $1.5\ \mu\text{m}$. Leurs profondeurs ne peut pas être évaluée par TEM, toutefois les mesures SEM semblent indiquer que les largeurs et profondeurs sont similaires. Deux types de grains sont principalement présents, soient sombres et clairs, correspondant respectivement aux phases ζ' et δ d'après les mesures SAED (pour *selected area electron diffraction*) présentées aux figures 6.1(d) et (e). Finalement, la figure 6.1(c) montre la présence d'une couche de SnO_2 à la surface du AuSn et dont l'épaisseur est de $9 \pm 2\ \text{nm}$.

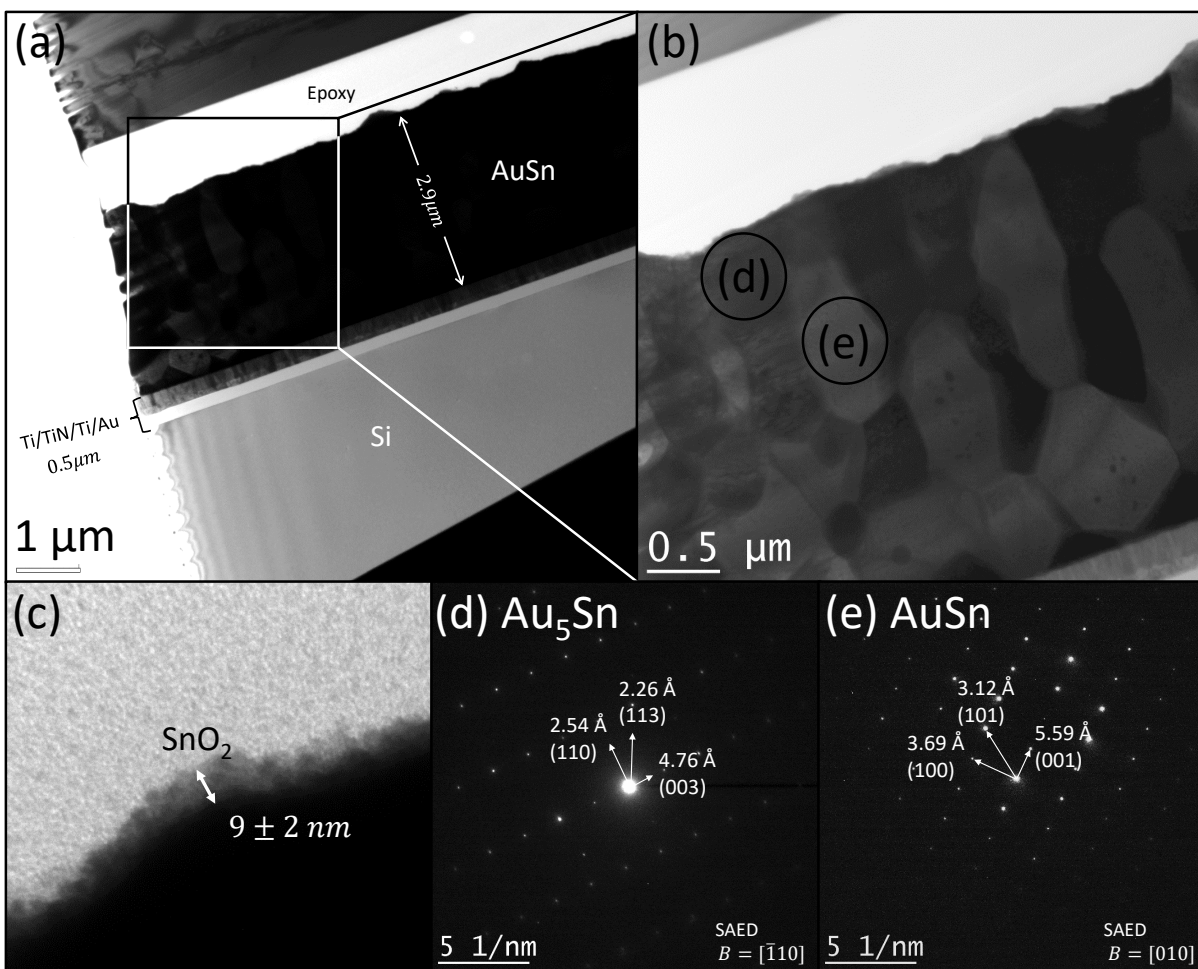


Figure 6.1 Images TEM d'un échantillon de AuSn montrant (a) les différentes couches impliquées, (b) les différents grains présents dans la couche de AuSn et (c) la couche de SnO_2 à la surface du AuSn. Clichés SAED des phases (d) Au_5Sn (ζ') et (e) AuSn (δ).

Les couches de AuSn avant recuit ont également été observées par SEM/EDX, comme le montre la figure 6.2. On peut voir sur la figure 6.2(a) que la surface des couches de AuSn est rugueuse. Par contre, une telle rugosité n'est pas problématique pour les techniques de collage de gaufres de Si impliquant la fonte complète du matériau. En effet, l'impact de cette rugosité est négligeable sur le collage eutectique, alors que pour le collage TLP, l'effet dépend de la vitesse de chauffage et donc de la durée pendant laquelle le AuSn est complètement fondu avant sa solidification. La figure 6.2(b) montre que, par endroit, des particules sont présentes sur les couches de AuSn. Les analyses EDX présentées aux figures 6.2(c) et (d) démontrent que ces particules sont également composées de AuSn. Celles-ci n'affecteraient donc pas le collage eutectique, mais pourrait nuire considérablement au collage TLP en se solidifiant plus rapidement que le reste de la couche. Finalement, les cartographies EDX des figures 6.2(c) et (d) montrent la présence d'au moins deux phases de AuSn et que les grains font quelques centaines de nm, ce qui est en accord avec les mesures TEM présentées à la figure 6.1.

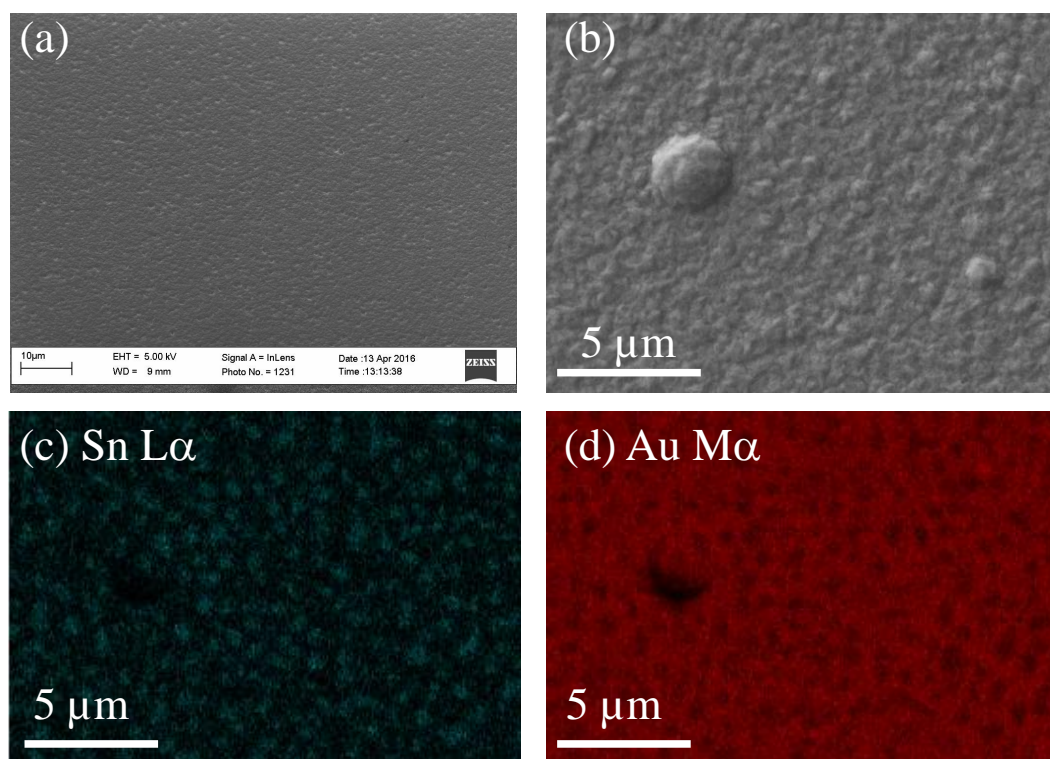


Figure 6.2 (a,b) Images SEM de la surface d'une couche de AuSn de 80 wt% de Au montrant la rugosité de celle-ci et la présence de particules de AuSn à la surface. Cartographie EDX de l'image SEM en (b) pour les pics (c) Sn L α et (d) Au M α .

Des mesures XRD en mode θ - 2θ ont également été faites afin d'observer l'état cristallin des

couches de AuSn. Comme le montre le spectre XRD de la figure 6.3(a), trois principaux pics sont présents dans les couches de AuSn, correspondant aux plans Au(111), AuSn(102) et Si(004). Le pic de Si(004) correspondant au substrat, il est normal que ce pic soit le plus intense. Pour ce qui est du pic de Au(111), il correspond à la couche de Au déposée entre la barrière anti-diffusion et la couche de AuSn afin d'obtenir un bon contact électrique pour l'électroplaquage. Or cette couche présente une meilleure uniformité au niveau de la cristallinité que la couche de AuSn électroplaquée et il n'est donc pas surprenant que ce pic soit aussi intense malgré la faible épaisseur de la couche de Au (50 nm). Pour ce qui est de la couche de AuSn, le seul pic intense produit par celle-ci provient du plan AuSn(102). Considérant que la couche de AuSn électroplaquée est composée au minimum des phases δ et ζ' , un beaucoup plus grand nombre de pics aurait été attendu. On peut donc raisonnablement conclure que la phase δ croît avec une orientation préférentielle plus définie que la phase ζ' ou encore que l'orientation préférentielle de la phase ζ' est telle qu'il n'y ait pas de plan visible en XRD parallèle à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, on remarque que le plan (102) de la phase δ sur le cliché SAED de la figure 6.1(e) est approximativement aligné avec la surface. Bien que cela ne constitue pas une confirmation claire, la mesure SAED semble en accord avec la mesure XRD. La figure 6.3(b) correspond au même spectre XRD, mais agrandi pour mieux observer les pics de faibles intensités. Sur cette figure, on voit que de nombreux pics sont présents et que certains d'entre eux sont identifiés et appartiennent aux phases δ -AuSn, ζ' -Au₅Sn ou Au. De nombreux pics ne sont pas identifiés car les échantillons peuvent également comprendre d'autres matériaux ou phases, notamment AuSn₂, AuSn₄, TiN et Ti, rendant l'indexation difficile et douteuse. D'ailleurs, la phase AuSn₂ étant orthorhombique, elle possède environ un pic par degré, complexifiant d'autant plus l'indexation. Il est toutefois important de remarquer que seulement deux pics de la phase ζ' ne sont indexés sur la figure 6.3(b), alors que cette phase devrait composer une grande partie de la couche de AuSn. Cela peut s'expliquer facilement par le fait que les deux principaux pics de la phase ζ' , soient Au₅Sn(006) et Au₅Sn(113) sont convolués avec les pics très intenses Au(111) et AuSn(102) respectivement. On remarque d'ailleurs que chacun de ces pics intenses présente un coude à gauche du pic, correspondant vraisemblablement à un pic de la phase ζ' .

Des mesures XRD ont également été faites à différentes inclinaisons et rotations de ce même échantillon afin de vérifier l'hypothèse de l'orientation préférentielle. Pour ce faire, des mesures en configuration θ - 2θ ont été faites, mais en orientant l'échantillon de différentes façons afin que les plans analysés ne correspondent pas à ceux parallèles à la surface de l'échantillon. Les paramètres utilisés, illustrés schématiquement à la figure 6.4(a), sont Ψ , correspondant à l'inclinaison de la normale de l'échantillon par rapport au plan formé par les angles θ - 2θ , et Φ , correspondant à la rotation de l'échantillon par rapport à sa normale.

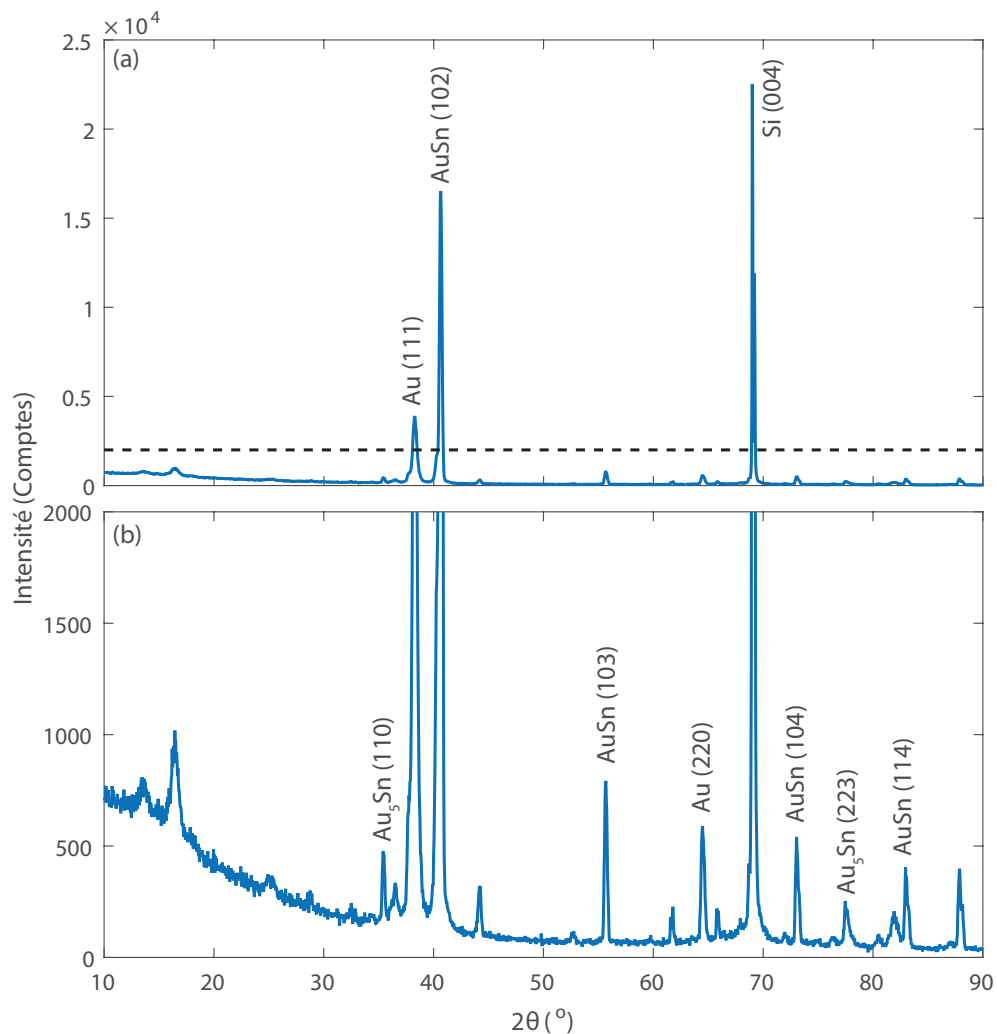


Figure 6.3 (a) Spectre XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaquée. Trois principaux pics sont identifiés, soient Si(004) correspondant au substrat, Au(111) correspondant à la couche faisant le contact électrique et AuSn(102) provenant de la couche de AuSn en soit. (b) Agrandissement du spectre XRD correspondant à la zone sous la ligne pointillée en (a). On remarque la présence de nombreux pics de faibles intensités dont plusieurs appartiennent à Au, AuSn et Au₅Sn tel qu'attendu.

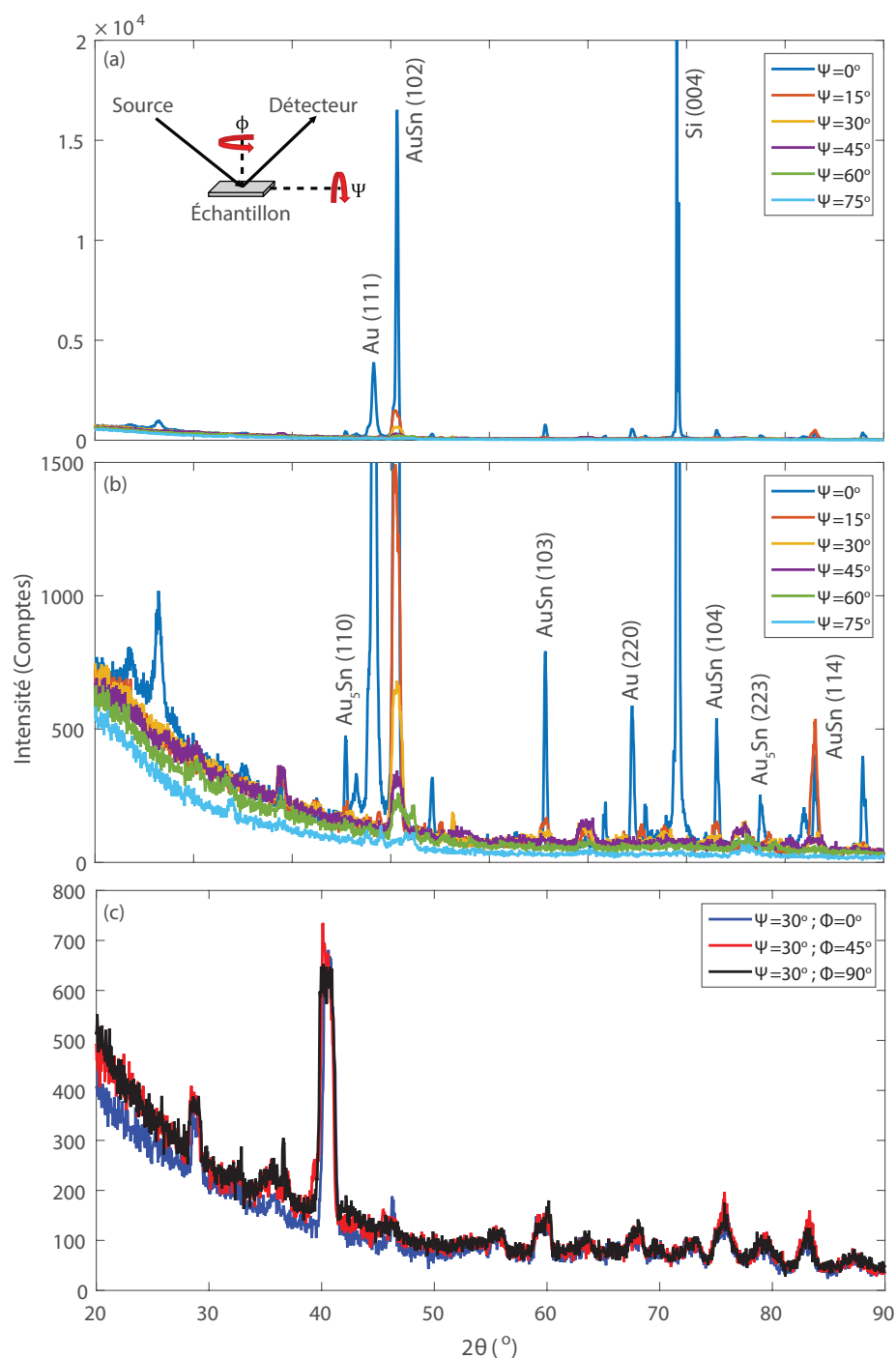


Figure 6.4 Spectres XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaquée pour différentes orientations de l'échantillon. (a-b) Mesure XRD à différents angles d'inclinaison montrant que certains pics disparaissent avec l'inclinaison, indiquant une orientation préférentielle des grains. (c) Mesure XRD à une inclinaison fixe de 30° pour différents angles de rotation montrant qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des grains dans le plan de l'échantillon.

