



HAL
open science

**REALISATION PAR ADHESION MOLECULAIRE
D'UN SUBSTRAT INDUISANT
L'AUTO-ORGANISATION LATERALE ET
CONTROLEE DU DEPOT DE NANOSTRUCTURES**

Frank Fournel

► **To cite this version:**

Frank Fournel. REALISATION PAR ADHESION MOLECULAIRE D'UN SUBSTRAT INDUISANT L'AUTO-ORGANISATION LATERALE ET CONTROLEE DU DEPOT DE NANOSTRUCTURES. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT: . tel-00003882

HAL Id: tel-00003882

<https://theses.hal.science/tel-00003882>

Submitted on 2 Dec 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE GRENOBLE I - JOSEPH FOURIER

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE I

Discipline : Milieux denses et matériaux

présentée et soutenue publiquement

par

Frank FOURNEL

le 18 juin 2001

**REALISATION PAR ADHESION MOLECULAIRE
D'UN SUBSTRAT INDUISANT L'AUTO-
ORGANISATION LATERALE ET CONTROLEE DU
DEPOT DE NANOSTRUCTURES**

Directeur de Thèse :

M. Noël MAGNEA

Composition du jury

M. Michel SCHLENKER
M. Roland BONNET
M. Alain CLAVERIE
M. Guy HOLLINGER
M. Hubert MORICEAU
M. Noël MAGNEA

Président du jury
Examineur
Rapporteur
Rapporteur
Co-encadrant
Directeur de thèse

A Sandrine.

à Lyse.

Remerciements

Ce travail a été effectué au cours d'une collaboration entre deux départements : le Département des Technologies Silicium et le Département de la Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée. A ce titre, je tiens à remercier M. Michel Brillouet et M. Jean-Paul Duraud de m'avoir accueilli dans leur département respectif. Je tiens aussi à remercier M. Michel Bruel, M. Michel Wolny, et M. Olivier Demolliens qui ont été successivement à la tête du service, appelé maintenant Service des Technologies Micro-Electronique au sein du LETI, dans lequel s'est réalisée une partie de cette étude ainsi que M. Jean Louis Pautrat qui est en charge du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures au sein du DRFMC dans lequel s'est réalisée l'autre partie de ce travail. Et enfin, merci beaucoup à M. Bernard Aspar, chef du Laboratoire de Transfert de Films et de Circuits ainsi qu'à M. Noël Magnea, chef du laboratoire Silicium Nanophysique Photonique Semiconducteur pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me confiant ce travail au sein de leur laboratoire ainsi que pour tout le temps qu'ils m'ont consacré au cours de discussions très intéressantes et fructueuses.

Je remercie M. Michel Schlenker pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury ainsi que M. Alain Claverie et M. Guy Hollinger pour avoir accepté d'en être les rapporteurs et M. Roland Bonnet, M. Noël Magnea et M. Hubert Moriceau pour en avoir fait partie.

Je souhaite remercier tout particulièrement Hubert pour avoir encadré cette thèse avec Noël et pour le temps qu'il m'a toujours consacré afin de répondre à mes très nombreuses questions et aux longues et toujours très passionnantes diverses discussions scientifiques (et autres) que nous avons eues. Je tiens vraiment à remercier Hubert et Noël pour leur soutien, leurs encouragements et la liberté d'initiative qu'ils m'ont laissée.

J'ai aussi beaucoup apprécié de travailler avec M. Joël Eymery pour toutes les études structurales utilisant les rayons X, Vive les nuits à l'ESRF!!, et pour la collaboration étroite et fructueuse que nous avons entretenue tout au long de cette étude. Je tiens aussi à remercier M. Fabien Leroy qui a accepté d'entreprendre une thèse, encadrée par Joël, sur la poursuite de la caractérisation et de l'utilisation de ces substrats auto-organisant. Fabien, que la force soit avec toi!!. Merci aussi à M. Denis Butard, M. François Rieutord pour les études par rayons X ainsi que M. Gilles Renaud et toutes les personnes qui travaillent avec lui pour les études toutes particulières de GISAXS.

Cette thèse n'aurait pas non plus été possible sans le travail de Mlle Karine Rousseau qui est actuellement en thèse de microscopie au DRFMC. Je tiens aussi à remercier M. Jean Luc Rouvière qui l'encadre et Mme Janie Thibault qui s'occupe du groupe de microscopie électronique.

Un très GRAND merci à Mlle Chrystelle Lagache, M. Olivier Rayssac et M. Christophe Fiquet pour les très agréables discussions que nous avons eues pendant ces trois années sur leur sujet de thèse, sur le mien et sur bien

d'autres choses. Merci de m'avoir supporté et d'avoir écouté, l'air intéressé, mes tentatives, souvent scabreuses, d'explications de la physique "aué les mains". Hé!, Chrystelle, merci d'avoir relu ce manuscrit!!

Je tiens aussi à remercier M. Thierry Baron, M. Pierre Mur et toutes les personnes du laboratoire de Mme Marie Noëlle Séméria pour la très fructueuse collaboration sur les oxydes ultra-minces et les nanocristaux de silicium.

Merci beaucoup à :

M. Pascale Gentile, le STM n'a pas de secret pour lui mais, malgré ses efforts, encore pour moi!!

Mme Anne-Marie Cartier, quelle gentillesse, et je sais maintenant comment utiliser un AFM...

M. Alain Soubie, toujours extraordinairement efficace et posé, vive la sécurité!!

M. Marc Zussy, vraiment "moultés" mercis pour m'avoir fait partager ta grande connaissance du polissage, de la rectification et de la pétanque!

M. Christophe Morales, rapide, efficace, irremplaçable, que dire d'autre!!

M. Philippe Montmayeul, aussi ingénieux, rapide, consciencieux et gentil, c'est rare et donc cher. Bon nombre d'ingénieurs prototypes indispensables à cette étude lui doivent la vie!

Sans oublier TOUTES les personnes de L77C (Sylvie, Stéphane, Aurélie, Benoît, Nicolas, Béatrice, Eric, Pierre, Jérôme, Delphine, Vincent, Jean François, Julien) et SiMaPS (Emmanuel, David, Alain, André, Michael, Thomas, Alain, Marc, Pierre, Nicolas) pour leur accueil et le plaisir que j'ai eu de travailler avec elles.

J'ai vraiment apprécié de travailler au CEA et je suis vraiment reconnaissant de tout ce que j'ai pu y apprendre, aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan humain, à toutes les personnes que j'ai rencontrées et notamment à,

M. Jean Pierre Joly, M. Philippe Laporte, M. Dominique Lafond, M. Claude Jaussaud, M. Henri Blanc, M. Pierre Renard (quel chimiste!), M. Eugène Blanchet et M. Jacques Martin, Mme Monique Troussier et Mme Lucie Tosti, Mme Micheline Fenouillet, Mme Evelyne Desgranges, toutes les personnes du groupe de Thierry Billon (Lea, Catherine, Cécile, ...) (Thierry, encore merci pour tous tes conseils en informatique!!), toutes les personnes de SORTEC détachées au LETM (Séverine, Claire, Muriel, Fabrice), M. Nicolas Gaillard, Mme Laure Genevois et Mme Christine Courtois, M. Carmelo Castagna et Mme Cécile Blanc, Mme Brigitte Gaillard et Mme Sabine Revol.

Enfin, je tiens aussi tout spécialement à remercier pour leur soutien les abonnés du train Lyon-Grenoble (Valérie, Vincent, Thierry, Régis, Karine, et Philippe) (ceci dit, Benoît, c'est quand tu veux pour me ramener à Lyon en voiture!...), le très grand Pitou, Céline et Pierre Franck, Guillaume, et tous les autres... Un très grand merci à mon frère Eric (j'avais bientôt arrivé à les mettre en boîte ces...électrons!!) et à toute ma famille, surtout à ma femme, Sandrine, qui m'a supporté pendant ces trois ans et notamment pendant la rédaction de ce manuscrit (merci surtout pour la relecture aussi bien sur le fond que sur la forme!!).

Table des matières

Introduction Générale	11
Chapitre I : Etat de l'art et principe de réalisation des dislocations enterrées	15
A. L'auto-organisation de nanostructures	16
A.1. Les différentes techniques existantes	16
A.2. Méthode proposée dans cette étude	18
B. Dislocations et champ de contrainte	20
B.1. Qu'est-ce qu'une dislocation?	20
B.2. Champ de contrainte d'une dislocation	23
B.2.1 Principe du calcul	23
B.2.2 Cas des dislocations vis	24
B.2.3 Cas des dislocations coin	25
B.2.4 Limites de la théorie élastique	26
C. L'adhérence moléculaire	27
C.1. Principe	27
C.2. Préparation "physique" des surfaces	28
C.3. Préparation chimique des surfaces	29
C.4. La mise en contact à température ambiante	30
C.5. Stabilisation en température	31
C.5.1 Le collage hydrophile	31
C.5.2 le collage hydrophobe	32
D. Réseau de dislocations	33
D.1. Les différents types de désorientations	33
D.1.1 Joint de grains de torsion	34
D.1.2 Joint de grains de flexion	35

D.2. Influence de la chimie de surface sur la formation des joints de grains	37
D.2.1 Collage hydrophobe	37
D.2.2 Collage hydrophile	38
D.3. Aperçu de quelques théories des joints de grains	39
E. Champs de contrainte des joints de grains	40
E.1. Principe	40
E.2. Calculs pour les deux types de joints	41
E.2.1 Les joints de grains de torsion	41
E.2.2 Les joints de grains de flexion	42
E.2.3 Utilisation pour l'auto-organisation de nanostructures	44
F. Utilisation d'un SOI	45
F.1. Intérêt du substrat SOI dans cette étude	45
F.2. Réalisation d'un SOI	46
F.2.1 Principe	46
F.2.2 Mode de réalisation d'un SOI	46
G. Conclusion	49
Références du chapitre I	51
Annexe I.1 : Procédés BESOI et Eltran	54
Chapitre II : Réalisation de substrats auto-organisant bien orientés	57
A. Réalisation d'un film ultra-mince de silicium collé	58
A.1. Choix technologique :	58
A.1.1 Principe du transfert d'un film mince	58
A.1.2 Cas d'un film ultra mince de silicium	59
A.2. Le collage moléculaire hydrophobe	61
A.2.1 Nettoyages chimiques	61
A.2.2 Autres effets des nettoyages	62
A.2.3 La mise en contact à température ambiante	63
A.2.4 Etape de traitement thermique	64
A.3. Les étapes d'amincissement	65
A.3.1 Retrait du substrat et de la couche d'oxyde enterrée	65
A.3.2 Amincissement final par oxydation sacrificielle	67
A.3.3 Amincissement final par attaque chimique	69
A.4. Caractérisation macroscopique	72
A.4.1 Appareils utilisés : Microscope optique à fond noir	72

A.4.2	Aspect général	72
A.4.3	Visualisation des défauts de surface	73
A.4.4	Origine des défauts de surface	74
A.5.	Caractérisation microscopique	76
A.5.1	Le film ultra-mince	76
A.5.2	Les dislocations enterrées	77
B.	Le Contrôle des angles	79
B.1.	Techniques classiques	79
B.1.1	Contrôle de l'angle de torsion	79
B.1.2	Contrôle de l'angle de flexion	80
B.2.	Contrôle de l'angle de torsion	81
B.2.1	Principe de la gravure anisotrope	82
B.2.2	Principe de la roue de wagon	85
B.2.3	Amélioration pour le contrôle des angles	86
B.2.4	Exemple de réalisation	88
B.2.5	Avantages et inconvénients	89
B.2.6	Incidence sur les étapes de fabrication des films ultra-minces	91
B.3.	Contrôle de l'angle de flexion	92
B.3.1	Principe du contrôle de l'angle de flexion	92
B.3.2	Amélioration pour le contrôle de l'angle de torsion	94
B.3.3	Mise en œuvre de cette technique	95
B.3.4	Application aux substrats auto-organisant	96
B.3.5	Avantages et inconvénients	98
B.3.6	Précision atteinte	99
C.	Conclusion	101
	Référence du chapitre II	102
	Annexe II.1 : Système HF / HNO₃	104

Chapitre III : Etude structurale des substrats auto-organisant **105**

A.	L'interface de collage	106
A.1.	Généralités sur l'observation microscopique	107
A.2.	Caractérisation des précipités	108
A.2.1	Les différents types de précipités	108
A.2.2	Evolution de la densité des précipités d'oxyde en fonction de l'angle de torsion	109
A.2.3	Evolution de la densité de précipités avec la teneur en oxygène	112
A.3.	Influence des traitements thermiques	113
A.3.1	Evolution des dislocations de flexion	113
A.3.2	Evolution de la densité de précipités	114

A.4. Influence de l'amincissement final	115
A.4.1 Amincissement par oxydation sacrificielle	115
A.4.2 Amincissement chimique	117
A.4.3 Discussion sur le mouvement des dislocations	118
A.5. Variation et mesure du champ de contrainte induit par le réseau	121
A.5.1 Description de la technique GIXRD	122
A.5.2 Champs de contraintes à l'interface	126
A.5.3 Champs de contraintes à l'intérieur du film ultra-mince	131
B. Surface des substrats auto-organisant	133
B.1. Modification de la topographie de la surface lors de recuit sous vide.	133
B.1.1 Après un amincissement par oxydation sacrificielle	133
B.1.2 Après un amincissement chimique	136
B.2. Evolution de la surface lors de la formation d'un oxyde de 1,2nm	137
B.2.1 Mode de réalisation de l'oxyde ultra-mince	137
B.2.2 Observations de la surface du film d'oxyde en STM et en AFM	137
B.2.3 Observations de la surface après une désoxydation thermique	140
B.2.4 Observations de la surface après une désoxydation chimique	141
C. Dépôts sur les substrats auto-organisant	143
C.1. Description des techniques de dépôts	143
C.1.1 les nanocristaux de silicium	143
C.1.2 L'épitaxie de Germanium	144
C.2. Auto-organisation latérale de nanocristaux de Si	144
C.2.1 Juste après le dépôt	144
C.2.2 Après un recuit sous vide	145
C.3. Texturation du dépôt de Germanium	146
D. Conclusion	148
Références du chapitre III	150
Annexe III .1 : La M.E.T.	152
Annexe III .2 : Les rayons X en réflectivité	157
Annexe III .3 : Le S.T.M.	161
Annexe III .4 : L'A.F.M.	163
Annexe III .5 : Le G.I.S.A.X..	165
Conclusion générale	167

Introduction Générale

Depuis quelques années, l'enjeu représenté par la réduction de la taille des composants en micro-électronique a conduit à un effort important de recherche sur la synthèse de structures dont la dimension de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres est particulièrement intéressante pour la réalisation de composants principalement en microélectronique et en optoélectronique. Outre la potentialité d'une très forte intégration, leur taille extrêmement réduite leur confère de nouvelles propriétés ou des propriétés exacerbées par rapport à celles du même matériau utilisé à une échelle macroscopique. Par exemple, l'extrême confinement des charges à l'intérieur des nanostructures induit de nouvelles propriétés quantiques intéressantes pour la réalisation de composants originaux, notamment en optoélectronique. Les avantages des nanostructures peuvent aussi être révélés en fonction du matériau dans lequel elles sont insérées. Par exemple, des nanostructures de silicium placées dans de l'oxyde de silicium permettent de stocker des charges avec un temps de rétention très important grâce à l'isolation électrique "fournie" par l'oxyde ce qui pourrait permettre de réaliser des mémoires à base de nanocristaux de silicium.

Les nanostructures ouvrent ainsi la voie à la réalisation de composants électroniques originaux possédant de nouvelles propriétés ou offrant des possibilités d'intégration très importantes. A l'heure actuelle, l'utilisation des nanostructures, comme les boîtes quantiques par exemple, correspond principalement à des études de faisabilité. En effet, la majorité de leurs propriétés dépend de leur taille extrêmement réduite et donc relativement difficile à obtenir et à maîtriser. Même si dans certains cas il est possible d'utiliser des nanostructures relativement grosses (quelques dizaines de nanomètres), il est en revanche indispensable d'avoir une bonne homogénéité en taille, en densité et en répartition pour que le composant fabriqué fournisse une réponse homogène lors de son fonctionnement. Par ailleurs, pour que les propriétés du composant soient reproductibles, il faut aussi être capable de maîtriser cette taille sur chaque composant fabriqué. Deux grands axes de recherche se dessinent donc : maîtriser l'homogénéité en taille, la densité et le positionnement des nanostructures utilisées dans un composant et être capable de reproduire ces caractéristiques dans chaque composant.

Il existe, à l'heure actuelle, trois grands types de techniques de fabrication de nanostructures organisées ou auto-organisées. Nous les décrirons dans le premier chapitre, mais il est intéressant de noter que, mis à part quelques techniques très particulières utilisant des couples substrats/nanostructures de natures spécifiques, aucun de ces trois types de fabrication ne permet

d'obtenir rapidement une grande quantité de nanostructures possédant une taille et une répartition spatiale homogènes. En effet, d'une façon générale, soit la technique d'élaboration est lente et précise, soit elle est rapide et les fluctuations de taille et de répartition spatiale sont alors relativement importantes.

Par opposition à la très grande majorité de ces techniques consistant à maîtriser très finement l'organisation ou l'auto-organisation du dépôt des nanostructures sur des substrats standard, la technique développée dans cette étude consiste à élaborer un substrat fonctionnel apte à provoquer, de lui-même, l'auto-organisation latérale des nanostructures.

Un des objectifs de cette thèse est, en effet, de mettre au point un procédé de fabrication d'un substrat *auto-organisant* avec des sites de nucléation très bien localisés, périodiques et dont l'extension dans le plan de surface est contrôlée. De tels sites peuvent être obtenus en utilisant le champ de contraintes de réseaux de dislocations très bien définis et très périodiques des joints de grains obtenus par collage moléculaire avec notamment une désorientation en rotation dite aussi de *torsion* et également appelé "*twist*" en terminologie anglo-saxonne, entre les deux cristaux mis en contact. Cette idée et les premières expériences à ce sujet nous paraissent séduisantes et nous avons décidé d'étudier cette approche de façon approfondie. Après une brève description des dislocations et de leur champ de contrainte, nous décrirons, dans le chapitre I, la formation des réseaux de dislocations obtenus avec un collage par adhésion moléculaire ainsi que le champ de déformation induit par l'ensemble périodique de dislocations qui les composent.

Le collage moléculaire, technique très intéressante de soudure de deux matériaux, sera aussi brièvement décrit dans ce chapitre pour bien comprendre les mécanismes essentiels et les conditions particulières à respecter pour la fabrication d'un joint de grains, unique, à l'interface de deux plaquettes de silicium de 100, 200 voire 300mm de diamètre.

Le champ périodique de contraintes de ces joints de grains n'est cependant pas très étendu perpendiculairement à l'interface de collage. Pour pouvoir l'utiliser, il est donc nécessaire de réduire fortement la distance entre la surface du futur dépôt et cette interface enterrée. Typiquement, l'épaisseur de l'un des cristaux doit être d'environ 10nm. Or, par exemple, à partir d'une plaquette de 100mm de diamètre dont l'épaisseur est de 520 μ m, il est impossible d'obtenir un film de 10nm, homogène en épaisseur, par les techniques habituelles d'amincissement. Nous avons donc décidé d'utiliser une structure spécifique : le SOI (Silicon On Insulator). Cette structure particulière permet de réaliser le joint de grains par scellement de son film superficiel de silicium et d'une plaquette de silicium. La structure SOI sert en quelque sorte de matière première lors de la fabrication de nos substrats auto-organisant. Il est donc relative-

ment intéressant de rappeler dans ce premier chapitre les différentes manières d'obtenir ces structures SOI et les raisons pour lesquelles nous avons choisi une technique de fabrication plutôt qu'une autre.

Le collage et le transfert du film superficiel de la structure SOI sur une plaquette de silicium permettent d'obtenir rapidement un film ultra-mince de silicium au-dessus de l'interface enterrée. Ces étapes technologiques ont été mises au point pour permettre la fabrication des substrats auto-organisant et seront décrites dans le chapitre II de ce manuscrit. Nous avons ainsi optimisé le collage hydrophobe afin de sceller, sans défaut macroscopique, deux plaquettes de silicium, sur une surface allant jusqu'à 100mm de diamètre. De plus, nous avons mis au point la libération et l'amincissement précis du film du SOI au moyen de différentes techniques afin d'obtenir le film ultra-mince nécessaire à nos substrats auto-organisant. Ces deux critères (coller sans défaut macroscopique sur 100mm de diamètre et obtenir ensuite un film ultra-mince) sont essentiels pour la réalisation des substrats auto-organisant.

Cependant, pour pouvoir utiliser les champs de contraintes des dislocations d'interface, il faut également être capable de maîtriser les angles de collage afin d'induire de façon précise et reproductible le pas des dislocations et par conséquent le pas des sites de nucléation. Nous avons donc aussi développé deux techniques originales de contrôle des angles de collage. Une de ces techniques nous permet notamment de supprimer la désorientation de flexion, dite de "tilt" en terminologie anglo-saxonne qui provient des angles de vicinalité des deux surfaces mises en contact. Nous pouvons ainsi obtenir des joints de grains qui possèdent uniquement une désorientation de torsion. Dans ce manuscrit, nous parlerons de substrats auto-organisant aussi bien pour des substrats possédant une désorientation de flexion, de torsion ou pour des substrats possédant les deux types de désorientation cristalline.

Parallèlement au travail de mise au point de procédés de fabrication, ces substrats auto-organisant ont fait l'objet d'importants efforts de caractérisation. Dans un troisième chapitre, nous verrons en effet les différentes études structurales menées sur ces substrats au cours de leur élaboration notamment sur l'interface de collage avec la mise en évidence des dislocations d'interface provoquées par le scellement hydrophobe, l'absence de précipités aux angles de collage qui nous intéressent ou l'évolution de leur forme et de leur densité aux forts angles de désalignement. A partir des différentes observations en microscopie électronique en transmission et en rayons X, nous avons pu modifier progressivement les différents paramètres du procédé de fabrication des substrats auto-organisant pour améliorer la structure et la qualité de l'interface de collage.

Nous avons aussi caractérisé la surface de ces substrats auto-organisant où nous avons remarqué l'apparition d'une texture périodique, en relation avec les dislocations sous-jacentes, lors de traitements thermiques sous vide ou lors de la croissance d'oxydes de silicium ultra-minces. L'analyse des images STM et AFM nous a alors permis d'améliorer les conditions des traitements thermiques réalisés sur ces substrats auto-organisant afin de préparer au mieux leur surface avant le dépôt des nanostructures.

Dans une dernière partie de ce chapitre III nous verrons aussi que ces substrats auto-organisant semblent aptes à "auto-organiser" la croissance de nanostructures. Nous y présenterons les premiers résultats d'auto-organisation de nanocristaux de silicium et l'apparition d'une texture périodique ou de l'auto-organisation de boîtes quantiques lors du dépôt de germanium sur ces substrats auto-organisant.

Cette étude de réalisation et de caractérisation des substrats auto-organisant à réseaux de dislocations enterrées, s'achèvera par une mise en perspective définissant d'une part les études à mener en complément de ce qui a été fait et d'autre part en montrant les applications potentielles de ces substrats et de l'auto-organisation induite.

Chapitre 9 :

Etat de l'art et principe de réalisation

des dislocations enterrées

La croissance de nanostructures, et notamment de boîtes quantiques, dont la taille, la forme et la répartition spatiale sont très bien maîtrisées est d'un grand intérêt pour la microélectronique, l'optoélectronique et a motivé de nombreux travaux. Nous allons donc maintenant décrire les différentes méthodes qui ont été utilisées jusqu'à présent pour organiser et maîtriser la croissance des nanostructures et nous décrirons ensuite en détail la méthode proposée dans cette étude. Dans cette deuxième partie nous verrons notamment les trois "briques de base" nécessaire à la compréhension et à l'aboutissement de ce travail comme l'intérêt d'utiliser un joint de grains, de fabriquer ce dernier par collage moléculaire et de coller un film mince sur un substrat de silicium.

A. L'auto-organisation de nanostructures

A.1. Les différentes techniques existantes

Différentes méthodes ont été proposées pour organiser la croissance de ces nanostructures.

Il est possible par exemple de structurer la surface d'un substrat par lithographie et gravure chimique sélective : la morphologie de la surface obtenue permet alors la croissance de nanostructures à des endroits prédéterminés [COM 1997, JEP 1996, OGI 1996]. Ces techniques sont, en général, très précises en ce qui concerne la localisation des nanostructures, en revanche, elles sont lentes ce qui les rend onéreuses (il faut fabriquer les emplacements des nanostructures ou les nanostructures elles-mêmes, les uns après les autres), et surtout, il est particulièrement difficile d'obtenir des objets de très petites dimensions.

Certaines équipes de recherche ont alors essayé d'utiliser la texturation naturelle des surfaces vicinales pour organiser la croissance des nanostructures à l'aide des marches atomiques [CAM 2000, KIT 1995, LEO 1994, MAR 1999]. Ces méthodes, cette fois rapides, sont très difficilement applicables. En effet, il n'est pas simple de contrôler précisément l'angle de vicinalité pour choisir la périodicité des nanostructures ainsi que d'obtenir des marches atomiques très rectilignes.

Une autre manière de mettre à profit des propriétés "naturelles" du substrat, consiste à utiliser des champs de contraintes enterrés dus à la relaxation de certaines couches déposées [BRU 1998, HAM 1999, SHI 1997, XIE 1997] ou à utiliser les ondulations dues à la contrainte interne de couches non relaxées [ABD 1998]. Ces techniques permettent, en général, d'obtenir une organisation très périodique des nanostructures. Dans certains cas, leurs tailles peuvent

être petites et homogènes comme, par exemple, les nanostructures de fer de 3nm de diamètre, réalisées par Brune et al. [BRU 1998]. Ces nanostructures sont organisées latéralement par des dislocations enterrées obtenues lors de la relaxation d'une couche de cuivre dont l'épaisseur est de seulement deux couches atomiques et qui est déposée sur du platine {111}. Dans d'autre cas, elles peuvent être grosses, périodiques, mais moins homogènes comme dans la croissance d'îlots de germanium sur du $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ dont le diamètre est d'environ $0,2\mu\text{m}$, réalisés par Xie et al. [XIE 1997] et organisés latéralement par un réseau de dislocations de désaccord paramétrique qui, dans le $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ s'organise relativement bien. Dans tous les cas, l'inconvénient principal de ces techniques vient du fait que le moteur de l'organisation dépend de la nature des matériaux utilisés ce qui exclut presque toute variation de la période des champs de contraintes et même, dans certains cas, de la nature même des nanostructures. Il ne serait pas possible, par exemple dans l'expérience de Brune et al. [BRU 1998] de faire varier le pas des dislocations qui organise la nucléation des nanostructures de Fe. Ce pas est en effet dicté par les caractéristiques (ici les paramètres de maille) du Cu et du Pt. Si on souhaite changer ce pas, il faut changer de matériau ce qui ne rend pas cette technique très modulable. Brune et al. ont montré la possibilité d'une organisation latérale avec deux types de structures : (Pt/Cu)+Fe et (Pt/Ag)+Ag. Il faudrait voir si l'organisation latérale existe toujours avec d'autres matériaux, afin de pouvoir moduler la période de l'organisation ou la nature des îlots déposés. Mis à part ces techniques, de nombreuses autres méthodes d'auto-organisation existent comme :

- le contrôle des longueurs de diffusion [ROD 1993] : entraînant une organisation de structures dont les tailles sont de l'ordre de quelques nanomètres.

- l'organisation verticale [GOL 1985, TER 1996] : le champ de contrainte de nanostructures encapsulées dans un film modifie la croissance d'une deuxième couche de nanostructures déposées sur ce film et ainsi de suite. On obtient typiquement l'organisation de nanostructure de quelques dizaines de nanomètres.

- l'utilisation de colloïdes [SUN 2000] ou de matériaux organiques [AIZ 1999] : avec des systèmes très spécifiques, il est possible d'obtenir de très petites tailles (inférieur à 10nm)

- l'utilisation de reconstruction de surface comme Chambliss et Meyer [CHA 1991, MEY 1996] qui utilisent la reconstruction de surface de l'or pour l'organisation de nanostructures de Fe, Ni ou Co dont les tailles sont de quelques nanomètres.

- etc...

Ces techniques peuvent être très délicates à mettre en œuvre comme dans le cas du contrôle de la diffusion des atomes d'argent sur un substrat de platine réalisé par Röder et al. [ROD 1993] où la taille et la forme des nanostructures obtenues dépendent de façon très fine des

conditions de dépôt et de recuit des structures obtenues. En fait, les tailles obtenues sont très variables en fonction des mécanismes de croissance utilisés et des matériaux utilisés et, mis à part peut être avec la technique de contrôle des longueurs de diffusion, le pas de l'organisation latérale n'est pas toujours modulable et dépend souvent des matériaux utilisés.

En conclusion, toutes ces techniques sont soit rapides et, alors, très peu modulables aussi bien pour les paramètres de l'organisation que pour les matériaux utilisés, soit, au contraire, très lentes et leur principal défaut est alors leur coût.

A.2. Méthode proposée dans cette étude

La possibilité d'obtenir à la jonction entre deux matériaux un joint de grains présentant un réseau très régulier de dislocations a été démontrée, il y a plusieurs années. Comme chaque dislocation induit un champ de contrainte, les joints de grains possèdent un réseau périodique de champ de déplacement. Si ce réseau de champs de déplacement peut atteindre la surface d'un film, nous pourrions alors générer des sites de nucléation préférentiels à l'aplomb ou entre chaque dislocation du joint de grains [BOU 1999, ROM 1999]. Nous aurons alors des sites de nucléation périodiques à la surface d'un substrat, permettant ainsi d'obtenir une répartition spatiale très bien définie ainsi qu'une homogénéité de taille accrue des nanostructures du fait de leur croissance simultanée sur les sites de nucléation, de la distance constante entre chaque site et de la limitation spatiale de ces derniers. En effet, suivant les conditions de dépôt et les mécanismes de croissance, le fait que les sites de nucléation soient à la même distance les uns des autres entraîne l'égalité de leurs rayons de capture. Cela devrait ainsi leur permettre d'agglomérer le même nombre d'atome et donc d'induire des nanostructures avec des tailles identiques. De même, suivant les conditions de dépôt, la limitation spatiale des sites de nucléation devrait aussi contribuer à l'homogénéisation des nanostructures. En effet, plus la nanostructure d'un site de nucléation grossit, plus son front de croissance s'éloigne du site de "croissance facile" et plus sa croissance se ralentit. Cette cinétique de croissance variable devrait donc aussi permettre d'obtenir des nanostructures de tailles homogènes.

Cependant, la réalisation d'un joint de grains :

- de grande taille pour pouvoir utiliser de substrats de grand diamètre,
- dont le pas des réseaux de dislocations est parfaitement maîtrisé,
- et positionné au plus près d'une surface,

nécessite la résolution de plusieurs problèmes technologiques. Une partie de la solution a été réalisée, il y a quelques années, avec la fabrication de joints de grains par collage moléculaire de plaquettes de silicium de 100mm de diamètre, par exemple, par Benamara et al. [BEN

1994, BEN 1996, BEN 1996b] ou Gösele et Tong [GOS 1999]. Cependant, ces joints de grains étaient alors à l'interface entre deux plaquettes épaisses de silicium ($500\mu\text{m}$ d'épaisseur) et donc très loin d'une surface.

Pour approcher une surface de ce type de joints, il est possible d'utiliser le collage moléculaire mais au lieu de prendre deux plaquettes de silicium, il faut coller un cristal de silicium massif sur un film mince de silicium qui peut, lui, être ensuite aminci en gardant une bonne homogénéité d'épaisseur sur toute sa surface. Cette idée et les premières expériences à ce sujet nous ont paru intéressantes et nous avons décidé d'approfondir cette approche.