Les premières mesures effectuées ont été faites à différents angles d'inclinaison Ψ sans modifier la rotation Φ de l'échantillon. Ces mesures sont présentées à la figure 6.4(a) et la figure 6.4(b) est un agrandissement de cette même image. La première remarque à faire sur ces mesures est que les pics correspondant au substrat de Si et à la couche de Au disparaissent avec l'inclinaison de l'échantillon. Ceci n'est pas surprenant car le substrat est un monocristal et la couche de Au est déposée par pulvérisation et a une forte orientation préférentielle. Par contre, il est plus surprenant de constater que les pics de Au_5Sn identifiés disparaissent également lorsque l'échantillon est incliné. Cela signifie que les grains de Au_5Sn ont des orientations préférentielles très fortes. Pour ce qui est de la phase AuSn , on constate que l'intensité des pics diminue rapidement avec l'inclinaison, mais que les pics sont tout de même présents. Cette phase a donc une orientation préférentielle, mais qui n'est pas aussi marquée que la phase Au_5Sn . Puisque seuls quelques pics de diffraction sont présents pour les phases de AuSn et Au_5Sn , il est logique d'observer une orientation préférentielle des grains.

La seconde série de mesures a été faite pour différents angles de rotation de l'échantillon et à une inclinaison fixe de $\Psi = 30^\circ$ afin de vérifier si les grains sont distribués uniformément par rapport à la normale de l'échantillon. L'inclinaison de l'échantillon est nécessaire car, sans celle-ci, les plans mesurés seraient ceux parallèles à la surface et donc seraient les mêmes peu importe la rotation de l'échantillon. Cette mesure est présentée à la figure 6.4(c). Sur cette figure, on remarque que la différence entre les spectres de diffraction en fonction de la rotation de l'échantillon est négligeable, signifiant qu'aucune orientation préférentielle dans le plan de l'échantillon n'est observée.

6.3.2 Étude *in situ* PEEM sur une couche de AuSn complète

L'analyse du comportement en fonction de la température de la surface des couches de AuSn a débuté par de l'imagerie PEEM *in situ*. Pour cette expérience, un échantillon complètement recouvert de AuSn a été choisi de manière à faciliter l'analyse des résultats obtenus. Les images PEEM sont divisées en trois séries, présentées aux figures 6.5, 6.6 et 6.7. Ces figures seront décrites plus en détails plus loin, mais correspondent respectivement à l'observation de la transition de phase à 190°C , à la fonte du AuSn une fois le point eutectique dépassé et à la solidification du AuSn lors du refroidissement. Pour faciliter l'analyse, rappelons que l'énergie d'excitation maximale de la lampe est de 4.9 eV et donc que seuls les matériaux ayant un travail de sortie inférieur à cette valeur auront une forte brillance PEEM. Pour ce qui est des matériaux présents, le travail de sortie du Au est entre 5.1 et 5.4 eV (Eastman, 1970; Michaelson, 1977), celui du Sn est d'environ 4.4 eV (Michaelson, 1977), celui du SnO_2 est d'environ 5.7 eV (Batzill et Diebold, 2005) et finalement celui du TiO_2 est d'environ 4.2

eV (Imanishi *et al.*, 2007). L'importance du TiO_2 dans cette analyse sera explicitée plus loin. Cela signifie que Au et SnO_2 devraient être sombres en PEEM alors que Sn et TiO_2 devraient apparaître clairs. Une autre clarification nécessaire avant l'analyse des images PEEM est que la lecture de la température pendant les mesures est faite à l'aide d'un pyromètre. Or ce type de mesure se base sur l'émissivité de la surface et la théorie du corps noir pour en déterminer la température. Comme la chimie de la surface change considérablement pendant les recuits, l'émissivité de celle-ci change également, rendant la mesure de la température peu fiable. Il sera donc important de coupler les mesures faites sur les différents appareils pour déterminer les températures précises des différentes transitions observées. Le diagramme de phase du AuSn, présenté à la figure 2.7, sera également utilisé afin de faciliter l'interprétation des résultats.

Deux transitions sont attendues pendant la chauffe d'une couche de AuSn d'après le diagramme de phase. La première correspond à la transition de phase à 190°C pendant laquelle les phases ζ' et δ deviennent ζ et δ . La seconde correspond à la fonte de la couche lorsque la température eutectique de 280°C est atteinte. Cette transition devrait faire passer la couche de ζ et δ à ζ et liquide si la composition en Au est plus grande que la composition eutectique, ou encore passer de ζ et δ à liquide et δ si la composition de la couche en Au est moins grande que la composition eutectique. Les grains de phase δ ou ζ seront graduellement consommés suivant l'augmentation de la température, en accord avec le diagramme de phase.

La première transition, qui devrait se produire à 190°C d'après le diagramme de phase, est illustrée à la figure 6.5. Notons que la lecture de la température lors de cette mesure est extrêmement peu fiable et que des températures réelles approximatives y sont également inscrites. Ces températures approximées sont établies à partir de la mesure présentée à la figure 6.12 et nos connaissances du diagramme de phase. Sur la figure 6.5, des images PEEM prises à des températures lues entre 225°C et 255°C sont présentées. Il est à noter qu'entre la température de la pièce et 225°C aucun changement n'a été observé. Comme le montre la figure 6.5(a), les images PEEM initiales sont très sombres, ce qui est en accord avec le signal attendu d'une couche de SnO_2 recouvrant la surface de l'échantillon. Lorsque la température atteint environ 240°C (figures 6.5(b-d)), la surface devient graduellement plus claire à l'exception de taches d'entre 1 et $5\ \mu\text{m}$ de diamètre conservant le contraste initial. Après quelques secondes, la surface se stabilise et on observe des grains qui semblent être définis autour de ces taches sombres, comme le montre la figure 6.5(e). L'échantillon a été maintenu à cette température pendant deux heures afin de vérifier cette stabilisation et aucun changement n'a été observé, comme le montre la figure 6.5(f). En poursuivant le recuit de l'échantillon, ces grains deviennent beaucoup moins définis à environ 250°C (figure 6.5(g)) pour former par la suite des grains de plus grandes tailles (figure 6.5(h)). On remarque sur

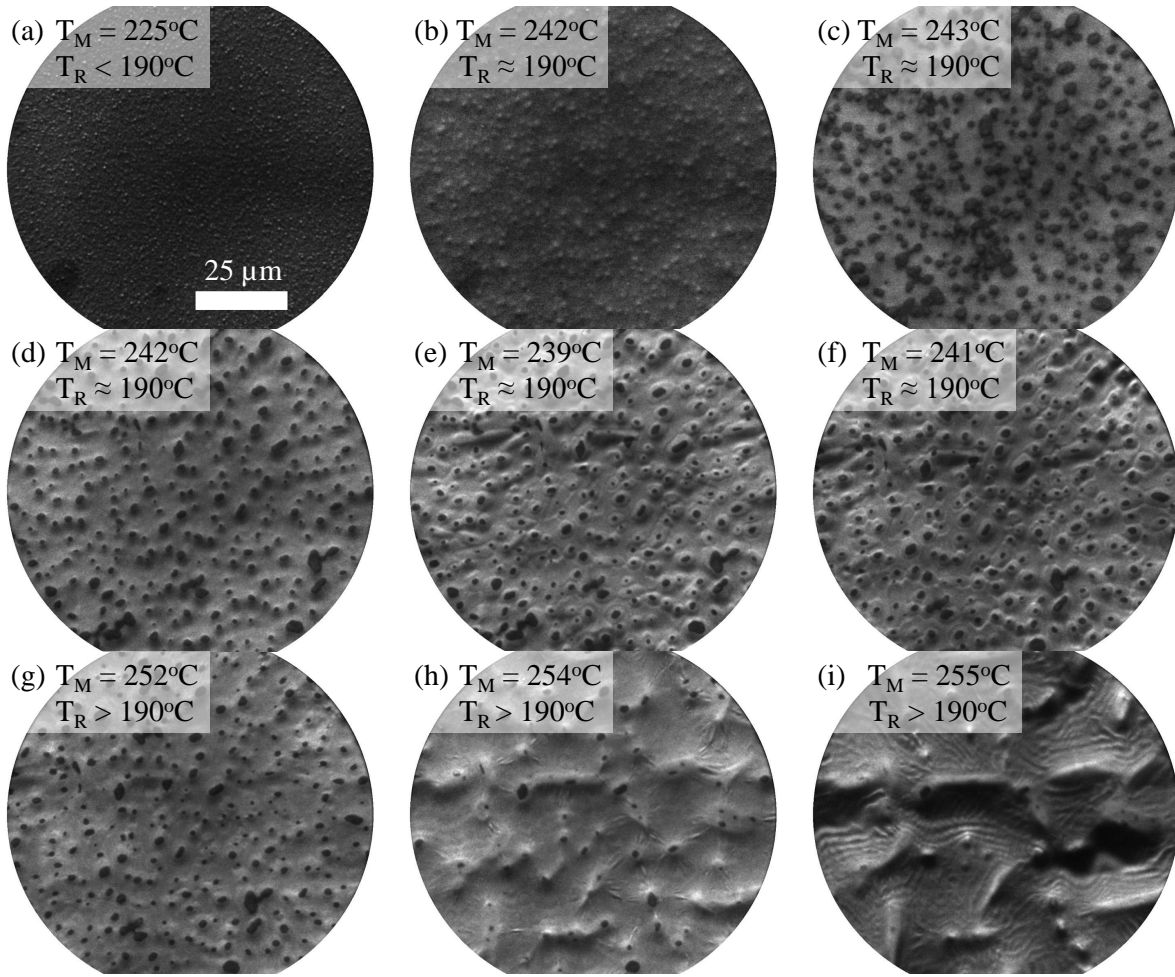


Figure 6.5 Images PEEM *in situ* d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant un recuit entre 225 et 255°C. Rappelons que le contraste provient du travail de sortie des éléments à la surface et de la morphologie de celle-ci. Les images PEEM sont initialement complètement sombres. Vers 240°C la surface devient claire avec la présence de multiples taches sombres qui semblent être au centre de petits agrégats. Lorsque la température atteint 250°C, les petits agrégats disparaissent au profit de plusieurs gros grains allongés sur lesquels des taches noires sont présentes. Une couche semble également recouvrir la surface et est sous contrainte près de ces gros grains. En atteignant 255°C, des vagues suivant les motifs des grains apparaissent sur la surface. Les températures mesurées (T_M) et réelles approximatives (T_R) sont indiquées sur chaque figure.

cette dernière figure que, premièrement, les taches sombres toujours présentes sont celles vis-à-vis ces gros grains nouvellement formés, alors que les taches sombres entre ceux-ci sont disparues. Deuxièmement, la figure 6.5(h) nous montre la première évidence d'une couche recouvrant le matériau et qui semble être sous contrainte, tel que démontré par ce qui semble être des plis autour des gros grains. Finalement, lorsque la température atteint 255°C, la couche subit une transition rapide qui fait apparaître un motif ressemblant à des vagues et entourant les grains, comme le montre la figure 6.5(i).

La seconde transition, correspondant à la fonte du AuSn une fois la température eutectique de 280°C dépassée, est présentée à la figure 6.6. Il est difficile de déterminer avec précision l'initiation de cette transition, toutefois il est clair qu'entre 280 et 310°C les gros grains sont graduellement consommés pour laisser une surface finale plane. Initialement, soit à environ 280°C (figure 6.6(a)), on observe sept grains plus gros que ceux de la figure 6.5(i), mais présentant toujours de rares taches sombres sur ceux-ci. On remarque également que, bien que moins visible, le motif ressemblant à des vagues est présent. Entre les figures 6.6(a) et (b), les grains 1 et 4 ont été consommés. Cette consommation se poursuit jusqu'à ce qu'il ne reste que le grain 3 à la figure 6.6(e), qui disparaîtra finalement à la figure 6.6(f), soit à environ 310°C. Une fois tous les grains consommés, on voit toujours des plis dans la couche qui était sous contrainte.

La solidification de la couche de AuSn lors du refroidissement est présentée à la figure 6.7. Initialement, pendant que le AuSn est sous forme liquide (figure 6.7(a)), la couche à la surface du AuSn est repliée en de nombreux endroits, plis qui sont visibles sous forme de lignes claires sur les images PEEM. Lorsque la température atteint environ 280°C, soit sur les figures 6.7(b-d), ces plis se regroupent et on observe la formation que quelques gros grains similaires à ceux présent immédiatement avant la fonte complète du AuSn (figure 6.6(a)). Peu de changements sont observés par la suite, jusqu'à ce que, à environ 250°C (figure 6.7(f)), les grains deviennent soudainement beaucoup mieux définis et la surface entre ces grains devienne similaire à la surface observée au début de l'expérience (figure 6.5(a)). Aucun autre changement n'est observé pendant le refroidissement jusqu'à température de la pièce.

Il est évident que ces différentes transitions ont un impact sur la cristallographie de la couche de AuSn. En effet, nous avons démontré que les grains ont initialement des tailles variant entre 200 et 500 nm, alors que lors des recuits, des grains de tailles allant jusqu'à 10 μm sont formés. Si ces grains ont des orientations préférentielles, les spectres XRD avant et après recuit devraient être significativement différents. De tels spectres ont été pris et sont présentés à la figure 6.8. La procédure utilisée pour cette expérience a été de prendre un spectre XRD avant recuit, utiliser le AES pour faire un recuit jusqu'à la formation de grains allongés,

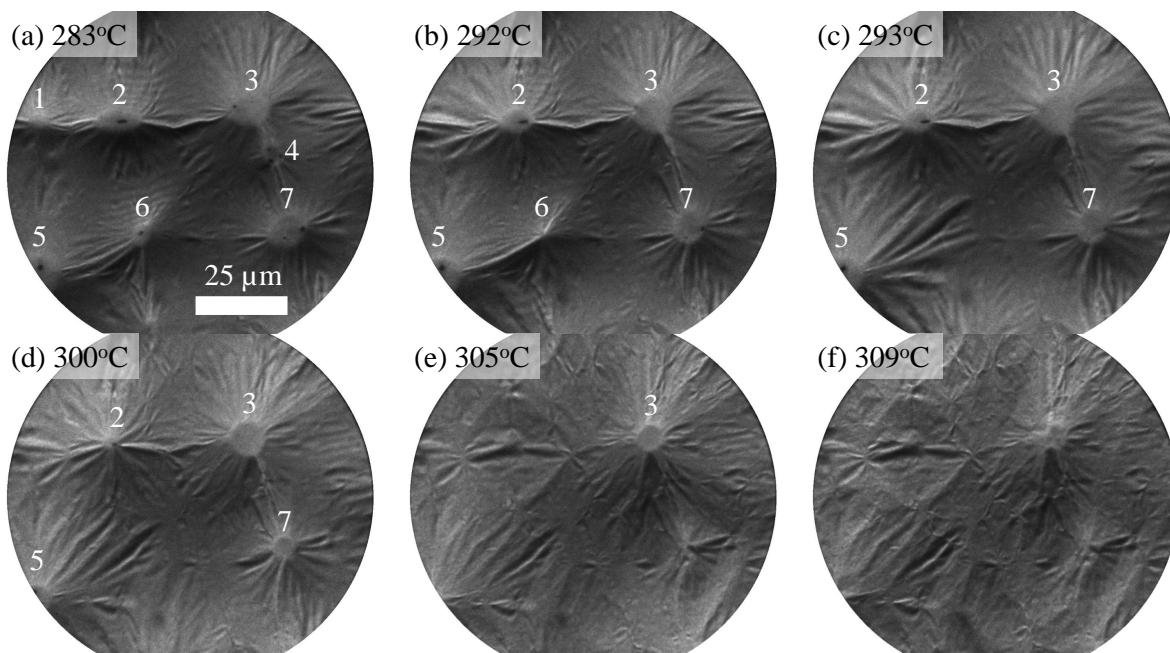


Figure 6.6 Images PEEM *in situ* d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant un recuit entre 280 et 310°C. Des gros grains sont présents dans les images PEEM et disparaissent graduellement avec la fonte du AuSn. Une couche sous contrainte recouvrant la surface est visible.

retirer l'échantillon et prendre un second spectre XRD. Une photo de l'échantillon utilisé est présentée à la figure 6.8(a) sur laquelle on peut voir que la moitié de puce ayant subi le recuit a une apparence complètement différente de la partie de la puce intacte. Pour ce qui est du spectre XRD, on remarque l'apparition de 4 pics majeurs, soient les pics (100), (200) et (300) de la phase AuSn et (006) de la phase Au₅Sn. Étant donnée la très grande intensité des pics provenant de la phase AuSn, il est vraisemblable de croire que les grains formés lors du recuit sont composés de cette phase. Cette hypothèse est supportée par la composition du AuSn d'environ 75wt% de Au, signifiant qu'il y a un excès de phase δ -AuSn par rapport à la composition eutectique. De plus, des craques se sont formées dans la couche recouvrant le AuSn, sujet qui sera abordé plus tard, et ces craques ont montré la présence de deux phases dans la couche de AuSn. Or les grains de grandes tailles sont formés de la phase ayant le contraste le plus sombre. Si les deux phases sont δ -AuSn et ζ' -Au₅Sn, alors la phase la plus foncée en SEM est bien la phase δ .

Puisque les grains ont des orientations préférentielles, il n'est pas possible de comparer les intensités relatives de pics XRD aux intensités relatives théoriques. Par contre, il est possible de comparer les intensités relatives des pics (100), (200) et (300) de la phase δ -AuSn, puisque le signal provient des mêmes grains, éliminant l'effet de l'orientation préférentielle.

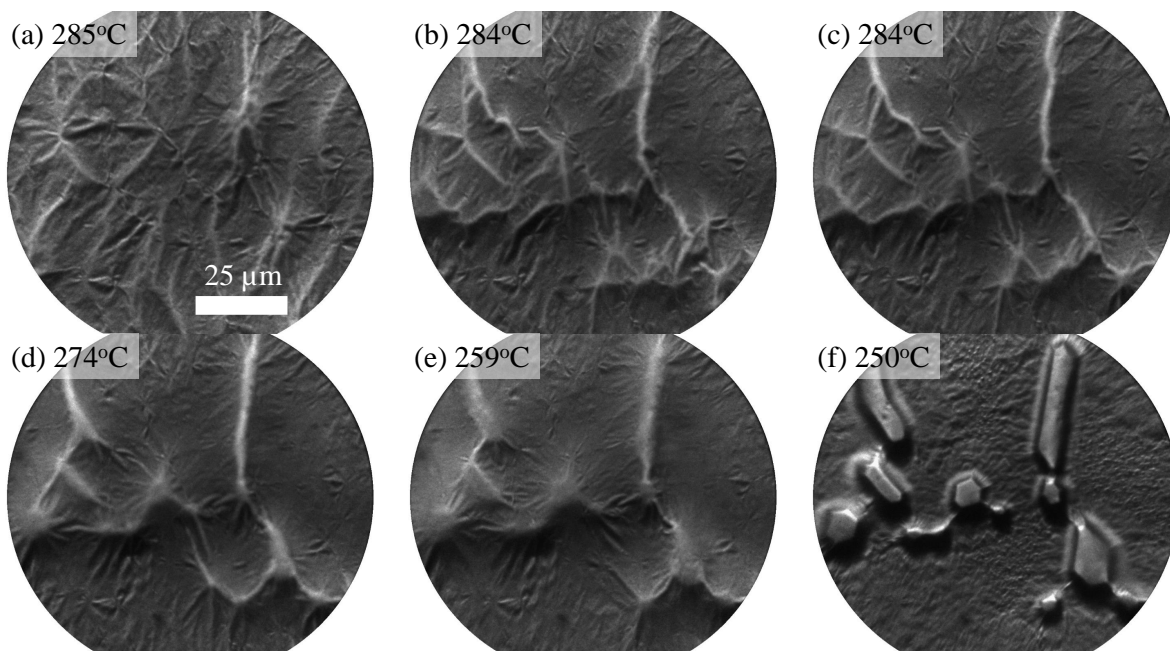


Figure 6.7 Images PEEM *in situ* d'un empilement de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn pendant le refroidissement de 285 à 250°C. Initialement, la surface est recouverte d'une couche qui semble être en compression, créant un certain relief. Pendant le refroidissement, les lignes se concentrent à certains endroits où se forment plusieurs gros grains similaires à ceux observés aux figures 6.5 et 6.6. En atteignant 250°C, la couche recouvrant la surface semble s'aplanir pour laisser des grains clairement définis entre lesquels la surface est similaire à celle présentée initialement à la figure 6.5(a). Aucun autre changement n'est observé pendant le refroidissement jusqu'à la température de la pièce.

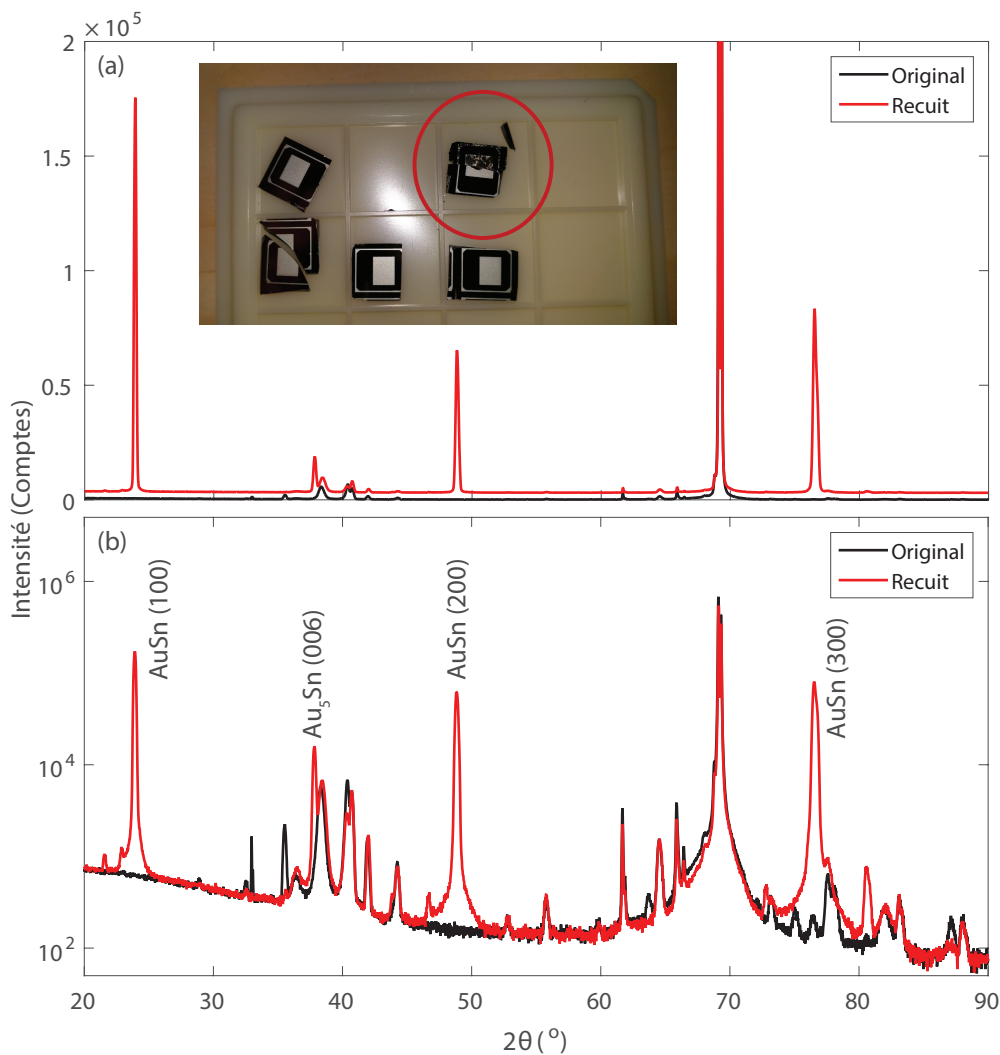


Figure 6.8 Spectres XRD en mode θ - 2θ d'une couche de AuSn électroplaquée avant et après recuit au dessus de la transition à 190°C présentés avec une échelle (a) linéaire et (b) logarithmique. Quatre pics majeurs apparaissent suite à ce recuit, correspondant aux plans AuSn (100), AuSn (200), AuSn (300) et Au₅Sn (006). Une photo illustrant l'impact du recuit sur l'apparence de l'échantillon est également présentée en (a).

Les intensités relatives obtenues expérimentalement et celles provenant de la base de données JCPDS #08-0463 sont présentées au tableau 6.1. Comme le montre ce tableau, les intensités expérimentales des pics (200) et (300) sont respectivement 3 et 5 fois plus importantes que celles prévues par la base de données. Cette différence importante n'est pas bien comprise.

Tableau 6.1 Intensités relatives des pics de diffractions de la phase δ -AuSn après recuit en comparaison avec les intensités relatives théoriques.

Pic	Intensité théorique	Intensité expérimentale
AuSn(100)	1	1
AuSn(200)	0.16	0.47
AuSn(300)	0.16	0.80

Parmi les phénomènes qui n'ont pas été expliqués par les différentes techniques de caractérisation présentées jusqu'ici, le changement rapide de contraste PEEM près de la transition de phase à 190°C a été étudié plus en détail à l'aide de techniques de caractérisation chimique *in situ*. La première technique utilisée à cet effet est le XPS *in situ*. Des spectres XPS ont donc été pris à plusieurs températures pendant le recuit (température de la pièce, 100°C, 150°C, 200°C, 260°C et 290°C), ainsi que pendant le refroidissement (230°C et 25°C). Ces spectres, pour les éléments présents sur la surface, sont présentés à la figure 6.9. Comme le montre cette figure, la surface est initialement composée de Au, de Sn, de O et de C. Il est à noter que la position initiale du pic de Sn correspond à du Sn oxydé, comme il sera discuté plus loin. Lorsque la température atteint 200°C, ce pic de Sn effectue une transition vers l'état métallique coïncidant avec l'apparition de pics de Ti oxydé. Peu de changements majeurs sont observés après cette transition.

Avant de discuter des compositions de chaque élément aux différentes températures, il est important de lier les principaux changements obtenus par XPS à la modification de la surface observée par PEEM. En effet, les mesures XPS ont confirmé qu'initialement la surface est composée de SnO₂ et de Au ayant un travail de sortie supérieur à l'énergie maximale d'émission de la lampe UV de 4.9 eV. Il est donc normal que le contraste PEEM initial soit sombre. Lorsque la transition a lieu, la surface devient recouverte de Au, de TiO_x et de Sn métallique. Le Au ne produira toujours aucun signal PEEM. Par contre, tel que discuté précédemment, le Sn et le TiO₂ devraient produire un signal PEEM important. Cette transition au niveau de la chimie de la surface explique donc le changement rapide de contraste PEEM. Le fait que cette transition coïncide avec la transition de phase δ et ζ' vers δ et ζ a été abordée précédemment. Le lien entre cette modification de la chimie de surface et la transition prédite par le diagramme de phase mérite toutefois d'être approfondi. Tout d'abord, il est clair d'après les multiples expériences effectuées, que la diffusion rapide de Ti à travers la couche

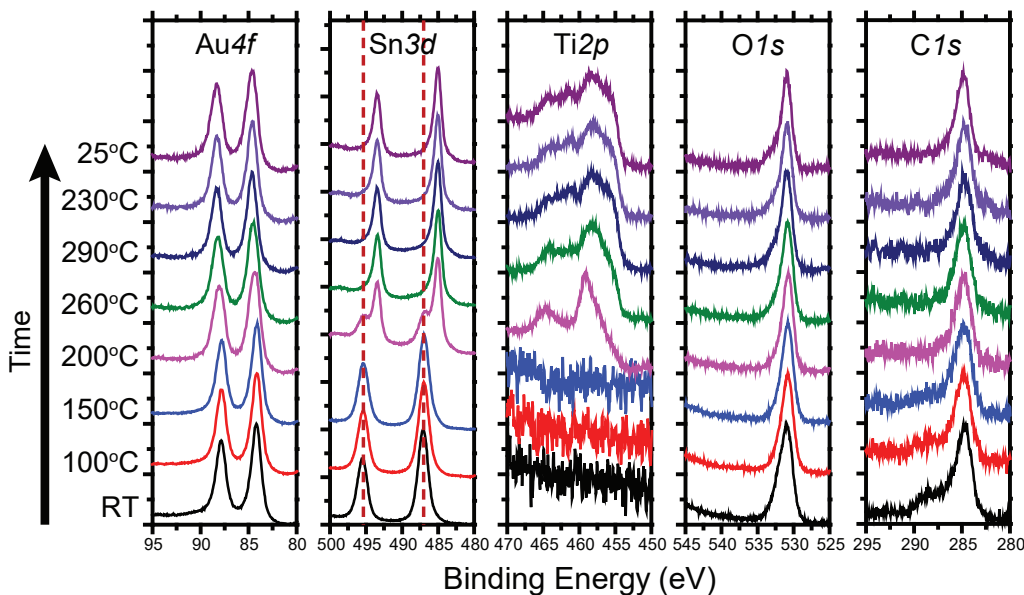


Figure 6.9 Spectres XPS haute résolution d'une surface de AuSn acquis *in situ* à différentes températures pour les pics Au4f, Sn3d, Ti2p, O1s et C1s.

de AuSn coïncide avec cette transition à 190°C prédite par le diagramme de phase. Cette transition s'accompagne d'une réorganisation de la microstructure par la formation de gros grains et, comme il est démontré plus loin, d'un déplacement des joints de grains entre les phases ζ et δ sous la couche d'oxyde en surface. En considérant que la diffusion d'atomes est beaucoup plus rapide au niveau des joints de grains qu'à travers les grains en soit, il n'est pas surprenant qu'une réorganisation aussi importante de la microstructure favorise la diffusion de Ti à travers la couche. De plus, puisque le Ti a une plus grande affinité que le Sn à O (Marakushev et Bezmen, 1971), lorsque le Ti atteint la couche de SnO_2 , il réduit graduellement cet oxyde, ce qui mène à la couche de TiO_x et au Sn métallique mesurés par XPS.

Analysons maintenant plus en détails la composition de la surface aux différentes températures. Ces compositions sont présentées dans le tableau 6.2. Il est important de mentionner que ces compositions sont normalisées et donc qu'une variation de la composition d'un élément affectera les autres compositions. Il est donc nécessaire d'identifier les compositions variant réellement et non simplement d'observer les valeurs. Débutons l'analyse par le C puisque cet élément a un impact négligeable sur la chimie des autres éléments. On remarque que le C est présent uniquement sous forme d'hydrocarbures (C_xH_y) adsorbés à la surface et de groupes carboxyles liés vraisemblablement à du Au ou Sn à la surface. La quantité d'hydrocarbures à la surface décroît de 18.6% à température de la pièce à 12.2% à 100°C.

Tableau 6.2 Compositions relatives mesurées par XPS des différents éléments pendant les recuits d'une couche de AuSn.

Orbitale	BE (eV)	Lien	Composition atomique ($\pm 1\%$)							
			25°C	100°C	150°C	200°C	260°C	290°C	230°C	25°C
C1s	285	C _x H _y	18.6	12.2	11.5	11.9	12	13.2	15.4	18.7
	289	M-COOH	4.4	1.9	1.8	0.2	0.3	0.3	0.9	0.3
O1s	531	M-O/-OH	36.8	42.3	43.5	38.6	37.9	36.8	34.8	32.8
	532-533	M-COOH	12.4	8.3	6.8	4.9	7.1	6.9	6.1	6.1
Au4f7	84.2	AuSn*	7.8	9.1	9.3	7	5.3	4.5	4.7	5.5
	84.4									
	84.5									
	84.7									
Sn3d5	485	Sn ⁰	0.6			14.7	15.4	16.3	16	15.6
	487.1	SnO ₂	19.3	26.3	27.1	5.5				
Ti2p3	455.6-455.9	TiO _x **				2.6	6.6	9.3	8.4	8
	457.3-457.5	TiO _y **				4.2	8.3	4.5	7.4	6.9
	458.5-459	TiO ₂				10.4	7	8.2	6.5	6.3

* Différentes compositions, tel que discuté plus bas.

** Où $1 \leq x \leq y \leq 2$

Cette concentration demeure constante à haute température pour finalement reprendre sa valeur initiale lorsque l'échantillon est refroidi. Ce comportement correspond à une désorption thermique des hydrocarbures à la surface en fonction de la température. Pour ce qui est des groupes carboxyles, leur concentration décroît avec la température pour devenir et demeurer négligeable à partir de 200°C. Étant donné que C est présent principalement sous forme d'hydrocarbures pendant le recuit, son impact sur la surface devrait être négligeable. Il est simplement important de tenir compte de sa concentration en lien avec la normalisation des autres éléments présents.

Pour ce qui est de l'oxygène, cet élément est présent sur la surface sous forme d'oxyde métallique et sous forme de groupes carboxyles. La concentration en O sous forme de groupes carboxyles est initialement de 12.4% et décroît lorsque l'échantillon est chauffé pour atteindre une concentration stable d'environ 6% pendant tout le reste de l'expérience. Bien que cette décroissance coïncide avec celle du C des groupes carboxyles, la concentration en O diminue de 50%, alors que celle du C devient négligeable. Pour ce qui est de la concentration en O sous forme d'oxydes métalliques, elle augmente légèrement suite à la diminution de la concentration en C, tel qu'attendu, et décroît graduellement pendant le recuit, passant de 43.5% à 150°C à 36.8% à 290°C. Cette diminution coïncide avec la transition à 190°C et est vraisemblablement causée par l'addition de Ti à la surface, ce qui diminue la concentration en O à travers la normalisation. En effet, les concentrations totales de Sn et de Ti passent de 27.1% à 37.4% (augmentation de 10.3%), alors que la concentration en O diminue de 11.3%

de sa valeur à 150°C. La diminution de la concentration en O sous forme d'oxyde métallique pendant le refroidissement peut, de façon similaire, être expliquée par l'augmentation de la concentration en C de la surface. Étant donné que la position du pic O1s associé aux oxydes métalliques ne se déplace pas pendant l'expérience, il n'est pas possible d'en tirer plus d'informations.

Avant d'analyser le comportement de Au, il est important de discuter de la signification de la position du pic. En effet, il est attendu que Au soit sous forme de phase de AuSn. Or la position du pic de Au a généralement tendance à être à plus haute énergie de liaison plus le contenu de Sn est important, comme le montre le tableau 6.3. On voit dans ce tableau que, bien que les auteurs n'obtiennent pas exactement les mêmes valeurs pour la position du pic Au4f7 des différentes phases de AuSn, la tendance est toutefois toujours la même : plus la concentration en Sn est élevée, plus l'énergie de liaison est élevée. Ceci étant dit, comme le montre le tableau 6.2, le pic Au4f7 est à une énergie de liaison de 84.2 eV avant la transition à 190°C, puis l'énergie de liaison augmente graduellement pour se stabiliser à 84.7 eV à 290°C et conserver par la suite cette énergie. Un tel comportement implique que la concentration en Sn dans le AuSn augmente suite à la transition de phase à 190°C. Puisque, lors de cette transition, le SnO₂ est remplacé par du TiO_x, une quantité importante de Sn métallique est alors disponible pour former des phases de AuSn enrichies en Sn, entraînant le déplacement du pic Au4f7. Normalement, des positions fixes de pics Au4f7 associées aux différentes phases sont attendues. Toutefois, ces positions sont très rapprochées et la coexistence de plusieurs pics n'est pas détectable. Il est donc plus facile de traiter uniquement un pic dont l'énergie de liaison change lors des traitements thermiques. Notons également que, comme il est discuté plus loin, la position du pic de Sn métallique n'apporte aucune information sur les phases de AuSn. Pour ce qui est de la concentration de la surface en Au, elle diminue de 9.3% à 150°C à environ 5% suite à la transition. Le Au se situant vraisemblablement sous la couche d'oxyde à la surface, la diffusion de Ti augmente l'écrantage du signal provenant du Au, ce qui explique que la diminution de la concentration de Au à la surface soit de près de 50%, alors que la dilution du signal des autres éléments est de l'ordre de 10%.

Là où l'énergie de liaison du pic Au4f7 varie d'environ 1 eV pour les différentes phases de AuSn, le pic de Sn3d5 ne varie que d'environ 0.1 eV (Taylor *et al.*, 1995). Il n'est donc pas possible d'utiliser ce pic pour obtenir de l'information supplémentaire sur les phases de AuSn présentes à la surface. Par contre, l'énergie de liaison du Sn sous forme de SnO₂ est environ de 1.5 eV plus élevée que sous forme métallique (Taylor *et al.*, 1995; Wagner *et al.*, 1979). Bien que les deux pics de Sn3d5 mesurés aient des énergies de liaison différant de 2.1 eV, ils proviennent vraisemblablement de Sn métallique et de SnO₂. Il est à noter que, d'après les concentrations en Sn oxydé et en O lié à des métaux, l'oxyde de Sn serait plutôt sous la forme

Tableau 6.3 Position du pic XPS Au4f7 pour les phases de AuSn d'après différentes références.

Phase	Wagner <i>et al.</i> (1979)	Renault <i>et al.</i> (2012)	Taylor <i>et al.</i> (1995)
Au	83.9 eV	83.9 eV	
ζ -Au ₅ Sn (10.0 at%)			84.14 eV
ζ -Au ₅ Sn (14.0 at%)			84.2 eV
ζ' -Au ₅ Sn			84.3 eV
δ -AuSn	84.1 eV	84.5 eV	84.9 eV
η -AuSn ₄	85 eV	85 eV	

SnO_{1.6}. Le passage de l'état oxydé à l'état métallique provoqué par la transition de phase à 190°C a déjà été mentionné. Par contre, on peut également remarquer que la composition en Sn à 150°C de 27.1% diminue à environ 16% après la transition. Cela représente une diminution de 40%, ce qui est largement supérieur à l'effet attendu de la normalisation du signal après l'ajout de Ti à la surface. Il est donc raisonnable de croire que, puisque cette diminution de la concentration en Sn est similaire à la diminution de la concentration de Au, le Sn se retrouve également principalement sous la couche d'oxyde et que cette diminution provient de l'écrantage créé par celle-ci. Cette explication implique également que le Sn expulsé de la couche de SnO₂ se retrouve à l'interface entre le AuSn et le TiO_x, créant ainsi une augmentation locale de la concentration en Sn de la couche de AuSn, ce qui est en accord avec le déplacement du pic de Au4f7.

De nombreux oxydes de Ti sont mentionnés dans la littérature (Hashimoto et Tanaka, 2002), incluant TiO₂, Ti₂O₃, Ti₅O₃, TiO, Ti₂O, Ti₃O. Les états du Ti sont toutefois généralement notés sous la forme Ti⁴⁺, Ti³⁺ et Ti²⁺ correspondant respectivement à TiO₂, Ti₂O₃ et TiO. Une revue de la littérature de la position du pic Ti2p3 de ces différents niveaux d'oxydation a été effectuée par Biesinger *et al.* (2010) et ces positions sont résumées dans le tableau 6.4. On peut remarquer dans le tableau 6.2 que les énergies de liaison des pics XPS associés au Ti s'approchent des valeurs rapportées dans le tableau 6.4, ce qui signifie que $x \approx 1$ et $y \approx 1.5$. Il est donc possible d'approximer la concentration en O liée au Ti à partir des concentrations des différents états du Ti. Ce calcul grossier donne une concentration estimée de O de 90±4% de la valeur mesurée. Cela signifie que les états d'oxydation présents dans le matériaux ne doivent pas différer largement des états Ti⁴⁺, Ti³⁺ et Ti²⁺. Par contre, la concentration respective de ces différents états d'oxydation n'est pas constante pendant les recuits. En effet, bien que la concentration en métal oxydé (Ti et Sn) demeure stable à environ 27%, le Ti oxydé est initialement (à 200°C) majoritairement sous forme de TiO₂ et les concentrations des différents états d'oxydation deviennent similaires pendant le recuit. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que le Ti a une plus grande affinité à O que le Sn. Ainsi, lorsque le

Ti atteint la couche d'oxyde initialement, il aura tendance à rapidement réduire le Sn et à former un oxyde complet (TiO_2). Lorsque le SnO_2 est complètement réduit, un équilibre s'établit entre les différents états d'oxydation à partir de la quantité de O disponible. Il est raisonnable de croire que, si le recuit avait été plus long ou si la couche de Ti initiale était plus épaisse, le Ti serait majoritairement sous forme de TiO .