La distance entre l'interface de collage et la surface devant être très petite, ce film doit être très mince ($<1\mu\text{m}$). Dans un premier temps, nous avons donc choisi d'utiliser un SOI (Silicon on Insulator). Un SOI est en effet constitué d'un film très mince de silicium isolé du substrat par une couche de SiO_2 en général. Cette couche d'oxyde de silicium peut avantageusement dans notre cas servir de couche d'arrêt lors de l'élimination du substrat support par la face arrière du SOI pour libérer le film mince de silicium, alors collé sur l'autre substrat de silicium.

Avec l'utilisation du collage moléculaire et des structures de type SOI, l'emploi d'un réseau de dislocations enterrées pour la croissance auto-organisée de nanostructures devient envisageable. Cette technique d'auto-organisation devrait permettre de résoudre beaucoup de problèmes rencontrés avec les méthodes précédentes. C'est en effet, potentiellement, une technique rapide puisque le joint de grains apparaît sur toute la surface du cristal en même temps. Elle est, de plus, tout à fait applicable à différents types de matériaux et de nanostructures. Il est aussi possible d'obtenir une très bonne régularité des champs de contraintes puisque le réseau de dislocations, d'un joint de torsion par exemple, dépend directement du paramètre cristallin et de la symétrie cristalline très bien définis et très réguliers des matériaux mis en contact. De plus, pour un type de substrat donné, il est très simple de contrôler le pas du futur réseau de nanostructures en ajustant les angles de collage qui sont définis par les désorientations cristallines entre le substrat de silicium et le film ultra-mince de silicium collé. Ces substrats auto-organisant présentent ainsi de nombreux avantages pour l'auto-organisation latérale de nanostructures.

Mais avant de décrire dans le chapitre II la fabrication de ces nouveaux substrats et leur usage pour les dépôts de nanostructures dans le chapitre III, nous allons introduire quelques notions sur les dislocations, la fabrication de joints de grains, le collage moléculaire et l'élaboration de la structure SOI nécessaires à la compréhension de ce travail.

B. Dislocations et champ de contrainte

La motivation principale des études générales sur les dislocations était de comprendre les propriétés mécaniques des matériaux lors de leur élaboration ou de leur vieillissement. Dans ce chapitre, notre but ne sera pas de faire une synthèse exhaustive des connaissances sur les dislocations et leur champ de contrainte, mais plutôt de donner quelques notions de bases nécessaires à la compréhension de cette étude. Pour des explications plus approfondies, plusieurs ouvrages donnent une vue d'ensemble très complète des dislocations et plus généralement des défauts dans le matériaux cristallins [COT 1953, ESH 1979, HIR 1982, HUL 1968, REA 1952, REA 1953, SUT 1995].

B.1. Qu'est-ce qu'une dislocation?

Une dislocation est un défaut linéaire d'une structure cristalline. La figure 1 présente un modèle qui simule approximativement, pour un réseau cubique, les deux principaux types de dislocations : les *dislocations coin* et les *dislocations vis*.

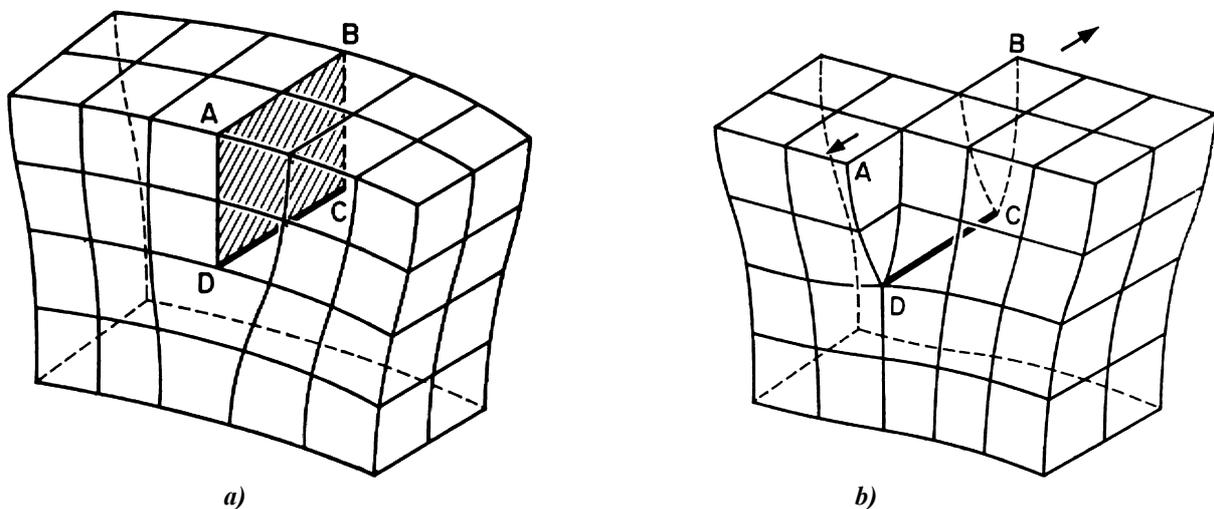


figure 1 : Modèle, dans une structure cubique, des deux principaux types de dislocations. a) DC représente une portion d'une dislocation coin positive. Elle est formée en insérant un demi-plan cristallin ABCD. b) DC représente une portion d'une dislocation vis gauche. Elle est formée en déplaçant les deux faces, qui sont de part et d'autre d'ABCD l'une par rapport à l'autre, le long de AB..

Sur la figure 1, nous avons représenté une dislocation coin "*positive*" (\perp). Nous aurions obtenu une dislocation coin "*negative*" si le demi-plan cristallin ABCD avait été inséré sous la ligne DC. Ce n'est, bien évidemment, que par convention qu'une dislocation coin dans un cristal est dite positive ou négative, mais, une fois qu'une orientation a été choisie, cela permet de classer les dislocations coin d'un même cristal les unes par rapport aux autres. De la même

façon, pour les dislocations vis, il existe des dislocations vis "droites" et des dislocations vis "gauches". La convention est la suivante : après avoir orienté le cristal, si en tournant autour de la ligne de dislocation dans le sens des aiguilles d'une montre, on s'enfonce d'un plan atomique, c'est une dislocation vis droite, si on remonte d'un plan atomique, c'est une dislocation vis gauche. Sur la figure 1, nous avons représenté une dislocation vis gauche.

De façon générale, une dislocation est définie au moyen d'un "circuit de Burgers" et de sa ligne de dislocation. Un circuit de Burgers représente n'importe quel chemin fermé qui passe d'un atome à un autre à l'intérieur d'une "bonne" partie d'un cristal (cf. figure 2a). Une "bonne" partie d'un cristal est une zone où le paramètre de maille est identique à celui du cristal parfait (sur la figure 2a, il ne faut pas que le circuit de Burger passe trop près de D).

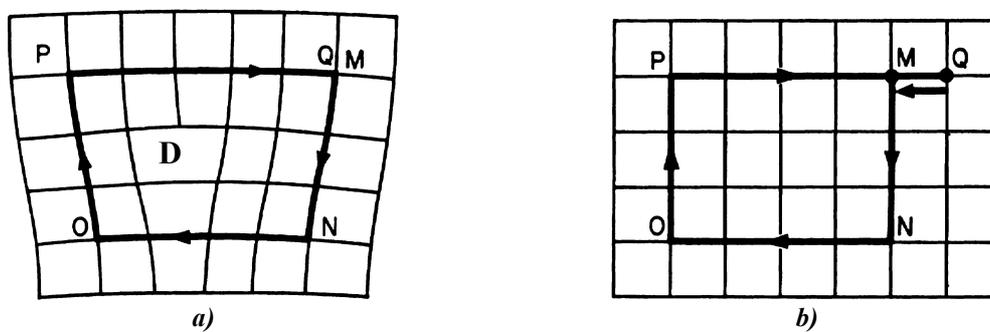


figure 2 : a) Circuit de Burgers autour d'une dislocation coin. b) Le même circuit dans un cristal parfait. Le vecteur \overline{QM} nécessaire à la fermeture du circuit est le vecteur de Burgers de la dislocation de la figure a).

Une fois que l'on a fait un premier circuit de Burgers dans un cristal qui présente un certain nombre de défauts, on refait ce même chemin, en passant successivement par les mêmes atomes, mais cette fois, dans un cristal dépourvu de dislocations. Si ce deuxième circuit de Burgers n'est plus fermé, cela signifie alors que le premier chemin devait entourer une ou plusieurs dislocations et le vecteur qui permet de refermer ce deuxième circuit est appelé "vecteur de Burgers" de la ou des dislocations présentes à l'intérieur du premier chemin. Par exemple, sur la figure 2a, le circuit MNOPQ entoure une seule dislocation coin. Sur la figure 2b, ce même circuit, réalisé sans la ligne de dislocation, est ouvert et le vecteur \overline{QM} qui apparaît alors est le vecteur de Burgers de cette dislocation. Nous pouvons remarquer que, dans ce cas, \overline{QM} est orthogonal à la ligne de dislocation coin.

Si le même circuit avait entouré une dislocation vis, le vecteur de Burgers aurait été parallèle à la ligne de dislocation. Dans un cas général, la ligne d'une dislocation fait un angle quelconque avec son vecteur de Burgers. Une telle dislocation possède donc un caractère vis et coin mélangés : c'est une dislocation "mixte".

Par définition, le vecteur de Burgers est un vecteur du réseau cristallin (une dislocation ainsi définie est une dislocation "parfaite" ou "unitaire"). Ce vecteur peut alors être simplement

défini par sa direction cristalline et par son module. Par exemple, le vecteur du réseau cristallin qui relie l'origine d'une maille d'un cristal cubique face centrée au centre d'une des faces de cette maille est défini par exemple par un déplacement de $a/2$ dans la direction x , $a/2$ suivant y et 0 suivant z . Ce vecteur de Burgers est suivant la direction $\langle 110 \rangle$ et son module, b , vaut :

$$b = \sqrt{(a^2/4 + a^2/4 + 0)} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

Pour finir, il est important de préciser qu'une dislocation peut se "terminer" à la surface d'un cristal, sur un joint de grains, mais jamais à l'intérieur même du cristal. A l'intérieur de celui-ci, les dislocations doivent donc, soit former des boucles fermées, soit fusionner avec d'autres dislocations. Quand trois dislocations ou plus, se rencontrent en un point, dit "nœud", il est intéressant de voir que leurs vecteurs de Burgers doivent obéir à certaines règles. Considérons une dislocation b_1 qui se sépare en deux dislocations b_2 et b_3 (cf. figure 3).

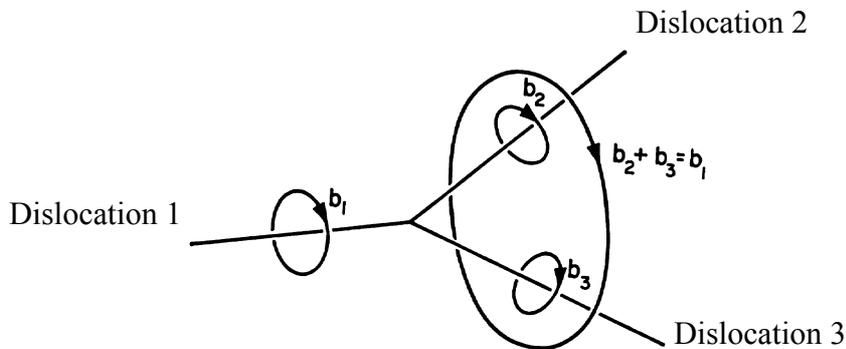


figure 3 : Trois dislocations formant un "nœud". La dislocation 1 se sépare en deux dislocations 2 et 3 (ou se sont les dislocations 2 et 3 qui se rejoignent et qui forment une nouvelle dislocation).

Le grand circuit de Burgers, qui entoure les deux dislocations b_2 et b_3 , se trouve dans la même "bonne" partie du cristal que le circuit de Burgers de b_1 . Son vecteur de Burgers doit donc être égal à celui de b_1 :

$$\vec{b}_2 + \vec{b}_3 = \vec{b}_1$$

En effet, le vecteur de Burgers d'une dislocation est toujours le même et est indépendant de la position de la dislocation dans le cristal. Pour permettre une écriture plus générale de cette propriété, les circuits de Burgers de chaque dislocation sont habituellement tracés en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre en partant du nœud, ce qui provoque le changement de signe de certains vecteurs car cela change l'orientation de la ligne de dislocation. La précédente équation devient alors :

$$\vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \vec{b}_1 = 0$$

De façon générale, avec cette notation, pour n dislocations arrivant en un nœud :

$$\sum_{i=1}^n \vec{b}_i = 0$$

Tous les cristaux, à part quelques rares exceptions, contiennent des dislocations. Dans un cristal très bien recuit, les dislocations s'arrangent suivant un réseau appelé "*réseau de Frank*" (cf. figure 4).

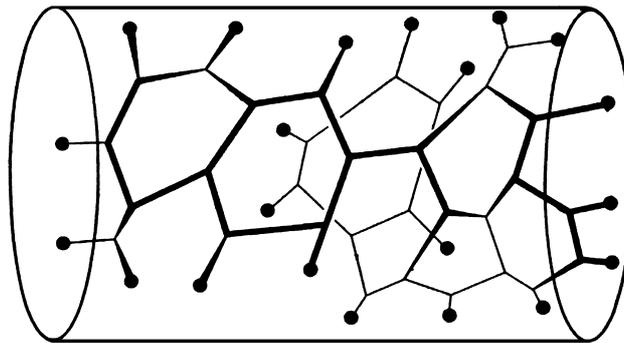


figure 4 : Illustration schématique de l'arrangement en réseau de Frank [COT 1957] des dislocations d'un cristal bien recuit.

Le nombre de dislocations par unité de volume, c'est-à-dire la *densité de dislocations*, N , est défini par la longueur totale de dislocations, l , par unité de volume : $N=l/V$ exprimé habituellement en cm^{-2} . Dans un métal bien recuit, la densité de dislocations est entre 10^6 et 10^8 cm^{-2} . Si certaines précautions sont prises lors du recuit, cette densité peut être inférieure à 10^2 cm^{-2} . Elle augmente en fait très rapidement en fonction de la contrainte, de la déformation plastique et des différents recuits appliqués au matériau. Il n'est pas rare de trouver dans un métal "mal" traité une densité de dislocations de l'ordre de 10^{11} - 10^{12} cm^{-2} . N est en général plus faible dans les cristaux non métalliques que dans les métaux. Dans du silicium standard notamment, la densité de dislocations est seulement comprise entre une et deux dislocations par cm^2 . Après ces quelques notions sur les dislocations, nous allons maintenant regarder le champ de contraintes généré par chaque type de dislocation.

B.2. Champ de contrainte d'une dislocation

B.2.1 Principe du calcul

En utilisant la théorie élastique, nous pouvons obtenir une bonne approximation du champ de contrainte généré par une dislocation. Dans les calculs qui vont suivre, le cristal est supposé être un milieu continu, élastique et isotrope. Nous voyons ici tout de suite la limite de ces calculs : ils seront seulement valables suffisamment loin de la dislocation car cette dernière est loin d'être une zone isotrope, continue et le siège, en son cœur, de déformation élastique!

Le champ de contrainte en un point d'un solide peut être exprimé au moyen de neuf termes :

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yx}, \tau_{yz}, \tau_{zx} \text{ et } \tau_{zy}.$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5, les composantes de dilatation σ sont normales à l'élément de volume considéré alors que les composantes τ représentent les cisaillements.

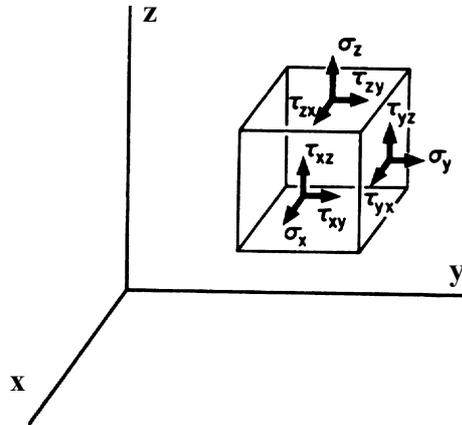


figure 5 : Les composantes d'un champ de contraintes agissant sur un élément de volume.

Pour que cet élément de volume soit à l'équilibre, nous pouvons montrer que certaines composantes tangentielles doivent être égales :

$$\tau_{xy}=\tau_{yx} \quad \tau_{zx}=\tau_{xz} \quad \tau_{yz}=\tau_{zy}$$

Il est parfois plus facile de travailler en coordonnées cylindriques, les neuf termes sont alors :

$$\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \tau_{r\theta}, \tau_{\theta r}, \tau_{rz}, \tau_{zr}, \tau_{z\theta} \text{ et } \tau_{\theta z}.$$

B.2.2 Cas des dislocations vis

Considérons un cylindre, suffisamment loin de la ligne de dislocation, et déformons le pour reproduire ce qui se passe autour de la dislocation (cf. figure 6a). Pour cela, nous avons coupé le cylindre dans sa hauteur suivant LMNO et déplacé une des lèvres d'une distance b , dans la direction z (cf. figure 6b).

Pour obtenir cette déformation, le cylindre a subi une déformation uniforme de cisaillement $\varepsilon_{\theta z}$ ($=\varepsilon_{z\theta}$) qui, pour un élément du cylindre de rayon r , vaut :

$$\varepsilon_{\theta z}=b/(2\pi r)$$

La contrainte correspondante est alors :

$$\tau_{\theta z}=\tau_{z\theta}=Gb/(2\pi r)$$

où G est le module de cisaillement du matériau considéré.

Comme le déplacement a eu lieu seulement dans la direction z , les autres composantes du champ de contraintes sont nulles : $\sigma_r=\sigma_\theta=\sigma_z=\tau_{r\theta}=\tau_{\theta r}=\tau_{rz}=0$

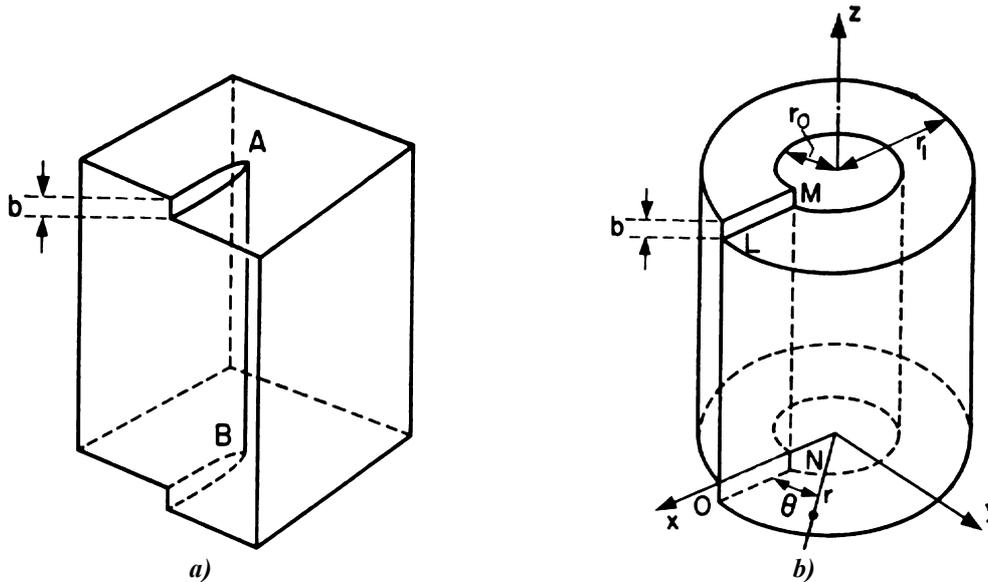


figure 6 : a) Représentation d'une dislocation vis passant en A et B. b) Déformation élastique d'un cylindre pour simuler la déformation de la dislocation vis AB.

Le champ de contrainte d'une dislocation vis se résume donc à deux composantes de cisaillement, l'une, $\tau_{\theta z}$, parallèle à la direction z, et l'autre, $\tau_{z\theta}$, le long de la direction $\bar{\theta}$ en coordonnées cylindrique. Nous pouvons remarquer que ce champ de contrainte a une symétrie radiale (il ne dépend pas de θ), il s'exprime donc très facilement en coordonnées cylindriques. Dans certains cas, il est cependant également intéressant d'écrire ses expressions en coordonnées rectangulaires :

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = (-Gby)/(2\pi(x^2 + y^2))$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = (Gbx)/(2\pi(x^2 + y^2))$$

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0$$

B.2.3 Cas des dislocations coin

Le champ de contrainte d'une dislocation coin est beaucoup plus complexe, mais, dans une première approximation, nous pouvons aussi utiliser la déformation d'un cylindre pour le calculer. En effet, la déformation produite par une dislocation coin (cf. figure 7a) peut être modélisée par la coupure d'un cylindre sur sa hauteur et un déplacement des lèvres suivant la direction x, sur une distance b (cf. figure 7b).

La composante du champ de contrainte suivant z est donc nulle et en coordonnées cylindriques nous obtenons :

$$\sigma_r = \sigma_\theta = (-D \sin(\theta))/r$$

$$\tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} = (D \cos(\theta))/r$$

$$\sigma_z = \nu(\sigma_r + \sigma_\theta)$$

$$\tau_{rz}=\tau_{zr}=\tau_{z\theta}=\tau_{\theta z}=0$$

où $D=Gb/(2p(1-n))$ et n est le coefficient de Poisson

Ce qui équivaut, en coordonnées rectangulaires, à :

$$\sigma_x=(-Dy(3x^2+y^2))/(x^2+y^2)^2$$

$$\sigma_y=(Dy(x^2-y^2))/(x^2+y^2)^2$$

$$\tau_{xy}=\tau_{yx}=(Dx(x^2-y^2))/(x^2+y^2)^2$$

$$\sigma_z=v(\sigma_x+\sigma_y) \text{ et } \tau_{xz}=\tau_{zx}=\tau_{yz}=\tau_{zy}=0$$

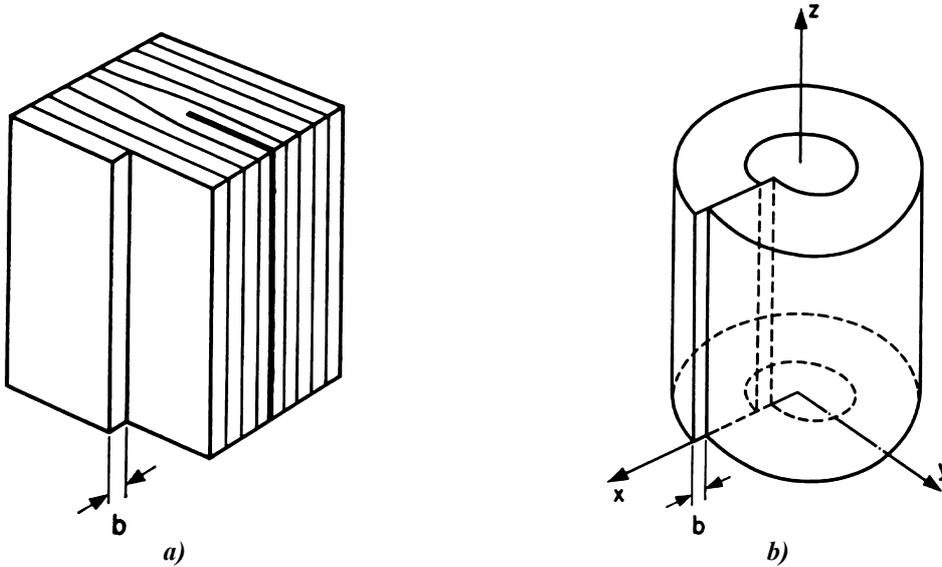


figure 7 : a) Représentation d'une dislocation coin passant en A et B. b) Déformation élastique d'un cylindre pour simuler la déformation de la dislocation coin AB.

Nous voyons que le champ de contrainte a, cette fois, deux composantes : une de dilatation et une de cisaillement.

B.2.4 Limites de la théorie élastique

Les équations ci-dessus ont largement été utilisées pour étudier les problèmes liés aux dislocations. Elles permettent par exemple de calculer les déplacements atomiques dus à tel ou tel type de dislocation, leur énergie, les forces entre deux dislocations... Mais il faut rester très prudent quant à la validité de ces calculs. Tout d'abord, nous avons considéré un matériau isotrope et continu, or, les cristaux sont, par essence, discontinus et parfois anisotropes. Appliquer ces calculs dans des matériaux comme de l'argent, par exemple, dont le coefficient d'anisotropie $A=c_{44}/(2(c_{11}-c_{12}))$ vaut 6 (c_{ij} sont les coefficients d'élasticité du matériau), ce qui en fait un matériau relativement anisotrope, demanderait de prendre quelques précautions et notamment d'utiliser une théorie anisotrope. En revanche, dans le cas du silicium, le coefficient d'anisotropie vaut 1,56. A titre de comparaison, le coefficient d'anisotropie du tungstène vaut 1, ce qui en fait un matériau parfaitement isotrope. Le silicium est donc un matériau qua-

siment isotrope où ces calculs en théorie élastique, continue et isotrope sont donc justifiés. Deuxièmement, nous pouvons aussi remarquer que la contrainte varie en $1/r$. Elle devrait donc être infinie sur la ligne de dislocation, ce qui est physiquement impossible. En fait, il existe un rayon en dessous duquel ces solutions élastiques ne sont plus valables. On estime que ce rayon est de l'ordre de 0,5 à 1nm. Tout près du cœur de la dislocation, il faut en fait tenir compte des réarrangements atomiques pour calculer les déformations et les contraintes exactes associées aux lignes de dislocations. Mais, ce sont là des problèmes mathématiques et structuraux très complexes que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit. Si nous nous plaçons suffisamment loin des dislocations, c'est-à-dire à quelques nanomètres, ces calculs élastiques sont tout de même valables et très intéressants dans le cadre de cette étude pour évaluer les contraintes et les déplacements des réseaux de dislocations qui nous intéressent. Cependant, la structure et le type de dislocations qui composent ces réseaux vont dépendre de leur mode de fabrication. Avant d'évaluer leur champ de contraintes nous allons donc d'abord regarder leur origine et leur mode d'élaboration.

C. L'adhérence moléculaire

Il existe différentes techniques permettant d'obtenir des réseaux de dislocations comme lors de la déformation d'un cristal par exemple [HUL 1968]. Il est cependant extrêmement difficile, par cette méthode, de les contrôler que ce soit en angle, en position ou en orientation....

Un procédé bien plus performant pour obtenir des joints de grains très bien contrôlés consiste à souder ensemble deux cristaux désorientés, directement par adhérence moléculaire. C'est cette méthode que nous avons choisi d'utiliser dans notre étude pour obtenir les réseaux de dislocations très bien ordonnés nécessaires à la création des sites de nucléation. Cette technique d'adhérence moléculaire constitue une étape importante du procédé de fabrication des substrats auto-organisant. Nous allons donc maintenant en décrire les principes de base.

C.1. Principe

Le collage moléculaire consiste à établir une liaison entre deux matériaux sans l'apport de matière extérieure (comme de la colle ou une matière adhésive...). Il en existe différents types, applicable à différents matériaux et classés, en général, en fonction des forces utilisées pour rapprocher les plaques ou pour effectuer le scellement [RAY 1999, LAG 2000].

Dans notre étude, nous nous limiterons au collage Si/Si et nous utiliserons pour cela une technique de collage moléculaire qui consiste à mettre en contact les plaquettes de silicium à température ambiante et ensuite à provoquer la soudure directe des deux cristaux par un recuit de stabilisation. Le collage moléculaire nécessite cependant que les surfaces soient très proches l'une de l'autre. Avant de mettre en contact les deux cristaux de silicium, il est donc nécessaire de les préparer "physiquement" et "chimiquement" pour que leur surface soit suffisamment plane, propre et adaptée "chimiquement" au collage.

C.2. Préparation "physique" des surfaces

Pour réussir à rapprocher suffisamment les deux cristaux, il faut que les surfaces ainsi que les plaquettes possèdent certaines spécificités.

D'abord, au niveau des substrats, la flèche (ou le bombé), qui caractérise la déformation du cristal à l'échelle de la plaquette, ne doit pas être trop importante (cf. figure 8a). En effet, lors du collage, il faudra fournir une certaine énergie élastique pour déformer les deux plaquettes et réussir à établir un contact sur toute leur surface. Or, si l'énergie nécessaire à la déformation élastique des plaques est supérieure à l'énergie fournie par les forces de collage, les deux plaquettes ne pourront pas se coller ou rester collées l'une à l'autre. Typiquement, avec des plaquettes de silicium de 100mm de diamètre et de 520 μ m d'épaisseur, des valeurs de flèche de 25 μ m ne sont pas un obstacle au collage [RAY 1999].

Pour les mêmes raisons, la planéité des surfaces ne doit pas présenter d'ondulations trop importantes. Nous parlons de planéité pour des ondulations de surface dont longueur d'onde est comprise entre quelques centaines de micromètres et quelques millimètres (cf. figure 8b).

Enfin, à des longueurs d'onde beaucoup plus petites, la microrugosité (cf. figure 8c) joue aussi un rôle très important dans l'établissement du collage à température ambiante. Pour la mesurer, l'appareil le plus adapté est l'AFM (Microscope à Force Atomique) (cf. annexe III .4 du chapitre III). Elle est souvent exprimée par sa valeur quadratique RMS (Root Mean Square) en nm :

$$s = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i^2}$$

où N est le nombre de points mesurés et Z_i la hauteur par rapport au plan moyen de la surface.

La qualité du collage sera d'autant meilleure que la microrugosité sera faible. Dans le cas d'un collage hydrophile, il existe même une rugosité limite qui se situe autour de 0,6nm RMS [RAY 1999] au dessus de laquelle le collage n'a pas lieu.

Les plaquettes commerciales de silicium ont, en général, des caractéristiques qui sont largement dans les spécifications *morphologiques* requises pour le collage moléculaire.

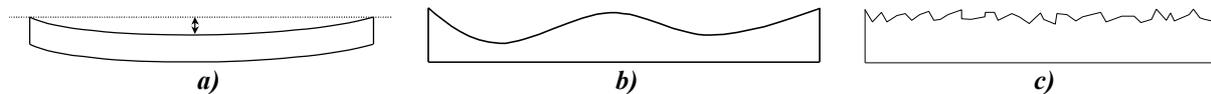


figure 8 : a) Bombé, b) planéité, c) microrugosité d'une plaquette de silicium.

Il reste une quatrième caractéristique absolument indispensable pour les coller, elles doivent être propres. En effet, la contamination de surface, qu'elle soit particulaire ou organique, est un paramètre crucial pour obtenir un collage de bonne qualité et reproductible. Les contaminants organiques sont principalement des hydrocarbures qui proviennent de diverses origines. Le stockage d'une plaque dans une boîte de conditionnement, par exemple, peut suffire à la recouvrir d'un film qui empêche à toutes liaisons chimiques de s'établir entre les deux surfaces. Il est donc très important de nettoyer les plaquettes de silicium avant de les coller. Quant à la contamination particulaire, une particule de seulement $0,5\mu\text{m}$, coincée entre les deux plaques, suffit à provoquer un défaut de collage d'un diamètre de $2,5\text{mm}$ [GOS 1999] (cf. figure 9). Il faut donc être très vigilant à ce type de contamination et imposer un seuil de tolérance extrêmement bas (typiquement inférieur à $0,2\mu\text{m}$) pour le diamètre des particules présentes après le nettoyage.

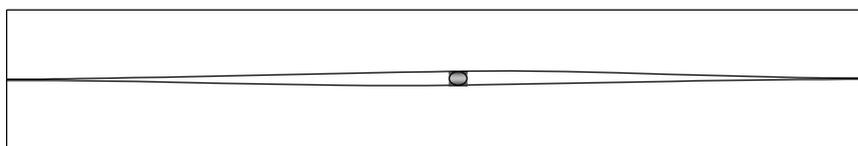


figure 9 : Formation d'un défaut de collage de $2,5\text{mm}$ de diamètre à cause d'une particule de $0,5\mu\text{m}$.