Tableau 6.4 Position du pic XPS $\text{Ti}3p2$ pour les différents niveaux d'oxydation (tiré de Biesinger *et al.* (2010))

Phase	$\text{Ti}2p3$ (eV)	Écart type ($\pm\text{eV}$)	Nombre de citations
Ti^0	453.86	0.32	8
Ti^{2+}	455.34	0.39	8
Ti^{3+}	457.13	0.35	8
Ti^{4+}	458.66	0.22	13

L'effet des recuits sur la chimie et la morphologie de la surface ont été étudiés séparément par XPS et PEEM respectivement, mais le lien exact entre ces informations n'est pas établi avec certitude. Pour palier à ce manque, des mesures AES *in situ* ont été faites. Comme le montre la figure 6.10(a), après un recuit au dessus de la transition à 190°C , l'apparence par SEM est similaire à celle obtenue par PEEM. En effet, la surface devient vallonnée et on retrouve des taches pâles partout sur la surface. Une image d'une tache pâle faisant environ $3\ \mu\text{m}$ de diamètre est d'ailleurs présentée à la figure 6.10(b). Cette image montre également la présence de nombreux agrégats brillants sur la surface, mais pas sur les taches pâles. De plus, on remarque une zone d'environ $500\ \text{nm}$ de largeur autour de la tache pâle dans laquelle les agrégats brillants sont beaucoup moins présents. Finalement, la figure 6.10(c) montre une zone entre les tache pâles sur laquelle on peut voir que les agrégats brillants ont des dimensions variables, mais que les plus gros ont des diamètres de l'ordre de $50\ \text{nm}$. La figure 6.10(d) est une image PEEM de la surface du AuSn après un recuit similaire à celui effectué aux figures 6.10(a-c) et est présentée pour fin de comparaison.

Une fois les différents éléments de la surface identifiés, des spectres Auger sont pris sur chacun de ces éléments et sont présentés à la figure 6.10(e). Il est à noter qu'une analyse détaillée des compositions et des états chimiques de la surface a déjà été effectuée à l'aide du XPS et donc que l'analyse ici se base directement sur cette dernière. Les éléments à identifier à partir des spectres Auger sont donc la présence des principaux éléments (Ti, Sn et O), ainsi que l'oxyde en présence (TiO_x ou SnO_x). Notons que du Ti à l'état métallique n'a pas été mesuré par XPS. L'identité de l'oxyde devra donc être déterminée à partir des pics de Sn qui sont à une énergie cinétique $5.5\ \text{eV}$ inférieure lorsque sous forme oxydée plutôt que métallique (Powell, 1979). Les positions des différents pics Auger analysés sont présentés au tableau 6.5 et sont

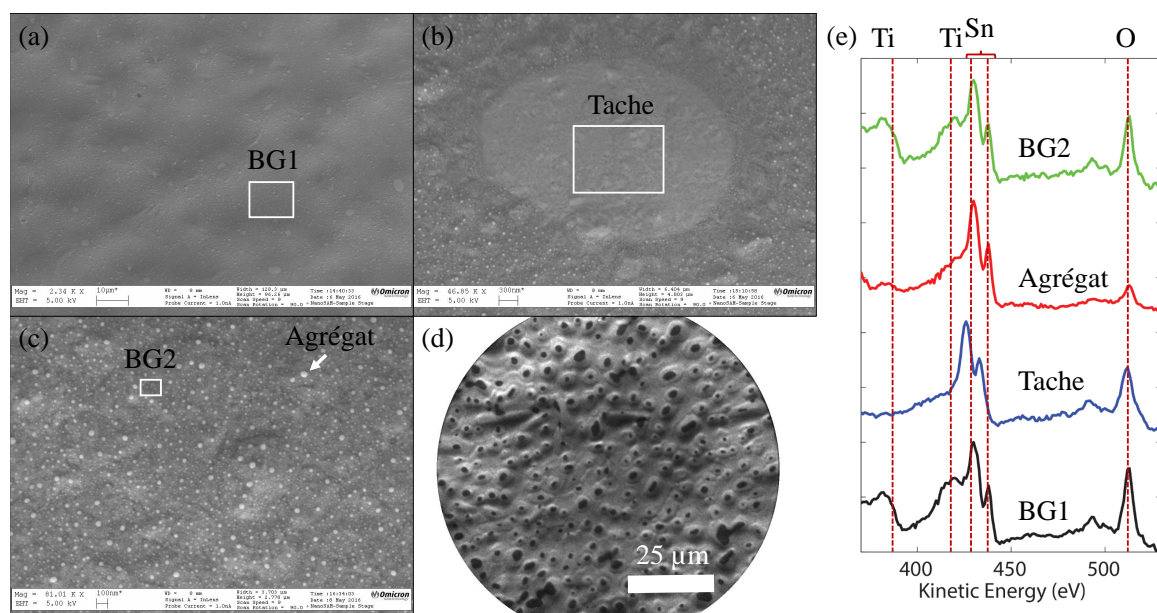


Figure 6.10 (a) Image SEM de la surface après un recuit dépassant la transition à 190°C montrant que la surface est vallonnée et recouverte de taches pâles, tel qu'illustré en (b). (c) Image SEM de la surface entre les taches pâles montrant la présence de nombreux agrégats brillants. (d) Image PEEM lors d'un recuit au dessus de la transition à 190°C afin de montrer la ressemblance par rapport aux images SEM. (e) Spectres Auger des différentes zones de la surface, soient les taches pâles, les agrégats brillants et le fond entre ces derniers (BG1 et BG2).

les positions utilisées pour les lignes pointillées à la figure 6.10(e). Notez que la position de la ligne associée au pic de O correspond à l'état TiO_2 . À partir de ces positions de pic Auger, il est possible d'identifier l'origine des différentes zones de la surface. En effet, le pic de Ti n'est pas visible au niveau de la tache pâle et les pics de Sn sont décalés à une énergie cinétique plus basse, signifiant qu'il s'agit de SnO_x n'ayant pas encore été réduit par le Ti. Il est attendu que le pic de O soit également légèrement décalé, mais ce décalage n'est pas observé. Pour ce qui est des agrégats, les pics de Sn sont à la position attendue pour du Sn à l'état métallique et les pics de Ti et O sont très faibles, signifiant qu'il s'agit d'agrégats de Sn ou de AuSn. Notons que la petite taille des agrégats couplée à la dérive thermique du système après recuit font en sorte qu'il n'a pas été possible de mesurer seulement l'agrégat en excluant complètement le TiO_x . Finalement, deux mesures du fond (l'espace entre les taches pâles) ont été prises, montrant qu'il s'agit d'un mélange de Sn métallique provenant des agrégats et de TiO_x . Ces mesures sont donc en accord avec les données XPS présentées précédemment. Finalement, rappelons que le système utilisé ne permet pas une mesure fiable de Au, faisant en sorte qu'il n'a pas été possible d'identifier avec certitude les éléments formant les agrégats.

Tableau 6.5 Positions des pics Auger de Sn, Ti et O.

Pic	Énergie cinétique (eV)	Écart type (\pm eV)	Source
Ti ⁰ L23M23V	418		Tass <i>et al.</i> (1995)
Ti ⁰ L23M23M23	387		Tass <i>et al.</i> (1995)
Sn ⁰ M4N45N45	437.39	0.15	NIST (7 références)
Sn ⁰ M5N45N45	428.92	0.08	NIST (3 références)
O (TiO_2) KVV	512.4		Wagner <i>et al.</i> (1980)
O (SnO_2) KVV	509		Powell (1979)

Maintenant qu'une compréhension plus approfondie des modifications de la morphologie et de la chimie de la surface a été acquise, il est possible de corréler ces informations avec le contraste PEEM de la figure 6.5. En effet, il a déjà été établi que le travail de sortie du SnO_2 et de Au font en sorte qu'ils produisent un signal PEEM très faible, alors que ceux du Sn et du TiO_2 font en sorte qu'ils devraient apparaître clairs en PEEM. Sur les images PEEM, la surface du AuSn est formée de taches sombres dans un fond clair. D'après les analyses chimiques, ces taches sombres devraient être composées de SnO_2 n'ayant pas encore réagit, ce qui explique leur faible signal PEEM. Pour ce qui est du fond clair, il s'agit d'un mélange d'agrégats et de TiO_2 . Or puisque les agrégats sont formés soit de Sn ou de AuSn, ils devraient produire un signal PEEM, tout comme le TiO_2 . Il est donc normal que la majorité de la surface du AuSn apparaisse claire en PEEM.

Lors de la plupart des recuits effectués, un faible nombre de craques se sont formées pendant le

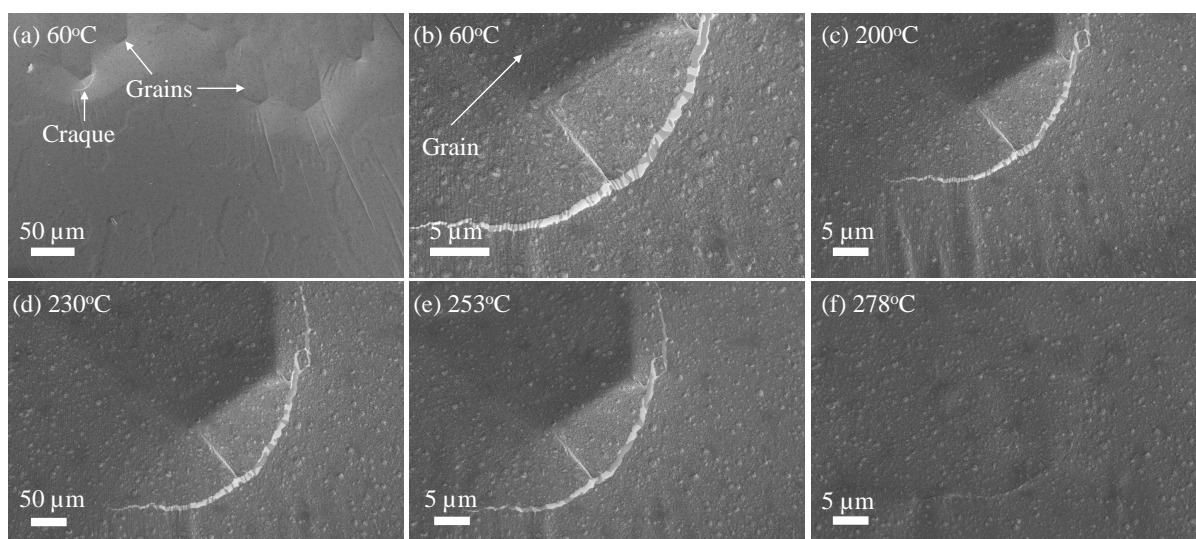


Figure 6.11 (a) Image SEM d'une couche de AuSn ayant été refroidie à 60°C après un recuit au dessus du point de fusion. On remarque la formation de gros grains et la présence d'une craque dans l'oxyde à la surface près d'un de ces gros grains. L'échantillon est maintenu sous UHV tout le long de l'expérience. (b) Image SEM montrant la craque mentionnée en (a). (c-f) Images SEM montrant le comportement de la craque pendant un recuit jusqu'à la fonte du AuSn. Lorsque la température augmente au dessus de 190°C, les grains visibles sous la surface changent de forme et ces changements sont de plus en plus rapides quand la température augmente. Lorsque la température atteint le point de fusion du AuSn en (f), le gros grain disparaît et la craque se referme.

refroidissement de l'échantillon. Le comportement d'une de ces craques a été étudié lorsque l'échantillon est recuit jusqu'à haute température par SEM *in situ*. Les images obtenues sont présentées à la figure 6.11. Comme le montre la figure 6.11(a), les craques se forment généralement près des gros grains, là où les contraintes dans la couche d'oxyde sont les plus importantes. De plus, cette figure met en évidence la faible densité de craques présentes sur la surface. La figure 6.11(b) est un agrandissement de cette même craque. On voit sur cette image les deux phases ζ' en clair et δ plus sombre provenant de la solidification du liquide eutectique. On remarque également qu'il est possible de voir le prolongement de ces phases sous la couche d'oxyde, mais que la différence de contraste est largement atténuée par l'oxyde. Les images SEM de la figure 6.11 sont prises à une tension d'accélération des électrons de 10 kV. Une tension d'accélération de 15 kV aurait donné un contraste plus clair tel qu'obtenu sur des images qui ne sont pas présentées dans ce document. Finalement, le gros grain visible à la figure 6.11(b) a un contraste sombre similaire à la phase δ . Puisque les compositions des puces mesurées par XRF sur la tranche d'où provient cet échantillon sont de 77.6 ± 3.1 wt% de Au, l'échantillon utilisé est vraisemblablement légèrement plus riche en Sn que la composition eutectique. Il est donc attendu que la phase formée initialement pendant le refroidissement et constituant les gros grains soit la phase δ . Cette analyse est également en accord avec les données XRD présentées à la figure 6.8.

Lorsque la température de l'échantillon atteint 190°C, les phases δ et ζ' sous la couche d'oxyde deviennent δ et ζ , tel que discuté précédemment. Cette transition s'accompagne de variations des tailles et dispositions des grains dans la couche, variations qui sont plus importantes plus la température est élevée. En effet, à 200°C (figure 6.11(c)) la disposition des phases visibles dans la craques est similaire à la disposition initiale de la figure 6.11(b). Par contre, lorsque la température atteint 230°C (figure 6.11(d)), la disposition diffère considérablement, en particulier dans le bas de l'image, où on observait précédemment une séparation lamellaire des phases. Lorsque la température atteint 253°C (figure 6.11(e)), la disposition des grains est complètement différente et la taille moyenne de chacune des phases semble considérablement plus grande que la taille moyenne initiale. Finalement, lorsque l'échantillon atteint la température de fonte de l'alliage eutectique, le gros grain devient liquide, relaxant soudainement les contraintes dans la couche d'oxyde et refermant la craque, comme le montre la figure 6.11(f).

6.3.3 Étude *in situ* PEEM sur des *seal rings* de AuSn

Les études présentées à la section 6.3.2 sont effectuées sur des couches de AuSn complètes pour faciliter la compréhension et l'analyse des changements de chimie et de morphologie de la couche de AuSn pendant les recuits. L'objectif de ce chapitre est toutefois d'obtenir une

meilleure compréhension de l'effet de ces recuits sur les surfaces impliquées dans les collages eutectique et TLP AuSn. Or, pour ces collages, des *seal rings* de AuSn sont utilisés et non des couches uniformes. Il est donc important de transposer les connaissances acquises sur un système représentatif de celui utilisé pour le collage, c'est-à-dire de répéter la mesure *in situ* PEEM, mais sur un échantillon ayant des *seal rings* de AuSn. Quelques images PEEM de cette mesure sont présentées à la figure 6.12. Bien que la plupart des éléments étudiés à la section 6.3.2 sont également observés lors de cette mesure, on trouve plusieurs différences majeures.

Initialement, à la figure 6.12(a), on observe un *seal ring* sombre de 50 μm de largeur et traversant la région mesurée. Bien que ce ne soit pas visible sur cette image, deux zones de 50 μm de largeur de Au suivies de deux autres *seal rings* sont présents de chaque côté de ce *seal ring* central. La région apparaissant claire autour du *seal ring* est donc constituée de Au. Il est surprenant d'observer un tel contraste pour un matériau qui, d'après son travail de sortie, devrait produire un signal négligeable en PEEM. Toutefois, comme le montre la figure 6.12(b), en chauffant l'échantillon, cette section devient très sombre, jusqu'à ce qu'on observe un signal brillant partant du *seal ring* et recouvrant graduellement la région. Ce signal brillant provient vraisemblablement de la diffusion du Sn dans la couche de Au, alors que le contraste initial de la couche de Au est probablement dû à la couche d'hydrocarbures mesurés par XPS et qui désorbent pendant le recuit. Lorsque la température atteint 175°C (figure 6.12(c)), la diffusion de Sn recouvre complètement la couche de Au. Entre 183 et 193°C (figures 6.12(d) et (e)), la formation de gros grains accompagnée de la diffusion de Ti à travers la couche de AuSn entraînant le changement de contraste de la surface largement décrites précédemment sont observées. Entre 230 et 275°C (figures 6.12(f) et (g)), les grains deviennent moins nombreux, mais plus gros. On remarque également à la figure 6.12(g) que la couche de Au entre les *seal rings* semble devenir graduellement liquide, fusion qui est initiée près des *seal rings* et qui se propage vers le centre de la couche de Au. Lorsque la température atteint 310°C (figure 6.12(h)), les couches de AuSn et de Au (qui est vraisemblablement devenu du AuSn eutectique) deviennent complètement liquide. Notons qu'une telle température de fusion complète du AuSn correspond à une composition d'environ 77wt% de Au d'après le diagramme de phase, ce qui s'approche de la composition attendue. En poursuivant le recuit, le AuSn liquide semble quitter la zone où le *seal ring* était initialement au profit de la superficie initiale de la couche de Au, comme le montre la figure 6.12(i). Par la suite, l'échantillon a été refroidi jusqu'à température de la pièce, mais sans observer de différences notables de la surface.

Les différences majeures entre cette mesure PEEM et celle effectuée sur une couche continue de AuSn sont donc :

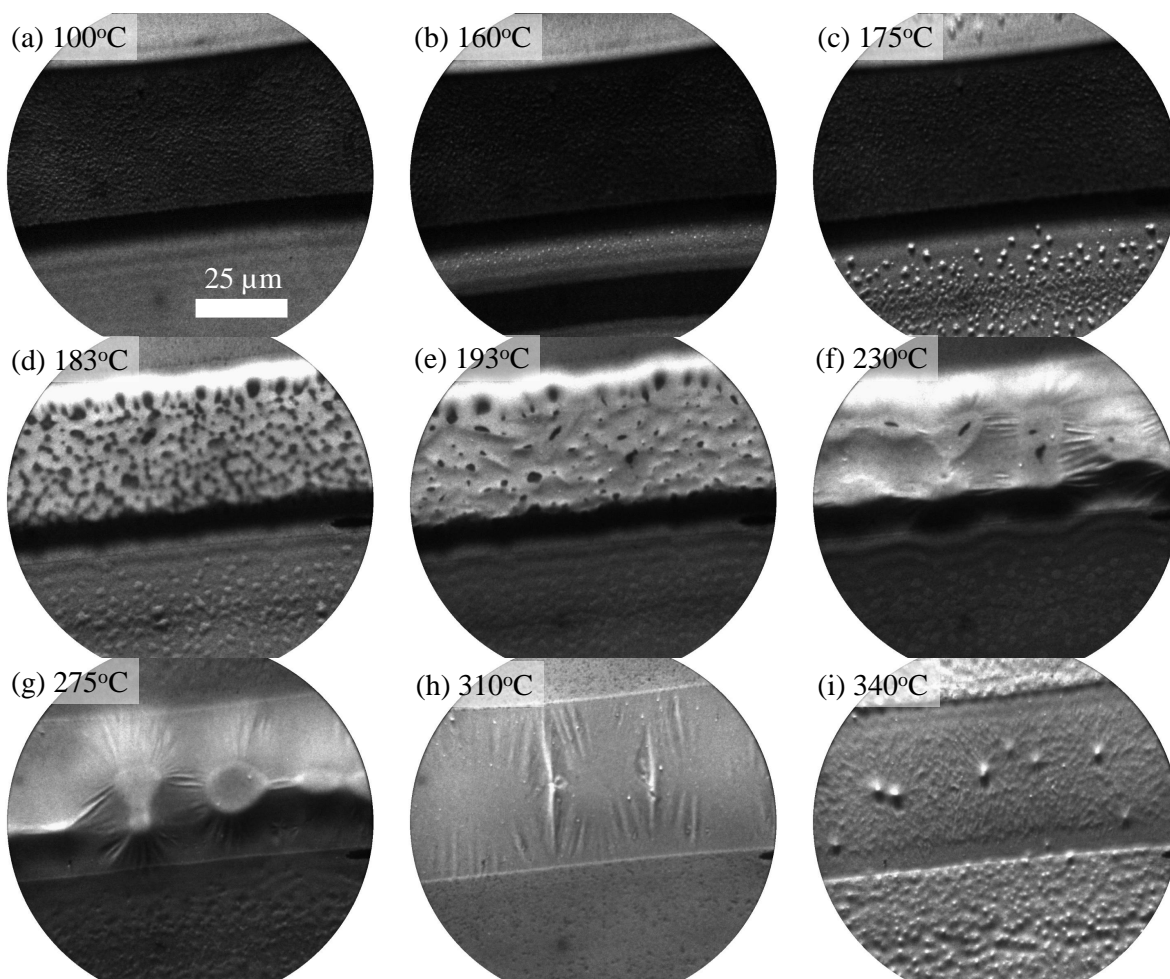


Figure 6.12 Images PEEM d'un *seal ring* de AuSn de 50 μm de largeur plaqué sur un empilement de Ti/TiN/Ti/Au pendant un recuit *in situ*. Un changement de contraste drastique est visible entre 175 et 183°C, correspondant à la transition de phase du AuSn à 190°C, suivi d'une formation de gros grains et de taches sombres. La taille des grains augmente avec la température jusqu'à ce qu'ils soient consommés par le liquide eutectique au dessus de 280°C. En poursuivant le recuit le AuSn semble quitter le *seal ring* pour se répandre sur la couche de Au autour des *seal rings*. L'apparence de la surface demeure inchangée lors du refroidissement de l'échantillon.

1. la diffusion de Sn à partir du *seal ring* immédiatement avant le changement de contraste provenant de la diffusion du Ti à travers la couche de AuSn,
2. le déplacement du liquide eutectique à partir du *seal ring* vers la couche de Au suivant la fonte complète de la couche de AuSn,
3. l'absence de changement de la surface pendant le refroidissement de l'échantillon.

Il est évident que ces trois différences majeures sont directement causées par la géométrie de l'échantillon utilisé. Une analyse détaillée des phénomènes expliquant le comportement des couches de AuSn, ainsi que l'implication de ce comportement sur les collages eutectique et TLP AuSn est présentée à la section 6.4.

6.4 Discussion

Tous les résultats présentés dans ce chapitre indiquent que la transition de phase du AuSn à 190°C de δ et ζ' à δ et ζ coïncide avec la réduction du SnO₂ en TiO₂ suite à la diffusion du Ti à travers la couche de AuSn. Le processus liant ces deux phénomènes mérite toutefois une discussion plus approfondie. En effet, l'accélération de la diffusion du Ti par le déplacement des joints de grains suite à la transition de phase à 190°C est logique, mais l'impact de la couche de Au entre le Ti et le AuSn n'a pas été exploré. Comme il a été démontré à la section 6.3.3, peu de temps avant que la diffusion du Ti ne soit observée, le contraste PEEM de la couche de Au entre les *seal rings* augmente graduellement à partir de ces *seal rings* vers le centre de la couche de Au. Puisque cette augmentation du signal PEEM n'a pas lieu uniformément sur la couche de Au, mais se produit graduellement à partir des *seal rings*, on peut en déduire qu'il ne s'agit pas simplement de la diffusion du Ti à travers la couche de Au. En effet, puisque le Ti a un travail de sortie de 4.33 eV (Michaelson, 1977), une diffusion uniforme du Ti créerait une augmentation uniforme et non graduelle du signal PEEM de la couche de Au. Sachant que l'augmentation du contraste PEEM est initiée et augmente à partir du *seal rings*, une hypothèse peut être émise :

- À l'approche de la transition à 190°C le Sn diffuse graduellement dans la couche de Au pour former une des phases du AuSn. En poursuivant le recuit, le déplacement des joints de grains permet éventuellement la diffusion du Ti qui mène à la réduction du SnO₂.

Cette hypothèse implique que le Ti ne diffuse pas à travers la couche de Au avant que celle-ci soit remplacée par une couche de AuSn. Un tel comportement est cohérent avec une étude de la diffusion du Ti à travers le Au ayant montré qu'environ 10 heures sont nécessaires pour que le Ti traverse une couche de Au de 260 nm à 200°C (Martinez *et al.*, 2010). En effet, moins

de 20 minutes sont nécessaires pour que, dans notre expérience, l'échantillon passe de 100 à 200°C, faisant en sorte que, bien que la couche de Au ne soit que de 50 nm, la diffusion du Ti à travers celle-ci avant la transformation en AuSn est très peu probable. Il est également à noter que des recuits de 6 heures à 175°C ont été tentés sur des échantillons similaires et la présence de Ti à la surface n'a pas été observée, confirmant que la transition de phase du AuSn à 190°C est nécessaire pour faciliter cette diffusion.

Un second aspect méritant discussion est le très faible délais entre le moment où la diffusion de Sn entre les *seal rings* recouvre complètement la surface de Au et la formation de TiO_2 à la surface du AuSn. En effet, là où le recouvrement de la surface de Au par le Sn nécessite environ 10 minutes, le changement de contraste de la surface du AuSn débute moins de 5 secondes après ce recouvrement. Ce faible délais entre les deux phénomènes peut s'expliquer de trois façons :

1. Il s'agit purement d'une coïncidence.
2. Le recouvrement de la couche de Au par le Sn doit être complété pour que la diffusion du Ti puisse avoir lieu.
3. Le recouvrement de la couche de Au cause la diffusion du Ti.

Examinons maintenant chacune de ces explications. Premièrement, bien qu'une coïncidence soit très peu probable, la température enregistrée lorsque la couche de Au est complètement recouverte de Sn est environ 175°C, ce qui, en considérant l'imprécision de lecture de la température, est près de 190°C. Ensuite, bien que le recouvrement de la couche de Au se fasse graduellement sur une longue période de temps, la rapidité de ce phénomène augmente avec la température. Ainsi, si la température avait été augmentée très rapidement à 190°C, il est possible que ces deux phénomènes auraient eu lieu simultanément. Malgré tout, il est difficile d'envisager que ces deux phénomènes soient indépendants.

Pour ce qui est de la seconde explication, elle implique que la diffusion de Sn sur la couche de Au limite la diffusion du Ti à travers la couche de AuSn. Examinons maintenant les phénomènes pouvant expliquer une telle limitation. Premièrement, comme il a été mentionné précédemment, la cause de la diffusion rapide du Ti à travers la couche de AuSn est le déplacement des joints de grains suivant la transition de phase à 190°C. Ainsi, si les atomes de Sn à la frontière entre le AuSn et le Au préfèrent diffuser à la surface de Au plutôt que transformer la couche de Au en AuSn, alors la surface doit être complètement recouverte avant de transformer la couche de Au. Or cette transformation est nécessaire pour faciliter la diffusion du Ti. Cette explication est toutefois improbable étant donnée la grande largeur du *seal ring*, faisant en sorte que l'interaction entre le AuSn et le Au en son centre devrait

être indépendant de l'interaction entre ces mêmes couches sur les côtés du *seal ring*.

En ce qui concerne la troisième hypothèse, bien qu'elle expliquerait la chronologie de ces deux phénomènes, aucun scénario réaliste où le recouvrement total de la surface cause la diffusion rapide du Ti ne semble cohérent.

Les descriptions précédentes sont basées sur l'hypothèse que la vague de contraste visible sur la couche de Au provient de la diffusion du Sn. Ceci n'a toutefois pas été mesuré expérimentalement et il n'est pas impossible que cette vague de contraste provienne du Ti. Comme il a déjà été mentionné, il n'est pas réaliste, d'après la littérature, que le Ti diffuse à travers la couche de Au avant la transition à 190°C. Par contre, il n'est pas impossible que, avant que la vague ne soit visible, la couche de Au sous le *seal ring* n'ait réagit avec le Sn pour former des phases de AuSn. En admettant que cette formation facilite la diffusion du Ti, alors le Ti pourrait diffuser à travers cette couche et s'accumuler à l'interface entre la couche initiale de Au et le AuSn. Puisque la couche de AuSn est beaucoup plus épaisse que la couche de Au, le Ti ne parviendrait alors pas à traverser cette dernière. Cette transformation de Au à AuSn pourrait lentement se propager entre les *seal rings*, permettant au Ti d'atteindre la surface et de diffuser à son tour sur la couche de Au. On obtiendrait alors deux fronts de propagation, soit pour la formation du AuSn et la diffusion du Ti à la surface. Comme le montre la figure 6.12(b), le recouvrement de la surface semble effectivement prendre la forme de deux fronts de propagation se déplaçant simultanément.

En admettant le précédent scénario, le lien entre la propagation de la vague entre les *seal rings* et la réduction du SnO_2 à la surface du AuSn mérite une discussion plus approfondie. Les deux possibilités sont, soit une coïncidence, ou encore que le Ti atteignant l'interface entre la couche initiale de Au et la couche de AuSn diffuse sur la surface de Au jusqu'à ce que celle-ci soit recouverte avant de pouvoir diffuser à travers le AuSn. Une coïncidence est, encore une fois, très peu probable, mais pas impossible. Pour ce qui est de la seconde possibilité, elle est peu probable car, comme il a été mentionné précédemment, étant donnée la grande largeur du *seal ring*, la diffusion du Ti en son centre devrait être indépendante de ce qui se passe sur la couche de Au. Bref, le scénario exact expliquant pourquoi ces deux phénomènes s'enchaînent avec un aussi faible délais n'est pas clairement établi.

Comparons maintenant les connaissances acquises par rapport au comportement pendant les recuits du AuSn avec les résultats obtenus lors des tests de collage présentés au chapitre 4. De façon générale, la qualité des collages impliquant du AuSn (TLP et eutectique) a toujours été moins bonne vis-à-vis du AuSn plaqué que vis-à-vis de la couche de Au. Cette moins bonne qualité s'illustre par deux facteurs, soient la présence de craques principalement vis-à-vis du AuSn et, lorsque présentes, les cavités se retrouvent toujours dans la région centrale

du *seal ring*. Pour ce qui est des craques, leur origine est vraisemblablement la couche de SnO_2 initiale, qui est transformée en TiO_2 pendant le collage. Il est à noter que, même après différents nettoyages pour éliminer l'oxyde épais à la surface du AuSn, l'interface de collage est toujours facilement identifiable, indiquant que l'impact de la couche d'oxyde n'est pas parfaitement éliminé. Pour ce qui est des cavités, la mesure présentée à la figure 6.12 a montré que, pendant les recuits, le AuSn tend à quitter son emplacement initial pour s'accumuler vis-à-vis de la couche initiale de Au. Ainsi, pendant le recuit avant contact, la majorité du AuSn doit quitter le *seal ring*. Ce résultat explique également pourquoi l'interface de collage ne se retrouve pas à la position attendue, tel que discuté à la section 4.3.2. La tendance du AuSn à quitter l'emplacement initial du *seal ring* signifie que la tension de surface AuSn- TiO_2 est plus élevée que la tension de surface AuSn-vide. De plus, puisque les cavités ont tendance à se retrouver vers le centre du *seal ring*, la tension de surface TiO_2 -vide doit être plus faible que la tension de surface AuSn-vide. Finalement, dans la mesure présentée à la figure 6.12, le AuSn liquide quitte le *seal ring* et semble se solidifier pendant le recuit puisqu'aucun changement n'est observé lors du refroidissement de l'échantillon. Ce comportement provient du fait que la couche de Au recouvre complètement l'échantillon pour ce test. Ainsi, le réservoir de Au est suffisamment important pour que le AuSn se transforme complètement en Au_5Sn , de façon similaire à un collage TLP. Le AuSn est alors stable jusqu'à température de la pièce. Une telle solidification du AuSn n'aura toutefois pas lieu pendant le recuit précédant les collages TLP et eutectique puisque, pour ces tests, la couche de Au n'est présente que vis-à-vis des *seal rings* rendant le réservoir de Au insuffisant pour créer cette solidification.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la stabilité thermique d'empilements de Si/Ti/TiN/Ti/Au/AuSn a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation *in situ* et *ex situ*. Des mesures TEM avant recuit ont démontré que le AuSn est composé principalement de grains allongés de phases δ -AuSn et ζ' - Au_5Sn ayant des tailles variant entre 200 et 500 nm par entre 1 et 1.5 μm . Ces mesures ont également montré la présence d'une couche de SnO_2 d'environ 9 nm à la surface de la couche de AuSn. Une orientation préférentielle des grains a été identifiée à l'aide de mesures XRD avant recuit.

Les mesures *in situ* effectuées se divisent en deux catégories : celles faites sur des couches complètes de AuSn et d'autres faites sur des *seal rings*. Les mesures *in situ* PEEM pendant le recuit des couches de AuSn complètes ont fait ressortir un changement de contraste rapide de la surface suivant la transition de phase du AuSn à 190°C, ainsi que la présence d'une couche recouvrant la surface et se retrouvant sous contrainte suite à la formation de gros grains.

Les mesures XPS et AES ont permis d'identifier l'origine de ce changement de contraste, soit une réduction du SnO_2 en TiO_2 et la formation d'agrégats composés, entre autre, de Sn métallique. Les mesures XRD avant et après recuits ont montré que les gros grains sont composés de phase δ -AuSn, ce qui a été confirmé par SEM. Des craques dans la couche d'oxyde ont également été observées lors de ces mesures SEM et des recuits ont mis en évidence le déplacement des joints de grains aux températures de plus de 190°C . Une fois le point de fusion du AuSn atteint, ces craques se referment, prouvant qu'elles sont causées par les contraintes dans la couche d'oxyde provenant de la formation des gros grains.

Le changement de contraste et la présence d'une couche sous contrainte créée par la formation de gros grains ont également été identifiés dans les mesures *in situ* PEEM sur des *seal rings*. En plus de ces phénomènes, un contraste clair se propageant entre les *seal rings* immédiatement avant la transition à 190°C et dont l'origine n'est pas bien comprise a été mesuré. De plus, le AuSn liquide quitte son emplacement initial lorsque la température de fusion du AuSn est atteinte. Aucun changement n'est observé pendant le refroidissement de l'échantillon. Ces deux derniers phénomènes sont causés par la couche de Au recouvrant complètement l'échantillon, fournissant un réservoir au AuSn suffisant pour permettre la transition vers la phase ζ -Au₅Sn stable à température de la pièce.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de cette thèse est d'optimiser le procédé de collage de gaufres de Si pour l'encapsulation hermétique de caméras infrarouges à l'aide d'une compréhension avancée de la stabilité thermique des matériaux utilisés. Ce projet fait partie dans une collaboration industrielle majeure entre Teledyne DALSA Semiconducteur, l'Université de Sherbrooke, l'École Polytechnique de Montréal et le Centre de Collaboration MiQro Innovation. Trois techniques de collage ont été tentées afin de réaliser cette encapsulation, soient la thermocompression de Au et les collages TLP et eutectique AuSn. La qualité des collages a été évaluée par plusieurs techniques, notamment l'observation SEM de coupes FIB, le SAM et différents tests d'herméticité. Pour ce qui est de la stabilité thermique des matériaux, elle a été étudiée à l'aide de plusieurs techniques *in situ* (PEEM, AES/SEM, XPS) et *ex situ* (SEM, EDX, XRD, TEM). Dans ce chapitre, les principaux résultats sont d'abord résumés, soient l'optimisation du collage ainsi que la résolution des différents problèmes rencontrés, suivis des limitations du procédé de collage obtenu et d'une description de diverses améliorations à la solution proposée. Ensuite, l'importance de cette thèse sur le déroulement du projet industriel est décrite. Finalement, une réflexion est faite sur le fonctionnement de cette collaboration de grande envergure.

7.1 Synthèse des travaux

7.1.1 Résumé des résultats

La première technique de collage tentée dans cette thèse est la thermocompression de Au. Les masques nécessaires à la microfabrication des *seal rings* n'étant pas disponibles lors des premiers tests, les collages initiaux ont été faits sur des piliers cylindriques gravés par DRIE dans le Si. Sur ceux-ci, des couches de Ti, TiN et Au sont déposées dans cet ordre par pulvérisation. La pression appliquée lors de ces tests est de 220 MPa, alors que la température est de 375 ou 400°C pendant 30 ou 60 minutes. Pour tous ces collages, de nombreuses craques se forment sur les tranches, ce qui a mené à la première étude de l'optimisation de la stabilité de la barrière anti-diffusion du chapitre 5. Cette optimisation a démontré que la stabilité de la barrière est grandement améliorée par l'exposition du TiN à l'atmosphère, processus appelé *stuffing*. Suite à cette étude, il est devenu évident que la formation de paroi par DRIE n'est pas appropriée puisque des craques sont initiées là où il y a échange entre Au

et Si. Or le recouvrement de parois verticales par pulvérisation n'est pas optimal, rendant la barrière de TiN inefficace. La seconde série de tests de collage a donc été effectuée sur des *seal rings* plus larges que les *seal rings* du design final. Pour permettre d'augmenter la pression appliquée pendant le collage tout en respectant les limitations de l'appareil, seule une fraction des *seal rings* a été fabriquée. Six paires de tranches ont été collées à 350°C pendant 30 minutes à 3 pressions appliquées (10, 19 et 35 MPa). Pour chacune de ces conditions de collage, deux paires de tranches sont collées, soit une avec et une sans couche d'adhésion de Ti entre le TiN et Au. Des mesures SAM ont démontré que les collages avec la couche d'adhésion sont de bien meilleure qualité, alors qu'une augmentation de la force appliquée a mené à une augmentation du nombre de défauts. L'ajout de la couche d'adhésion a été retenu, alors que l'impact de la force appliquée a été attribué à un faible nombre de tests et à un effet possible de la non-uniformité de la disposition des *seal rings*. Une fois le design final des *seal rings* établi, de nombreux tests de collage ont été faits avec différents paramètres, incluant une sous division des *seal rings* en rainures d'environ 2 μm de largeur. Lors de ces tests, aucun défaut n'a été trouvé par SAM et aucune cavité n'a été observée lors des coupes FIB imagées par SEM. Toutefois, pour ces tests, une des tranches de Si a été amincie afin d'évaluer l'herméticité du collage par déflexion du Si et la courbure obtenue n'a jamais duré plus de quelques jours démontrant une faible herméticité du collage. Cette faible herméticité, couplée à une difficulté d'intégration du dépôt des couches au procédé final de fabrication des caméras, a forcé l'abandon de cette technique de collage.

Le collage TLP AuSn est la seconde technique d'encapsulation tentée. Celle-ci consiste à placer un matériau à bas point de fusion (AuSn eutectique) entre deux couches d'un matériau à haut point de fusion (Au), à chauffer rapidement l'empilement de façon à rendre le AuSn liquide et qu'il se solidifie graduellement en s'enrichissant en Au à partir de l'excédant de Au. Cette technique a pour avantage d'impliquer une phase liquide, limitant l'effet de la rugosité de la surface, et d'avoir une très haute stabilité thermique finale. Par contre, la solidification rapide du AuSn peut poser problème. D'ailleurs, bien que l'épaisseur du collage typiquement utilisée dans la littérature soit de plusieurs dizaines de μm , nous sommes limités à environ 5 μm pour la fabrication de caméras infrarouges. Cette limitation provient du fait que le masque utilisé pour le dépôt de la couche de Au sert également dans la fabrication des microbolomètres. Afin de minimiser l'impact de cette faible épaisseur, le AuSn n'est pas placé entre deux couches de Au, mais plutôt sur une des tranches, alors que le réservoir de Au se retrouve sur l'autre. Ainsi, la transition du AuSn ne peut que débiter lorsque les tranches sont mises en contact. La première étape de l'optimisation de cette technique de collage fut de déterminer les épaisseurs et compositions idéales du AuSn. Après vingt-quatre essais de collage, les paramètres optimaux du AuSn ont été établis à entre 3.0 et 3.5 μm d'épaisseur

et entre 70 et 75wt% de Au. Lorsque ces paramètres optimaux sont utilisés, on observe tout de même la présence de cavités près du centre des *seal rings* et d'une craque correspondant au plan de Kirkendall à $4/3$ de l'épaisseur initiale de la couche de Au. Trois puces ont été testées par RGA afin d'évaluer leur herméticité. Les deux premières puces ont une couche de AuSn d'épaisseur et composition optimales. Pour la troisième puce, la couche de AuSn utilisée est trop mince, mais une couche de trappe à gaz est incluse dans la cavité. Les taux de fuite des deux premières puces sont inférieurs à la limite de détection de l'appareil, soient suffisants pour les requis de l'application visée, et leurs pressions internes sont également très faibles, soient de 39.8 et 68.3 mTorr. Bien que ces résultats démontrent l'herméticité du collage, les gaz présents dans ces puces sont principalement des gaz rares qui ne pourraient pas être capturés par des trappes à gaz et qui proviennent vraisemblablement du dégazage des couches. Le taux de fuite mesuré n'est donc pas représentatif de l'augmentation réelle de la pression dans la puce, démontrant la nécessité de poursuivre l'optimisation du procédé. Pour ce qui est de la troisième puce, son taux de fuite est deux ordres de grandeur supérieur à celui des deux premières puces. Par contre, sa pression interne de 195 mTorr est composée à 87.1% de gaz nobles, démontrant l'efficacité des trappes à gaz. Ces tests d'herméticité ont mis en évidence la nécessité d'ajouter un recuit avant le contact entre les tranches afin de dégazer les matériaux et diminuer la présence de gaz nobles dans les cavités. Puisque ce recuit doit être fait sous vide avant collage, les tranches sont chauffées jusqu'à la température du collage et maintenue à cette température pendant plusieurs minutes avant la mise en contact des tranches. Suite à l'ajout de ce recuit, la qualité des collages a grandement diminué, le décollement des tranches s'effectuant toujours à l'interface de contact. Ces mauvais résultats ont mené à la transition vers le collage eutectique plus simple et à l'étude de la stabilité du AuSn présentée au chapitre 6.