C.3. Préparation chimique des surfaces

Pour obtenir un collage de bonne qualité, il est aussi nécessaire de préparer chimiquement les plaquettes pour choisir le type de molécules présentes à la surface du silicium, lesquelles devront établir des liaisons suffisamment fortes pour coller les deux cristaux. Il est en fait possible de distinguer deux modes de collage selon la nature des liaisons présentes à la surface : le collage hydrophile et le collage hydrophobe. Le premier est basé sur la mise en contact de deux surfaces saturées en terminaisons $-\text{OH}$, alors que le second fait intervenir des atomes de silicium passivés par de l'hydrogène. La préparation chimique nécessaire à l'obtention de ces états de surface est spécifique à chacune de ces deux techniques. Pour rendre une surface de silicium hydrophile, par exemple, il faut la placer dans une solution comme l'APM ("Ammonium Peroxyde Mixture" : $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). Cette solution, basique et oxydante, génère un

oxyde natif et sature la surface avec ses ions hydroxyles OH^- . En revanche, pour obtenir une surface hydrophobe, il faut retirer l'oxyde natif et être en présence d'ions H^+ qui pourront saturer les liaisons pendantes de silicium. Ce sont en général des solutions à base d'acide fluorhydrique qui sont alors utilisées pour préparer ces surfaces.

Mis à part la préparation chimique à proprement parler, ces traitements ont aussi pour but de nettoyer la surface en la débarrassant notamment des hydrocarbures physisorbés ou chimisorbés et des particules dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent. Nous pouvons citer notamment le SPM ("Sulfuric Peroxide Mixture" : $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) autrement appelé *Pirana* qui est bien adapté pour éliminer les hydrocarbures.

C.4. La mise en contact à température ambiante

Une fois que les surfaces dont nous disposons sont suffisamment planes, lisses et propres, nous pouvons les poser l'une sur l'autre. Un phénomène de capillarité apparaît alors à cause de l'air, plus ou moins humide, enfermé entre les deux surfaces. Cette capillarité permet aux plaques de glisser très facilement l'une sur l'autre, mais il est plus difficile de les séparer en effectuant une traction sur leur face arrière. C'est un phénomène bien connu que l'on peut, par exemple, rencontrer entre deux surfaces de verre, suffisamment propres, lisses et planes, posées l'une sur l'autre. Ensuite, en attendant que l'air s'échappe ou en exerçant une petite pression locale, les surfaces vont se rapprocher. En un point particulier de l'interface, d'autres forces vont alors entrer en action, comme les forces de Van Der Waals [ROC 1991] pour les collages hydrophobes ou les liaisons hydrogènes [ROC 1991] pour les collages hydrophiles. En ce point particulier, ces forces attirent les deux surfaces jusqu'à une certaine distance qui correspond à la distance d'équilibre des liaisons mises en place. Ce rapprochement va permettre à d'autres liaisons d'apparaître à un autre endroit, de rapprocher à leur tour les surfaces etc... Une onde de collage va alors se propager depuis le premier point de contact, traverser toute la plaquette, menant finalement au collage des deux cristaux. Nous pouvons visualiser cette onde de collage avec une observation infrarouge puisque le silicium absorbe très peu les longueurs d'onde autour de $1,3\mu\text{m}$ (cf. figure 10). En se scellant, les plaquettes se rapprochent, ce qui modifie l'intensité transmise par le système plaquette, interface, plaquette. Un contraste apparaît alors entre les zones collées et les zones où les surfaces sont encore très éloignées.

La vitesse de la propagation de l'onde de collage, l'uniformité de son mouvement et la forme du front d'onde sont caractéristiques de l'état de surface des deux matériaux assemblés et de la qualité du collage moléculaire ainsi réalisé. A la fin de la propagation de l'onde, le collage est beaucoup plus fort qu'avec la capillarité, il n'est plus possible, par exemple, de faire glisser les

plaques l'une sur l'autre. Ce scellement est toutefois encore réversible. A température ambiante, il est possible d'obtenir, suivant les types de liaisons créées, des énergies de collage de l'ordre de 10 à 30 mJ/m² pour les collages hydrophobes et quelques centaines de mJ/m² pour les collages hydrophiles.

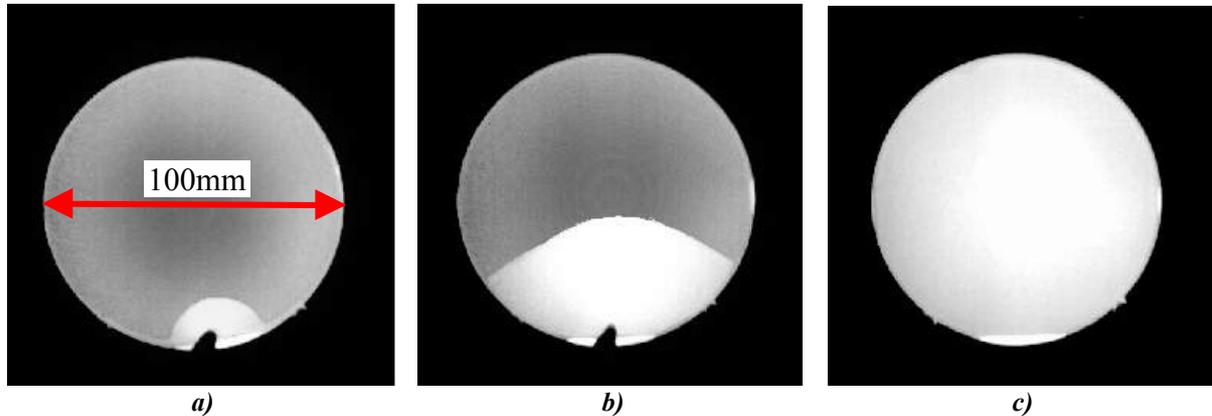


figure 10 : Exemple d'onde de collage observée par infrarouge pendant le collage de deux plaquettes de silicium de 100mm de diamètre. a) Après avoir posé les deux substrats l'un sur l'autre, le contact entre les deux surfaces est initié en périphérie par une légère pression locale. b) Propagation de l'onde de collage. c) Fin de la propagation, les deux plaquettes sont collées.

Pour atteindre des énergies plus fortes ou un scellement irréversible, lié à la présence d'un grand nombre de liaisons covalentes, il faut maintenant modifier le type de liaisons à l'interface de collage, par exemple à l'aide d'un traitement thermique.

C.5. Stabilisation en température

Une fois la structure collée à température ambiante, nous réalisons en général un recuit thermique du collage pour renforcer le scellement. En effet, l'énergie thermique, apportée à l'interface de collage, favorise la diffusion de certaines espèces, casse certaines molécules et peut même provoquer la formation de liaisons covalentes entre les deux matériaux si le budget thermique (température / temps de recuit) est suffisant. Cependant, les évolutions chimiques de l'interface diffèrent suivant le type de collage.

C.5.1 Le collage hydrophile

Nous ne rentrerons pas dans le détail de l'évolution de cette interface de collage. Pour de plus amples informations, on pourra consulter les travaux de Stengl et al. [STE 1989], de Weldon et al. [WEL 1996], de Rayssac [RAY 1999] ou de Gösele et Tong [GOS 1999]. En résumé, l'évolution d'une interface hydrophile se décompose en trois étapes. De 25 à 200°C, il y a disparition d'une partie des molécules d'eau qui ont été emprisonnées au moment de la mise en

contact à température ambiante. De 200°C à 700°C, un réarrangement des liaisons chimiques modifie un peu la distance entre les deux surfaces [RIE 2001] mais il n'y a pas dans cette étape de grande modification de l'énergie de collage, comme nous pouvons le voir sur la figure 11. En revanche, lors de la troisième étape qui se passe au-dessus de 700°C, nous avons l'apparition de liaisons silanol, Si-O-Si (ces liaisons commencent à apparaître dès 400°C mais en très faible proportion). Ces liaisons étant covalentes, l'énergie de collage augmente fortement jusqu'à atteindre l'énergie de rupture du matériau soit environ 2,5 J/m².

C.5.2 le collage hydrophobe

L'évolution de l'énergie d'une interface hydrophobe est plus simple. Lors du collage à température ambiante, nous avons, a priori, enfermé majoritairement de l'hydrogène sous forme de liaisons Si-H. Lors du recuit de stabilisation, en dessous de 400°C, l'interface subit peu de modifications comme l'indique l'évolution de l'énergie de collage de la figure 11.

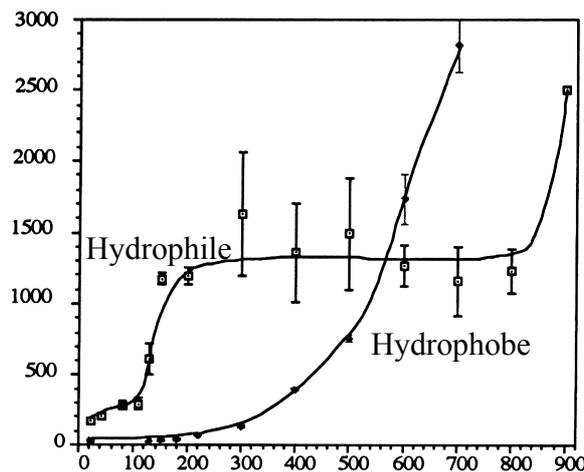


figure 11 : Evolution de l'énergie de collage (mJ/m²) en fonction de la température (°C) de stabilisation pour un collage hydrophile et pour un collage hydrophobe dans le cas de la jonction de deux plaquettes de silicium de 100mm de diamètre et de 520µm d'épaisseur.

En revanche, au-dessus de 400°C, les liaisons Si-H se cassent, l'hydrogène migre le long de l'interface et des liaisons covalentes Si-Si commencent à se former. Lorsque la température augmente l'hydrogène peut s'échapper de l'interface en diffusant dans les cristaux de silicium. Ce processus n'est malheureusement pas vraiment efficace en dessous de 600-700°C. En fait, entre 400 et 700°C de nombreuses bulles apparaissent à l'interface de collage témoignant de la migration de l'hydrogène entre les deux surfaces. Au-dessus de 700°C, ces défauts de collage se résorbent et l'ensemble des liaisons covalentes Si-Si disponibles se forment et soudent les deux structures.

D. Réseau de dislocations

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, notamment lors d'un collage hydrophobe, après un recuit adéquat, il est possible de former des liaisons Si-Si entre les deux cristaux sur toute la surface des plaquettes de silicium comme l'ont montré Benamara [BEN 1996] ainsi que Gösele et Tong [GOS 1999]. Comme ces deux cristaux ne sont pas parfaitement alignés cristallographiquement l'un par rapport à l'autre, il se forme alors un immense joint de grains, unique, dont le diamètre correspond à celui des plaquettes mises en contact. Le type de joint de grains formé va alors dépendre de la désorientation des deux cristaux.

D.1. Les différents types de désorientations

Il existe trois grands types de désorientations cristallines possibles lors d'un collage moléculaire de deux cristaux (cf. figure 12).

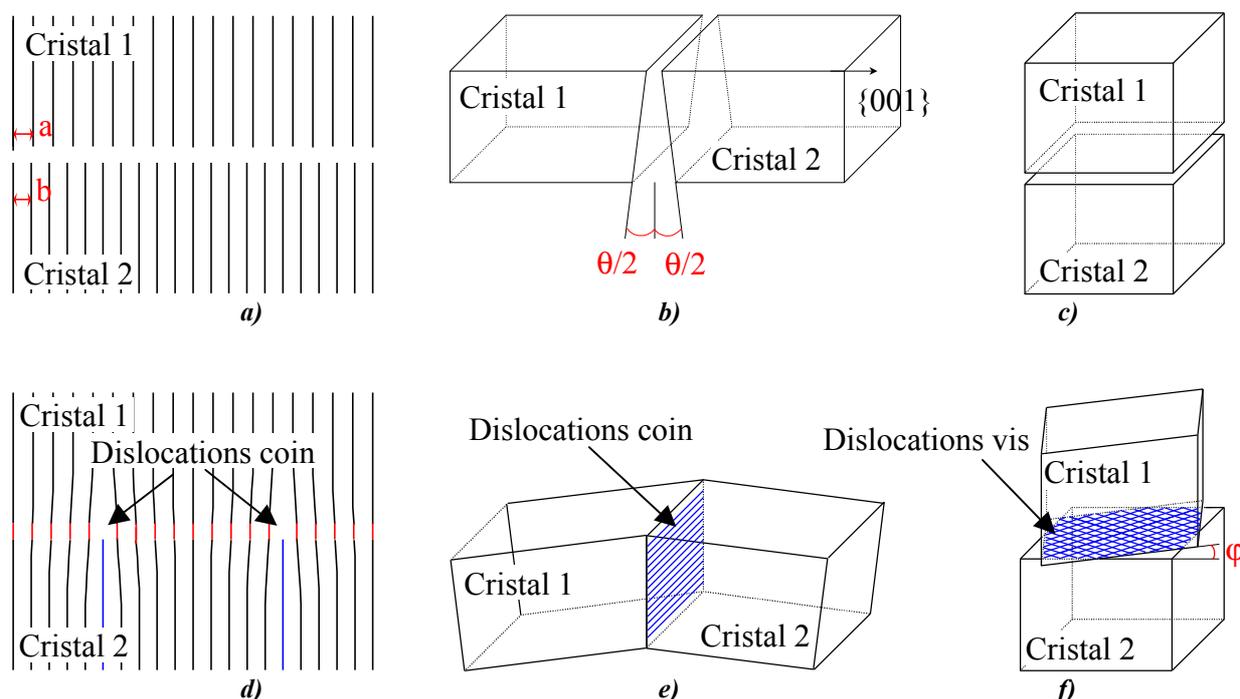


figure 12 : Les différentes désorientations cristallines possibles lors d'un collage moléculaire et les dislocations qu'engendre le raccordement cristallin.

a) et d) le désaccord paramétrique : les paramètres de maille a et b des deux cristaux sont différents. Le raccordement engendre la formation d'un réseau bidimensionnel de dislocations coin.

b) et e) la flexion : les deux surfaces collées font un angle $\theta/2$ avec le plan cristallin $\{001\}$ par exemple. Lors du raccordement, ces deux désorientations produisent un réseau unidimensionnel de dislocations coin.

c) et f) la torsion : un des deux cristaux est tourné d'un angle φ autour d'un axe perpendiculaire au futur joint de grains. Après le raccordement cristallin, ce dernier type de désorientation engendre un réseau bidimensionnel de dislocations vis.

Tout d'abord, si les deux paramètres de maille sont différents, un joint de grains composé d'un réseau bidimensionnel de dislocations coin va apparaître pour relaxer les contraintes de désaccord paramétrique dites, en terminologie anglaise, de "*misfit*". Le "*misfit*" est bien connu dans le domaine de l'épitaxie, cependant, contrairement à ce qui se passe lors d'un dépôt au-dessus de l'épaisseur critique d'un matériau, les dislocations formées ici, sont confinées et très périodiques dans le plan de l'interface de collage. Elles forment un véritable joint de grains entre les deux cristaux, considérés alors comme infiniment épais (c'est la raison pour laquelle les dislocations ne sont pas traversantes et restent confinées à l'interface de collage). Dans notre étude, nous ne collerons que du silicium sur du silicium, nous n'aurons donc jamais de désorientation cristalline due au désaccord des paramètres de maille lors de nos collages moléculaires. En revanche, nous allons créer des joints de grains de torsion et de flexion qui proviennent respectivement de la désorientation en rotation entre les deux cristaux et de la vicinalité des deux surfaces collées.

D.1.1 Joint de grains de torsion

Lors d'un collage moléculaire, si les deux cristaux présentent une désorientation en rotation, des contraintes périodiques vont apparaître avec la formation des liaisons covalentes. En effet, il est très facile de se rendre compte, avec une simple figure de Moiré, qu'il existe des zones de coïncidence et des zones où les colonnes atomiques ne sont pas les unes en face des autres lors de la superposition des deux cristaux (cf. figure 13a). Dans ces zones de bonne coïncidence, les colonnes atomiques de chaque cristal vont se décaler élastiquement pour accommoder le décalage cristallin. Cependant, plus on s'éloigne du centre de ces zones, plus l'énergie nécessaire à la déformation des colonnes est importante. A une certaine distance, il est même énergétiquement plus favorable de changer de colonnes atomiques pour continuer le raccordement d'un cristal avec l'autre (cf. figure 13b). C'est ce décalage qui provoque l'apparition des dislocations vis. La périodicité de ces dislocations va dépendre en particulier de la symétrie cristalline des deux surfaces mise en contact.

D'après la formule de Frank [FRA 1950] appliquée au cas particulier de deux surfaces de silicium {001}, nous obtenons, pour une désorientation de torsion, un réseau carré de dislocations le long des directions $\langle 110 \rangle$ dont le pas est :

$$d = \frac{b}{2\sin(\gamma/2)}$$

où b est le module du vecteur de Burgers et γ l'angle de torsion.

Dans le cas de deux surfaces de silicium {001}, le vecteur de Burgers des dislocations vis est $a/2\langle 110 \rangle$ (a est le paramètre de maille du silicium). Avec la formule précédente, nous obtenons alors une distance entre dislocations de :

$$d = \frac{a\sqrt{2}}{4\sin(\gamma/2)}$$

où a est le paramètre de maille du silicium et γ l'angle de torsion.

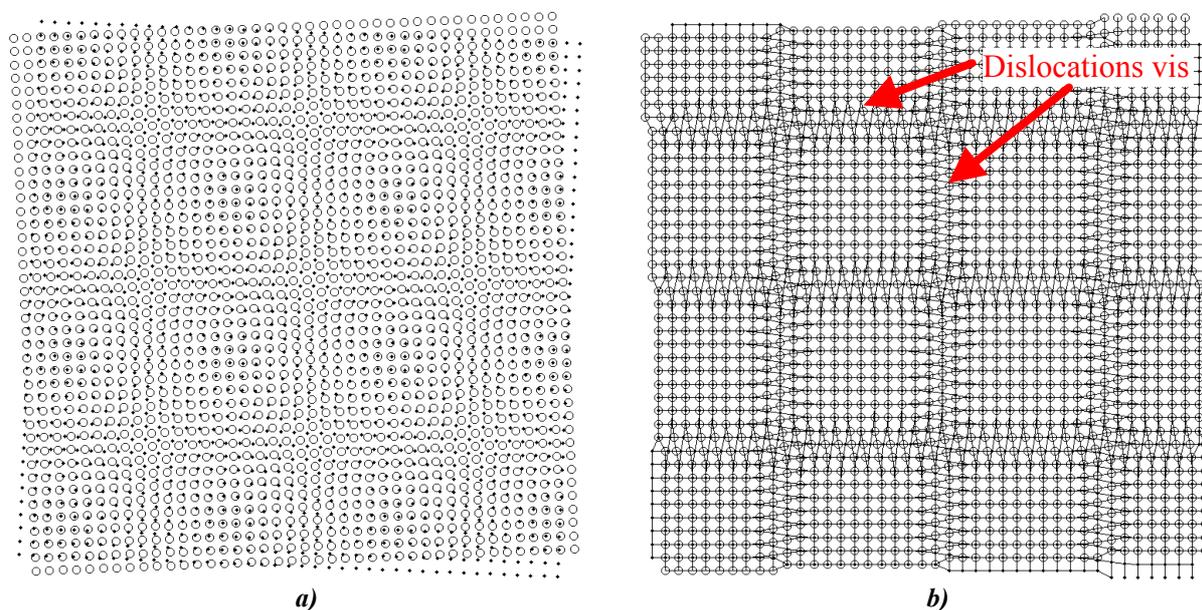


figure 13 : a) Image de Moiré entre les deux réseaux cristallins posés l'un sur l'autre pour des surfaces de silicium $\{001\}$. Chaque cristal est tourné d'un angle $\gamma/2$. b) Après la déformation élastique de certaines colonnes atomiques et le réarrangement des atomes au niveau des zones de mauvaise coïncidence, nous voyons apparaître le réseau carré de dislocations vis.

D.1.2 Joint de grains de flexion

Lors d'un collage moléculaire, une troisième source de désorientation peut provoquer l'apparition d'un autre réseau de dislocations. En effet, les deux surfaces que nous mettons en contact ne sont jamais parfaites et elles présentent notamment un certain désalignement, une erreur de coupe ou, en terminologie anglaise, un "*miscut*", par rapport au plan cristallin idéal qui devrait terminer une surface $\{001\}$ par exemple. Ses surfaces sont dites vicinales avec un certain angle, θ_s , de désalignement. Cet angle est défini entre le vecteur normal à la surface et le vecteur normal aux plans cristallins (cf. figure 14a). Cet angle est appelé angle de vicinalité ou angle d'erreur de coupe. Commercialement, une surface de silicium $\{001\}$, par exemple, présente toujours un angle de vicinalité de quelques dixièmes de degré par rapport à la direction nominale $\langle 001 \rangle$ (les spécifications commerciales sont de $\pm 1^\circ$). Lorsque nous collons deux surfaces vicinales ensemble, le raccordement cristallin doit prendre en compte ce désalignement des plans cristallographiques et, à partir des deux angles de vicinalité θ_{s1} et θ_{s2} , un réseau de dislocations coin apparaît pour relaxer la désorientation de flexion (θ) présente à l'interface (cf. figure 14b). Il est très important de noter que ce n'est pas exactement les angles de vicinalité de chaque surface qu'il faut prendre en compte, mais le désalignement relatif entre les deux réseaux cristallins que nous appellerons désorientation de flexion.

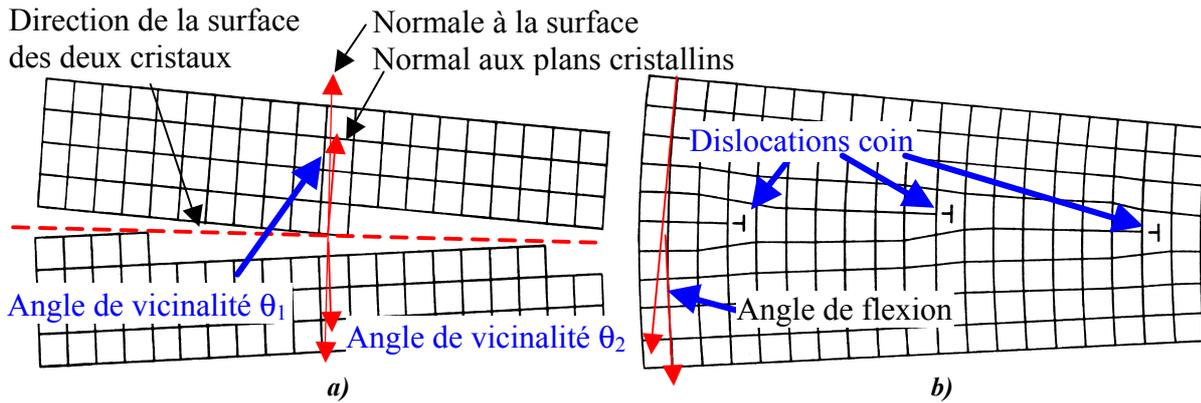


figure 14 : a) Définition de l'angle de vicinalité de deux surfaces avant leur mise en contact. Cet angle correspond à l'angle entre le vecteur normal à la surface et le vecteur normal aux plans cristallins. b) Formation du réseau de dislocations coin pour relaxer les contraintes dues à la désorientation de flexion entre les deux cristaux. La désorientation de flexion correspond cette fois à l'angle entre les vecteurs normaux aux plans cristallins à l'interface de collage.

Cette désorientation de flexion va provoquer l'apparition d'un réseau unidimensionnel de dislocations coin dont le pas est, d'après la formule de Frank [FRA 1950] :

$$d = \frac{b}{2\sin(q/2)}$$

où b est le vecteur de Burgers des dislocations et q l'angle de flexion.

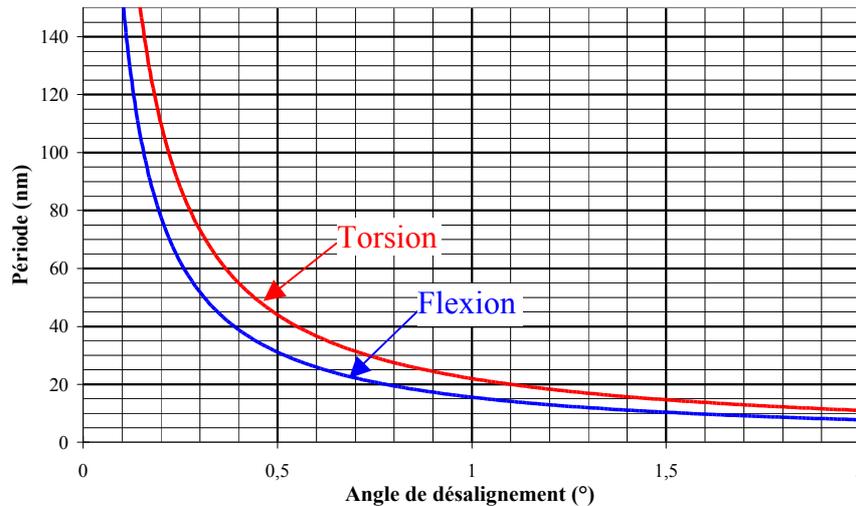


figure 15 : Pas des dislocations des joints de grains de torsion et de flexion en fonction de l'angle de désalignement.

Dans le cas du raccordement de deux surfaces de silicium {001} qui présentent une désorientation de torsion et de flexion, ce ne sont pas exactement des dislocations coin pures mais des dislocations mixtes. En effet, les dislocations de flexion participent aussi au rattrapage de la désorientation de torsion. Dans ce manuscrit, nous ne rentrerons pas dans le détail de la nature exacte de ces dislocations, pour de plus amples informations, on pourra se reporter au travail de Benamara [BEN 1996], de Rousseau [ROU 2001] ou de Rouvière [ROU 2000]. Pour appliquer la formule de Frank, il ne faut considérer que la composante coin de la dislocation

mixte, nous prendrons donc comme module de leurs vecteurs de Burgers une valeur effective égale à $a/2$. Le pas de ces dislocations de flexion est donc :

$$d = \frac{a}{4\sin(q/2)}$$

où a est le paramètre de maille du silicium et q l'angle de flexion.

A cause de la différence de module entre les deux types de vecteurs de Burgers, il est intéressant de noter qu'à angle de désorientation égal, le pas des dislocations vis est plus grand que celui des dislocations mixtes (cf. figure 15).

Ces deux types de joint de grains apparaissent si des liaisons covalentes se forment entre les deux mailles cristallines. Un contact direct entre les deux cristaux de silicium est donc nécessaire lors du collage moléculaire. L'apparition de ces joints de grains va donc aussi dépendre des types de surfaces mises en contact et notamment de leur chimie respective.

D.2. Influence de la chimie de surface sur la formation des joints de grains

D.2.1 Collage hydrophobe

Comme nous avons pu le voir dans le paragraphe C.5, lors d'un collage hydrophobe les liaisons covalentes Si/Si se forment dès 400°C. Chen et al. [CHE 2000] ont en fait rapporté la formation d'un joint de grain avec la présence des dislocations d'interface à partir de 900°C et Tam et al. à partir de 800°C [TAM 1994]. Dans notre étude, nous avons travaillé avec des températures de recuit relativement élevées (>1000°C), mais il est aussi très intéressant de noter qu'il n'est pas forcément nécessaire de faire un recuit de stabilisation pour former un tel joint de grains. En effet, Gösele et Tong [GOS 1999] ont réussi à former des liaisons covalentes Si-Si à température ambiante. En fait, après un recuit à très haute température, sous ultra-vide, des deux surfaces de silicium séparées, ils les ont mises en contact tout en restant sous ultra-vide (le collage sous vide est cependant difficile à mettre en pratique). Le décapage thermique leur a permis d'effectuer deux étapes : tout d'abord, il a lissé et nettoyé les plaquettes et ensuite il a formé des liaisons pendants non saturées à la surface du silicium. Lors de la mise en contact sous ultra-vide des deux surfaces de silicium ainsi préparées, il est alors énergétiquement favorable de former des liaisons covalentes Si-Si à partir de ces liaisons pendants, même si ces dernières s'étaient associées les unes aux autres lors d'une reconstruction de surface [CON 1996]. Ils ont ainsi obtenu le joint de grains présenté sur la figure 16.

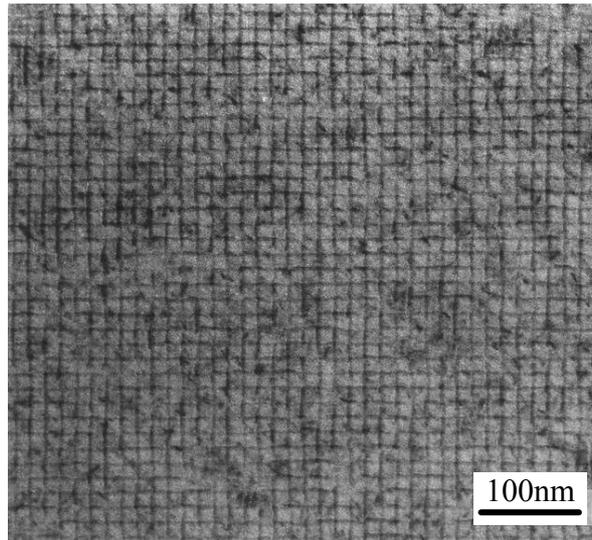


figure 16 : Vue plane en MET d'un collage covalent à température ambiante, sous ultra-vide, de deux plaquettes de silicium [GOS 1999].

Nous pouvons remarquer, sur cette image, que seul le réseau de dislocations vis est visible. Ce réseau correspond d'ailleurs à un angle de torsion d'environ 1° . En ce qui concerne le réseau de dislocations de flexion, il ne semble pas s'être formé lors de ce collage moléculaire. Il ne faut pas oublier que ces dislocations se forment dans un premier temps au niveau des marches atomiques. Lors d'un collage à température ambiante, le raccordement cristallin ne devrait pas pouvoir combler le vide créé par le cran de la marche atomique à cause de la très faible mobilité des atomes de silicium à cette température. Les dislocations de flexion n'apparaîtraient donc pas et ne perturberaient donc pas non plus le réseau de dislocations vis. Ce réseau de dislocations mixtes devrait cependant réapparaître lors d'un recuit.

D.2.2 Collage hydrophile

Le collage hydrophobe semble le type de collage le mieux adapté pour la fabrication de joint de grains, mais il n'est pas impossible d'obtenir un contact direct entre les réseaux cristallins de silicium lors d'un collage hydrophile. A priori, même si toutes les couches d'oxyde, présentes à la surface des deux plaquettes de silicium, sont enlevées, il restera toujours l'oxyde natif formé par les traitements utilisés pour rendre les surfaces hydrophiles. Ces deux couches d'oxyde, aussi faibles soient-elles, devraient empêcher les liaisons Si-Si de se former, mais, ceci n'est vrai qu'au-dessus d'un certain angle critique de rotation entre les deux cristaux de silicium. En dessous de cet angle, après un recuit de stabilisation à haute température, la fine couche d'oxyde (environ 1-1,5nm) va se fragmenter en formant des îlots d'oxyde entourés de zones de raccordement cristallin (cf. figure 17).

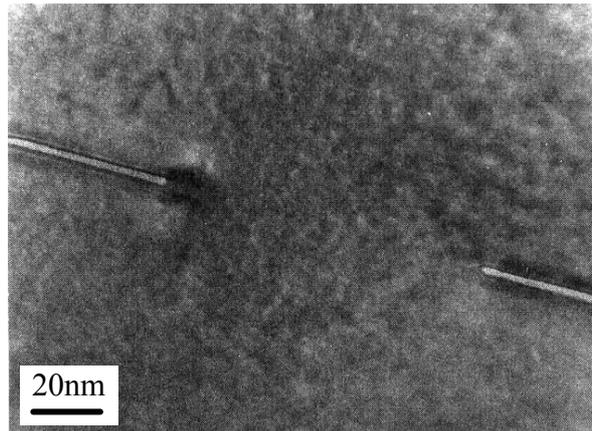


figure 17 : Vue MET en coupe d'un exemple de collage hydrophile de deux plaquettes de silicium CZ avec un angle de rotation d'environ $0\pm 1^\circ$. Après le recuit de stabilisation à haute température, nous pouvons voir que la couche d'oxyde a disparu localement. [GOS 1999].