Contrairement au collage TLP, le collage AuSn eutectique consiste à faire fondre le matériau scellant et à le solidifier une fois les tranches en contact sans modification de sa composition. C'est-à-dire que, bien qu'il y ait une modification de la microstructure et une redistribution du scellant, ses compositions initiale et finale sont les mêmes. Donc, bien que l'épaisseur du AuSn utilisée soit similaire à celle d'un collage TLP (environ $4\text{ }\mu\text{m}$), la composition visée est beaucoup plus près de la composition eutectique (environ 78wt% de Au). La couche de Au de la tranche ROIC est également beaucoup moins épaisse, passant de 1.7 à environ $0.1\text{ }\mu\text{m}$, de manière à affecter minimalement la composition finale du AuSn tout en prévenant toute oxydation de la métallisation. Les recettes utilisées pour le collage eutectique sont très similaires aux recettes de collage TLP. L'étude du AuSn présentée au chapitre 6 a démontré la présence d'une couche d'oxyde de Sn qui se transforme lors des recuits en oxyde de Ti. D'après les résultats de collage TLP, cet oxyde a un impact très néfaste sur la qualité de l'interface

obtenue. L'optimisation du collage eutectique a donc principalement passé par différentes méthodes de nettoyage des tranches. De façon générale, plus les nettoyages sont agressifs, meilleurs sont les résultats. Ainsi, un nettoyage liquide a donné le meilleur collage, bien que les coupes FIB imagées par SEM ont montré que l'interface de contact vis-à-vis du *seal ring* de AuSn est clairement visible sous forme de ce qui semble être une craque. Malgré tout, le décollement des tranches n'a jamais eu lieu à cette interface, démontrant que son impact n'est pas majeur. Cette craque pourrait diminuer l'herméticité du *seal ring*, mais puisqu'aucune interface n'est visible vis-à-vis de la couche de Au, l'herméticité devrait être excellente. Les nettoyages liquides, bien que donnant d'excellents résultats, ne sont pas compatibles avec la fabrication des caméras puisqu'ils endommagent le VO_x . Donc, un nettoyage par pulvérisation a été utilisé pour la fabrication de puces fonctionnelles. Deux de ces puces ont été testées par RGA et, bien que le taux de fuite soit inférieur à la limite de détection de l'appareil, leurs pressions internes de 45 et 114 mTorr sont composées à plus de 98% de Ar. Il est donc raisonnable de croire que ce type de nettoyage implante des atomes de Ar dans les couches, Ar qui dégaze par la suite à l'intérieur de la cavité. À ce point, l'optimisation du nettoyage des surfaces tout en minimisant les dommages causés aux bolomètres doit être faite par le partenaire industriel.

Lors de l'optimisation du collage par thermocompression de Au, une optimisation de la barrière anti-diffusion a été nécessaire. Pour ce faire, des mesures *in situ* et *ex situ* pendant différents recuits effectués sur des couches de Au déposées sur différentes barrières anti-diffusion les séparant du substrat de Si ont été effectuées afin d'évaluer la stabilité thermique de ces barrières. Ces mesures ont démontré que la stabilité thermique des empilements passe de 300°C à 500°C suite à l'exposition du TiN à l'atmosphère avant le dépôt de la couche de Au. Cette augmentation de la stabilité est attribuée à la formation d'oxyde dans les joints de grains (*stuffing*). Lors des recuits, deux types de défauts ont été observés, soient des craques se propageant généralement à partir du pourtour de l'échantillon et des *pinholes* permettant l'interdiffusion Au-Si à travers la barrière. Des recuits suivis d'imagerie TEM ont mis en évidence des cavités sous la barrière anti-diffusion suite à la formation de ces deux types de défauts, ainsi qu'une DZ de laquelle le Au a démouillé. De telles cavités sont un signe évident de la diffusion du Si provenant du substrat vers la surface. La dynamique de cette interdiffusion à travers un *pinhole* a été spécifiquement étudiée *in situ* à l'aide de PEEM. De cette étude, quatre plages de températures ont été observées. La première plage, soit sous 350°C consiste en la formation de la DZ. Une fois celle-ci formée, le signal PEEM change très peu sur la surface entre 350 et 400°C, signifiant que peu de Si parvient à atteindre la couche de Au. Lorsque la température dépasse 400°C, le signal PEEM augmente rapidement, indiquant que les atomes de Si ont suffisamment d'énergie pour quitter le substrat et diffuser

jusqu'à la couche de Au. La pyramide inversée vide observée lors des mesures *ex situ* est vraisemblablement formée à ces températures. À 450°C, le flux d'atomes de Si passant du substrat à la couche de Au s'arrête et le signal près de la DZ décroît alors que le signal loin de celle-ci augmente toujours. Lorsque la température atteint 530°C, des craques initiées près du pourtour de l'échantillon atteignent et recouvrent la zone imagée. Il est à noter que le diamètre de la zone enrichie en Si est faible par rapport à la longueur de diffusion et que les profils PEEM montrent une décroissance en fonction du rayon. L'étalement de la zone enrichie en Si ne peut donc être limité ni par la diffusion, ni par une réaction à la limite de cette zone. Un phénomène n'ayant pas été clairement identifié doit donc prévenir la diffusion du Si.

Le recuit introduit pour permettre le dégazage des couches dans la recette de collage TLP AuSn a grandement diminué la qualité des collages. Une étude approfondie de l'effet de ce recuit sur la morphologie et la composition de la surface du AuSn a donc été faite. Cette étude débute par des mesures TEM, SEM/EDX et XRD des couches de AuSn telles que déposées. Les mesures TEM et SEM ont démontré la présence de grains de phase δ -AuSn et ζ' -Au₅Sn de tailles latérales variant entre 200 et 500 nm et de longueurs entre 1 et 1.5 μ m. Une couche de SnO₂ de 9 nm a également été mesurée par TEM. Un très grand nombre de pics XRD ont été observés, mais étant données les nombreuses phases pouvant être présentes dans les échantillons, seule l'indexation des pics majeurs de Si, Au, AuSn et Au₅Sn a pu être faite. Des mesures XRD à différents angles d'inclinaison ont également démontré une orientation préférentielle de la croissance des grains par rapport à la normale de l'échantillon. Par contre, aucune orientation préférentielle dans le plan de l'échantillon n'a été observée lors des mesures à différents angles de rotation de l'échantillon. Des mesures *in situ* PEEM, XPS et AES pendant le recuit de couches complètes de AuSn ont été effectuées afin de comprendre le comportement thermique du AuSn. Celles-ci ont démontré que la transition de phase du AuSn à 190°C facilite la diffusion du Ti, induisant une conversion du SnO₂ de la surface en TiO₂. Cette transition est visible par un changement rapide du signal PEEM, passant de sombre à clair lorsque la température de l'échantillon dépasse 190°C. Cette transition s'accompagne également de la formation de gros grains sur la surface et de taches sombres sur ceux-ci. Les taches sombres correspondent à du SnO₂ n'ayant pas été transformé en TiO₂. Sur la surface du TiO₂, des agrégats de Sn ou AuSn d'environ 50 nm de diamètre sont également observés. En poursuivant le recuit, le nombre de grains diminue alors que leur taille augmente. On observe également la présence d'une couche en tension recouvrant la surface. Des mesures SEM pendant recuits ont d'ailleurs montré que des craques peuvent se former dans la couche d'oxyde pendant le refroidissement et que celles-ci se referment lors de la fonte du AuSn, indiquant que les contraintes proviennent des gros grains de AuSn. Des

mesures XRD avant et après recuit ont montré que les gros grains formés correspondent à la phase δ -AuSn, ce qui est en accord avec le diagramme de phase et le contraste SEM observé. Finalement, des mesures PEEM *in situ* ont été faites sur des *seal rings* de AuSn afin de mieux comparer le comportement du AuSn aux résultats de collage obtenus. Lors de ces mesures, les principaux éléments mentionnés précédemment sont observés, soient l'augmentation du signal PEEM à 190°C, la formation de gros grains ainsi que la présence de taches sombres. Par contre, on remarque également une diffusion graduelle du Sn vers la couche de Au entre les *seal rings* immédiatement avant la transition à 190°C. De plus, lorsque la température de fusion du AuSn est atteinte, le AuSn quitte le *seal ring* et se solidifie à l'extérieur de celui-ci. Ce comportement est en accord avec la mauvaise qualité et la présence de cavités vis-à-vis du *seal ring* lors des tests de collage. Par contre, la solidification du AuSn n'aurait pas lieu pendant un collage puisque la couche de Au ne recouvrerait alors pas complètement la tranche. Ainsi, le réservoir de Au ne serait pas suffisant pour permettre la solidification totale du AuSn.

7.1.2 Limitations de la solution proposée

La recette de collage développée dans cette thèse est évidemment adaptée directement à l'application visée, soit la fabrication *wafer-level* de caméras infrarouges. Cela signifie que, bien qu'elle devrait fonctionner pour toutes applications envisagées, elle pourrait être améliorée pour un autre produit. Par exemple, les épaisseurs des couches utilisées pour le collage TLP AuSn sont limitées par l'épaisseur maximale de la couche de Au sur la tranche ROIC de 1.7 μm . Puisque la quantité de Au contenue dans cette couche doit être suffisante pour enrichir le AuSn jusqu'à la solidification du scellant sous forme de Au_5Sn , l'épaisseur de la couche de AuSn est également limitée. Ces contraintes au niveau des épaisseurs rendent l'approche TLP standard impossible. En effet, étant donnée la faible épaisseur du AuSn, il n'est pas possible de le placer entre deux couches de Au de façon à avoir un excédant de Au de chaque côté du AuSn. Ces limitations en terme d'épaisseur pourraient être évitées pour une autre application, ce qui permettrait l'obtention d'un collage plus solide et hermétique.

Les requis initiaux du collage final incluent une durée de vie de 10 ans (taux de fuite inférieur à $1.4 \times 10^{-16} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ pour une pression interne immédiatement après collage de 50 mTorr), une température de fabrication inférieure à 400°C et une stabilité thermique supérieure à 450°C. Ces requis de fabrication n'ont pas pu être atteints. En effet, les techniques de thermocompression de Au et TLP AuSn avaient le potentiel de remplir ces critères, mais ont été abandonnées au profit du collage eutectique AuSn pour des raisons décrites à la section précédente. Or bien que l'herméticité des puces fabriquées soit suffisante pour le projet in-

dustriel, un collage eutectique AuSn ne sera jamais plus stable que le point eutectique du AuSn de 280°C. Ainsi, les trappes à gaz présentes dans les cavités peuvent difficilement être réactivées après collage puisque cette activation se fait à des températures de plus de 300°C.

7.1.3 Améliorations futures

Dans cette thèse trois techniques de collage de gaufres de Si ont été optimisées afin de répondre au requis de l'encapsulation hermétique de caméras infrarouges. Dans cette section, les améliorations possibles et les étapes subséquentes à ces optimisations sont décrites.

Premièrement, le collage par thermocompression de Au a été abandonné étant donnée la difficulté d'intégration de la fabrication des couches de Au, ainsi que pour ses mauvais résultats d'herméticité. Or les coupes FIB imagées par SEM n'ont pas montré la présence de cavités à l'interface de collage, suggérant une bonne qualité de collage. Il aurait donc été intéressant d'approfondir l'inspection de cette interface dans l'espoir d'identifier la source potentielle de fuite menant à la perte du vide dans la cavité. De plus, comme il a été démontré lors des tests RGA sur les puces collées à l'aide des autres techniques de collage, le dégazage des puces peut contribuer grandement à la pression à l'intérieur des cavités. Il est donc possible que la perte du vide dans les puces collées par thermocompression provienne en partie de ce dégazage, et non de fuites au niveau du *seal ring*. Cette hypothèse pourrait être vérifiée facilement à partir de mesures RGA de puces collées par thermocompression de Au, mesures qui n'ont pas été jugées pertinentes lors de l'optimisation de cette technique de collage.

Pour ce qui est du collage TLP AuSn, de grands progrès ont été faits au courant de ce projet. En effet, les derniers tests RGA effectués ont indiqué que la pression interne et le taux de fuite étaient très près d'être suffisants pour l'application industrielle. Le recuit ajouté pour limiter l'importance des gaz nobles dans la cavité a grandement diminué la qualité des résultats de collage et a mené à l'abandon de cette technique. Les études *in situ* ont démontré la présence d'une couche d'oxyde devant être nettoyée pour améliorer le collage, ce qui a été fait pour l'optimisation du collage eutectique. Ce nettoyage pourrait également améliorer la qualité des collages TLP et il serait donc intéressant de poursuivre l'optimisation de cette technique à l'aide des connaissances acquises au chapitre 6.

L'optimisation du collage eutectique AuSn pour le projet industriel en est à un point où le partenaire industriel doit identifier la meilleure technique de nettoyage compatible avec la fabrication des dispositifs. Il s'agit donc d'un problème de développement plus qu'un problème de recherche, indiquant que l'optimisation de ce procédé a atteint un point satisfaisant pour cette thèse. Par contre, il aurait été intéressant de tenter d'obtenir un collage de meilleure qualité en modifiant la disposition des couches. En effet, il a été démontré à plusieurs reprises

que le collage est de moins bonne qualité vis-à-vis du *seal ring* de AuSn, alors que très peu de défauts sont visibles entre ceux-ci. Une diminution de la largeur des couches de AuSn couplée à une augmentation de leurs épaisseurs afin de conserver le volume de AuSn pourrait donc grandement améliorer la qualité globale du collage.

Finalement, l'étude de la stabilité thermique du AuSn a permis de démontrer que la diffusion du Ti à travers la couche de AuSn est accélérée par le déplacement des joints de grains du AuSn. Il serait intéressant de vérifier si un tel phénomène est également observable dans d'autres systèmes. Par exemple, si du Cr avait été utilisé comme couche d'adhésion, est-ce qu'une diffusion accélérée suite à la transition de phase à 190°C aurait été observée ? Similairement, il serait intéressant de vérifier si la diffusion du Ti est également accélérée à travers un autre matériau ayant une transition de phase à l'état solide.

7.2 Rôle des avancées fondamentales sur le déroulement du projet

Le projet de fabrication de caméras infrarouges impliquant de nombreux chercheurs, ingénieurs et gestionnaires, tant du côté académique qu'industriel, il est clair que l'impact de la collaboration a été majeur. Nous allons ici nous concentrer uniquement sur les travaux présentés dans cette thèse et non sur la collaboration en général.

Les deux problèmes fondamentaux (en plus des aspects techniques tel que l'optimisation du collage) majeurs résolus dans le cadre de cette thèse forment les sujets des chapitres 5 et 6, soient :

1. l'instabilité thermique de l'empilement Si/Ti/TiN/Au et l'impact de cette instabilité sur le collage par thermocompression d'or,
2. les modifications de la surface et de la morphologie du AuSn pendant les recuits précédant les collages AuSn eutectique et TLP.

Le premier problème, soit la formation de craques et de *pinholes* dans le TiN pendant le collage a été réglé très rapidement. En effet, l'augmentation de la stabilité du TiN par l'exposition à l'atmosphère est un procédé bien connu. Par contre, les études subséquentes ont permis d'optimiser la barrière et d'obtenir une meilleure compréhension de l'initiation de ces craques afin de mieux pouvoir les éliminer. L'étude présentée au chapitre 5 est un bon exemple d'une étude faite par l'université en parallèle avec l'avancement du projet industriel. En effet, là où le problème a été réglé très rapidement, la compréhension fondamentale du phénomène a demandé beaucoup de temps et d'effort de recherche. Une telle étude est donc appropriée dans le cadre d'un doctorat, mais n'aurait pas été possible si le projet de

l'étudiant en question était confiné à la direction relativement étroite du projet industriel. L'optimisation de la barrière anti-diffusion a mené à une amélioration très rapide de la qualité des collages par thermocompression. En effet, après seulement quelques tests, aucun défaut visible n'a été observé lors des mesures SAM et SEM/FIB, alors que les mesures initiales en montraient beaucoup. Malgré cette grande amélioration du procédé, sa difficulté d'intégration et les mauvais résultats d'herméticité ont mené à l'abandon de cette technique de collage. De plus, bien que ces travaux aient été faits pendant l'optimisation du collage par thermocompression, les barrières avec une meilleure stabilité thermique ont également été utilisées pour les autres techniques de collage et l'impact de cette étude est donc significatif sur l'ensemble du projet.

Le second problème, soit l'effet des recuits sur le AuSn pendant les collages, a causé beaucoup de difficultés à la partie industrielle du projet et a été résolu graduellement conjointement à l'optimisation du procédé de collage. Les recuits en question, ajoutés pour dégazer les matériaux dans les cavités, sont à l'origine de l'étude présentée au chapitre 6. En effet, suite à ces recuits, la qualité des collages a grandement diminué et de nouveaux types de défauts sont apparus. On a remarqué notamment la présence d'un grand nombre de cavités, ainsi qu'un déversement du AuSn à l'extérieur des *seal rings*. De plus, la séparation des tranches expose l'interface de collage, illustrant la faible force de ce dernier. Les mesures *in situ* effectuées pour expliquer cette diminution de la qualité du collage ont fait ressortir l'importante modification de la morphologie pendant le recuit et la réduction du SnO₂ de la surface en TiO₂. L'apparition de gros grains peut grandement nuire au collage TLP puisqu'ils peuvent se solidifier trop rapidement pour permettre la fonte complète du AuSn, alors que l'impact de la réduction de la couche d'oxyde n'est pas clairement établi. De plus, les mesures *in situ* sur des *seal rings* ont démontré que le AuSn tend à quitter celui-ci pendant les recuits, expliquant à la fois la présence de cavités au centre des *seal rings* et le déversement du AuSn à l'extérieur de ceux-ci. Suite à ces travaux, l'approche TLP a été mise de côté au profit du collage eutectique et un grand effort de recherche du côté industriel a été mis sur l'élimination de la couche d'oxyde du *seal ring* avant collage à l'aide de différentes méthodes de nettoyage. La qualité des collages s'est alors grandement améliorée.

Les techniques de caractérisation *in situ* ont permis de solutionner des problèmes techniques rencontrés par les collaborateurs industriels en beaucoup moins de temps qu'il en aurait fallu pour tirer les mêmes conclusions par des techniques *ex situ*. En effet, considérons l'exemple de l'effet de l'ajout d'une étape de dégazage à la recette lors des collages TLP AuSn. Cet ajout a grandement détérioré l'interface de collage, ce qui n'était absolument pas expliqué initialement. Pour parvenir aux conclusions tirées des études *in situ* à partir de tests *ex situ*, des recuits à de nombreuses températures auraient dû avoir lieu (au minimum à 100, 150,

175, 200, 225, 250, 275, 300 et 325°C). Pour s'assurer d'avoir suffisamment de matériel, chacun de ces recuits aurait dû être fait sur plusieurs puces. Or considérant que les épaisseurs et compositions de chacune de ces puces n'auraient pas été connues avec certitude, les résultats auraient été difficiles à comparer. De plus, l'exposition à l'air entre les recuits aurait pu fausser les résultats. Pire encore, la prise de mesures aurait dû être faite à température ambiante, éliminant toute compréhension du comportement à haute température du AuSn. Pour illustrer à quel point l'obtention de tels résultats aurait été fastidieuse, lorsque les études *in situ* du AuSn ont été entamées, un plan d'expérience a été mis en place afin d'étudier l'effet des recuits faits sur les appareils du partenaire industriel. Ainsi, différentes tranches devaient subir différents recuits subséquents afin de simuler les conditions réelles des appareils utilisés pour la fabrication des caméras infrarouges. Les premières tranches fabriquées n'ayant pas subi de recuit, elles nous ont été fournies pour débiter les analyses *in situ*. Or avant que la série de recuits ne soit faite sur les multiples tranches, les réponses obtenues à partir des mesures *in situ* ont rendu ces recuits inutiles et la majorité des tranches a été économisée.

7.3 Réflexion globale

Il est clair que la collaboration entre l'université et l'industrie a été profitable aux deux partis. En effet, comme il a été discuté à la section 7.2, les études *in situ* ont permis de trouver des solutions à des problèmes dont l'origine était totalement inconnue. De plus, sans le partenaire industriel, il n'aurait jamais été possible d'entreprendre un projet d'une telle envergure. Les nombreux échantillons utilisés représentent un investissement très important et simplement leur fabrication aurait demandé trop de temps pour être réalisable dans le cadre d'un projet de doctorat. Pour qu'une collaboration université-industrie soit réussie, comme celle dont fait partie cette thèse, il est important que le rôle du côté académique par rapport au projet industriel soit clairement établi. Deux cas extrêmes du rôle des étudiants par rapport à l'avancement du projet sont possibles. Les avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes de fonctionnement sont d'abord décrits, suivis de la méthode que je considère optimale. Ces deux cas sont :

1. les étudiants font des études en parallèle au projet industriel en conservant leur autonomie, ainsi que leur agenda de recherche de long terme,
2. les étudiants participent activement et directement au développement du produit.

Dans le premier cas, l'étudiant peut participer aux discussions liées au développement du produit, tout en ayant son propre projet qui est axé sur des objectifs académiques de moyen-et/ou long-terme. En d'autres mots, l'avancement de la thèse de l'étudiant doit se faire en

parallèle au projet industriel. La recherche prend du temps et il est nécessaire de pousser l'analyse des résultats au maximum. Une telle réflexion peut être problématique si l'interprétation des résultats est nécessaire à la poursuite immédiate du développement de produit.

Dans le second cas, au contraire, le projet de l'étudiant est entièrement placé directement dans le cadre du projet industriel. C'est-à-dire que les objectifs de l'étudiant sont liés à ceux de l'industrie à court terme. Cette approche peut impliquer l'étudiant dans la prise de décisions en lien avec le développement de produit et ainsi lui apporter une beaucoup plus grande expérience de la réalité du travail en industrie. Par contre, cette expérience s'acquiert au détriment de la liberté nécessaire à la recherche académique.

Ces deux rôles ont leurs avantages et limitations. En effet, il est généralement préférable que les étudiants gradués aient la liberté nécessaire pour effectuer de la recherche de qualité. Par contre, un projet d'une telle envergure demande également une implication de l'industrie qui est plus facile à obtenir lorsque les objectifs de recherche de l'étudiant sont alignés avec ceux du projet. Un exemple direct de cet équilibre à atteindre est la recherche menée sur la stabilité thermique du AuSn dans cette thèse. Lorsque l'origine de ce problème a été identifiée et que les études *in situ* ont débuté, la fabrication d'un grand nombre d'échantillons a été entamée et le support de l'industrie pour le projet académique était total. Par contre, une fois le problème résolu et la recette de collage eutectique bien développée, il a été difficile d'obtenir des tranches collées par AuSn TLP. Puisque l'université ne possède pas les équipements nécessaires à la fabrication de tels échantillons, l'effet du nettoyage de l'oxyde sur le collage TLP n'a pas été évalué. Ceci étant dit, l'objectif initial de cette thèse de développer un collage hermétique de gaufres de Si étant atteint, de tels tests n'étaient pas nécessaires.

À mon avis, il est important que les recherches des étudiants gradués (maîtrise et doctorat) s'effectuent en parallèle au projet industriel pour qu'ils aient leur autonomie. Cette distinction entre l'agenda de l'étudiant et celui de l'industrie peut être obtenue de différentes façons. La première est de donner un projet à un étudiant constituant une étape subséquente du développement du produit. Par exemple, pendant que l'industrie travaille à optimiser les senseurs infrarouges, l'étudiant développe la méthode d'encapsulation optimale de ces dispositifs. Il est à noter que, généralement, l'approche développée doit être adaptée au produit et il est très difficile de faire des études parfaitement indépendantes tout en demeurant pertinentes au développement du produit. Par exemple, lors des premiers tests de collage par thermocompression de Au, la disposition des puces n'était pas encore connue et les masques nécessaires à la fabrication des *seal rings* n'étaient pas disponibles. Afin de débiter les tests, des collages avec motifs improvisés ont été faits et les défauts obtenus lors de ces collages n'auraient pas été présents avec la disposition finale des puces. Une seconde approche est de placer des sta-

giaires post-doctoraux faisant le relais entre les étudiants gradués et l'industrie. Ces derniers peuvent alors adapter leurs travaux en fonction des requis immédiats de l'industrie, oscillant entre un travail de chercheur industriel et académique. Il est à noter que plusieurs étudiants gradués sont impliqués dans la collaboration industrielle visant à fabriquer des caméras infrarouges et que le lien de chacun de ceux-ci avec l'industrie diffère en fonction de leur sujet de recherche.

Finalement, je tiens à mentionner que, pour un projet d'une telle envergure, des complications sont inévitables et que, malgré les points de difficulté soulignés, le projet est un succès tant du côté industriel qu'académique. En effet, la contribution académique au développement de produit a été décrite abondamment, tout comme l'importance de la contribution de l'industrie pour cette thèse. Au delà des connaissances acquises et de l'accomplissement des objectifs initiaux, l'expérience obtenue pendant cette collaboration m'est très importante. En effet, l'organisation d'un projet de cet ampleur est très complexe et observer son fonctionnement fut très intéressant. De plus, lors de ce projet industriel, les solutions mises de l'avant pour résoudre certains problèmes doivent tenir compte d'une multitude de facteurs divers et d'étapes de fabrication d'un dispositif global. L'expérience acquise à développer ce mode de pensée est un ajout considérable à la formation acquise lors de ce doctorat et sera extrêmement utile pour ma carrière.

RÉFÉRENCES

- AASMUNDTVEIT, K., WANG, K., HOIVIK, N., GRAFF, J. et ELFVING, A. (2009). Au–Sn SLID bonding : Fluxless bonding with high temperature stability to above 350°C. *In European Microelectronics and Packaging Conference*, pages 1–6. IEEE.
- AASMUNDTVEIT, K. E., THUY LUU, T., NGUYEN, H.-V., JOHANNESSEN, R., HOIVIK, N. et WANG, K. (2010). Au–Sn fluxless SLID bonding : Effect of bonding temperature for stability at high temperature, above 400°C. *In 3rd Electronic System-Integration Technology Conference*, pages 1–6. IEEE.
- ABBOUD, Z. et MOUTANABBIR, O. (2017). Temperature-dependent in situ studies of volatile molecule trapping in low-temperature-activated Zr alloy-based getters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6):3381–3396.
- AJAKAIYE, O., GRADE, J., SHIN, C. et KENNY, T. (2007). Wafer-scale fabrication of infrared detectors based on tunneling displacement transducers. *Sensors and Actuators A : Physical*, 134(2):575–581.
- ANTELIUS, M., STEMME, G. et NIKLAUS, F. (2011). Small footprint wafer-level vacuum packaging using compressible gold sealing rings. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21(8):085011.
- ARCH, D. K., FAURIE, J., STAUDENMANN, J.-L., HIBBS-BRENNER, M. et CHOW, P. (1986). Interdiffusion in HgTe–CdTe superlattices. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(4):2101–2105.
- ARMSTRONG, J., SKOKAN, M., KINCH, M. et LUTTMER, J. (2014). HDVIP five-micron pitch HgCdTe focal plane arrays. *In SPIE Defense+ Security*, pages 907033–907033. International Society for Optics and Photonics.
- BARR, E. (1962). The infrared pioneers—II. Macedonio Melloni. *Infrared Physics*, 2(2):67–74.
- BARR, E. (1963). The infrared pioneers—III. Samuel Pierpont Langley. *Infrared Physics*, 3(4):195–206.
- BARR, E. S. (1960). Historical survey of the early development of the infrared spectral region. *American Journal of Physics*, 28(1):42–54.
- BARR, E. S. (1961). The infrared pioneers—I. Sir William Herschel. *Infrared Physics*, 1(1):1–IN6.
- BATZILL, M. et DIEBOLD, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79(2):47–154.

- BIESINGER, M. C., LAU, L. W., GERSON, A. R. et SMART, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3):887–898.
- BOBZIN, K., BAGCIVAN, N., ZHAO, L., FERRARA, S. et PERNE, J. (2010). Development of new transient liquid phase system Au-Sn-Au for microsystem technology. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, 5(4):370–375.
- BOBZIN, K., LUGSCHEIDER, E., ZHUANG, H., ERNST, F., BAGCIVAN, N., MAES, M., RÖSING, J., FERRARA, S., ERDLE, A. et KRÄMER, A. (2006). New soldering processes and solder systems for hybrid microsystems : developments and applications. *Microsystem Technologies*, 12(7):620–625.
- BORNFREUND, R., ROSBECK, J. P., THAI, Y. N., SMITH, E. P., LOFGREEN, D. D., VILELA, M. F., BUELL, A. A., NEWTON, M. D., KOSAI, K., JOHNSON, S. M. *et al.* (2007). High-performance LWIR MBE-grown HgCdTe/Si focal plane arrays. *Journal of Electronic Materials*, 36(8):1085–1091.
- BOSCO, N. et ZOK, F. (2004). Critical interlayer thickness for transient liquid phase bonding in the Cu–Sn system. *Acta Materialia*, 52(10):2965–2972.
- BOYLE, W. S. et SMITH, G. E. (1970). Charge coupled semiconductor devices. *Bell Labs Technical Journal*, 49(4):587–593.
- BRUSON, A. et GERL, M. (1982). Diffusion coefficient of ^{195}Au in the liquid $\text{Au}_{0.81}\text{Si}_{0.19}$ alloy. *Journal of Applied Physics*, 53(5):3616–3619.
- BURSTEIN, E., OBERLY, J. et DAVISSON, J. (1953). Infrared photoconductivity due to neutral impurities in silicon. *Physical Review*, 89(1):331.
- CAI, J., WANG, Q., LI, X., KIM, W., WANG, S., HWANG, J. et MOON, C. (2005). Microstructure of AuSn wafer bonding for RF-MEMS packaging. In *6th International Conference on Electronic Packaging Technology*, pages 1–5. IEEE.
- CASE, T. W. (1917). Notes on the change of resistance of certain substances in light. *Physical Review*, 9(4):305–310.
- CHIDAMBARAM, V., HATTEL, J. et HALD, J. (2011). High-temperature lead-free solder alternatives. *Microelectronic Engineering*, 88(6):981–989.
- CHOA, S.-H. (2009). Reliability study of hermetic wafer level MEMS packaging with through-wafer interconnect. *Microsystem technologies*, 15(5):677–686.
- CHUNG, T., YANG, L., HOSODA, N. et SUGA, T. (1997). Room temperature GaAs-Si and InP-Si wafer direct bonding by the surface activated bonding method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (121):203–206.

- COWLEY, A. et SZE, S. (1965). Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems. *Journal of Applied Physics*, 36(10):3212–3220.
- DECHARAT, A., BOERS, M., NIKLAUS, F. et STEMME, G. (2007). Novel room-temperature wafer-to-wafer attachment and sealing of cavities using cold metal welding. *In 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pages 385–388. IEEE.
- DECHARAT, A., BOERS, M., STEMME, G. et NIKLAUS, F. (2009). Room-temperature sealing of microcavities by cold metal welding. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 18(6):1318–1325.
- DEPARTMENT OF DEFENSE (2004). Test Method Standard. *MIL-STD-883F, Test Method Standard, Microcircuits*.
- DESTÉFANIS, G., TRIBOLET, P., VUILLERMET, M. et LANFREY, D. B. (2011). MCT IR detectors in France. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 801235–801235. International Society for Optics and Photonics.
- DILLON, J. A. et FARNSWORTH, H. E. (1958). Work function and sorption properties of silicon crystals. *Journal of Applied Physics*, 29(8):1195.
- DONG, H. *et al.* (2016). *Design of the Contact Metallizations for Gold-Tin Eutectic Solder-A Thermodynamic-Kinetic Analysis*. Thèse de doctorat, Aalto University.
- DONG, H., TAO, X., LAURILA, T., VUORINEN, V. et PAULASTO-KRÖCKEL, M. (2013). Thermodynamic modeling of Au–Ce–Sn ternary system. *Calphad*, 42:38–50.
- EASTMAN, D. E. (1970). Photoelectric work functions of transition, rare-earth, and noble metals. *Physical Review B*, 2(1):1–2.
- ELSTER, J. et GEITEL, H. (1889). Ueber die entladung negativ electrischer körper durch das sonnen- und tageslicht. *Annalen der Physik*, 274(12):497–514.
- ENDO, T., TOHYAMA, S., YAMAZAKI, T., TANAKA, Y., OKUYAMA, K., KURASHINA, S., MIYOSHI, M., KATO, K., YAMAMOTO, T., OKUDA, Y. *et al.* (2013). Uncooled infrared detector with 12 μ m pixel pitch video graphics array. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 87041G–87041G. International Society for Optics and Photonics.
- FROEMEL, J., BAUM, M., WIEMER, M., ROSCHER, F., HAUBOLD, M., JIA, C. et GESSNER, T. (2011). Investigations of thermocompression bonding with thin metal layers. *In 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, numéro 111, pages 990–993. IEEE.
- FUJISAWA, D., MAEGAWA, T., OHTA, Y., KOSASAYAMA, Y., OHNAKADO, T., HATA, H., UENO, M., OHJI, H., SATO, R., KATAYAMA, H. *et al.* (2012). Two-million-pixel SOI diode uncooled IRFPA with 15 μ m pixel pitch. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 83531G–83531G. International Society for Optics and Photonics.

- GAGNON, G., CURRIE, J., BEIQUE, G., BREBNER, J., GUJRATHI, S. et OUELLET, L. (1994). Characterization of reactively evaporated TiN layers for diffusion barrier applications. *Journal of applied physics*, 75(3):1565–1570.
- GARNIER, A., BAILLIN, X. et HODAJ, F. (2013). Solidification and interfacial interactions in gold–tin system during eutectic or thermo-compression bonding for 200 mm MEMS wafer level hermetic packaging. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(12):5000–5013.
- GIUDICE, S. et BOSSHARD, C. (2013). Au-Sn Transient Liquid Phase bonding for hermetic sealing and getter activation. *In European Microelectronics Packaging Conference*, pages 1–5. IEEE.
- GOU, J., ZHANG, T., WANG, J. et JIANG, Y. (2017). Spiral antenna-coupled microbridge structures for THz application. *Nanoscale Research Letters*, 12(1):91.
- GROLIER, V. et SCHMID-FETZER, R. (2008). Diffusion-reaction in the Au-rich ternary Au-Pt-Sn system as a basis for ternary diffusion soldering. *Journal of Electronic Materials*, 37(6):815–828.
- GUNAPALA, S., BANDARA, S., LIU, J., HILL, C., RAFOL, S., MUMOLO, J., TRINH, J., TIDROW, M. et LEVAN, P. (2005). 1024×1024 pixel mid-wavelength and long-wavelength infrared QWIP focal plane arrays for imaging applications. *Semiconductor Science and Technology*, 20(5):473.
- HANSON, C. M., AJMERA, S. K., BRADY, J., FAGAN, T., MCCARDEL, W., MORGAN, D., SCHIMERT, T., SYLLAIOS, A. et TAYLOR, M. F. (2010). Small pixel a-Si/a-SiGe bolometer focal plane array technology at L-3 Communications. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 76600R–76600R. International Society for Optics and Photonics.
- HASHIMOTO, S. et TANAKA, A. (2002). Alteration of Ti 2p XPS spectrum for titanium oxide by low-energy Ar ion bombardment. *Surface and interface analysis*, 34(1):262–265.
- HERSCHEL, W. (1800). Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. By William Herschel, LL. D. F. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 90:284–292.
- HERTZ, H. (1887). Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electrische entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 267(8):983–1000.
- HILTON, A. et TEMPLE, D. S. (2016). Wafer-level vacuum packaging of smart sensors. *Sensors*, 16(11):1819.
- HIRAKI, A., NICOLET, M.-A. et MAYER, J. (1971). Low-temperature migration of silicon in thin layers of gold and platinum. *Applied Physics Letters*, 18(5):178–181.

- HOBGOOD, H. M., BARRETT, D. L., MCHUGH, J. P., CLARKE, R. C., SRIRAM, S., BURK, A. A., GREGGI, J., BRANDT, C. D., HOPKINS, R. H. et CHOYKE, W. J. (1994). Large diameter 6H-SiC for microwave device applications. *Journal of Crystal Growth*, 137(1-2):181–186.
- HOLST, G., de BOER, J., TEVES, M. et VEENEMANS, C. (1928). Foto- elektrische cel en inrichting waarmede uit een primair, door directe lichtstralen gevormd beeld een geheel ofna- genoeg geheel conform secundair optisch beeld kan. *Dutch Patent*, 27062:297–305.
- HUDSON, R. (1969). *Infrared system engineering*. Wiley-Interscience, New York and London.
- IMANISHI, A., TSUJI, E. et NAKATO, Y. (2007). Dependence of the work function of TiO₂ (rutile) on crystal faces, studied by a scanning auger microprobe. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2128–2132.
- ISHII, K., HONDA, H., FUJIWARA, I., SASAKI, K., YAGI, H., SUZUKI, K., HONAM, K., ATSUTA, M. et FUNAKI, H. (2013). Temperature stability improvement of a QVGA uncooled infrared radiation FPA. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 87041I–87041I. International Society for Optics and Photonics.
- JAHNEN, B., ALBRECHT, M., DORSCH, W., CHRISTIANSEN, S., STRUNK, H. P., HANSER, D. et DAVIS, R. F. (1998). Pinholes, dislocations and strain relaxation in InGaN. *MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, 3(39):1–12.
- JHABVALA, M., CHOI, K., MONROY, C. et LA, A. (2007). Development of a 1K×1K, 8–12μm QWIP array. *Infrared physics & technology*, 50(2):234–239.
- JOHNSON, R. W., WANG, C., LIU, Y. et SCOFIELD, J. D. (2007). Power device packaging technologies for extreme environments. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 30(3):182–193.
- JOHNSTON, S. (2001). *Science in the Shadows. A History of Light and Colour Measurement*. Bristol : Institute of Physics Publishing.
- JORGE ALDAVE, I., VENEGAS BOSOM, P., VEGA GONZÁLEZ, L., LÓPEZ DE SANTIAGO, I., VOLLHEIM, B., KRAUSZ, L. et GEORGES, M. (2013). Review of thermal imaging systems in composite defect detection. *Infrared Physics and Technology*, 61:167–175.
- KHAFIZOV, R., KAMENSKIY, A., VASILIEV, S., ORESHKIN, G. et KRUPNOV, Y. (2016). Scanning thermal imaging systems with thermopile array modules. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(24):11847–11851.
- KIM, J., KWON, S., HONG, Y., SONG, I., JEONG, H., CHOI, H. et JU, B. (2009). Thick-membrane-operated radio frequency switches with wafer-level package using gold compressive bonding. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 8(4):043020.