D'après Gösele et Tong [GOS 1999], l'origine de cet angle critique provient d'un bilan énergétique entre l'énergie que coûte la présence d'une couche d'oxyde et l'énergie des dislocations du joint de grains. Si l'angle de rotation est trop important, le nombre de dislocations à créer est trop grand, cela coûte trop d'énergie, et la couche d'oxyde reste stable. En restant en dessous de cet angle critique de désalignement, il est donc possible d'utiliser le collage hydrophile pour la fabrication des joints de grains. Suivant l'application recherchée, il faut toutefois savoir si la densité de précipités de SiO_2 formés, lors de la disparition des films très fins d'oxyde, n'est pas gênante ou s'il est possible de l'annuler complètement.

D.3. Aperçu de quelques théories des joints de grains

Dans ce manuscrit, nous nous sommes restreints à la description de sous-joints de grains de torsion ou de flexion dans le cas d'une interface $\{001\}$ entre deux cristaux de silicium et nous utiliserons la formule simplifiée de Frank, appliquée à ce type d'interface, pour calculer le pas des deux types de réseaux de dislocations attendus. Il est possible de définir les réseaux de dislocations pour des joints de grains qui possèdent des désorientations quelconques. La forme générale de la formule de Frank peut alors être utilisée [FRA 1950, FRA 1955, HUL 1968], si ses conditions d'application sont respectées. Il est également possible de recourir à des théories géométriques plus complexes, comme la théorie du réseau zéro ou la théorie des réseaux de coïncidence, qui permettent de définir la structure exacte des réseaux de dislocations en fonction des caractéristiques de la transformation de passage d'un cristal à l'autre [CHR 1975, REA 1952]. Dans le cadre de cette étude, il n'a cependant pas été nécessaire de développer une théorie générale des joints de grains car nous utilisons seulement de faibles angles de désorientations entre les deux surfaces $\{001\}$ de silicium.

Nous voyons qu'il est donc tout à fait possible d'obtenir la jonction entre deux matériaux avec l'apparition d'un joint de grains dont le pas des réseaux de dislocations va dépendre des angles de collages. Benamara [BEN 1996] et Gösele et Tong [GOS 1999] ont aussi montré qu'il était possible d'obtenir ce type d'interface à la jonction de cristaux de silicium de grand diamètre (100mm ou 200mm). Nous allons maintenant regarder les champs de contraintes, que nous souhaitons utiliser, provoqués par ces joints de grains.

E. Champs de contrainte des joints de grains

E.1. Principe

Dans le paragraphe B.2, nous avons donné les composantes du champ de contraintes des dislocations vis et coin, seules dans un cristal. Pour calculer le champ de contraintes d'un réseau de dislocations, il suffit, si elles ne sont pas trop proches les unes des autres, de sommer les différentes contributions de chaque dislocation de ce réseau infini.

Dans cette étude, ce n'est pas entre deux cristaux infinis que le champ de contrainte ou de déformation d'un joint de grains nous intéresse mais entre un cristal infini et un film cristallin d'une épaisseur relativement fine, h . Or, lorsqu'une dislocation s'approche d'une surface (ou vice versa) son champ de contrainte est déformé. En effet, l'absence d'atome au-dessus de la surface modifie la déformation du réseau cristallin due à la dislocation. Son champ de contrainte s'en trouve, en réaction, modifié et c'est d'ailleurs pour cette raison qu'une dislocation est influencée par la présence d'une surface et est attirée par cette dernière. Cette attraction peut d'ailleurs se modéliser par la présence d'une dislocation fictive, jumelle de la première, mais de signe opposé, au-dessus de la surface. Si on calcule la force d'interaction entre ces deux dislocations, en supposant que la surface n'existe plus, on peut alors montrer que la première est bien attirée vers la surface. On appelle d'ailleurs cette force, la "*force image*" par analogie avec la "*charge image*" en électrostatique. Nous en reparlerons dans le chapitre III. Quoi qu'il en soit, il faut prendre en compte cette épaisseur finie d'un des cristaux pour rendre compte, au mieux, de la réalité [BEL 1998].

E.2. Calculs pour les deux types de joints

En prenant en compte l'épaisseur finie d'un des cristaux, d'après Bonnet et Verger-Gaugry [BON 1992], les expressions du champ de déformations de chaque dislocation se modifient et, en les sommant, il est possible d'obtenir le champ de contraintes des joints de grains infinis qui nous intéresse dans cette étude. Dans ces conditions, nous avons, pour les deux types de joints de grains, les champs de déformations ou de contraintes suivants d'après les simulations réalisées par Joël Eymery (X_1 et X_3 sont dans le plan de l'interface et X_2 représente la coordonnée dans l'épaisseur du film).

E.2.1 Les joints de grains de torsion

En sommant les contributions des deux familles de dislocations vis et en se plaçant dans le cas d'un exemple expérimental, nous obtenons à la surface d'un film de 10nm où l'angle de torsion est de $1,1^\circ$ (soit une distance entre dislocations de 20nm) le champ de déformation de la figure 18a) à partir des équations de Bonnet.

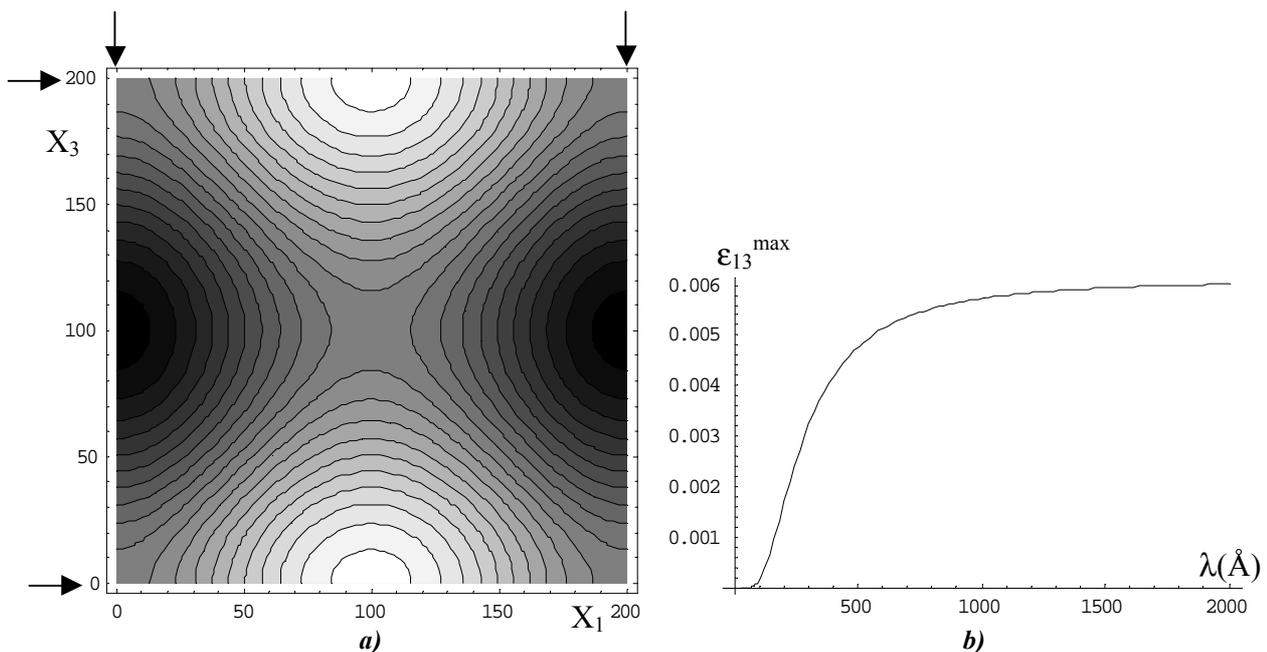


figure 18 : a) Vue plane du champ de déformation de deux réseaux orthogonaux de dislocations vis (le vecteur de burger vaut $b=a/2[110]=0,384\text{nm}$). Les zones blanches et noires représentent les valeurs maximums et minimums de ϵ_{13} ($\pm 0,00165$). Les courbes de niveau sont séparées de $0,000165$. Les flèches noires représentent les positions des lignes de dislocations vis. Les abscisses suivant X_1 et les ordonnées suivant X_3 sont les coordonnées dans le plan de l'interface en angström. b) Variation, en fonction du pas des dislocations, de la valeur maximale de la déformation ϵ_{13} à la surface du film de 10nm.

Si nous traçons la variation du déplacement maximal à la surface du film en faisant varier le pas de dislocations vis (cf. figure 18b), nous pouvons nous apercevoir que nous sommes à environ 80% de la valeur asymptotique de ϵ_{13} pour une distance entre dislocations égale à 50nm soit 5 fois plus grande que l'épaisseur du film que nous avons fixé ici à 10nm. Le rap-

port entre l'épaisseur du film et le pas des dislocations doit donc être suffisamment faible pour que la déformation maximale induite par les dislocations soit la plus importante possible.

E.2.2 Les joints de grains de flexion

De la même manière, nous obtenons à la surface d'un film de 10nm où l'angle de flexion est de $0,78^\circ$ (soit une distance entre dislocations de 20nm) les champs de déplacement de la figure 19 à partir des équations de Bonnet. Nous pouvons remarquer que la symétrie des champs de déplacement respecte bien la symétrie linéaire du réseau de dislocations coin. Cependant, les interfaces de collage ne présente pas en générale des dislocations coin pures, mais des dislocations mixtes. Pour faciliter l'utilisation de ces calculs, nous avons donc décidé de prendre la valeur du vecteur de Burgers des dislocations coins égale à 0,1nm. Ainsi, pour l'étude d'un cas réel, il suffira de multiplier les champs de déplacement par la valeur de la composante coins de la dislocations mixte pour trouver la valeur du déplacement du cas réel.

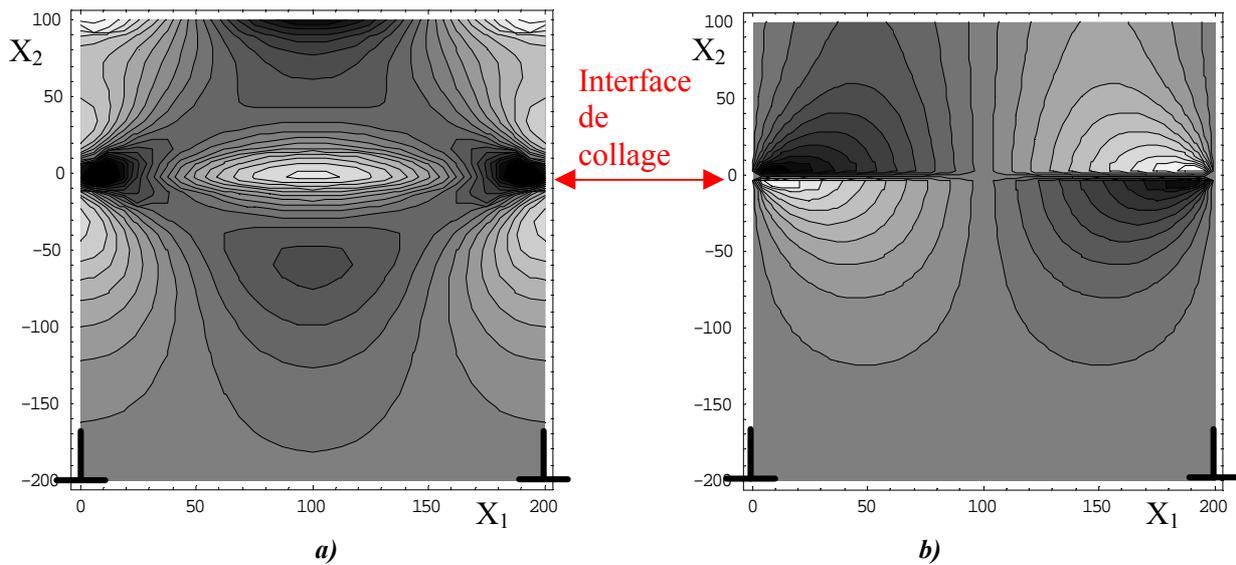


figure 19 : Champs de déplacement d'un réseau unidimensionnel de dislocations coins suivant a) u_1 b) u_2 . L'abscisse est suivant X_1 , l'ordonnée est suivant X_2 et les dislocations coin sont parallèles à X_3 . Le vecteur de burger est ici égal à 1. En surface, les valeurs extrême de u_1 et u_2 sont respectivement : $\pm 0,045\text{\AA}$ et $\pm 0,057\text{\AA}$. Les courbes de niveau suivent une progression linéaires.

Nous pouvons aussi remarquer que le réseau de dislocations coin produit à angle de désorientation égal une déformation cristalline plus importante à la surface d'un film que le réseau précédent de dislocations vis. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 20, la valeur maximale des champs de déformation induits par la famille de dislocations coin est bien supérieure à celle des dislocations vis aussi bien pour ϵ_{11} , ϵ_{12} ou ϵ_{22} . Il est donc clair que, même si l'on ne considère que les déplacements dans le plan de surface induits par les deux familles de dislocations, les dislocations coin semblent être de meilleurs candidats pour l'organisation de nanostructures. Cependant, il ne faut pas conclure trop vite à l'inefficacité

nanostructures. Cependant, il ne faut pas conclure trop vite à l'inefficacité des dislocations vis. En effet, dans la réalité, ces dernières sont dissociées, or avec l'utilisation d'un film extrêmement mince la composante coin de cette dissociation pourrait avoir une influence importante sur l'étendue et la valeur du champ de déformation. De la même façon, dans la réalité, les dislocations de flexion ne sont pas de pures dislocations coin mais ce sont des dislocations mixtes. Il faut aussi tenir compte de ce paramètre avant de comparer les deux familles de dislocations présentes à l'interface de collage des substrats auto-organisant.

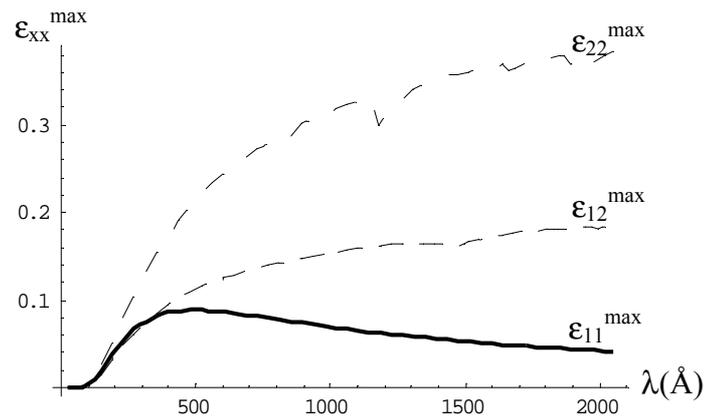


figure 20 : Variation, en fonction du pas des dislocations coin, de la valeur maximale des déformations ϵ_{11} , ϵ_{12} et ϵ_{22} à la surface du film en se plaçant avec une épaisseur de film constante, égale à 10nm.

Quoi qu'il en soit, il apparaît clairement à partir de ces calculs, qu'un champ de déformation arrive à la surface du film mince avec la symétrie du réseau de dislocation qui l'a induit. Ce qui justifie l'emploi des réseaux de dislocations pour l'organisation de la croissance de nanostructures. Par ailleurs, comme nous pouvons le voir sur la figure 21, dans le cas des dislocations vis, ce champ de déformation est d'autant plus important que l'épaisseur du film est faible. Cela justifie donc aussi notre tentative de fabrication d'un film ultra-mince.

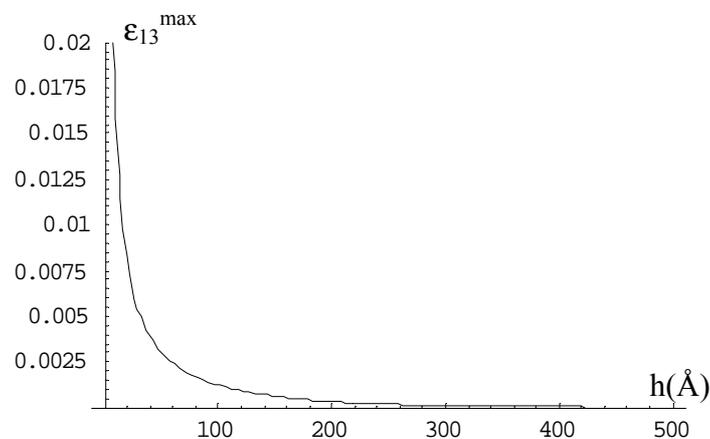


figure 21 : Variation, en fonction de l'épaisseur du film, de la valeur de la déformation maximale à la surface du film de ϵ_{13} en se plaçant avec une distance entre dislocations vis constante, égale à 50nm.

E.2.3 Utilisation pour l'auto-organisation de nanostructures

Les joints de grains présentent un réseau périodique de champs de déplacement. Si la surface d'un film mince s'en approche suffisamment, des sites de nucléation préférentiels périodiques peuvent apparaître en surface. D'après les modèles en théorie élastique développés par Bourret [BOU 1999] l'efficacité des deux familles de dislocations n'est cependant pas équivalente. En effet, les dislocations vis seraient moins aptes à créer des sites préférentiels de nucléation. Le gain en énergie de nucléation avec une dislocations coin serait, en effet cent fois plus important qu'avec une dislocation vis. L'emploi de dislocations coin avec des joints de flexion ou de désaccord de paramètres de maille est donc préconisé et on estime que la distance entre le joint de grains et la surface du film mince devait être égale ou inférieure à la moitié du pas entre dislocations pour que les champs de contraintes aient un effet sensible sur la nucléation des nanostructures. En revanche, Romanov et al. [ROM 1999] préconisent une distance plus petite, égale ou inférieure au tiers du pas entre dislocations et ils estiment qu'alors, les dislocations vis comme les dislocations coin pourraient être efficaces.

En fait, prévoir l'efficacité des champs de contraintes pour la nucléation préférentielle des nanostructures est quelque chose de relativement difficile car il faut tenir compte de plusieurs paramètres comme les contraintes résiduelles, savoir si nous nous plaçons en régime cinétique ou thermodynamique, choisir les composantes des champs de déformation les plus pertinentes... Quoi qu'il en soit, il semble de toute façon nécessaire de contrôler le pas entre les dislocations et surtout d'utiliser un film mince, c'est pourquoi, pour la réalisation de nos substrats auto-organisant, nous avons collé, par adhésion moléculaire, non pas deux plaquettes de silicium, mais une plaquette et une structure SOI. Nous allons donc regarder maintenant l'intérêt du SOI et décrire son mode de fabrication, ce qui est très important puisque cette structure et notamment son film mince seront en fait la "matière première" de nos substrats.

F. Utilisation d'un SOI

F.1. Intérêt du substrat SOI dans cette étude

Le but de cette étude est d'utiliser le champ de contraintes périodique d'un réseau de dislocations pour organiser la croissance de nanostructures à la surface d'un film. Pour la réalisation du réseau de dislocations, comme nous l'avons expliqué dans les paragraphes précédents, nous avons choisi de coller par adhérence moléculaire hydrophobe deux cristaux de silicium. La maîtrise du réseau de dislocations se résume alors à la maîtrise des angles de désorientation des deux plaquettes de silicium à assembler. Une fois que les dislocations existent, il faut cependant que leur champ de contraintes arrive à la surface du film sur lequel nous souhaitons déposer des nanostructures. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe E, pour obtenir une intensité du champ de contrainte suffisante à la surface du film, il faut que son épaisseur soit très faible. Rappelons que, d'après Bourret [BOU 1999], elle doit être inférieure à la moitié du pas entre dislocations et d'après Romanov et al. [ROM 1999], il faudrait même qu'elle soit inférieure au tiers. Pour que la distance entre nanostructures soit technologiquement intéressante, ce pas ne doit pas être ni trop petit ni trop grand, typiquement, il faudrait une distance d'environ 10 à 40nm entre des nanostructures de dimensions latérales d'environ 10nm. Ceci implique que le pas des dislocations soit compris entre 20 et 50nm. Nous devons donc coller, sur un substrat de silicium, un film de silicium dont l'épaisseur est d'environ de 10 à 25nm. Or, pour obtenir un film aussi mince, il est technologiquement impossible (par les techniques usuelles de rodage et de polissage) de coller deux substrats de 100mm de diamètre et de 520 μ m d'épaisseur et d'en amincir un à 10nm tout en gardant une bonne homogénéité. Il faut donc absolument coller un film mince dont nous ajusterons, si nécessaire, l'épaisseur pour obtenir le film ultra-mince qui nous intéresse. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, la technique que nous avons choisie consiste à coller sur un substrat de silicium, un SOI (structure composée d'un film de silicium, d'une couche d'oxyde et d'un substrat de silicium). Il est ensuite nécessaire d'éliminer le substrat du SOI de sorte à libérer le film superficiel de silicium dont l'épaisseur typique est de 200nm. Cette épaisseur peut alors être ajustée pour obtenir le film ultra-mince de silicium d'environ 10nm recherché.

F.2. Réalisation d'un SOI

F.2.1 Principe

Le matériau SOI (Silicon On Insulator) est une structure composée d'un film de silicium sur une couche d'isolant. L'ensemble étant, en général, posé sur un substrat de silicium. Le film superficiel de silicium est le plus souvent monocristallin pour garantir la meilleure qualité possible pour les applications visées. Son épaisseur, dictée par le type d'application visée, varie entre 0,2 et quelques microns. Les applications en microélectronique nécessitent cependant des films superficiels de plus en plus fins (entre 50 et 200nm). Quant à la couche isolante, elle est composée le plus souvent d'oxyde de silicium, mais, pour certaines applications, elle peut aussi être en nitrure de silicium ou en tout autre matériau isolant [RAY 2001]. Son épaisseur est variable, et, comme pour le film superficiel de silicium, les demandes en microélectronique tendent à la diminuer aux alentours de 50-400nm.

F.2.2 Mode de réalisation d'un SOI

Deux types de technologies permettent de fabriquer les structures SOI : le procédé SIMOX et le collage par adhésion moléculaire. De nombreuses variantes existent pour chacune de ces techniques et nous nous contenterons de décrire succinctement celles qui sont susceptibles de donner un SOI utilisable dans cette étude. Nous souhaitons en effet transférer un film mince de silicium pour réaliser par la suite une épitaxie de nanostructures. Le film du SOI doit donc être très mince, posséder une très bonne homogénéité d'épaisseur et avoir une très bonne qualité cristalline. Un procédé tel que le procédé SIMOX (Separation by IMplanted Oxygen) qui consiste à former une couche d'oxyde enterrée grâce à une implantation d'ions oxygène dans un substrat de silicium [WAT 1966, IZU 1978] ne permet pas d'obtenir un film de silicium avec une qualité cristalline suffisante. De la même façon, le procédé BSOI, [LAS 1985, LAS 1986], qui consiste à amincir une plaquette épaisse de silicium collée sur un oxyde ne peut pas nous fournir un film de silicium à la fois suffisamment fin et homogène en épaisseur. Pour améliorer l'homogénéité du film de silicium de ce procédé et obtenir des épaisseurs plus faibles, un procédé de gravure par plasma du silicium (PACE : Plasma Assisted Chemical Etching) [SAT 1995, MIT 1996] peut être utilisé. C'est un procédé relativement lourd qui utilise la cartographie d'épaisseur du film, obtenue par des mesures ellipsométriques, et une rectification locale au moyen d'une tête plasma, de faible dimension, qui balaye la surface. Il est possible d'obtenir alors des films relativement minces, mais c'est un procédé trop difficile à mettre en oeuvre pour notre étude. En fait, seules trois techniques peuvent nous donner un SOI

avec les caractéristiques qui nous intéressent dans notre étude, ce sont les procédés BESOI, Eltran (Canon) et Smart-Cut^{®1}. Dans notre étude, nous avons décidé d'utiliser des SOI UNIBOND^{®1}, réalisés par le procédé Smart-Cut[®]. Ce procédé a été originellement développé au LETI, ce qui nous a permis de disposer d'un grand nombre de SOI standard, déjà fabriqués, pour débiter cette étude. Nous nous contenterons donc de décrire le procédé Smart-Cut[®] d'autant que ce procédé sera repris au cours de ce travail pour le développement d'une méthode originale et très précise de contrôle des angles de collage. Les procédés BESOI et Eltran sont décrits dans l'annexe I.1 et leurs caractéristiques sont données dans le tableau 1. Le procédé Smart-Cut[®] (cf. figure 22) permet aussi d'obtenir des substrats SOI en utilisant la technique du collage par adhésion moléculaire [BRU 1995, BRU 1996].

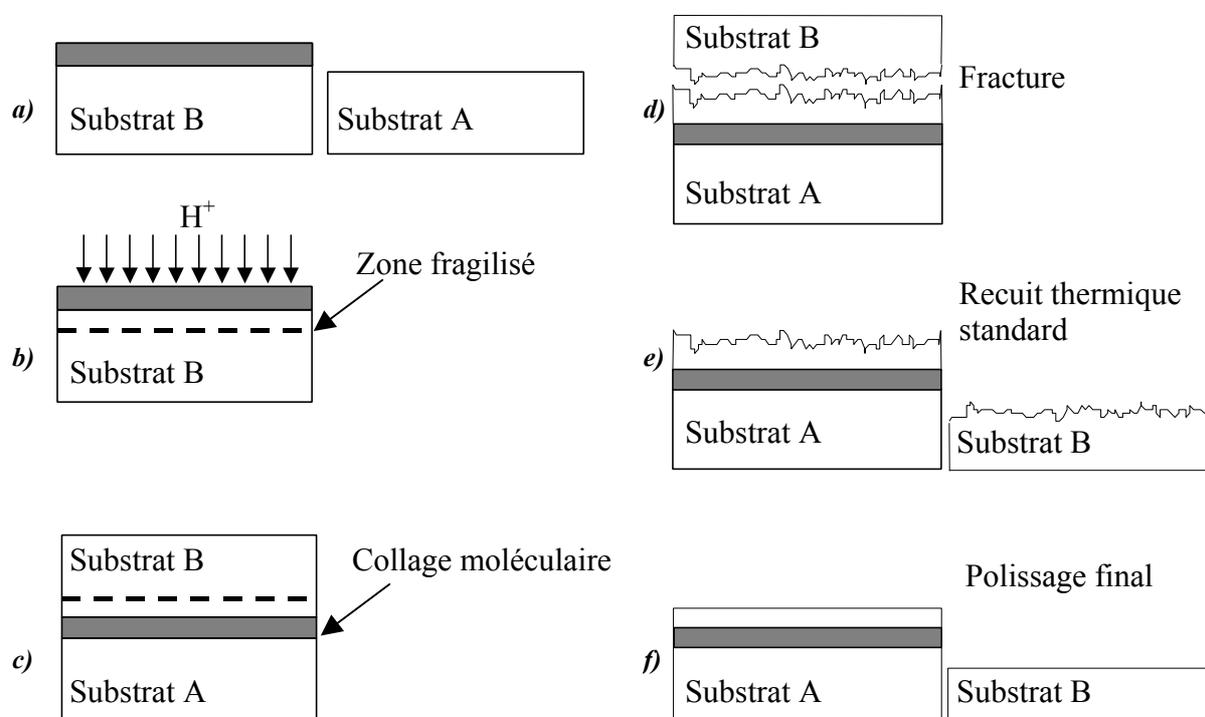


figure 22 : Réalisation de matériau SOI par le procédé Smart-Cut[®]. a) Une plaquette de silicium est oxydée. b) Cette plaquette est implantée par de l'hydrogène avec une dose d'environ 5.10^{16} at./cm². Cette implantation crée une zone fragilisée. c) Les deux substrats A et B sont collés ensemble. d) Une étape de séparation permet la fracture dans la zone implantée. e) On stabilise le collage au moyen d'un recuit thermique, si nécessaire. f) Après un léger polissage final, la structure SOI est achevée et on peut réutiliser le substrat B dans un nouveau cycle. Sur cette figure, les échelles de hauteur ne sont pas respectées et dans certains cas très exagérées notamment en ce qui concerne la rugosité obtenue après la fracture.

Contrairement aux techniques précédemment citées, l'étape d'amincissement est remplacée par une séparation des plaquettes de silicium au niveau d'une couche fragilisée par une implantation d'hydrogène. La première étape de ce procédé consiste à créer un oxyde thermique qui deviendra le futur oxyde enterré de la structure SOI. Cette plaquette oxydée est ensuite

¹ ® Marque déposée par la société SOITEC S. A.

implantée par un bombardement d'ions H^+ . Il se crée alors, dans le volume du silicium, une zone fragilisée constituée de microcavités, localisée à une profondeur qui dépend de l'énergie d'implantation [LAG 2000]. Après un nettoyage, cette plaquette est collée par adhésion moléculaire sur un autre substrat de silicium. Si un recuit est appliqué à cette structure, une fracture peut être obtenue au niveau de la zone fragilisée conduisant à la structure SOI. Afin de consolider et de stabiliser l'interface de collage, la structure SOI subit ensuite un recuit à haute température (typiquement $1100^\circ C$). La plaquette SOI finale est alors obtenue après un léger polissage mécano-chimique qui élimine la rugosité induite par la fracture et qui ajuste l'épaisseur de la couche superficielle de silicium.

Ce procédé associe les avantages du collage par adhésion moléculaire et de l'implantation ionique. Le collage moléculaire permet en effet d'avoir une très bonne qualité d'oxyde, des interfaces abruptes et un très bon contrôle de l'épaisseur de la couche isolante enterrée. L'implantation, quant à elle, permet d'avoir une bonne homogénéité en épaisseur de la couche de silicium, une très bonne qualité cristalline du film superficiel de silicium (densité de dislocations inférieure à $30/cm^2$), d'être peu onéreuse (dans le cas d'une implantation d'hydrogène) et d'être aussi facilement réalisable sur des substrats de petit diamètre que sur des plaquettes de 300mm de diamètre. En outre, un autre avantage du procédé Smart-Cut[®] est de pouvoir recycler un des substrats de silicium ce qui diminue les coûts de la structure SOI finale. Ce procédé, initialement développé par le CEA/LETI [BRU 1995], est actuellement exploité par la société SOITEC S.A. sous l'appellation Smart-Cut[®] [AUB 1999]. Les propriétés d'une structure SOI, appelée UNIBOND[®] si elle est élaborée par le procédé Smart-Cut[®], sont récapitulées dans le tableau 1.

<i>Caractéristiques</i>	<i>B_{SOI}+P_{ACE}</i>	<i>B_{ESOI}</i>	<i>ELTRAN</i>	<i>UNIBOND[®]</i>
<i>Épaisseur Si</i>	>1 μm	>1 μm	<1,5 μm	<1,5 μm
<i>Épaisseur SiO₂</i>	100nm à qq. μm	100nm à qq. μm	50nm à qq. μm	50nm à qq. μm
<i>Homogénéité Si</i>	$\pm 10nm / \pm 0,5\mu m$	10nm à $\sim 1\mu m$	< $\pm 5\%$	< $\pm 5\%$
<i>Homogénéité SiO₂</i>	$\pm 5\%$	< $\pm 5\%$	< $\pm 5\%$	< $\pm 2,5\%$
<i>Défauts HF dans le Si</i>	<0,5 cm^{-2}	<0,5 cm^{-2}	<0,1 cm^{-2}	<0,1 cm^{-2}

tableau 1 : Propriété des structures SOI obtenues par les procédés B_{SOI}(+P_{ACE}), B_{ESOI}, ELTRAN et Smart-Cut[®]

G. Conclusion

Le but de cette étude est d'utiliser le champ de contraintes d'un réseau périodique de dislocations pour réaliser la croissance auto-organisée de nanostructures. Il est très facile, dans un cristal, de créer de nombreuses dislocations en fonction de la contrainte appliquée. Mais ces dislocations sont, dans leur ensemble, complètement désordonnées, et la seule façon d'obtenir un réseau périodique consiste à créer un joint de grains surtout si nous souhaitons contrôler précisément l'angle, le type et surtout l'emplacement du joint de grains à la surface de cristaux de 100, 200 voire 300mm de diamètre et dont l'épaisseur est inférieure à quelques millimètres. En fait, comme nous l'avons vu dans le paragraphe D (Réseau de dislocations) et avec les travaux de Benamara et al. [BEN 1996, BEN 1996b] et de Gösele et Tong [GOS 1999], seul le collage moléculaire peut nous permettre de réaliser un réseau périodique de dislocations sur de telles surfaces. Mais, contrairement à Benamara ou à Gösele et Tong, notre but n'est pas simplement de fabriquer des joints de grains dans des structures massives, mais d'utiliser le champ de contraintes de chaque dislocation pour créer des sites de nucléation préférentiels à la surface d'un film très mince (et de mettre au point un procédé complètement maîtrisable). Comme le champ de contraintes des dislocations d'un réseau n'est pas très étendu (cf. §E, Champs de contrainte des joints de grains), il faut absolument approcher de façon importante la surface d'un des cristaux du joint de grains. D'après les calculs élastiques de Bourret [BOU 1999] ou de Romanov et al. [ROM 1999], l'épaisseur du film de silicium doit être d'environ 10nm pour pouvoir utiliser des dislocations espacées de 20 à 50nm. Or, il est impossible d'obtenir une distance interface-surface aussi faible et parfaitement homogène en partant de deux plaquettes standard de silicium de 100mm de diamètre collées, dont les épaisseurs typiques sont de 520 μ m. Il est donc absolument nécessaire d'utiliser un film déjà mince qui possède une bonne homogénéité d'épaisseur, une bonne qualité cristalline et un bon état de surface. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser un SOI que nous collons pour récupérer le film superficiel (cf. §F.1, Intérêt du substrat SOI dans cette étude).

En plus de l'obtention d'un film ultra-mince au-dessus des dislocations, d'autres problèmes technologiques doivent être réglés si nous voulons réussir l'auto-organisation de nanostructures. En effet, la présence de précipités, par exemple, ou de défauts de collage, pourraient induire des contraintes parasites qui masqueraient l'effet recherché des dislocations à la surface du film ultra-mince. Il paraît aussi nécessaire d'obtenir des dislocations les plus rectilignes et les plus périodiques possible pour réussir une organisation régulière des nanostructures. Mais le plus important, pour pouvoir contrôler la période de ces nanostructures, est de réussir à

contrôler les angles de collage. Pour obtenir des distances entre dislocations technologiquement intéressantes (20 à 50nm), il faut réussir à obtenir des angles de collage entre $0,5$ et 1° avec une précision d'au moins $0,1^\circ$ si nous voulons obtenir des structures reproductibles. Par ailleurs, la présence des deux réseaux de dislocations à l'interface de collage pourrait perturber l'organisation des nanostructures. Les dislocations de flexion pourraient même, à cause de leur champ de contrainte relativement important, être gênantes si nous voulons utiliser seulement le réseau de dislocations vis. Réussir à supprimer la désorientation de flexion de l'interface de collage pourrait donc aussi être un point très important dans la réalisation de ce nouveau type de substrats.

Références du chapitre I

Ces références comprennent aussi celles des annexes du chapitre I

- [ABD 1998] "Self organisation of Ge dots on Si substartes : influence of misorientation", M. Abdallah, I. Berbezier, P. Dawson, M. Serpentine, G. Bremond, B. Joyce, *Thin Solid Film* 336 (1998) p.256
- [AIZ 1999] "Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers", J. Aizenberg, A. J. Black, and G. M. Whitesides, *Nature* 398-6727 (1999) p.495
- [AUB 1999] " Smart-Cut[®] technology: industrial status of SOI wafer production and new material developments ", H. A. J. Auberton, B. Ghyselen, F. Letertre, C. Maleville, T. Barge, M. Bruel, *Proceedings of the Ninth International Symposium on Silicon-on-Insulator Technology and Devices. (Electrochemical Society Proceedings 99-3 (1999) p.93*
- [BEL 1998] "Dislocation displacement field at the surface of InAs thin films grown on GaAs(110)", J. G. Belk, D. W. Pashley, B. A. Joyce, T. S. Jones, *Phys. Rev. B* 58-24 (1998) p.16194
- [BEN 1994] "Interfacial structure of bonded silicon on silicon wafers", M. Benamara, A. Rocher, L. Laanab, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarabayrouse, L. Lescouzeres, and A. Peyre-Lavigne, *Comptes-Rendus-de-l'Academie-des-Sciences Serie-II* 318-11 (1994) p.1459
- [BEN 1996] "Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium", M. Benamara, Thèse université Paul Sabatier Toulouse (1996)
- [BEN 1996b] "Structural and electrical investigations of silicon wafer bonding interfaces", M. Benamara, A. Rocher, P. Sopéna, A. Claverie, A. Laporte, G. Sarabayrouse, L. Lescouzère, A. P. Lavigne, *Mat. Sci. Eng. B*42 (1996) p.164
- [BON 1992] "Couche épitaxiale mince sur un substrat semi-infini : rôle du désaccord paramétrique et de l'épaisseur sur les distorsions élastiques", R. Bonnet, J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A*-66/5 (1992) p. 849
- [BOU 1999] "How to control the self-organization of nanoparticles by bonded thin layers", A. Bourret, *Surf. Sci.* 432-(1-2) (1999) p.37
- [BRU 1995] "Silicon on insulator material technology", M. Bruel, *Electron. Lett.* 31-14 (1995) p.1201
- [BRU 1996] " Application of hydrogen ion beams to Silicon On Insulator material technology ", M. Bruel, *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B* 108-3 (1996) p.313
- [BRU 1998] "Self-Organised growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns", Harald Brune, Marcella Giovannini, Karsten Bromann, and Klaus Kern, *Nature (Letters)* 394 (1998) p. 451
- [CAM 2000] "One-dimentional metal chains on Pt vicinal surfaces", P. Cambardella, M. Blanc, H. Brune, K. Khnke, and K. Kern, *Phys. Rev. B* 61 (2000) p.2254
- [CAN 1997] "SOI: Status and Issues", T.Yonehara, *J.Inst.Electronics, information and communication engineers*, 80-7 (1997) p.758 / CANON, site internet www.canon.co.jp/Eltran (2001)
- [CHA 1991] "Nucleation of ordered Ni Island arrays on Au(111) by surface Lattice Dislocation", D. D. Chambliss, R. J. Wilson, and S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) p.1721
- [CHE 2000] "Twist-type silicon bicristals and compliant substrates prepared from silicon-on-insulator wafers", C. Chen, K. N. Tu, C. H. Tung, T. T. Sheng, A. Ploessl, R. Scholz, U. Gosele, *Phil. Mag. A* 80 (4) (2000) p.881
- [CHR 1975] "The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part I. Equilibrium and General Kinetic Theory, second edition", J. W. Christian, Pergamon Press (1975)
- [COM 1997] "A new mechanism for spontaneous nanostructure formation on bottom-patternes compliant substrates", C. Carter-Coman, A. S. Brown, R. A. Metzger, and N. Marie Jokerst, *Appl. Phys. Lett* 71-19 (1997) p.2773
- [CON 1996] "Molecular dynamics simulations of silicon wafer bonding", D. Conrad, K. Scheerschmidt, U. Gösele, *Appl. Phys. A*-62 (1996) p.7

- [COT 1953] "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", A. H. Cottrell, edited by Oxford University Press (1953)
- [COT 1957] "The properties of Materials at High Rates of Strain", A. H. Cottrell, *Inst. Mech. Eng.* (1957) London
- [ESH 1979] "Dislocations in Solids", J. D. Eshelby, edited by F. R. N. Nabarro / North-Holland Amsterdam 1 (1979)
- [FRA 1950] "Conference on plastic deformation of crystalline solids", F. C. Frank, *Carnegie Institute of Tech. and Office of Naval Research* (1950) p.150
- [FRA 1955] "Hexagonal Networks of Dislocations", F. C. Frank, *Defects in crystalline solids-Phys. Soc. London* (1955) p. 159
- [GOL 1985] "Growth by molecular beam epitaxie and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices", L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G.L. Roux, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) p.1099
- [GOS 1999] "Semiconductor Wafer Bonding : Science and Technology", U. Gösele and Q. Y. Tong, *The Electrochem. Society series*, ed. Wiley Inter-Science (1999)
- [HAM 1999] "Dislocation structures of submonolayer films near the commensurate phase transition : Ag on Pt(111)", J. C. Hamilton R. Stumpf, K. Bromann, M. Giovannini, K. Kern, and H. Brune, *Phys. Rev. B* 82-22 (1999) p.4488
- [HIR 1982] "Theory of Dislocations", P. Hirth and J. Lothe, 2nd edition, edited by Wiley, New York (1982)
- [HUL 1968] "Introduction to Dislocations", D. Hull, Pergamon Press (1965 reprinted in 1968)
- [IYE 1993] "Ultra thin silicon-on-Insulator using Epitaxial Etch stops", S. S. Iyer, P. M. Pitner, M. J. Tejwani, and T. O. Sedgwick, *Proceedings of the Semiconductor Wafer Bonding Symposium": Science, Technology and Applications PV 93-29 ECS publications* (1993) p.3
- [IZU 1978] "C.m.o.s. devices fabricated on buried SiO₂ layers formed by oxygen implantation into silicon ", K. Izumi, M. Doken, H. Ariyoshi, *Electronics Letters* 14-18 (1978) p. 593
- [JEP 1996] "Assembling Strained InAs islands on patterned GaAs substrates with chemical beam epitaxy", S. Jeppesen, M. S. Miller, D. Hessman, B. Kowalski, I. Maximov, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* 68-16 (1996) p.2229
- [KIT 1995] "In Situ fabrication of self-aligned InGaAs quantum dots on GaAs multiatomic steps by metalorganic chemical vapor deposition", M. Kitamura, M. Nishioka, L. Oshinovo, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett* 66 (1995) p.3663
- [LAG 2000] "Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart-Cut, application au matériau SOI", Chrytelle Lagahe, thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble (2000)
- [LAS 1985] " Silicon-on-insulator (SOI) by bonding and etch-back ", J. B. Lasky, S. R. Stiffler, F. R. White, J. R. Abernathy, *International Electron Devices Meeting. Technical Digest IEEE*, New York, NY, USA (1985) p.684
- [LAS 1986] " Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies", J. B. Lasky, *Appl. Phys. Lett.* 48-1 (1986) p.78
- [LEO 1994] "Critical layer thickness for self-assembled InAs island on GaAs", D. Leonard, K. Pond, and P.M. Petroff, *Phys. Rev. B* 50 (1994) p.11687
- [MAR 1999] "Equilibrium shape of steps and islands on polar II-VI semiconductors surfaces", D. Martrou, J. Eymery, and N. Magnéa, *Phys. Rev. Lett.* 83-12 (1999) p.2366
- [MEY 1996] "Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange", J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatski, R. J. Behm, *Surf. Sci.* 365 (1996) p.L647
- [MIT 1996] "Appropriate Wafer preparation for thickness uniformity of PACE-processed SOI Wafer", K. Mitani, M. Nakano, T. Abe, *ECS* 96-3 (1996) p.87
- [MUM 1993] "Plasma-Thinned Silicon-on-Insulator bonded wafers", P. B. Mumola, G. J. Gardopee, T. Feng, A. M. Ledger, P. J. Clapis, and P. E. Miller, 2nd Internat. Symp. Semicond. Wafer Bonding : science, Technology and Applications Proc. 93-29 (1993) p.410

- [OGI 1996] "Fabrication of nanostructures on silicon surfaces on wafer scale by controlling self-organization processes", T. Ogino, H. Hibino, and K. Prabhakaran, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996) p.4134
- [RAY 1999] "Etude du collage par adhésion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage", O. Rayssac, Thèse Université INPG Grenoble (1999)
- [RAY 2001] O. Rayssac, M. Olivier, I. Stoemenos, A. M. Cartier, and B. Aspar, *Silicon-On-Insulator Technology and Devices X PV 03* (2001) p. 39 (*The electrochemical society proceedings series, Pennington NJ*)
- [REA 1952] "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", W. T. Read, and W. Shockley, edited by Wiley / New York (1952)
- [REA 1953] "Dislocations in Crystals", W.T. Read, edited by McGraw-Hill / New York (1953)
- [RIE 2001] "High-energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding", F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, *Phys. Rev. B* 63-12 (2001) p.125408
- [ROC 1991] "Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence", A. Roche, *Le vide et les couches minces* 47-257 (1991) p. 197
- [ROD 1993] "Building one end two dimensional nanostructures by diffusion-controlled aggregation at surface", H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. P. Bucher, and K. Kern, *Nature* 366 (1993) p.141
- [ROM 1999] "Lateral ordering of quantum dots by periodic subsurface stressors", A. E. Romanov, P. M. Petroff, and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.* 74-16 (1999) p.2280
- [ROU 2000] "Huge differences between low- and high-angle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers", J. L. Rouviere, K. Rousseau, F. Fournel, H. Moriceau, *Appl. Phys. Lett.* 77-8 (2000) p.1135
- [ROU 2001] "Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers: a transmission electron microscopy study", K. Rousseau, J. L. Rouviere, F. Fournel, H. Moriceau, *Materials-Science-in-Semiconductor-Processing..4-(1-3)* (2001) p.101
- [SAK 2000] "SOI wafers based on epitaxial technology", K. Sakaguchi, T. Yonehara, *Solid State Technology* 43-6 (2000) p.88
- [SAT 1995] "Epitaxial growth on porous Si for a new bond and etchback silicon-on-insulator", N. Sato, K. Sakaguchi, K. Yamagato, Y. Fujiyama, T. Yonehara, *J. Electrochem. Soc.* 142-9 (1995) p.3116
- [SHI 1997] "Nanoscale Structuring by Misfit dislocation in Si_{1-x}Gex/Si Epitaxial Systems", S. Yu. Shiryayev, F. Jensen, J. L. Hansen, J. W. Petersen, and A. N. Larsen, *Phys. Rev. Letters* 78-3 (1997) p.503
- [STE 1989] R. Stengl, T. Tan and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) p. 1735
- [SUN 2000] "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices", S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* 287-5460 (2000) p.1989
- [SUT 1995] "Interface in Crystalline Materials", A. P. Sutton, and R. W. Balluffi, edited by Clarendon / New York (1995)
- [TAM 1994] "Structural and electrical characterization of hydrophobic direct-bonded silicon interface", G. Tam, F. Secco d'Aragona, and N. D. Theodore, *Mat. res. Symp. Proc.* 318 (1994) p.299
- [TER 1996] "Self-Organization in growth of quantum dot superlattices", J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagallt, *Phys. Rev. Lett.* 76-10 (1996) p.1675
- [WAT 1966] "Formation of SiO₂ films by Oxygen-Ion Bombardement", M. Watanabe, and A. Tooi, *Japan J. Appl. Phys.* 5 (1966) p. 737
- [WEL 1996] "Physics and chemistry of silicon wafer bonding investigated by infrared absorption spectroscopy", M. K. Weldon, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christmann, E. E. Chaban, and L. C. Feldman, *J. Vac. Sci. Technol. B*14 (1996) p.3095
- [XIE 1997] "Relaxed template for fabrication regularly distributed quantum dot arrays", Y. H. Xie, S. B. Samavedam, M. Bulsara, T. A. Langdo, and E. A. Fitzgerald, *Appl. Phys. Lett.* 71-24 (1997) p.3567

Annexe I.1 : Procédés BESOI et Eltran

Le procédé BESOI

Ce procédé (Bonding with Etch-stop Silicon on Insulator) consiste à coller un cristal de silicium oxydé sur une structure composée d'un film mince de silicium, d'une couche d'arrêt. Après le collage moléculaire, la face arrière de cette structure est retirée en utilisant la couche d'arrêt (cf. figure 23) pour stopper l'amincissement. Cette couche d'arrêt est, en général, obtenue soit par épitaxie de $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{B}_y$, soit par la formation d'une couche de silicium très dopée grâce à la diffusion de bore ou de phosphore [IYE 1993]. Sur cette couche d'arrêt, il faut ensuite faire croître par épitaxie le film de silicium qui deviendra le futur film de la structure SOI. Le substrat initial épitaxié est alors collé sur un substrat oxydé et l'interface de collage est consolidée par un recuit à température moyenne pour éviter la diffusion des dopants ou du germanium dans la future couche de silicium superficielle du SOI. Ensuite, les étapes de ro-dage du substrat initial, d'attaque chimique sélective au niveau de la couche d'arrêt et un retrait de cette dernière permettent de libérer le film de silicium épitaxié.

Cette technique permet d'obtenir des structures SOI complètement modulables aussi bien au niveau de l'épaisseur de l'oxyde enterré qu'au niveau de l'épaisseur du film de silicium (cf. tableau 1 page 48). Elle permet, entre autre, de transférer un film de silicium de qualité épitaxiale ce qui peut présenter de nombreux avantages pour certaines applications. Cependant, cette technique est assez lourde à mettre en œuvre et assez onéreuse, principalement à cause des différentes épitaxies qu'il faut réaliser sur des substrats de grand diamètre et de la perte d'un des substrats de silicium (le substrat initial).

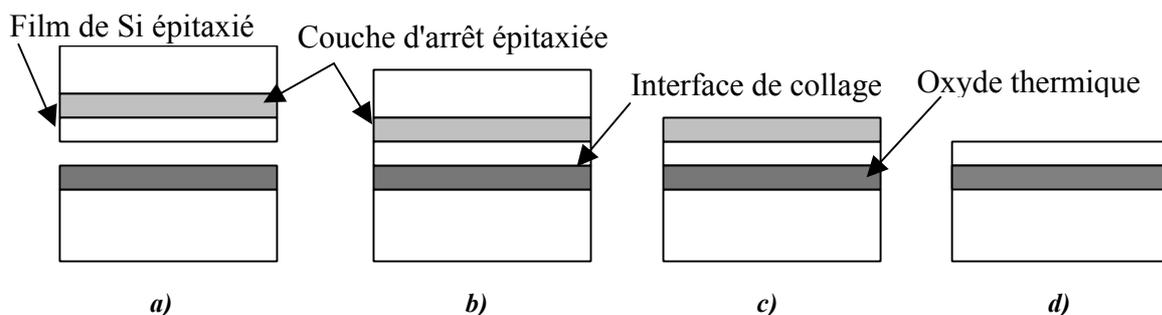


figure 23 : Principe du procédé BESOI. a) Une plaquette de silicium est oxydée alors que sur une autre, on réalise par dépôt une couche d'arrêt et un film de silicium superficiel. b) Ces deux plaquettes sont collées et l'interface de collage est consolidée. c) On amincit la deuxième en se servant de la couche d'arrêt. d) On retire la couche d'arrêt pour libérer la structure SOI.

Le procédé Eltran

Ce procédé s'appuie également sur une étape de gravure chimique sélective (cf. figure 24), mais dans ce cas, la couche d'arrêt est en silicium poreux, d'environ $10\mu\text{m}$ d'épaisseur, formée avec un traitement électrochimique dans un substrat de silicium monocristallin [MUM 1993]. Une étape de recuit sous hydrogène à haute température (environ 1000°C) induit une reconstruction de surface du silicium poreux, autorisant la croissance par épitaxie d'un film de silicium qui formera le futur film superficiel de la structure SOI. Ensuite, ce sont les mêmes étapes de collage, stabilisation, rodage et d'amincissement chimique sélectif que dans le procédé BESOI. Le retrait de la couche de silicium poreux est réalisé au moyen d'une attaque chimique sélective complétée d'un recuit sous hydrogène ce qui permet aussi d'obtenir un excellent état de surface à la fin du procédé sans polissage mécano-chimique. Ce procédé est un des deux qui permet actuellement la fabrication de matériau SOI de bonne qualité avec des films de silicium dont l'épaisseur est comprise entre 50nm et $5\mu\text{m}$ [CAN 1997] (cf. tableau 1 page 48). Dans cette version standard du procédé, il y a consommation d'un substrat de silicium. Il existe une variante à ce procédé qui permet de récupérer le substrat en le séparant de la couche de silicium superficielle par une séparation mécanique à l'aide d'un jet de fluide au niveau de la couche de silicium poreux (cf. figure 25) [SAK 2000].

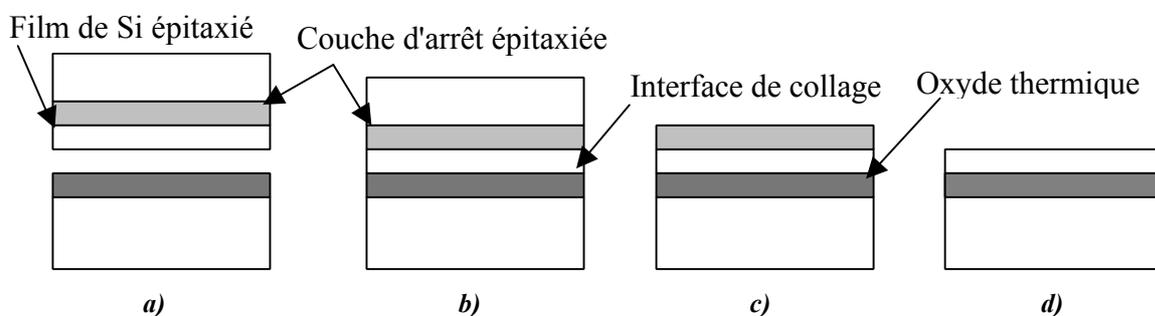


figure 24 : Principe du procédé Eltran. a) Une plaquette de silicium est oxydée alors que sur une autre on réalise une couche d'arrêt par la formation d'un silicium poreux et un film de silicium superficiel par une épitaxie. b) Ces deux plaquettes sont collées et l'interface de collage stabilisée. c) On amincit la deuxième en se servant de la couche d'arrêt. d) On retire la couche d'arrêt pour libérer la structure SOI.

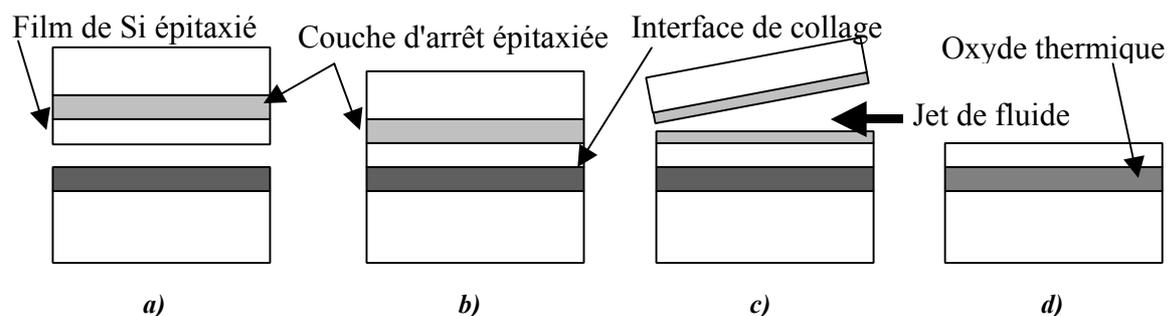


figure 25 : Principe du procédé CANON avec une séparation du substrat au moyen d'un jet de fluide. C'est un procédé presque identique au procédé précédent sauf que le retrait du substrat sur lequel a été réalisée l'épitaxie se fait au moyen d'un jet de fluide ce qui permet de recycler ce dernier (cette étape est rendue possible par la formation de deux densités différentes à l'intérieur du silicium poreux).

Chapitre 99 :

*Réalisation de substrats auto-
organisant bien orientés*

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que, pour réussir à fabriquer un substrat pour l'auto-organisation, il faut contrôler deux paramètres essentiels des substrats auto-organisant : l'épaisseur du film et le pas des dislocations. Ainsi nous verrons dans ce chapitre les étapes de fabrication d'un film ultra-mince avec les choix technologiques retenus. Nous y décrirons, dans une première partie, les spécificités du collage moléculaire hydrophobe, l'importance d'un traitement de stabilisation à haute température et les étapes d'amincissement qui permettent d'obtenir des épaisseurs de films collés compatibles avec les exigences des prévisions théoriques.

Dans une deuxième et troisième partie, nous présenterons deux méthodes de contrôle des angles. La première permet, par la révélation de directions cristallographiques, de maîtriser l'angle de torsion. Quant à la deuxième, par une technique originale utilisant le procédé Smart-Cut[®], elle permet de contrôler à la fois les angles de flexion et de torsion. Il est, en outre, possible, avec cette deuxième méthode, de réaliser des joints de grains composés uniquement de dislocations mixtes ou uniquement de dislocations vis. Ceci est très intéressant pour maîtriser le type et le nombre de réseaux de champs de contraintes présents dans le film ultra-mince. En effet, plusieurs réseaux provoqueraient l'apparition de plusieurs périodes de site de nucléation ce qui perturberait l'auto-organisation des nanostructures déposées.

A. Réalisation d'un film ultra-mince de silicium collé

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, pour obtenir un film ultra-mince d'environ 10nm d'épaisseur sur un substrat de 100mm de diamètre, il faut utiliser des techniques de transfert de films fins.

A.1. Choix technologique :

A.1.1 Principe du transfert d'un film mince

Deux principales étapes sont nécessaires pour transférer un film mince d'un support donneur sur un support receveur. Il faut tout d'abord établir un *lien* entre le support receveur et le film mince, puis éliminer le support donneur. Ce *lien* peut être obtenu de différentes manières,

notamment avec l'apport de matière (colle, métal à bas point de fusion...) entre les deux surfaces libres ou directement par adhésion moléculaire. L'élimination du substrat peut ensuite se faire par des techniques d'abrasion mécanique, chimique ou ionique comme celles décrites dans les procédés BSOI ou PACE. Cependant, pour obtenir une bonne homogénéité d'enlèvement, il est souvent nécessaire de disposer d'une couche d'arrêt comme dans le procédé de type BESOI. On peut aussi utiliser des techniques de transfert direct de film mince comme les procédés Eltran ou Smart-Cut[®]. Ces dernières techniques permettent, par ailleurs, de recycler le substrat donneur comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I. Il est cependant nécessaire de *préparer* ce dernier avant le collage du film mince sur le substrat receveur.

A.1.2 Cas d'un film ultra mince de silicium

Dans le cadre de cette étude, l'interface entre le film à transférer et le substrat receveur doit présenter un réseau de dislocations. Le *lien* évoqué précédemment, doit donc permettre la formation de liaisons covalentes Si-Si. C'est pourquoi, l'utilisation d'une colle entre les deux surfaces mises en contact n'est pas envisageable. En revanche, le collage moléculaire hydrophobe permet, d'obtenir un contact direct entre les réseaux cristallins des deux surfaces de silicium et donc la création des réseaux de dislocations recherchés lors de la création des liaisons covalentes Si/Si.

Une fois le *lien* entre le film et le substrat receveur effectué, seules des techniques utilisant des couches d'arrêt ou des procédés comme Smart-Cut[®] ou Eltran sont envisageables pour retirer le substrat donneur. Ces deux derniers procédés n'ont pas été retenus dans cette étude car nous voulions nous focaliser, dans un premier temps, sur la création de dislocations à partir d'un collage hydrophobe sans prendre en compte les aspects de fracture qui apparaissent dans ces procédés. Cependant, une fois vérifiée l'innocuité de ces procédés sur les caractéristiques de ces nouveaux substrats, il serait a priori tout à fait envisageable de les utiliser ultérieurement, par exemple, pour une fabrication plus économique.

Dans un premier temps, nous avons donc décidé d'utiliser une technique utilisant une couche d'arrêt pour le transfert du film mince. En plus de l'avantage de posséder un film mince superficiel de silicium, nous voyons ici un deuxième argument qui a motivé le choix d'un substrat donneur de type SOI : c'est l'oxyde enterré qui va servir de couche d'arrêt.

Le film du substrat SOI, typiquement d'une épaisseur de 200nm, peut être indifféremment aminci à 10nm avant ou après le transfert. Dans la plus grande partie de cette étude, nous avons choisi d'amincir le film de silicium après le transfert pour préserver au maximum l'excellente qualité cristalline du film superficiel des SOI. En effet, avant le transfert, l'amincissement de ce type de film s'effectue, en général, par oxydation sacrificielle. Dans le cas d'un

SOI standard, le film de silicium serait alors compris entre deux couches d'oxyde 40 fois plus épaisses que lui (cf. figure 26).

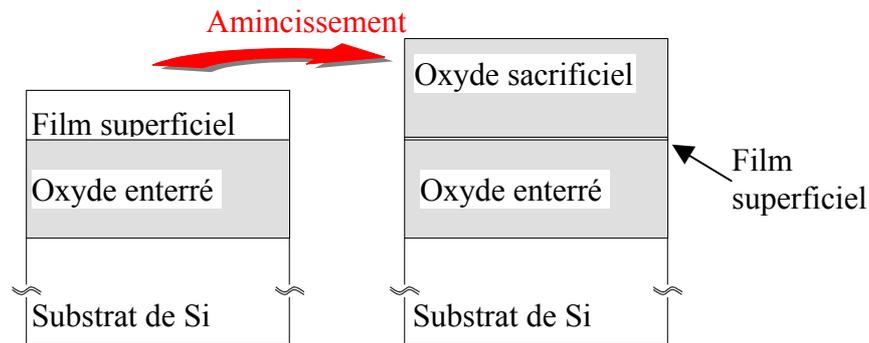


figure 26 : Amincissement par oxydation sacrificielle du film de silicium superficiel d'un SOI. Avec un SOI standard, l'épaisseur de l'oxyde enterré est d'environ 400nm et celle du film de silicium d'environ 200nm. Son amincissement à 10nm génère donc une couche d'oxyde superficiel d'environ 400nm. Il y a en effet un rapport d'environ 1/2 entre l'épaisseur de silicium à oxyder et l'épaisseur d'oxyde formé.

Ce film étant ultra mince, ce confinement risque de favoriser la dégradation des propriétés cristallines du film de silicium avec, par exemple, l'augmentation de la teneur en oxygène, voire même la formation de précipités de SiO_2 et l'apparition de fautes d'empilement. Nous avons donc choisi dans cette étude, pour obtenir un film ultra-mince de silicium sur du silicium, de coller un substrat SOI sur une plaquette de silicium par un collage moléculaire hydrophobe, de libérer le film du SOI de son substrat en utilisant l'oxyde enterré comme couche d'arrêt, et enfin, d'amincir le film transféré à environ 10nm d'épaisseur (cf. figure 27).