- KIM, J., KWON, S., HONG, Y., SONG, I. et JU, B. (2008). A thermocompressive bonding method using a pure sputtered Au layer and its wafer scale package application. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 26(4):1363.
- KIM, J., MICHEL, E., PARK, S., XU, J., JAVADPOUR, S. et RAZEGHI, M. (1996). Room-temperature operation of InTlSb infrared photodetectors on GaAs. *Applied physics letters*, 69(3):343–344.
- KIM, S. S., KIM, J. H., BOOH, S. W., KIM, T.-G. et LEE, H. M. (2005). Microstructural evolution of joint interface between eutectic 80Au–20Sn solder and UBM. *Materials transactions*, 46(11):2400–2405.
- KIM, W., WANG, Q., JUNG, K., HWANG, J. et MOON, C. (2004). Application of Au–Sn eutectic bonding in hermetic RF MEMS wafer level packaging. In *9th International Symposium on Advanced Packaging Materials : Processes, Properties and Interfaces*, pages 215–219. IEEE.
- KINCH, M. A. (2014a). *State-of-the-art infrared detector technology*. SPIE press Bellingham.
- KINCH, M. A. (2014b). The rationale for ultra-small pitch IR systems. In *SPIE Defense + Security*, pages 907032–907032. International Society for Optics and Photonics.
- KNECHTEL, R. (2005). Glass frit bonding : an universal technology for wafer level encapsulation and packaging. *Microsystem Technologies*, 12(1-2):63–68.
- KOHIN, M. et BUTLER, N. R. (2004). Performance limits of uncooled VO_x microbolometer focal plane arrays. In *Defense and Security*, pages 447–453. International Society for Optics and Photonics.
- KOŁACZKIEWICZ, J. et BAUER, E. (1985). The dipole moments of noble and transition metal atoms adsorbed on W(110) and W(211) surfaces. *Surface Science*, 160(1):1–11.
- KOLLER, L. (1930). Photoelectric emission from thin films of caesium. *Physical Review*, 36(11):1639.
- KRUSE, P. W., MCGLAUCHLIN, L. D. et MCQUISTAN, R. B. (1962). Elements of infrared technology : Generation, transmission and detection. *New York : Wiley, 1962*.
- LANGA, S., DRABE, C., KUNATH, C., DREYHAUPT, A. et SCHENK, H. (2013). Wafer level vacuum packaging of scanning micro-mirrors using glass-frit and anodic bonding methods. In *Reliability, Packaging, Testing, and Characterization of MOEMS/MEMS and Nanodevices XII*, volume 8614, page 86140F. SPIE.
- LANGLEY, S. P. (1880). The bolometer and radiant energy. In *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, volume 16, pages 342–358. JSTOR.

- LAPIERRE, R. R., ROBSON, M., AZIZUR-RAHMAN, K. M. et KUYANOV, P. (2017). A review of III–V nanowire infrared photodetectors and sensors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(12):123001.
- LIMA, L., DINIZ, J., DOI, I. et GODOY FO, J. (2012). Titanium nitride as electrode for MOS technology and Schottky diode : Alternative extraction method of titanium nitride work function. *Microelectronic Engineering*, 92:86–90.
- LIU, H. S., LIU, C. L., ISHIDA, K. et JIN, Z. P. (2003). Thermodynamic modeling of the Au-In-Sn system. *Journal of Electronic Materials*, 32(11):1290–1296.
- LOVELL, D. (1969). The development of lead salt detectors. *American Journal of Physics*, 37(5):467–478.
- LOVELL, D. (1971). Cashman thallous sulfide cell. *Applied optics*, 10(5):1003–1008.
- MA, W., ZHAO, R., WANG, S., YU, X., FENG, Y. et ZHAO, Y. (2016). Bimaterial cantilever focal plane array for uncooled infrared imaging using sandwich-framed structure. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 25(2):413–420.
- MANUELA MÜLLER, C. et SPOLENAK, R. (2013). Dewetting of Au and AuPt alloy films : a dewetting zone model. *Journal of Applied Physics*, 113(9):094301.
- MARAKUSHEV, A. et BEZMEN, N. (1971). Chemical affinity of metals for oxygen and sulfur. *International Geology Review*, 13(12):1781–1794.
- MARAUSKA, S., CLAUS, M., LISEC, T. et WAGNER, B. (2012). Low temperature transient liquid phase bonding of Au/Sn and Cu/Sn electroplated material systems for MEMS wafer-level packaging. *Microsystem Technologies*, 19(8):1119–1130.
- MARAUSKA, S., JAHNS, R., KIRCHHOF, C., CLAUS, M., QUANDT, E., KNÖCHEL, R. et WAGNER, B. (2013). Highly sensitive wafer-level packaged MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites. *Sensors and Actuators A : Physical*, 189:321–327.
- MARTINEZ, W. E., GREGORI, G. et MATES, T. (2010). Titanium diffusion in gold thin films. *Thin Solid Films*, 518(10):2585–2591.
- MATTHEWS, T., SAWYER, C., OGLETREE, D., LILIENTAL-WEBER, Z., CHRZAN, D. et WU, J. (2012). Large reaction rate enhancement in formation of ultrathin AuSi eutectic layers. *Physical Review Letters*, 108(9):096102.
- MEILHAN, J., ODEN, J., OUVRIER-BUFFET, J., HAMELIN, A., DELPLANQUE, B. et SIMOENS, F. (2016). Uncooled terahertz video micro-bolometer camera : Toolbox to optimize the sensitivity by tuning antennas and cavity. In *Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz), 2016 41st International Conference on*, pages 1–2. IEEE.

- MENG, F., LIU, H., LIU, L. et JIN, Z. (2007). Thermodynamic description of the Au–Si–Sn system. *Journal of alloys and compounds*, 431(1):292–297.
- MICHAELSON, H. B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729.
- MIZRAHI, U., ARGAMAN, N., ELKIND, S., GILADI, A., HIRSH, Y., LABILOV, M., PIVNIK, I., SHILOAH, N., SINGER, M., TUITO, A. *et al.* (2013). Large-format 17 μ m high-end VO_x μ -bolometer infrared detector. In *SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 87041H–87041H. International Society for Optics and Photonics.
- MO, Y., KLEINER, J., WEBB, M. et LAGALLY, M. (1991). Activation energy for surface diffusion of Si on Si (001) : A scanning-tunneling-microscopy study. *Physical Review Letters*, 66(15):1998.
- MO, Y.-W., KLEINER, J., WEBB, M. et LAGALLY, M. (1992). Surface self-diffusion of Si on Si (001). *Surface science*, 268(1-3):275–295.
- MOUNIER, E. (2016). Uncooled infrared imaging technology & market trends report. *Yole Development*, August.
- MOUNIER, E., TROADEC, C., GIRARDIN, G. et MOULY, J. (2016). Status of the MEMS industry. *Yole Development*, May.
- MOUTANABBIR, O. et GÖSELE, U. (2010). Heterogeneous integration of compound semiconductors. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):469–500.
- NATHANSON, H., NEWELL, W., WICKSTROM, R. et DAVIS, J. (1967). The resonant gate transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 14(3):117–133.
- NIKLAUS, F., STEMME, G., LU, J. Q. et GUTMANN, R. J. (2006). Adhesive wafer bonding. *Journal of Applied Physics*, 99(3):031101.
- NISHIDA, K., HUTTER, M., HOWLADER, M., HIGURASHI, E., SUGA, T. et KIMURA, T. (2005). Surface activation process of lead-free solder bumps for low temperature bonding. In *6th International Conference on Electronic Packaging Technology*, pages 404–407. IEEE.
- NORTON, P. R. (1999). Infrared detectors in the next millennium.
- OKAMOTO, H. (2007). Au–Sn (Gold–Tin). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(5):490–490.
- OPPERMANN, H. (2005). The role of Au/Sn solder in packaging. In *Materials for Information Technology*, pages 377–390. Springer.
- OSBOURN, G. (1984). InAsSb strained-layer superlattices for long wavelength detector applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena*, 2(2):176–178.

- PARK, G.-S., KIM, Y.-K., PAEK, K.-K., KIM, J.-S., LEE, J.-H. et JU, B.-K. (2005). Low-temperature silicon wafer-scale thermocompression bonding using electroplated gold layers in hermetic packaging. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(12):G330.
- PETERSON, J., FRANKLIN, J., REDDY, M., JOHNSON, S., SMITH, E., RADFORD, W. et KASAI, I. (2006). High-quality large-area MBE HgCdTe/Si. *Journal of electronic materials*, 35(6):1283–1286.
- PHILLIPS, J., KAMATH, K. et BHATTACHARYA, P. (1998). Far-infrared photoconductivity in self-organized InAs quantum dots. *Applied physics letters*, 72(16):2020–2022.
- PIROUZ, P. (1998). On micropipes and nanopipes in SiC and GaN. *Philosophical Magazine A*, 78(3):727–736.
- POWELL, J. A., NEUDECK, P. G., LARKIN, D. J., YANG, J. W. et PIROUZ, P. (1994). Investigation of defects in epitaxial 3C-SiC, 4H-SiC and 6H-SiC films grown on SiC substrates. In *CONFERENCE SERIES-INSTITUTE OF PHYSICS*, volume 137, page 161. IOP PUBLISHING LTD.
- POWELL, R. (1979). Auger and electron energy loss spectroscopy of oxygen chemisorption on tin. *Applications of Surface Science*, 2(3):397–415.
- REINE, M. (2004). Fundamental properties of mercury cadmium telluride. *Encyclopedia of Modern Optics*.
- RENAULT, O., GARNIER, A., MORIN, J., GAMBACORTI, N. et BERTIN, F. (2012). High-resolution XPS spectromicroscopy study of micro-patterned gold–tin surfaces. *Applied Surface Science*, 258(24):10077–10083.
- RING, E. F. J. et AMMER, K. (2012). Infrared thermal imaging in medicine. *Physiol. Meas. Physiol. Meas*, 33(33):33–46.
- ROGALSKI, A. (2011a). *Infrared Detectors*. CRC Press, deuxième édition.
- ROGALSKI, A. (2011b). Recent progress in infrared detector technologies. *Infrared Physics and Technology*, 54(3):136–154.
- ROGALSKI, A. (2012). History of infrared detectors. *Opto-Electronics Review*, 20(3):121–136.
- ROGALSKI, A. et CIUPA, R. (1999). Performance limitation of short wavelength infrared InGaAs and HgCdTe photodiodes. *Journal of electronic materials*, 28(6):630–636.
- ROGALSKI, A., MARTYNIUK, P. et KOPYTKO, M. (2016). Challenges of small-pixel infrared detectors : a review. *Reports on Progress in Physics*, 79(4):046501.
- ROLLIN, B. et SIMMONS, E. (1952). Long wavelength infra-red photoconductivity of silicon at low temperatures. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 65(12):995.

- SÁNCHEZ, A. M., RUTERANA, P., BENAMARA, M. et STRUNK, H. P. (2003). Inversion domains and pinholes in GaN grown over Si(111). *Applied Physics Letters*, 82(25):4471.
- SEEBECK, T. (1822). *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz*. Abh. Deutsch. Akad. Wiss.
- SENGUPTA, L., AUROUX, P.-A., MCMANUS, D., HARRIS, D. A., BLACKWELL, R. J., BRYANT, J., BOAL, M. et BINKERD, E. (2015). BAE systems' SMART chip camera FPA development. In *SPIE Defense+ Security*, pages 94511B–94511B. International Society for Optics and Photonics.
- SHEN, J., GIERGIEL, J., SCHMID, A. K. et KIRSCHNER, J. (1995). Surface alloying and pinhole formation in ultra-thin Fe Cu(100) films. *Surface Science*, 328(1-2):32–46.
- SINKE, W., FRIJLINK, G. et SARIS, F. (1985). Oxygen in titanium nitride diffusion barriers. *Applied Physics Letters*, 47(5):471–473.
- SKIDMORE, G. D., HAN, C. et LI, C. (2014). Uncooled microbolometers at DRS and elsewhere through 2013. In *SPIE Sensing Technology+ Applications*, pages 910003–910003. International Society for Optics and Photonics.
- SMITH, W. (1873). Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *Nature*, 7(173):303–303.
- SMOLUCHOWSKI, R. (1941). Anisotropy of the electronic work function of metals. *Physical Review*, 60(9):661–674.
- SOREF, R. (1967). Extrinsic ir photoconductivity of Si doped with B, Al, Ga, P, As, or Sb. *Journal of Applied Physics*, 38(13):5201–5209.
- STEFFANSON, M. et RANGELOW, I. (2014). Microthermomechanical infrared sensors. *Opto-Electronics Review*, 22(1):1–15.
- STOHR, J. et ANDERS, S. (2000). X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces. *IBM Journal of Research and Development*, 44(4):535–551.
- SUNI, I., MÄENPÄÄ, M., NICOLET, M.-A. et LUOMAJÄRVI, M. (1983). Thermal stability of hafnium and titanium nitride diffusion barriers in multilayer contacts to silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(5):1215–1218.
- SUNI, T., XU, H., VUORINEN, V., HEIKKINEN, H., VAHANEN, S., JAAKKOLA, A., MONNOYER, P. et PAULASTO-KROCKEL, M. (2013). Wafer-level AuSn and CuSn bonding for MEMS encapsulation. In *European Microelectronics Packaging Conference*, pages 1–5. IEEE.
- SVETLITZA, A., BLANK, T., STOLYAROVA, S., BROUK, I., SHEFI, S. B.-L. et NEMIROVSKY, Y. (2016). CMOS-SOI-MEMS thermal antenna and sensor for uncooled THz imaging. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 63(3):1260–1265.

- TAIBI, M. (2012). *Intégration 3D haute densité : comportement et fiabilité électrique d'interconnexions métalliques réalisées par collage direct*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- TAKLO, M. M. V., STORÅS, P., SCHJØLBERG-HENRIKSEN, K., HASTING, H. K. et JAKOBSEN, H. (2004). Strong, high-yield and low-temperature thermocompression silicon wafer-level bonding with gold. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(7):884–890.
- TASS, Z., HORVATH, G. et JOSEPOVITS, V. (1995). Investigation of the titanium oxidation states by Auger electron spectroscopy. *Surface science*, 331:272–276.
- TAYLOR, J. A., MERCHANT, S. M. et PERRY, D. (1995). Study of the oxidation of gold-tin preforms using x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of applied physics*, 78(9):5356–5361.
- TENNANT, W., GULBRANSEN, D., ROLL, A., CARMODY, M., EDWALL, D., JULIUS, A., DREISKE, P., CHEN, A., MCLEVIGE, W., FREEMAN, S. *et al.* (2014). Small-pitch HgCdTe photodetectors. *Journal of Electronic Materials*, 43(8):3041.
- THEUNIS, F., LISEC, T., REINERT, W., BIELEN, J., YANG, D., de JONGH, M. et KRUSEMANN, P. (2007). A novel and efficient packaging technology for RF-MEMS devices. *In 57th Electronic Components and Technology Conference*, pages 1239–1245. IEEE.
- TIAN, Y., WANG, C., LIU, W. et CHEN, Y. (2007). Effects of cu addition on growth of au-sn intermetallics at sn-xcu/au interface during aging process. *In International Symposium on High Density Packaging and Microsystem Integration*, pages 1–4. IEEE.
- TISSOT, J., TINNES, S., DURAND, A., MINASSIAN, C., ROBERT, P. et VILAIN, M. (2010). High-performance uncooled amorphous silicon VGA and XGA IRFPA with 17 μ m pixel-pitch. *In Security+ Defence*, pages 78340K–78340K. International Society for Optics and Photonics.
- TOLLEFSEN, T. A., LARSSON, A., LØVVIK, O. M. et AASMUNDTVEIT, K. (2011). Au-Sn SLID bonding—properties and possibilities. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(2):397–405.
- TOLLEFSEN, T. A., LARSSON, A., LØVVIK, O. M. et AASMUNDTVEIT, K. E. (2013a). High temperature interconnect and die attach technology : Au–Sn SLID bonding. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 3(6):904–914.
- TOLLEFSEN, T. A., LARSSON, A., TAKLO, M. M. V., NEELS, A., MAEDER, X., HØYDALSVIK, K., BREIBY, D. W. et AASMUNDTVEIT, K. (2013b). Au-Sn SLID bonding : A reliable HT interconnect and die attach technology. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 44(2):406–413.

- TOLLEFSEN, T. A., LØVVIK, O. M., AASMUNDTVEIT, K. et LARSSON, A. (2013c). Effect of temperature on the die shear strength of a Au-Sn SLID bond. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(7):2914–2916.
- TOLLEFSEN, T. A., TAKLO, M. M. V., AASMUNDTVEIT, K. E. et LARSSON, A. (2012a). Reliable HT electronic packaging — Optimization of a Au-Sn SLID joint. *In 4th Electronic System-Integration Technology Conference*, pages 1–6. IEEE.
- TOLLEFSEN, T. A., TAKLO, M. M. V., AASMUNDTVEIT, K. E. et LARSSON, A. (2012b). Reliable HT electronic packaging—Optimization of a Au-Sn slid joint. *In Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC), 2012 4th*, pages 1–6. IEEE.
- TORUNBALCI, M. M., DEMIR, E. C., DONMEZ, I., ALPER, S. E. et AKIN, T. (2014). Gold-tin eutectic bonding for hermetic packaging of MEMS devices with vertical feedthroughs. *In SENSORS, 2014 IEEE*, pages 2187–2190. IEEE.
- TROMP, R., HANNON, J., ELLIS, A., WAN, W., BERGHAUS, A. et SCHAFF, O. (2010). A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument. I. Principles and design. *Ultramicroscopy*, 110(7):852–861.
- VADIVAMBAL, R. et JAYAS, D. S. (2011). Applications of thermal imaging in agriculture and food industry-a review. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2):186–199.
- VENKATRAMAN, R., WILCOX, J. et CAIN, S. (1997). Experimental study of the kinetics of transient liquid phase solidification reaction in electroplated gold-tin layers on copper. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A(March):699–706.
- VUORINEN, V., DONG, H., XU, H., VAHANEN, S., SUNI, T., LAURILA, T. et PAULASTO-KROCKEL, M. (2012). Analysis of microstructural evolution in SLID-bonding used for hermetic encapsulation of MEMS devices. *In 4th Electronic System-Integration Technology Conference*, pages 1–5. IEEE.
- WAGNER, C., ZATKO, D. et RAYMOND, R. (1980). Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 52(9):1445–1451.
- WAGNER, C. D., RIGGS, W., DAVIS, L., MOULDER, J. et MUILENBERG, G. (1979). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- WEILER, D., RUSS, M., WÜRFEL, D., LERCH, R., YANG, P., BAUER, J., HESS, J., KROPELICKI, P. et VOGT, H. (2011). Improvements of a digital 25 μm pixel-pitch uncooled amorphous silicon TEC-less VGA IRFPA with massively parallel Sigma-Delta-ADC readout. *In SPIE Defense, Security, and Sensing*, pages 80121F–80121F. International Society for Optics and Photonics.

- WELING, A. S., HENNING, P. F., NEIKIRK, D. P. et HAN, S. (2006). Antenna-coupled microbolometers for multispectral infrared imaging. *In Defense and Security Symposium*, pages 62061F–62061F. International Society for Optics and Photonics.
- WOOD, R. A. (1993). Uncooled thermal imaging with monolithic silicon focal planes. *In* ANDRESEN, B. F. et SHEPHERD, F. D., éditeurs : *Response*, volume 84, page 322.
- XU, H., SUNI, T., VUORINEN, V., LI, J., HEIKKINEN, H., MONNOYER, P. et PAULASTO-KRÖCKEL, M. (2013). Wafer-level SLID bonding for MEMS encapsulation. *Advances in Manufacturing*, 1(3):226–235.
- YAMADA, T., MIURA, K., KAJIHARA, M., KUROKAWA, N. et SAKAMOTO, K. (2004). Formation of intermetallic compound layers in Sn/Au/Sn diffusion couple during annealing at 433 K. *Journal of Materials Science*, 39(7):2327–2334.
- YAMAMOTO, S.-i., HIGURASHI, E., SUGA, T. et SAWADA, R. (2012). Low-temperature hermetic packaging for microsystems using Au–Au surface-activated bonding at atmospheric pressure. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(5):055026.
- YOLE DEVELOPMENT (2011). Uncooled infrared imaging market : commercial & military applications. *Yole Development*, July.
- ZHAO, R., MA, W., WANG, S., YU, X., FENG, Y. et ZHAO, Y. (2015). Design and fabrication of a sandwich framed focal plane array for uncooled infrared imaging. *In Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 2015 Transducers-2015 18th International Conference on*, pages 1318–1321. IEEE.