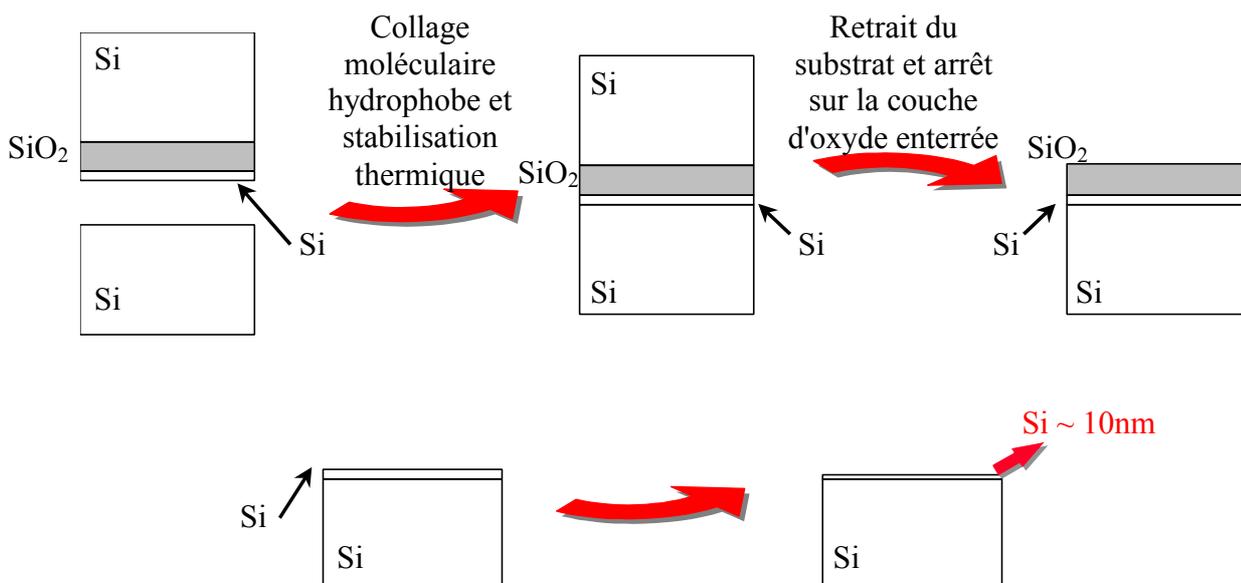


figure 27 : Etapes technologiques de la fabrication d'un film ultra-mince de silicium collé sur du silicium. Le film de silicium du SOI de départ a une épaisseur typique d'environ 200nm.

A.2. Le collage moléculaire hydrophobe

Dans cette étude, la *liaison* entre les deux cristaux de silicium est réalisée au moyen de la technique du collage moléculaire dont les conditions générales sont décrites dans le chapitre I. D'un point de vue technologique, la réalisation d'un collage hydrophobe demande une préparation adéquate des surfaces à mettre en contact. Plusieurs techniques peuvent être employées pour obtenir des surfaces suffisamment propres, suffisamment planes et hydrophobes. Il est possible, par exemple, de réaliser des recuits à hautes températures sous vide [GOS 1995, HOB 1998, BEC 1977, BIN 1983, HAM 1987, KUN 1987], sous hydrogène [MOR 1998, KIT 1993] ou d'utiliser des nettoyages chimiques [TAK 1988, VIG 1985, PAR 1995, KER 1993]. Dans cette étude, nous avons opté pour les nettoyages chimiques comme moyens de préparation des surfaces au collage moléculaire, car c'est une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre.

A.2.1 Nettoyages chimiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la préparation chimique d'une surface comporte deux grandes étapes. La première consiste à nettoyer la surface et la deuxième permet d'adapter la chimie de surface au collage désiré. En effet, une fois la surface débarrassée de ses pollutions chimiques et particulaires, il faut rendre la surface hydrophobe pour éviter la présence d'eau et donc d'oxygène à l'interface de collage. Il faut aussi enlever l'oxyde de surface qui pourrait gêner le contact cristallin lors du collage moléculaire. Ces deux étapes sont réalisées avec un bain d'acide fluorhydrique (HF) dont la concentration est d'environ 1%. Le HF a en effet la particularité d'attaquer le SiO_2 et de passiver une surface de silicium par de l'hydrogène. Une surface de silicium est dite passivée par de l'hydrogène quand les liaisons de surface sont du type : Si-H. Et une telle surface est alors hydrophobe car l'angle de contact d'une goutte d'eau posée dessus est très important (environ 60°). En effet, il est énergétiquement favorable pour les molécules d'eau de créer un maximum de liaisons hydrogènes entre elles au sein de la goutte plutôt que d'établir des liaisons beaucoup moins énergétiques avec cette surface recouverte d'hydrogène.

Cette passivation résiste normalement à un rinçage court à l'eau DI (DésIonisée) [YAS 1991, FEN 1989]. Cependant, il peut exister différents types de liaison Si-H dont la résistance au rinçage est plus ou moins importante. Cette différence provient du nombre d'atomes d'hydrogène qui sont en liaison avec l'atome de silicium. Sur une surface $\{001\}$ idéalement plane, un atome de silicium dispose de deux liaisons pendantes, il ne peut donc former que des liaisons dihydres (Si-H_2). Si la surface est rugueuse, cet atome de surface peut en revanche être lié à

un seul ou à trois autres atomes de silicium. Il lui reste donc une ou trois liaisons disponibles pour former des trihydres ou des monohydres (Si-H_3 , Si-H). Les liaisons qui s'établissent alors entre le silicium et les hydrogènes sont beaucoup moins stables que la liaison d'un dihydre. Ces dernières s'hydrolysent plus facilement en remplaçant un certain nombre d'atomes d'hydrogène par des groupements OH. La surface de silicium est de ce fait moins hydrophobe et de l'oxygène peut être emprisonné à l'interface de collage. De plus, un autre type de liaison, créé lors du traitement à l'acide fluorhydrique, s'hydrolyse aussi très facilement, il s'agit des liaisons Si-F. Comme il est très difficile d'obtenir une surface de silicium atomiquement plane et l'absence complète de Si-F, nous avons choisi, dans cette étude, de ne pas effectuer de rinçage à l'eau DI après l'attaque HF. Nous préparons donc une surface dite "*HF Last*".

A.2.2 Autres effets des nettoyages

Ces nettoyages ne sont cependant pas sans conséquence pour la surface de silicium. Le SC1, utilisé pour débarrasser les surfaces de ses contaminations particulières, est par exemple connu pour augmenter la rugosité des surfaces de silicium lors de son attaque [BOL 1999]. Leur microrugosité peut très rapidement passer de 0,1nm RMS (Root Mean Square) à 0,3nm RMS (mesures AFM sur des superficies de $500 \times 500 \text{nm}^2$) lors de leur nettoyage. De la même façon, le HF attaque faiblement le silicium $\{001\}$. La vitesse d'attaque est d'après la littérature très lente (environ 1nm/h) mais elle est suffisante pour augmenter la rugosité de surface. Un autre problème spécifique aux nettoyages chimiques en vue d'un collage hydrophobe vient de la nécessité de terminer par une attaque HF. Or le passage d'une plaque dans la solution de HF entraîne une pollution particulière relativement importante. De une ou deux particules par plaquette de 100mm de diamètre, avant le nettoyage HF, on passe à une centaine de particules par plaquette.

Pour éviter l'augmentation de la rugosité induite par l'attaque HF, certaines études préconisent l'emploi de silicium $\{111\}$ qui a la particularité de se lisser avec des solutions de type $\text{NH}_4\text{F-HF}$ [HES 1991, HIG 1991, HIG 1990]. Mais dans le cas d'une surface de silicium $\{001\}$, la meilleure solution semble être de supprimer les espèces réactives. En effet, le silicium est attaqué par trois types d'espèces chimiques : O_2 dissout, les OH^- et les HF_2^- [TAR 1997]. D'après Tardif, il faut travailler avec une solution de HF la plus concentrée possible et rajouter 1% de HCl pour augmenter l'acidité et ainsi diminuer les concentrations des ions $\text{OH}^-/\text{HF}_2^-$. Pour supprimer O_2 dissout, nous pouvons aussi réaliser un balayage à l'azote. Mais le plus important est de minimiser le temps d'exposition du silicium au HF une fois l'oxyde superficiel enlevé. Dans le cadre de notre étude, nous voulons simplement enlever un oxyde d'environ 1nm d'épaisseur. Avec une solution concentrée à 1% en HF, 15 à 20s d'attaque suffisent

pour rendre la surface hydrophobe. Le temps de surgravure du silicium est ici suffisamment court pour ne pas avoir besoin de travailler avec des concentrations de HF très élevées (ce qui pose des problèmes de sécurité), de rajouter du HCl ou d'enlever l'oxygène dissout.

A.2.3 La mise en contact à température ambiante

Après ces nettoyages, les deux plaquettes de silicium sont mises en contact. Si nous faisons attention à ce que leur surface ne soit pas trop rugueuse et à ne pas avoir une contamination particulière trop importante, le collage moléculaire hydrophobe à température ambiante est comparable au collage moléculaire hydrophile avec la formation d'une onde de collage, une progression régulière de cette onde et l'absence de défauts macroscopiques de collage (cf. figure 28). Cependant, contrairement au cas hydrophile, la progression de l'onde de collage est relativement lente. En effet, 10 à 15s sont nécessaires pour traverser les 100mm de diamètre des plaquettes de silicium. A titre de comparaison, lors d'un collage hydrophile, les deux plaquettes sont collées en moins de 2s.

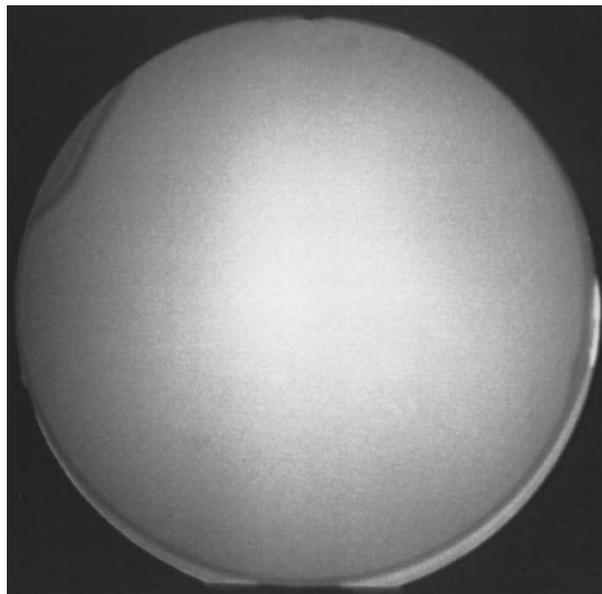


figure 28 : Exemple d'un collage moléculaire hydrophobe à température ambiante de deux plaquettes de silicium, de 100mm de diamètre, HF last. Cette photographie est prise en infrarouge juste après la propagation de l'onde de collage.

De la même façon, en accord avec le chapitre I, l'énergie d'un collage hydrophobe à température ambiante est beaucoup moins importante que celle d'un collage hydrophile. Juste après la mise en contact, nous avons mesuré par la méthode de la lame [RAY 1999, MAS 1988] une énergie d'environ 30mJ/m^2 bien reproductible.

A.2.4 Etape de traitement thermique

Une fois le collage moléculaire effectué à température ambiante, un traitement thermique de la structure est nécessaire pour évacuer certaines espèces chimiques enfermées à l'interface de collage afin de modifier les types de liaisons chimiques et obtenir les liaisons covalentes Si/Si recherchées. Dans le cas d'un collage hydrophobe, ces espèces sont essentiellement des atomes d'hydrogène. Or l'hydrogène diffuse très facilement dans le silicium autour de 500°C. Un traitement thermique de stabilisation à des températures de 900 à 1100°C pendant quelques heures peut donc permettre d'établir les liaisons covalentes Si-Si nécessaires à la formation des réseaux de dislocations. Cependant, contrairement au cas d'un collage hydrophile où le fluage de la couche d'oxyde, dans cette gamme de température, permet d'atténuer les effets de la rugosité des deux surfaces mises en contact, lors de la stabilisation d'un collage hydrophobe, cette rugosité ne peut être compensée que par le mouvement des atomes de silicium à l'interface de collage. Or, à ces températures, les atomes de silicium sont encore très peu mobiles. Nous verrons en effet dans le chapitre suivant qu'une interface stabilisée à 1100°C n'est pas encore dans son état d'énergie minimum. Une température de stabilisation supérieure à 1100°C peut donc s'avérer nécessaire.

Ce traitement thermique a donc essentiellement pour but de faire disparaître, par diffusion, l'hydrogène de l'interface de collage, de supprimer la rugosité des deux surfaces mises en contact pour créer les liaisons covalentes Si-Si. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, si nous pouvons préparer une surface suffisamment plane au niveau atomique et dépourvue d'espèces chimiques, les liaisons covalentes Si-Si peuvent en fait s'établir à température ambiante. Il est en effet énergétiquement favorable d'établir des liaisons covalentes entre les liaisons pendantes de deux surfaces si celles-ci sont suffisamment proches. C'est ce qu'a montré Gösele en réalisant un traitement thermique sous ultra-vide de deux surfaces de silicium et en les mettant en contact, après le retour à température ambiante [GOS 1995].

Dans cette étude, le collage moléculaire hydrophobe s'effectue donc après une attaque HF last avec une solution concentrée à 1% pendant 15 à 20s. Le collage des cristaux de silicium est ensuite stabilisé pendant quelques heures à plus de 1100°C.

A.3. Les étapes d'amincissement

Une fois le collage effectué, il faut retirer la face arrière du SOI et amincir le film transféré à une épaisseur compatible avec les prévisions théoriques de propagation des champs de contraintes des dislocations créées lors du collage moléculaire.

A.3.1 Retrait du substrat et de la couche d'oxyde enterrée

La plus grande partie du substrat du SOI peut être retirée très rapidement par une abrasion mécanique. Le type d'abrasion mécanique utilisé dans cette étude est de la rectification ("*Grinding*"). Il s'agit d'une roue diamantée qui tourne sur un axe décentré dans le sens contraire de la plaque à amincir. L'axe de rotation de la plaque à amincir passe en fait sur la périphérie de la roue diamantée. Cette dernière, en descendant, abrase le silicium jusqu'à une épaisseur fixée au départ avec une précision de l'ordre du micron (cf. figure 29a).

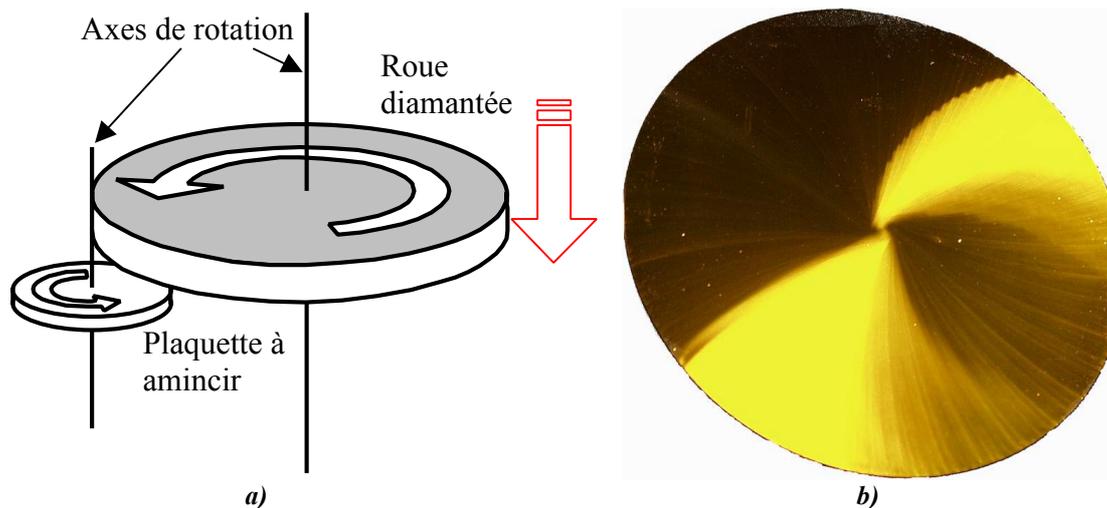


figure 29 : a) Schéma de principe du Grinding. La roue diamantée et la plaquette tournent en sens contraire. La roue descend petit à petit, abrase une partie de la plaquette et s'arrête à une cote donnée avec une précision d'environ un micron. b) Photographie d'une plaquette de silicium, inclinée, de 100mm de diamètre. Nous pouvons observer les stries de la roue diamantée sur la surface après le retrait de 420µm de silicium.

La vitesse d'abrasion est d'environ 150µm/mn avec une roue dont les grains sont relativement gros (environ 40µm de diamètre). Cette technique permet donc de retirer 425µm du substrat SOI en seulement 3mn. Cependant, l'utilisation de grains relativement gros provoque l'apparition d'une zone écrouie assez importante à la surface de la plaquette amincie. Cette zone peut atteindre une épaisseur de 25µm avec ce type de roue. Il ne faut donc pas s'approcher trop près de l'interface de collage si l'on ne veut pas perdre la qualité cristalline du film de silicium. Dans cette étude, nous avons décidé de nous arrêter à 100µm de l'interface de collage. Il est possible de descendre plus bas en prenant une roue qui possède des grains plus fins. Mais, la vitesse d'abrasion d'une telle roue étant beaucoup plus lente, il

serait de toute façon nécessaire d'utiliser d'abord la première roue. Le temps du procédé d'amincissement serait alors assez long à cause du changement de roue. Pour le retrait des cent derniers microns, nous avons donc décidé d'utiliser une attaque chimique, bien plus rapide puisque nous disposons, dans notre cas, d'une excellente couche d'arrêt : l'oxyde enterré du SOI.

Cependant, après l'abrasion mécanique (cf. figure 30), le retrait du silicium restant ne peut se faire que si nous disposons d'une attaque chimique sélective. Une solution d'attaque chimique est dite sélective entre deux matériaux lorsque le rapport des vitesses d'attaque est suffisamment grand (environ 100). Une solution de KOH à 15%, par exemple, utilisée à 90°C, grave le silicium avec une vitesse d'environ 80µm/h alors que la vitesse d'attaque sur une couche de SiO₂ tombe à 0,8µm/h. Une telle sélectivité est suffisante pour rattraper les inhomogénéités de l'abrasion mécanique (cf. figure 29b) sans percer la couche d'arrêt (cf. figure 30b et c).

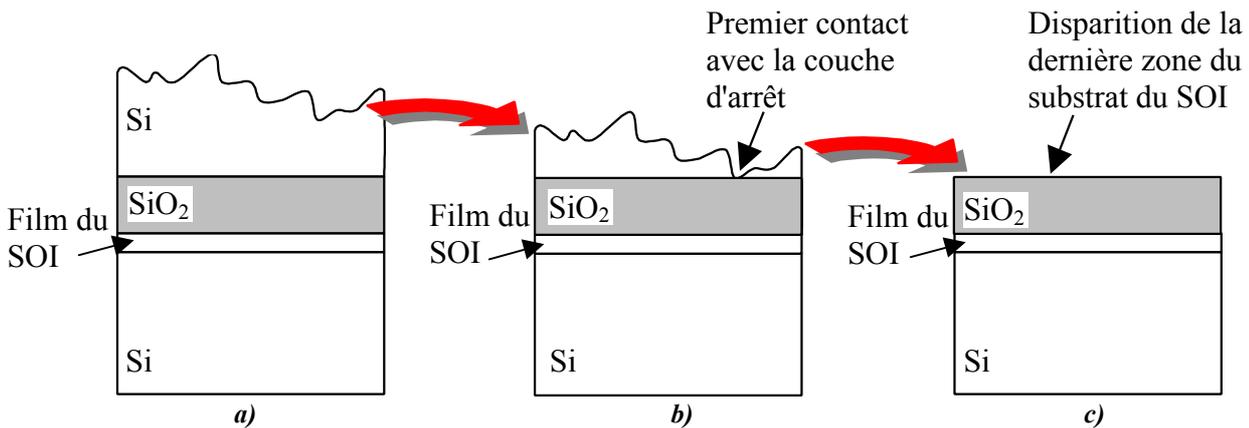


figure 30 : Retrait du substrat du SOI par une attaque chimique sélective à la suite d'une abrasion mécanique. a) Avant l'attaque, la surface de silicium est très marquée par la roue diamantée. b) Ces rayures perdurent jusqu'à la couche d'oxyde pendant l'attaque chimique du silicium. c) Cependant, grâce à la sélectivité de l'attaque chimique, il est possible d'attendre que la dernière zone du substrat du SOI disparaisse sans pour autant percer la couche d'oxyde.

La potasse, à cause de la présence de l'ion potassium, n'est pas considérée comme *Front End*. Est considéré comme *Front End* tout ce qui ne présente pas de contamination métallique. A l'inverse tout ce qui est contaminé ou qui peut introduire une contamination métallique est appelé *Back End*. Bien que cela ne soit pas très important dans notre étude, les équipements qui ont permis la réalisation de ces substrats sont tous considérés comme *Front End*. Il faut donc une solution d'attaque chimique qui ne présente pas de contamination métallique tout en restant sélective entre le silicium et le SiO₂. Le TMAH, tétraméthyl hydroxylamine, est une solution d'attaque du silicium considérée comme *Front End* qui possède une très grande sélectivité d'environ 10³ à 10⁴ entre le silicium et le SiO₂. La vitesse d'attaque de l'oxyde est donc très faible, par conséquent, même une très fine épaisseur d'oxyde enterrée peut jouer le rôle de

couche d'arrêt. En ce qui concerne le silicium, sa vitesse d'attaque, qui est d'environ $20\mu\text{m/h}$ à 80°C , est moins rapide que celle du KOH mais suffisante pour graver $100\mu\text{m}$ de silicium.

Une fois le substrat du SOI retiré (cf. figure 31a), une simple désoxydation avec une solution d'acide fluorhydrique permet alors de supprimer le film d'oxyde et donc de libérer la surface du film mince collé sur la plaquette de silicium (cf. figure 31b).



figure 31 : Photographie d'un film fin transféré sur une plaquette de silicium de 100mm. Le film a une épaisseur initiale de 200nm. Sur la figure a), l'oxyde enterré du SOI n'a pas encore été retiré et nous pouvons voir en périphérie de la plaque quelques "bavures" indiquant le bord du film mince transféré. Sur la figure b), la surface du film de silicium est complètement libérée et ces "bavures" d'oxyde ont disparu. La différence de couleur de l'oxyde (a) est due à un jeu de lumière et non à une inhomogénéité d'épaisseur de couche.

A.3.2 Amincissement final par oxydation sacrificielle

Pour terminer la fabrication du substrat, il faut amincir le film libéré de 200nm à environ 10nm tout en gardant la meilleure homogénéité possible en épaisseur. Une des solutions possibles est de réaliser cet amincissement par oxydation sacrificielle. En effet, lors d'une oxydation le silicium se transforme en SiO_2 . Ainsi, pour une certaine épaisseur d'oxyde créé, une certaine épaisseur de silicium disparaît. Une maille de silicium oxydée est environ deux fois plus épaisse qu'une maille de silicium sans atome d'oxygène. Les mesures par ellipsométrie ont permis d'affiner ce rapport entre ces deux épaisseurs à environ 2,17 (ou 0,46 pour le rapport du volume de la maille d'oxyde sur celui de la maille de silicium). Ainsi, si l'épaisseur du film de silicium est connue au départ, il est très facile de calculer l'épaisseur d'oxyde à former pour l'amincir à 10nm. On comprend ici l'importance de connaître très précisément l'épaisseur du film à amincir. Or à ce stade de fabrication du substrat, il est impossible, du moins par une méthode simple et non destructive, de mesurer l'épaisseur du film de silicium. En effet il n'y a pas de différence d'indice optique entre le film et son substrat, puisque le film mince est maintenant transféré sur une plaquette de silicium. Toutes les méthodes de réflectométrie, d'interfé-

rométrie ou d'ellipsométrie sont donc inopérantes. Il faut, par conséquent, mesurer précisément par ellipsométrie l'épaisseur du film du SOI avant de le transférer (cf. figure 32a).

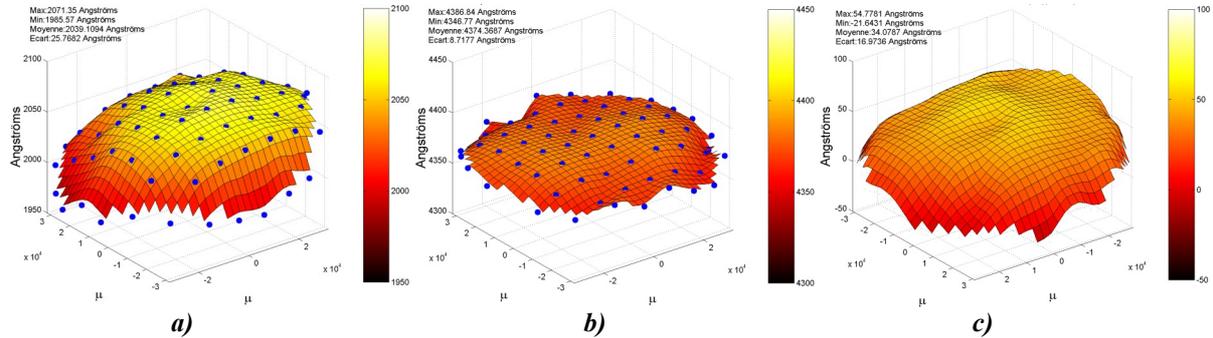


figure 32 : Cartographies ellipsométriques. a) Epaisseur du film de silicium du SOI avant le collage moléculaire. b) Epaisseur de la couche d'oxyde sacrificiel formé après le transfert du film mince. c) Différence des deux cartographies précédentes au facteur 0,46 près, on obtient alors la cartographie d'épaisseur du film ultra-mince.

Après le transfert, avec cette cartographie, nous pouvons alors décider de l'épaisseur d'oxyde à former. Nous mesurons ensuite précisément l'épaisseur de cette couche de SiO_2 formée (cf. figure 32b) et en effectuant la différence des deux cartographies, au facteur 0,46 près, nous obtenons la cartographie en épaisseur du film ultra-mince de silicium (cf. figure 32c). Si le four d'oxydation est bien étalonné, l'amincissement visé par oxydation sacrificielle peut facilement atteindre une précision d'environ $\pm 2\text{nm}$ sur l'épaisseur d'oxyde ce qui représente environ $\pm 1\text{nm}$ sur l'épaisseur de silicium enlevé (cf. figure 33).

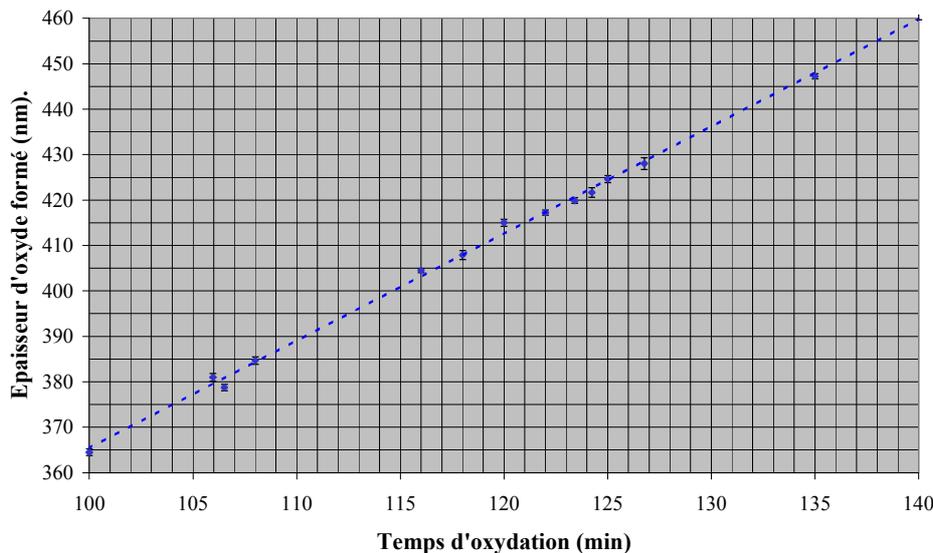


figure 33 : Exemple de courbe d'étalonnage d'un four d'oxydation en fonction du temps d'oxydation. L'épaisseur d'oxyde peut être choisie avec une précision de l'ordre de $\pm 2\text{nm}$.

L'intérêt de cette méthode réside dans sa rapidité, son homogénéité d'amincissement sur 100mm, sa précision et la qualité de la surface amincie. En effet, il suffit d'environ 2h pour créer les 400nm correspondant à l'amincissement d'un film de 200nm. Et, comme nous pou-

vons le voir sur la cartographie figure 32b, l'inhomogénéité de l'épaisseur d'oxyde est inférieure à 7nm ce qui, en tenant compte du facteur 0,46, représente une inhomogénéité d'enlèvement de seulement 4nm pour le film de silicium et ceci sur un substrat de 100mm de diamètre. Enfin, la future surface du film ultra-mince est, à ce stade, une interface thermique oxyde-silicium. Or ce type d'interface est extrêmement lisse à condition, bien évidemment, que la surface du film mince de départ ne soit pas trop rugueuse, ce qui est le cas des SOI dont la rugosité est typiquement de 0,15nm RMS.

Cette méthode permet donc d'obtenir un film ultra-mince de silicium en contrôlant parfaitement son épaisseur, et avec une rugosité de surface très faible (0,1 à 0,15nm RMS).

A.3.3 Amincissement final par attaque chimique

La méthode d'amincissement par oxydation sacrificielle semble bien adaptée, cependant, comme nous le verrons dans le chapitre III, les dislocations d'interface, dans certains cas, ne supportent pas cette étape. Une méthode alternative d'amincissement du film mince consiste alors à utiliser une gravure chimique du silicium. A l'opposé de la gravure chimique utilisée lors du retrait du substrat, il faut cette fois trouver une solution chimique qui ne grave pas trop vite le silicium, qui réalise un amincissement homogène du film et qui garde la surface du film aussi lisse que possible. Il est en effet illusoire de vouloir contrôler, à quelques nanomètres près, la gravure d'une couche, dont l'épaisseur initiale n'est que de 200nm, avec une solution dont la vitesse d'attaque est de l'ordre de 6nm/s comme dans le cas du TMAH par exemple. Il est vrai que l'abaissement de la température d'utilisation du TMAH diminue considérablement sa vitesse d'attaque : à 30°C, cette vitesse est de l'ordre de 30nm/mn. Il est alors envisageable d'utiliser cette solution pour amincir le film mince surtout que le TMAH possède la grande qualité de graver le silicium de façon très homogène sur toute la surface de la plaquette. Cependant, un inconvénient majeur de la gravure du silicium par le TMAH est son anisotropie. En effet la vitesse d'attaque dépend de l'orientation cristalline des plans gravés. Cette gravure anisotrope va donc très fortement augmenter la rugosité en faisant apparaître des plans {111} à la surface du film mince. Avec une gravure de 200nm à 30°C, la rugosité peut atteindre des valeurs d'environ 1nm RMS alors qu'une surface de silicium standard présente une rugosité d'environ 0,13nm RMS (cf. figure 36a).

Pour que la surface du film aminci soit aussi lisse que possible, il faut donc que la solution chimique attaque le silicium de façon isotrope. Une des familles les plus connues de solutions d'attaque isotrope du silicium provient du mélange, dans différentes concentrations, de HF/HNO₃/H₂O [ROB 1961, JOH 1993] avec différents additifs comme l'acide acétique (CH₃COOH) [SCH 1961, KAS 1996, ROB 1960], l'éthanol (CH₃CH₂OH), le peroxyde d'hy-

drogène (H_2O_2) [PAR 1995], etc.. Cette famille est appelée en général TBT et les différents additifs permettent de moduler les conditions d'attaque du silicium. En plus de l'isotropie d'attaque, un autre avantage de ce mélange est la possibilité d'obtenir des vitesses d'attaque très faibles. En effet pour des concentrations en HNO_3 et en HF respectivement de 40% et 2%, le silicium se grave avec une vitesse de seulement 2nm/mn [PAR 1995]. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 34(a, b et c), l'homogénéité d'attaque est extrêmement mauvaise. Même on agite lors de l'attaque, elle est encore incompatible avec les épaisseurs de couches visées (cf. figure 34c). En fait, cette inhomogénéité provient du mécanisme chimique d'attaque. Cette réaction est en effet autocatalysée comme nous le montre le schéma réactionnel de l'annexe II .1. Tout point de départ de l'oxydation va catalyser l'attaque du Si générant ainsi des inhomogénéités d'épaisseur (cf. figure 34).

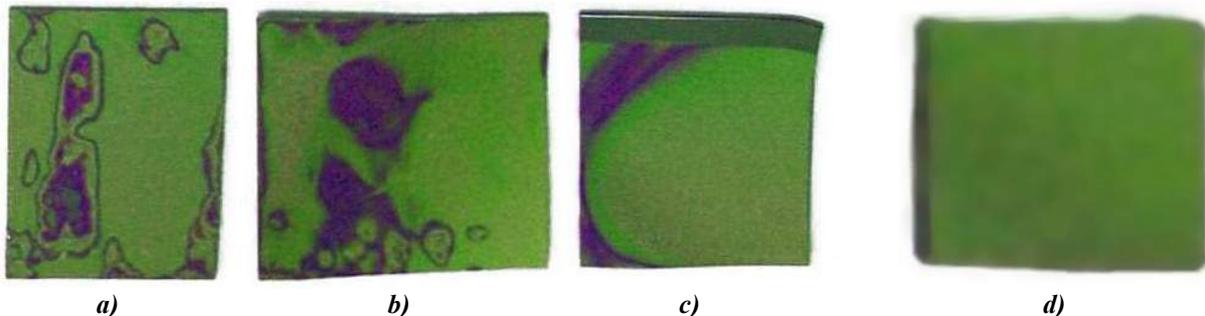


figure 34 : Photographie d'une attaque chimique sur des morceaux de SOI. Les variations de couleur correspondent à des variations d'épaisseur : entre les zones vertes et bleues, il y a une différence de 50nm d'épaisseur. Comme on peut le voir sur la figure a), l'attaque du silicium par HF/HNO₃ est très locale (les zones vertes ont une épaisseur de 20nm et les bleues de 15nm). b) Cela s'améliore un peu en rajoutant de l'acide acétique ainsi que c) une agitation. A titre de comparaison, l'attaque par TMAH d), permet d'obtenir une homogénéité d'enlèvement bien supérieure. La couleur verte du SOI correspond à une épaisseur de 10nm.

Notons néanmoins que ce mécanisme d'autocatalyse peut être bloqué, par exemple avec du H_2O_2 (cf. annexe II .1) et l'attaque est beaucoup plus homogène. Cependant, comme H_2O_2 est une base alors qu' HNO_3 et HF sont des acides, ce mélange n'est pas stable dans le temps. La réaction acido-basique provoque la disparition d' H_2O_2 et l'autocatalyse reprend au bout d'un certain temps. Ce type d'attaque est donc difficilement applicable.

Une autre solution chimique permet d'obtenir un amincissement de bonne qualité, c'est le SC1 ($NH_4^+/OH^-/H_2O_2/H_2O$) [KER 1990, CEL 1999]. C'est en effet, une solution qui attaque très lentement le silicium (environ 0,25nm/h), avec une attaque très homogène (cf. figure 35) et qui, comparée aux solutions chimiques précédentes, ne rugosifie pas trop la surface.

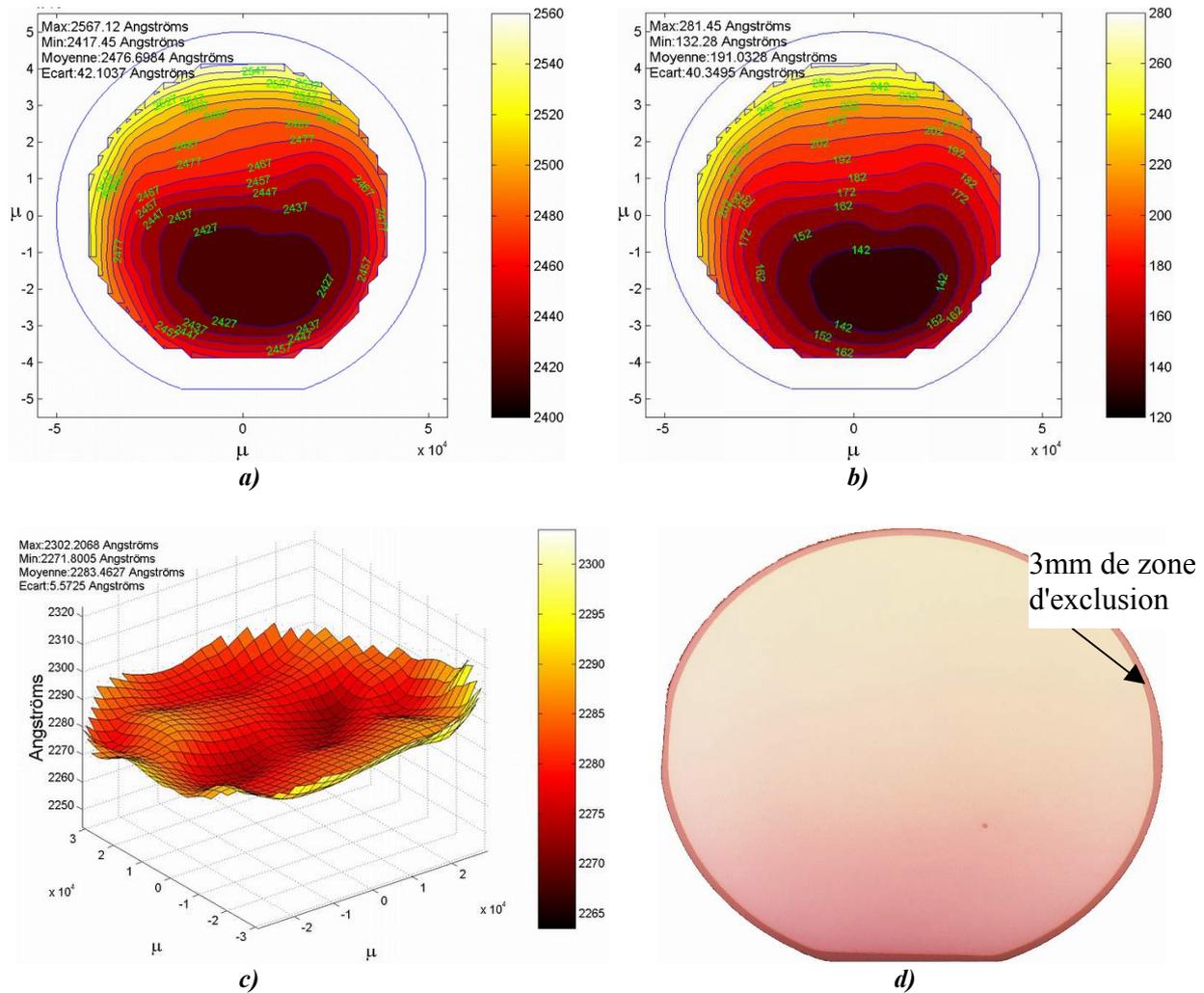


figure 35 : Amincissement du film d'un SOI par une attaque chimique SCI. Grâce à la différence des cartographies d'épaisseur réalisées par ellipsométrie a) avant et b) après l'amincissement, on peut voir que l'attaque SCI est très homogène (c, d) sur une grande surface (80mm de diamètre en comptant une zone d'exclusion de l'ordre de 10mm sur les bords). La variation de couleurs sur l'image d) ne sont pas dues à une variation d'épaisseur, mais seulement à un effet d'éclairage.

Après un amincissement de 200nm d'une plaquette standard de silicium, la rugosité passe de 0,13nm à seulement 0,26nm RMS (cf. figure 36b).

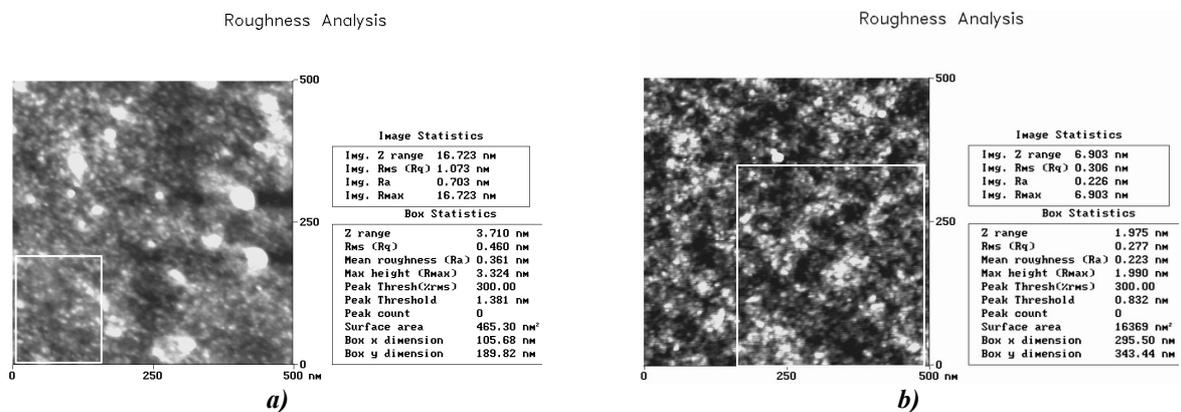


figure 36 : Image AFM montrant la rugosité de surface d'une plaquette de silicium après le retrait d'environ 200nm de silicium avec a) du TMAH et b) du SCI. Le silicium de départ avait une rugosité de 0,13nm RMS, le SCI a donc doublé cette rugosité et le TMAH l'a multipliée par un facteur 10. Les résultats référencés "Box Statistics" sont associés aux rectangles blancs des images de surface.

Avec cette vitesse de gravure, il est très facile d'amincir le film mince du SOI de 200nm à 10nm avec une très bonne précision (environ 0,5nm). Le seul inconvénient vient de la variation de la vitesse d'attaque au cours du temps. En effet, l'évaporation modifie la concentration des constituants et la vitesse d'attaque diminue progressivement au cours des 14h d'amincissement. Comme on ne peut pas mesurer directement sur le substrat la quantité de silicium retiré, il est nécessaire de disposer d'un témoin d'amincissement (un morceau de SOI par exemple).

Cette méthode d'amincissement chimique utilisant le SC1 comme solution d'attaque permet donc d'obtenir très facilement un film ultra-mince de silicium collé et ceci à une température très proche de la température ambiante.

Deux voies sont donc possibles pour libérer le film ultra-mince de silicium transféré. Elles passent d'abord toutes les deux par un retrait mécano-chimique du substrat du SOI : un grinding de 400 μ m et une attaque chimique avec du TMAH du silicium restant du substrat permettent d'enlever tout le silicium de la face arrière du SOI en s'arrêtant sur l'oxyde enterré. Après le retrait de cet oxyde, le film de silicium peut alors être aminci à 10nm soit par oxydation sacrificielle, soit par une attaque chimique qui utilise un mélange de peroxyde d'ammonium (SC1).

A.4. Caractérisation macroscopique

A.4.1 Appareils utilisés : Microscope optique à fond noir

Un microscope optique est dit "*à fond noir*" lorsqu'il illumine la zone observée avec une lumière rasante. Contrairement à un microscope classique où la lumière arrive perpendiculairement à la surface de la zone observée, cette technique permet de visualiser très facilement le relief d'une surface où la lumière va se réfléchir. Il est alors très facile de visualiser des grains de poussière, par exemple, ou des trous trop petits pour être observables en *fond clair*.

A.4.2 Aspect général

La très grande majorité des substrats fabriqués par la méthode précédente ne présente aucun défaut macroscopique sur 94mm de diamètre (cf. figure 37) en enlevant la zone d'exclusion du SOI de départ (cf. figure 35d). Les films ultra-minces de silicium sont très homogènes en épaisseur (en fait, notre méthode conserve l'homogénéité d'épaisseur du substrat SOI de départ) et les épaisseurs obtenues (environ 10nm) sont très facilement reproductibles.



figure 37 : Photographie d'un film fin transféré sur une plaquette de silicium de 100mm. Le film a une épaisseur de 200nm. La couleur rose n'est due qu'à l'éclairage lors de la prise de vue. Aucun défaut macroscopique n'est présent sur ce substrat auto-organisant.

A.4.3 Visualisation des défauts de surface

Sur certains substrats, avec le microscope en fond noir, nous voyons trois types de défauts.

Le premier, le plus souvent rencontré, se présente sous la forme d'une zone de la surface qui possède des points blancs plus ou moins denses. Sur un substrat auto-organisant, ces zones sont séparées les unes des autres par des portions de surface dépourvues de points blancs ou avec une densité beaucoup plus faible (cf. figure 38a). Ces zones de défauts sont assez étendues avec une très importante dispersion de taille (en moyenne quelques mm^2), leur nombre est très variable ainsi que la densité de points blancs qui les composent (10^9 à 10^{11} cm^{-2}) comme nous pouvons le voir sur la figure 39.

Le deuxième type de défauts est caractérisé, en revanche, par des zones très localisées et très perturbées (cf. figure 38b). Ils ressemblent beaucoup à des défauts de collage dus par exemple à la présence d'une particule à l'interface de collage. Il est d'ailleurs intéressant de noter que ce deuxième type de défaut est souvent présent à l'intérieur du premier.

En ce qui concerne le troisième type de défaut, son aspect est très différent. Il se présente en effet sous un aspect granuleux avec, parfois, la présence de lignes orientées suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (cf. figure 38c). La taille de ce troisième type de défauts est très variable (quelques centaines de μm^2 à quelques mm^2) ainsi que leur densité (0 à une centaine par plaquette de 100mm de diamètre).

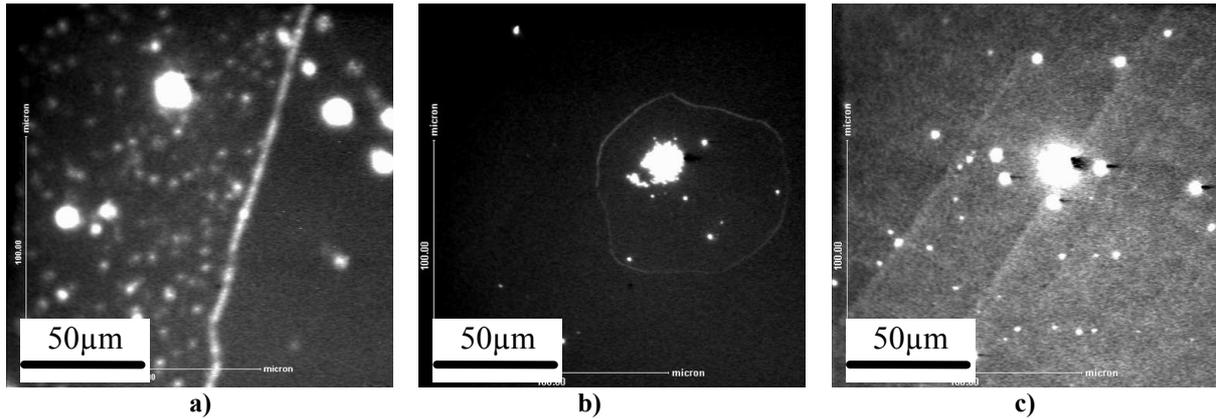


figure 38 : Observation au microscope à fond noir : nous pouvons distinguer trois types de structure de défauts. a) des zones composées de points blancs plus ou moins denses. b) des zones très localisées et très perturbées. c) Le dernier type présente un aspect granuleux et des lignes orientées dans la direction $\langle 110 \rangle$

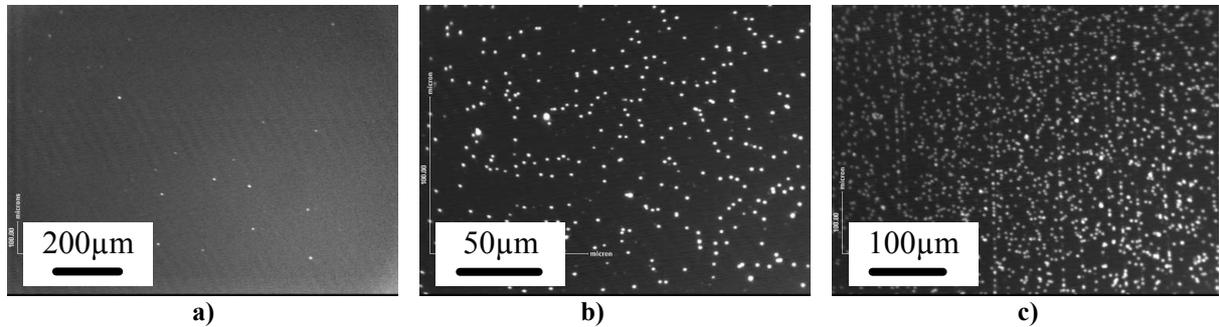


figure 39 : Observation au microscope à fond noir sur un échantillon, a) une zone sans défauts, et b) et c) des zones de défauts du type de la figure 38a, avec des densités plus ou moins importantes de points blancs.

A.4.4 Origine des défauts de surface

Certains substrats auto-organisant sont parfaits alors que d'autres, fabriqués de façon similaire, peuvent être recouverts uniformément de points blancs. En fait, avec la quantité relativement faible d'échantillons élaborés et la diversité des procédés mis en œuvre, il est très difficile pour le moment de trouver les paramètres pertinents responsables de ces défauts. En particulier, aucune corrélation précise n'a pu être faite entre les angles de collage, les différentes étapes de fabrications des substrats auto-organisant et la présence de tel ou tel type de défauts. Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur des caractérisations micro ou nanoscopiques de ces substrats auto-organisant et la densité relativement faible de ces zones défectueuses ne nous a pas gênés. C'est pourquoi la recherche des causes de leur formation et leur élimination n'a pas été, il est vrai, un axe prioritaire. Nous avons, cependant, quelques idées préliminaires sur leurs origines.

Ces défauts semblent provenir de la mise en contact des plaquettes lors du collage moléculaire à température ambiante et non d'une évolution de l'interface après sa formation (retrait du substrat, attaque chimique, amincissement...). Le deuxième type, par exemple, comme nous l'avons déjà évoqué, proviendrait d'une particule enfermée entre les deux surfaces lors de la

mise en contact. Si la particule est suffisamment petite, elle peut, en effet, percer le film superficiel du SOI sans pour autant provoquer un défaut étendu. Pour le premier type, leur forme relativement circulaire et la présence d'un défaut ponctuel à l'intérieur indiqueraient aussi qu'une contamination particulière en est à l'origine. La particule enfermée serait cette fois plus large et elle aurait non seulement provoqué la cassure du film superficiel du SOI mais aussi provoqué l'apparition d'un défaut de collage sous la forme d'une bulle lors de la mise en contact. Avec le renforcement du scellement, cette bulle peut disparaître en laissant tout de même une trace avec la présence de précipités d'oxyde par exemple. Ces précipités proviendraient de l'oxydation du silicium par l'oxygène du gaz enfermé. En effet, la diffusion de ce gaz, à travers le cristal, permet à la bulle de se résorber et à l'oxygène, en pénétrant dans le silicium, de former du SiO_2 [ABE 1990]. En ce qui concerne le troisième type, cet aspect granuleux et la présence des "lignes" dans les directions $\langle 110 \rangle$ semblent indiquer que le film mince est beaucoup plus perturbé. S'agirait-il aussi de défauts de collage encore plus importants, comme le laisse présager leur forme très souvent circulaire? Cet important défaut de collage induirait des contraintes suffisamment élevées pour briser le film mince de silicium. Un tel phénomène a été mis en évidence lors du recuit d'une cloque d'un SOI fabriqué par collage moléculaire (cf. figure 40a).

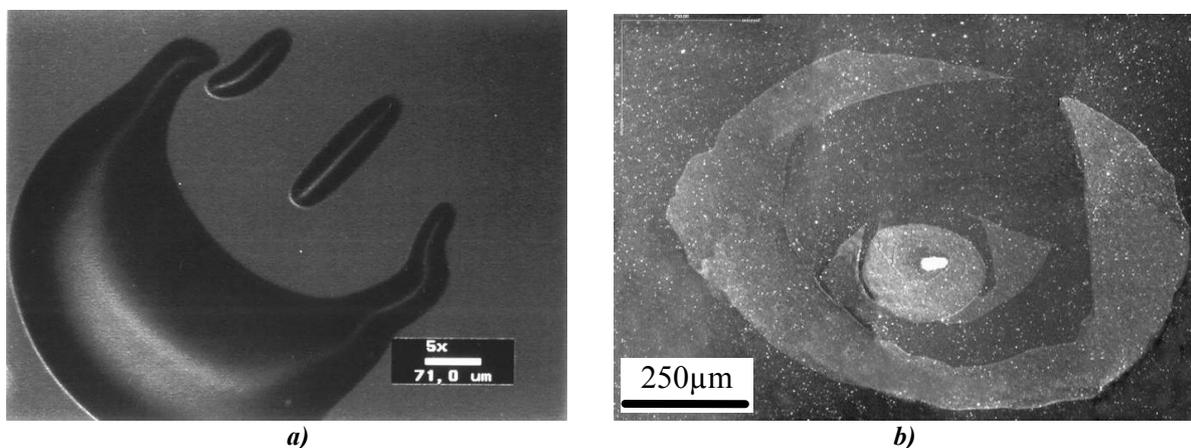


figure 40 : a) Observation du recuit d'un défaut de collage sur un SOI obtenu par le procédé Smart-Cut®. b) Défaut "granuleux" présentant une géométrie similaire.

Dans ce cas, la présence d'une particule enfermée à l'interface de collage ou d'une espèce chimique contaminante, lors de la mise en contact des deux wafers, provoque l'apparition d'une bulle dans le film mince. Lors du recuit de stabilisation, cette bulle peut se recoller à certains endroits et laisser des zones perturbées qui présentent une géométrie circulaire comme nous pouvons le voir sur la figure 40b.

Ces défauts "granuleux" sont relativement peu fréquents, nous ne savons pas si l'interface de collage présente encore les réseaux de dislocations; mais, des trois types de défauts, c'est cer-

tainement celui qu'il faudra éliminer en premier car c'est celui qui semble détériorer le plus le film ultra-mince.

Observés avec un microscope à fond noir ou à l'aide d'une lumière rasante, certains substrats auto-organisant présentent des défauts de surface. Jusqu'à présent nous n'avons pas réussi à observer directement l'impact de ces défauts sur l'interface de collage ou sur les dislocations d'interface avec les outils de caractérisations micro-nanoscopiques, que nous verrons dans le chapitre III, utilisés pour observer les substrats auto-organisant. Mis à part ceux de type "granuleux", ces défauts ne semblent pas, à notre avis, être un obstacle à l'utilisation des dislocations d'interface pour la croissance auto-organisée de nanostructures. Il est aussi important de rappeler que ces trois types de défauts sont relativement rares et que beaucoup de substrats auto-organisant en sont dépourvus. Mais il sera nécessaire de comprendre leur origine si nous voulons maîtriser parfaitement la fabrication de ces substrats.

A.5. Caractérisation microscopique

Le but de ce paragraphe n'est pas de développer en détail la caractérisation microscopique des substrats auto-organisant, qui sera traitée dans le chapitre III, mais plutôt de montrer la précision de l'amincissement des films minces superficiels et de donner un aperçu des interfaces de collage obtenues avec la présence des réseaux de dislocations. Cependant, ces premières caractérisations par microscopie en transmission ont permis de mettre en évidence la nécessité de résoudre certains problèmes technologiques comme le contrôle précis des angles de collage. L'analyse plus fine des mécanismes de formations et d'évolution des dislocations sera l'objet du chapitre III.

A.5.1 Le film ultra-mince

Avec les amincissements décrits dans les paragraphes précédents, nous réussissons à contrôler au nanomètre près l'épaisseur finale du film ultra-mince de silicium comme nous pouvons le voir sur le tableau 2. Sur la figure 41, nous pouvons aussi constater que ce film a conservé les très bonnes qualités cristallines du film superficiel du SOI de départ et que l'interface de collage est très bien reconstruite.

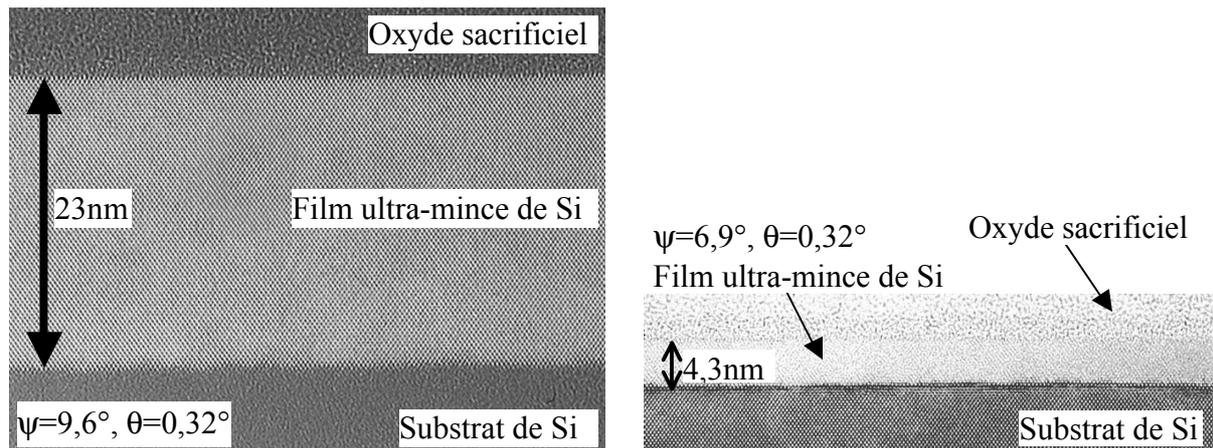


figure 41 : Vues MET en coupe de deux substrats auto-organisant où nous pouvons constater la très bonne cristallinité des films ultra-minces et la reconstruction parfaite des interfaces de collage.

A.5.2 Les dislocations enterrées

Dès les premiers échantillons, nous avons obtenu les deux familles de dislocations attendues. Sur la figure 42, nous avons la présence du réseau carré de dislocations vis due à la désorientation en rotation des deux plaquettes et la présence du réseau unidimensionnel de dislocations mixtes due à la désorientation flexion.

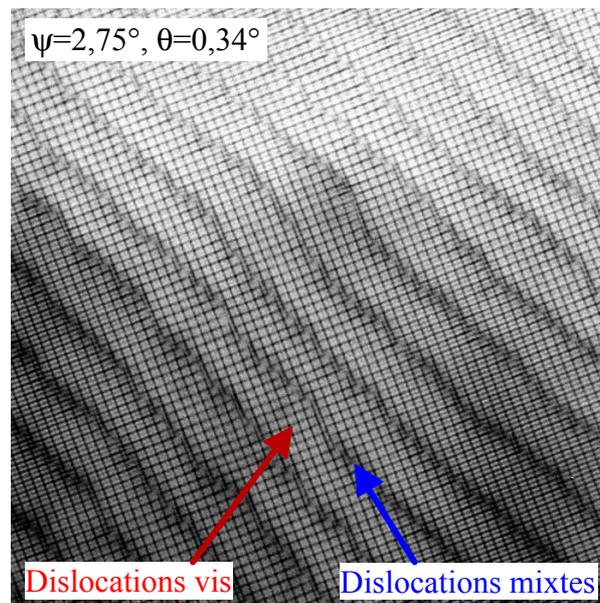


figure 42 : Vue plane en MET d'un substrat auto-organisant où nous pouvons constater la présence du réseau carré de dislocations vis et du réseau unidimensionnel de dislocations mixtes.

Il est très intéressant de constater l'importance de l'interaction entre les dislocations de flexion et les dislocations vis d'où la nécessité de contrôler la désorientation de torsion par rapport à celle de flexion. A partir des premières observations faites sur ces échantillons, nous nous sommes aussi aperçus de l'imprécision des angles de torsion. Ces échantillons étaient alignés en utilisant le méplat des plaquettes de silicium et, commercialement, l'orientation des méplats est donnée à $\pm 1^\circ$. Avec notre technique de fabrication nous pouvions donc nous attendre à une

imprécision de $\pm 3^\circ$ sur l'angle de torsion de ces premiers substrats auto-organisant. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 2, nous avons mesuré une imprécision de 2° ce qui reste tout de même incompatible avec l'utilisation que nous souhaitons faire de ces substrats auto-organisant.

En ce qui concerne la désorientation de flexion, le problème est encore plus important. En effet, pour ces premiers substrats auto-organisant, cette désorientation était imposée par les angles de vicinalité des plaquettes dont l'imprécision est, elle aussi, de $\pm 1^\circ$ (d'après les spécifications commerciales). La combinaison des deux plaquettes pouvait donc nous conduire à une fluctuation de la désorientation de flexion de $\pm 2^\circ$. Comme nous pouvons le constater dans le tableau 2, cette fluctuation est beaucoup plus petite et seulement égale à environ $0,35^\circ$.

Valeurs visées			Mesures en M.E.T.			Ecart		
$y_0(^\circ)$	$q_0(^\circ)$	$h_0(\text{nm})$	$y(^\circ)$	$q(^\circ)$	$h(\text{nm})$	$ y-y_0(^\circ) $	$ q-q_0(^\circ) $	$ h-h_0(\text{nm}) $
0	nc	23	$0,90 \pm 0,2$	$0,23 \pm 0,05$	$22,0 \pm 1,1$	0,9	0,23	1
0	nc	14,5	$1,33 \pm 0,15$	$0,48 \pm 0,03$	$13,8 \pm 1,1$	1,33	0,48	0,7
3	nc	200,1	$2,75 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,03$	$200 \pm 1,1$	0,25	0,34	1
5	nc	25	$6,67 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,04$	$24,5 \pm 1,1$	1,67	0,31	0,5
5	nc	7	$4,90 \pm 0,25$	$0,68 \pm 0,03$	$6,0 \pm 1,1$	0,1	0,68	1
5	nc	5,4	$6,90 \pm 0,45$	$0,32 \pm 0,02$	$4,3 \pm 1,1$	1,9	0,32	1,1
10	nc	24	$9,60 \pm 0,5$	$0,32 \pm 0,1$	$23,1 \pm 1,1$	0,4	0,32	1
13,5	nc	12,9	$11,60 \pm 1,2$	$0,30 \pm 0,1$	$13,6 \pm 1,1$	1,9	0,30	0,7
15	nc	200,8	$14,70 \pm 1,5$	$0,13 \pm 0,03$	$200 \pm 1,1$	0,3	0,13	0,8

tableau 2: Récapitulatif de différents échantillons montrant les différences entre les mesures MET d'angle de torsion (y), d'angle de flexion (q) et d'épaisseur du film (h) et les valeurs attendues après la fabrication des substrats auto-organisant (nc : non contrôlé). Nous constatons que l'incertitude est au maximum d'environ 2° sur l'angle de torsion et d'environ 1nm sur l'épaisseur du film mince. La désorientation de flexion (q), non contrôlée (nc) lors de la fabrication de ces échantillons, fluctue autour de $0,35^\circ$ en moyenne.

Cette fluctuation n'est pas non plus acceptable d'autant que, pour ces premiers substrats, cette désorientation de flexion est incontrôlable et donc aléatoire. Le réseau de dislocations mixtes peut donc présenter n'importe quelle période, et, si son pas est voisin de celui du réseau de dislocations vis, cela peut perturber la régularité de ce dernier (cf. figure 43).

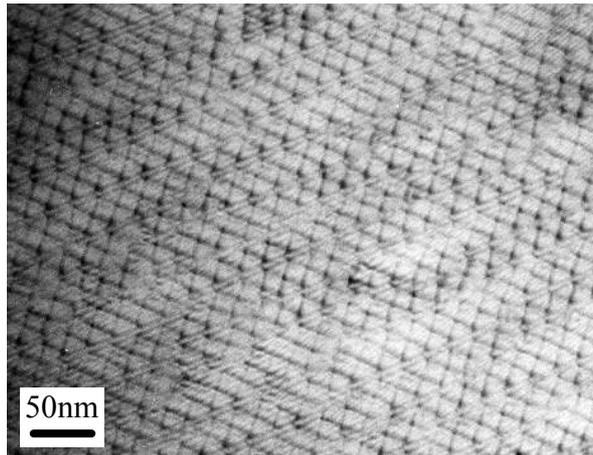


figure 43 : Vue plane en MET d'un substrat auto-organisant où nous pouvons constater la présence du réseau de dislocations mixtes avec un pas très proche de celui du réseau de dislocations vis, ce qui perturbe beaucoup la régularité de ce dernier.

Nous avons donc bien obtenu les réseaux de dislocations attendus et les épaisseurs des films ultra-minces de silicium requises pour l'auto-organisation des nanostructures. En revanche, les imprécisions sur les angles de collage sont trop importantes pour pouvoir maîtriser correctement la période d'une éventuelle auto-organisation de nanostructures. La maîtrise des angles de flexion semble aussi un facteur relativement important surtout lorsque les pas des deux réseaux de dislocations sont sensiblement égaux. C'est pourquoi, nous avons développé des techniques originales de contrôles des angles de torsion et de flexion.

B. Le Contrôle des angles

Nous avons développé dans cette étude deux techniques différentes de contrôle des angles de collage. Toutes deux permettent de pallier les problèmes inhérents aux méthodes classiques de détermination de ces angles.

B.1. Techniques classiques

B.1.1 Contrôle de l'angle de torsion

Pour obtenir des pas de dislocations supérieurs à 20nm, valeurs technologiquement intéressantes, il faut réussir à imposer un angle, entre les deux réseaux cristallins, allant de 0 à 1° (cf. §D.1 du chapitre I). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ceci n'est pas possible en utilisant les méplats, du moins pas de façon prédictible ni reproductible. Par

sible en utilisant les méplats, du moins pas de façon prédictible ni reproductible. Par ailleurs, autour de 0° , le pas du réseau de dislocations vis est très sensible à de petites variations d'angle. Il est donc nécessaire, non seulement de pouvoir réaliser un collage avec un angle faible, mais aussi de pouvoir garantir une très bonne précision, environ $1/100^\circ$, sur la valeur de cet angle. Une technique alternative à l'utilisation des méplats est de déterminer les axes cristallins réels de chaque cristal par rayons X. Cependant, deux inconvénients majeurs rendent cette méthode difficile à utiliser. Tout d'abord, après avoir réussi à déterminer la direction précise des axes cristallins, il faut la repérer sur la plaquette et ceci avec une précision d'au moins $1/100^\circ$. De plus, la détermination d'une direction cristalline au $1/100^\circ$ n'est pas évidente même avec l'utilisation de rayons X. Cette précision est d'ailleurs d'autant plus difficile à obtenir lorsque le film est mince. Le volume diffractant étant réduit, les pics de diffraction sont en effet relativement élargis.

B.1.2 Contrôle de l'angle de flexion

En ce qui concerne le contrôle de l'angle de flexion entre les deux cristaux de silicium, les difficultés techniques sont du même type que pour le contrôle de l'angle de torsion. Il faut pouvoir le contrôler dans la même fourchette d'angles alors que l'angle de vicinalité, des plaquettes commerciales, est, comme pour les méplats, garanti à seulement $\pm 1^\circ$. Par ailleurs, mis à part la méthode que nous avons développée dans ce travail (cf. §B.3), il n'existe pas de technique simple qui permette d'imposer une valeur de désorientation de flexion choisie. Il est en effet technologiquement très difficile de contrôler ou de modifier l'angle de vicinalité d'une surface de silicium, par exemple par polissage. Sans prendre en compte les problèmes de mesure de cette désorientation, sur une surface de 100mm de diamètre, la modification de l'angle de vicinalité de seulement $0,1^\circ$ demande d'enlever à une extrémité de la plaque environ $175\mu\text{m}$ de silicium et de ne pas toucher l'autre extrémité !

De plus, la valeur de l'angle de flexion, qui va déterminer le pas des dislocations mixtes associées, ne dépend pas seulement de la valeur des angles de vicinalités des deux surfaces mises en contact. Elle va aussi dépendre de l'orientation des plans cristallins entre eux. En effet, pour deux surfaces données, l'angle de flexion change en fonction de l'angle de rotation imposé (cf. figure 44). Pour connaître parfaitement cet angle de flexion, il faut donc, non seulement imposer une valeur à l'angle de vicinalité de chaque surface mais aussi orienter les plans cristallins dans une direction adéquate qui doit tenir compte de l'angle de torsion que l'on voudra imposer lors du collage. En fait, c'est le vecteur normal à la famille de plans cristallographiques de surface qui définit la vicinalité d'une surface, dans la suite de ce manuscrit nous appellerons ce vecteur, *vecteur de vicinalité*. Pour maîtriser la désorientation de flexion, ce

sont donc les deux vecteurs de vicinalités des deux surfaces mises en contact qu'il faut connaître ou modifier et pas seulement l'angle de vicinalité, ce qui n'est pas facile.

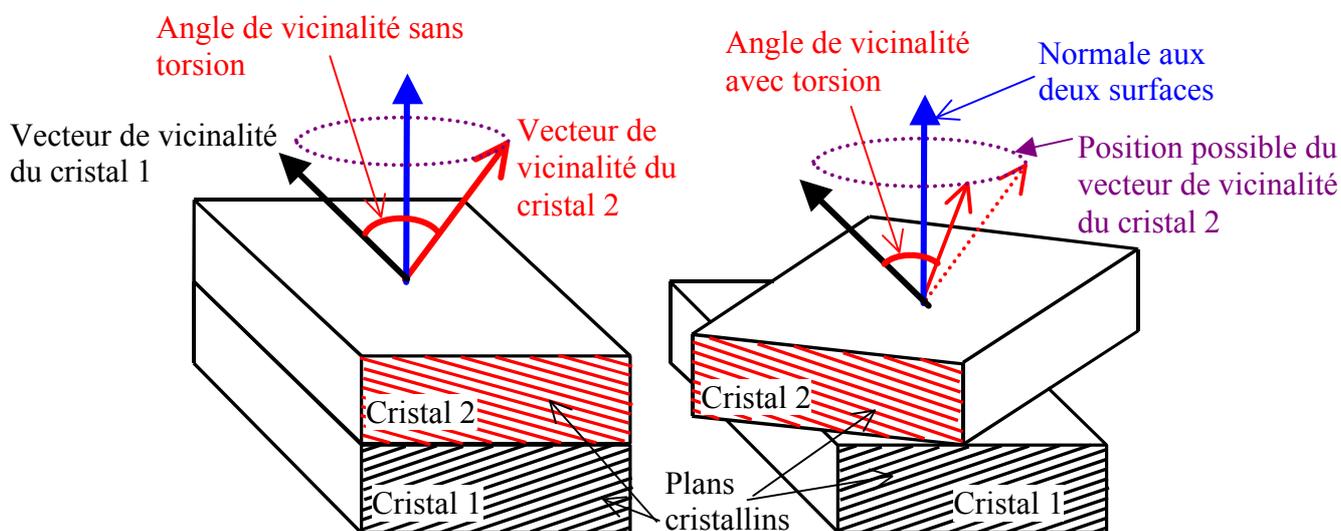


figure 44 : Variation, en fonction de l'angle de torsion, de l'angle entre les deux vecteurs de vicinalité des deux cristaux mis en contact. Les angles de vicinalité de chaque cristal ne sont pas identiques dans cet exemple.

Si l'on ne peut pas modifier de façon simple les vecteurs de vicinalité, il est possible cependant de faire un tri entre plusieurs plaquettes de silicium et de sélectionner les paires qui permettront d'obtenir l'angle de flexion recherché. Mais, avec les contraintes exposées ci-dessus, ce tri demanderait beaucoup de temps et un stock de plaquettes très important.

Les méthodes standard ne permettent donc pas de contrôler facilement et de manière suffisamment précise les angles de collage. Pour l'angle de torsion, l'utilisation des méplats, précis à $\pm 1^\circ$, ne permet pas d'obtenir un collage avec un angle de rotation inférieur au degré avec une précision d'environ $1/100^\circ$. Quant à l'angle de flexion, aucune méthode simple n'existe pour choisir le pas des dislocations mixtes.

B.2. Contrôle de l'angle de torsion

Nous avons développé une première technique, décrite dans cette partie, qui permet de contrôler l'angle de torsion avec une précision d'environ $5/100^\circ$. Cette technique est basée sur la révélation précise des axes cristallins de chaque cristal par une gravure chimique anisotrope.

B.2.1 Principe de la gravure anisotrope

Dans un cristal, une gravure est dite anisotrope si les différents plans cristallins se gravent plus ou moins vite les uns par rapport aux autres à cause, en général, de leur différence de densité, de coordination des atomes de surface...

Lors de l'attaque d'une surface libre, il n'est pas possible de révéler les plans de gravure lente car la solution chimique trouve toujours des plans cristallins dont la vitesse de gravure est rapide et elle n'est ainsi jamais arrêtée. Par exemple, supposons que les plans $\{111\}$ d'un cristal se gravent beaucoup plus lentement que les autres plans cristallins. Lors de l'attaque d'une surface quelconque, des facettes $\{111\}$ vont commencer à apparaître (cf. figure 45a), mais, comme la surface est libre, la solution chimique peut attaquer ces facettes par une autre direction et les faire disparaître (cf. figure 45b). En fait, la rugosité de surface va augmenter, mais aucune direction particulière ne va apparaître (cf. figure 45c).

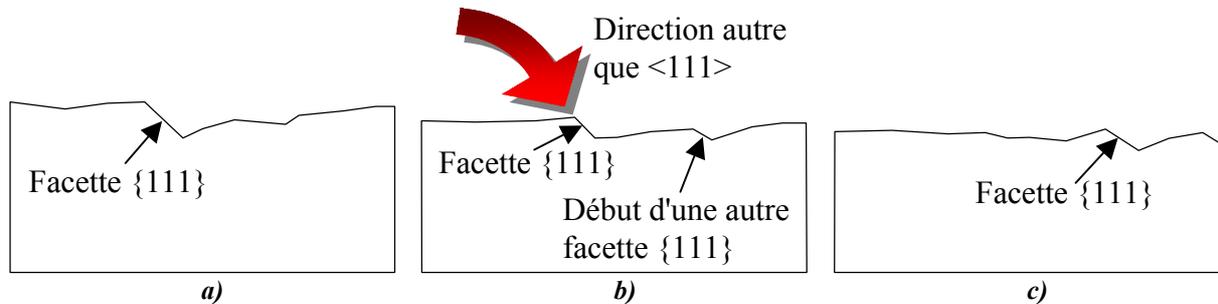


figure 45 : a) Attaque d'une surface libre par une solution chimique anisotrope. A un moment donné une facette $\{111\}$ se forme sur la surface. b) Cette facette se grave relativement lentement, mais il existe une autre direction d'attaque, beaucoup plus rapide, qui la fait disparaître. c) Lors de la gravure de la surface, à la faveur d'un défaut, d'une poussière, une autre facette peut apparaître... La surface se rugosifie.

En revanche, avec un masque de protection sur une partie de la surface, il y a des facettes $\{111\}$ qui ne pourront pas être attaquées, ce sont celles qui partent juste sous le masque de protection. Ces facettes vont progressivement s'élargir (cf. figure 46a).

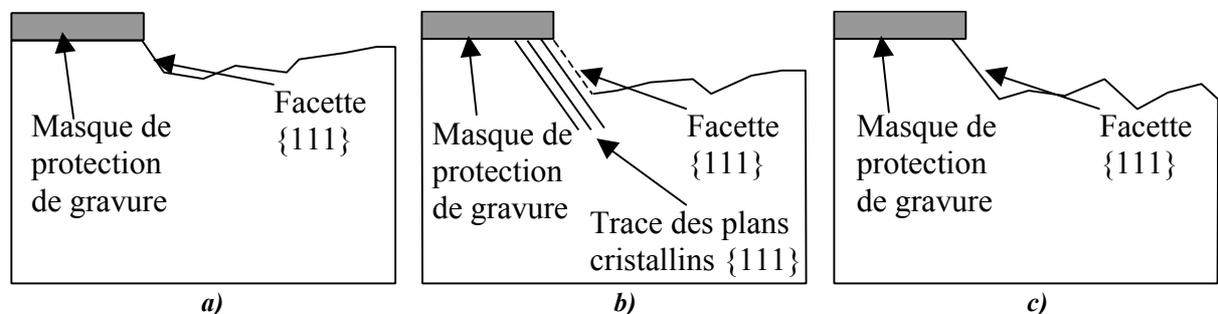


figure 46 : a) Attaque d'une surface par une solution chimique anisotrope avec un masque de protection de gravure. La facette $\{111\}$ qui part juste sous le masque ne peut pas être attaquée suivant une autre direction, telle que décrite en figure 45b, et s'élargit. b) Le plan $\{111\}$, qui constitue cette facette, est attaqué par la solution chimique avec une faible vitesse, mais de toutes façons, après sa disparition, un autre plan $\{111\}$ apparaît. c) La facette ne change donc jamais de direction et la vitesse de surgravure est très lente.

Les plans cristallins, qui les constituent, peuvent être attaqués, mais lorsqu'un plan $\{111\}$ disparaît un autre se présente alors à la solution chimique (cf. figure 46b). La facette reste donc toujours dans la direction $\{111\}$ en progressant, très lentement, sous le masque de protection (cf. figure 46c). Cette progression s'appelle *la surgravure*. La surgravure ne s'applique pas exclusivement à la progression des plans de gravure lente, elle désigne en fait toute gravure du cristal sous un masque de protection. Cette surgravure est lente lorsque ce sont des facettes $\{111\}$ qui progressent sous le masque, mais elle peut être très rapide si ce sont d'autres plans cristallins qui sont attaqués. La gravure anisotrope d'une forme quelconque associée à l'ouverture d'un masque de protection de gravure (cf. figure 47a), va donc être relativement rapide jusqu'à ce que des plans de gravure lente se révèlent (cf. figure 47b). En effet, en tous points du bord du masque passent des plans $\{111\}$, mais la majorité d'entre eux peuvent se faire attaquer par une autre direction. Seuls quatre plans ne peuvent être contournés et ce sont eux qui vont constituer la forme gravée.

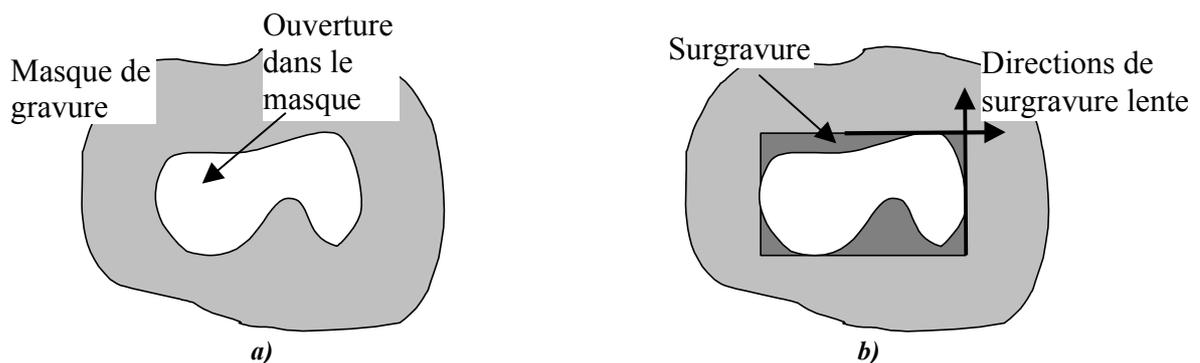
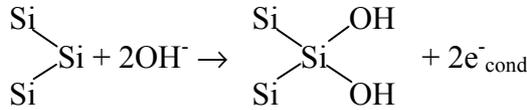


figure 47 : a) Ouverture, dans un masque de protection de gravure, d'une géométrie quelconque. Sous le masque, la surface du matériau est protégée. L'ouverture a donc mis à nu une partie de la surface que l'on va pouvoir graver. b) Seuls quatre plans $\{111\}$ sont "inattaquables" par une direction différente d'une direction $\langle 111 \rangle$. A la fin de la gravure, ces plans, révélés par l'attaque chimique, forment une pyramide inversée à base rectangulaire. Cette base, à la surface, délimite les directions de surgravure les plus lentes.

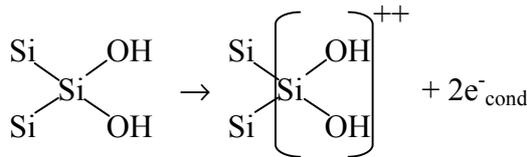
Dans le cas du silicium, ce sont bien les plans $\{111\}$ qui possèdent la vitesse de gravure la plus lente (pour les solutions que nous avons utilisées). Parmi les solutions d'attaque, la plus couramment utilisée est la potasse (KOH). Seidel et al. expliquent très bien dans leur article [SEI 1990] comment les solutions alcalines peuvent graver le silicium de façon anisotrope. En fait, ce sont les groupements hydroxyles (OH^-) qui en se liant aux atomes de surface du silicium fragilisent les liaisons covalentes qui lient ces derniers au reste du réseau cristallin. Dans le cas d'une surface $\{001\}$, comme nous pouvons le voir sur le schéma réactionnel suivant, deux groupements OH^- peuvent se fixer sur un atome de surface. Alors que dans le cas d'une surface $\{111\}$, un seul OH^- peut s'accrocher, l'atome de silicium reste donc plus solidement lié

au réseau cristallin dans ce dernier cas. Cela est à l'origine d'une vitesse de gravure plus lente des faces cristallines $\{111\}$.

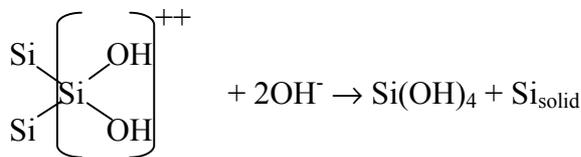
Cas d'une surface $\{001\}$:



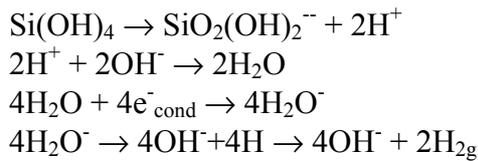
Les groupements hydroxyles se lient au silicium en injectant 2 électrons dans la bande de conduction du silicium.



Le complexe formé est excité thermiquement par le chauffage de la solution chimique et 2 autres électrons passent dans la bande de conduction du silicium.



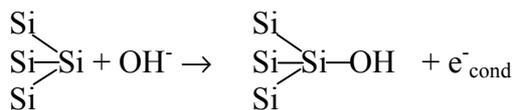
Deux groupements hydroxyles peuvent alors rompre les deux dernières liaisons du silicium et produire de l'acide orthosilicique en solution



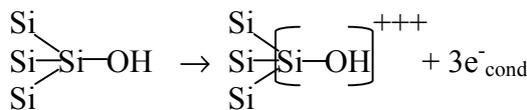
Il y a alors une réaction acido-basique.

Les électrons de conduction sont alors transférés aux molécules d'eau qui se dissocient en formant de l'hydrogène

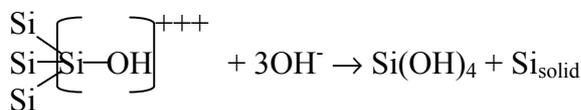
Dans le cas d'une surface $\{111\}$:



Un seul groupement hydroxyle se lie au silicium en injectant 1 électron dans la bande de conduction.



Le complexe formé est excité thermiquement et 3 électrons passent dans la bande de conduction.



Trois groupements hydroxyles sont alors nécessaires pour rompre les trois liaisons du silicium et produire de l'acide orthosilicique en solution.

Il est clair que dans ce dernier cas, les énergies d'activation des étapes 2 et 3 sont beaucoup plus importantes. Cela explique que le silicium des surfaces $\{111\}$ se grave beaucoup plus lentement que le silicium des surfaces $\{001\}$.

Sur une surface $\{001\}$, la gravure au travers de l'ouverture d'un masque sous forme d'un cercle va donc se transformer en carré avec une surgravure sous le masque de protection. En effet, la gravure va se ralentir de façon très importante en arrivant sur la pyramide inversée for-

mée par les 4 plans $\{111\}$ dont la base carrée est tangente au cercle ouvert dans le masque de gravure. De la même façon, un rectangle va se surgraver, à travers l'ouverture rectangulaire d'un masque de protection, pour se mettre dans la direction cristalline donnée par l'intersection des plans de gravure lente et du plan de surface (cf. figure 48). Dans le cas du silicium et d'une surface $\{001\}$, c'est la direction $\langle 110 \rangle$ qui a la vitesse de surgravure la plus lente (l'intersection des plans $\{111\}$ et de la surface $\{001\}$ donne une direction $\langle 110 \rangle$).

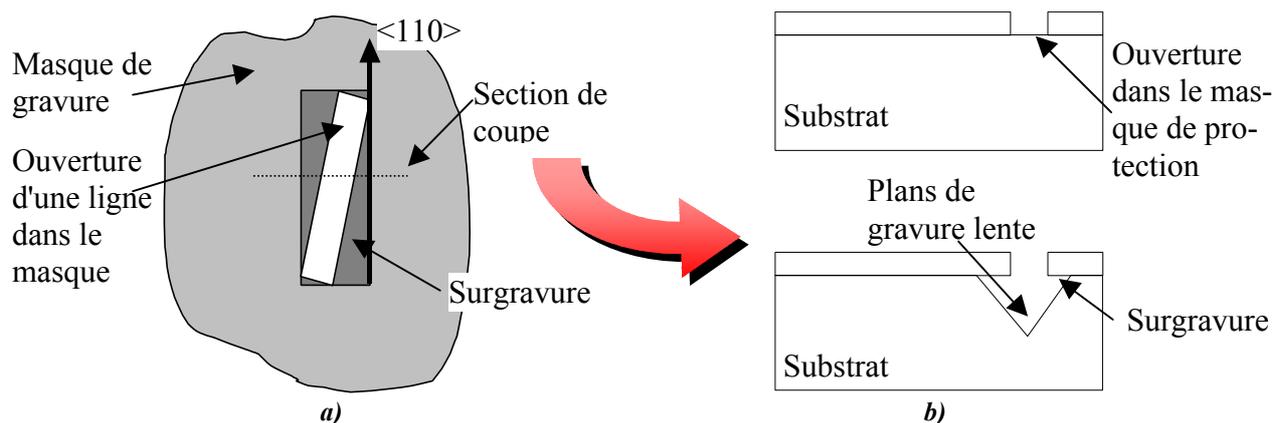


figure 48 : a) Surgravure d'une ligne ouverte dans un masque et désalignée par rapport à la direction $\langle 110 \rangle$. Les côtés du rectangle de surgravure sont dans la direction $\langle 110 \rangle$. b) Vues en coupe AA' de la gravure anisotrope d'une ligne ouverte dans le masque de protection.

La surgravure est d'autant plus rapide que le désalignement est important. Cette dernière propriété a été utilisée, par exemple, pour étudier la vitesse de surgravure en fonction de l'angle de désalignement lors de la gravure d'un faisceau de lignes en *Roue de wagon* [SEI 1990, KEN 1982]. Utilisée de façon originale telle que nous le décrirons dans les paragraphes B.2.2 et B.2.3, la gravure d'une roue de wagon peut aussi permettre de déterminer une direction cristallographique d'un cristal.

B.2.2 Principe de la roue de wagon

Dans cette étude, pour contrôler les angles de collage, nous avons décidé d'utiliser la propriété d'auto-réalignement d'un motif rectiligne lors d'une gravure anisotrope pour déterminer une direction cristalline. Cependant, le réalignement d'une seule ligne n'est pas très pratique. En effet, il faut tout d'abord attendre que la surgravure soit complètement terminée, ce qui n'est pas très facile à déterminer. Il faudra ensuite pouvoir utiliser la direction révélée pour réaliser un alignement au $1/100^\circ$, lors du collage ultérieur par adhésion moléculaire, ce qui est encore moins facile.

Pour déterminer facilement une direction cristalline précise, nous avons donc décidé d'utiliser non pas une seule ligne, mais un faisceau de lignes. Ce faisceau est obtenu par la répétition d'une ouverture rectiligne autour d'un centre de rotation (cf. figure 49a), cela forme dans le

masque de gravure un motif dit en *roue de wagon*. Lors de la gravure d'un tel motif, les lignes fortement désalignées, par rapport aux directions de surgravure lente, vont se surgraver très rapidement. Elles vont se rapprocher les unes des autres jusqu'à éventuellement se toucher en délimitant alors une "zone de surgravure totale". Les lignes initialement mieux alignées vont se surgraver lentement et révéler les directions cristallines recherchées (cf. figure 49b).

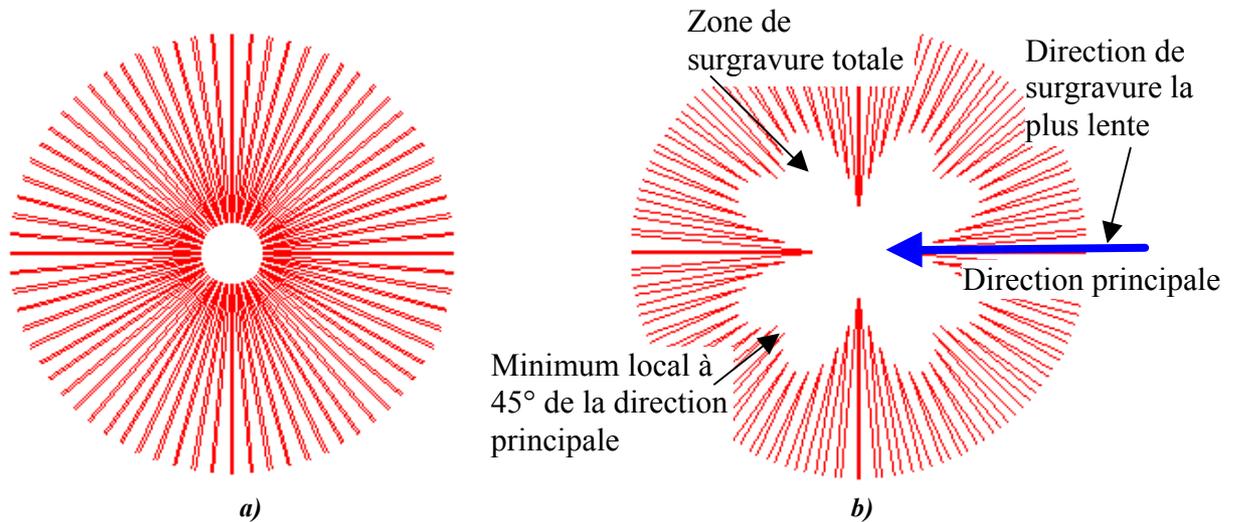


figure 49 : a) Faisceau de lignes ouvertes dans un masque de gravure avec un pas de 5° avant la gravure anisotrope. b) Après la gravure anisotrope, nous avons une direction principale révélée par l'attaque chimique. Dans le cas d'une surface de silicium {001}, c'est la direction $\langle 110 \rangle$. Nous voyons aussi l'effet que donne la présence d'un minimum local de vitesse de surgravure pour une direction à 45° de l'axe précédemment repéré.

Il apparaît très clairement sur la figure 49b, une forme symétrique qui donne, à la précision de la roue de wagon, la direction de surgravure la plus lente. Suivant les variations de la vitesse de gravure en fonction de l'orientation cristallographique pour tel ou tel type de cristal, il est parfois possible de déterminer d'autres directions cristallographiques. Sur la figure 49b, par exemple, nous avons simulé l'effet que pourrait donner la présence d'un minimum local de vitesse de surgravure pour une direction à 45° de l'axe précédemment repéré. Chaque pétale de surgravure totale est alors double (cf. figure 49b) et l'intersection de deux sous-pétales indique cette deuxième direction caractéristique (dans le cas d'une surface {001} de silicium, ce serait la direction $\langle 100 \rangle$).

B.2.3 Amélioration pour le contrôle des angles

Pour utiliser la roue de wagon dans la fabrication des substrats auto-organisant, nous avons apporté quelques modifications à la technique ci-dessus.

Tout d'abord, pour consommer moins de surface de silicium, le méplat des substrats nous permettant d'aligner grossièrement, à quelques degrés près, le faisceau de ligne autour de la direction recherchée, nous n'avons réalisé qu'une portion de roue ($\pm 10^\circ$) (cf. figure 50a).

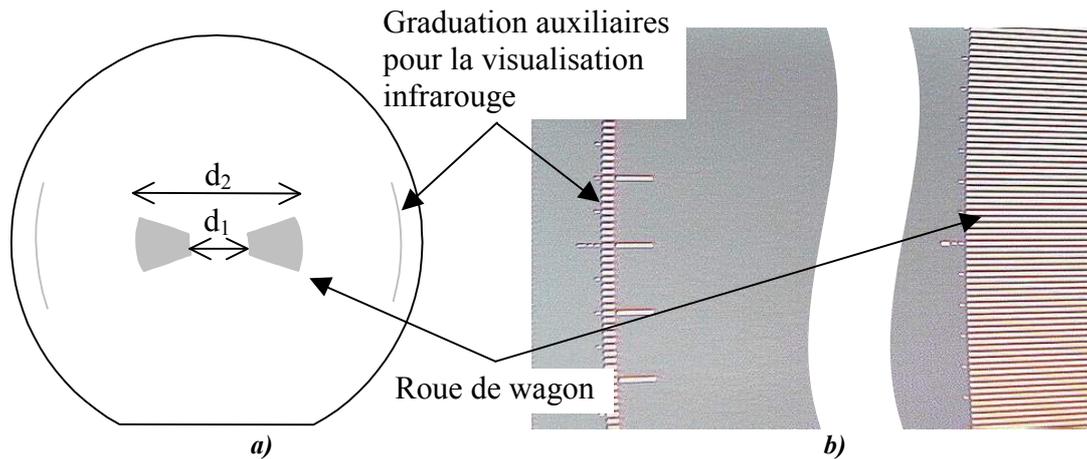


figure 50 : a) Mise en place du système de repérage d'une direction cristalline sur une plaquette de 100mm de diamètre. Au centre, deux faisceaux d'ouverture du masque au pas de $0,01^\circ$ et, en périphérie les deux systèmes de graduations pour la visualisation infrarouge. b) Ouverture, dans un masque d'oxyde, d'un faisceau de lignes et de son système de graduations sur une plaquette de silicium de 100mm de diamètre.

Par ailleurs, puisque c'est le phénomène de surgravure totale qui permet la révélation de la direction cristalline, il est très intéressant de rapprocher au maximum les lignes entre elles pour que ce phénomène se produise le plus rapidement possible. Nous avons donc réduit le diamètre intérieur, d_1 , et extérieur, d_2 , de la roue. De plus, comme le but de ce repérage d'axe cristallin est de réaliser un collage moléculaire, il est important d'être capable de visualiser, en infrarouge, lors du collage, les directions cristallines révélées. Or, si les lignes sont trop proches, il est impossible de les distinguer en utilisant une longueur d'onde aussi grande (environ $1,3\mu\text{m}$). Pour remédier à cet inconvénient, nous avons disposé un système de graduations auxiliaires en périphérie des plaquettes de silicium. Ces graduations sont en correspondance avec les faisceaux de lignes de la roue de wagon. Une fois la ligne qui possède la vitesse de surgravure la plus lente repérée, la direction cristalline recherchée est alors donnée par un des couples de graduations auxiliaires de chaque côté de la plaquette (cf. figure 50a et b). La présence des graduations auxiliaires nous permet, en fait, d'optimiser le faisceau de lignes pour la révélation de la direction cristalline tout en gardant un système de repérage visible en infrarouge. Il est bien évidemment possible d'utiliser d'autres systèmes de repérage. Nous pouvons, par exemple, reporter les directions révélées en face arrière et l'utilisation d'une machine d'alignement optique classique permet alors d'obtenir l'angle de collage désiré. Mais, prenant en compte que l'absorption par infrarouge permet de voir directement les graduations au cours du collage moléculaire, ce qui en rend l'alignement beaucoup plus facile, et ce qui limite les sources d'erreur, on comprend tout l'avantage d'un tel procédé d'alignement direct des systèmes de graduations auxiliaires lors de la mise en contact des deux plaquettes.

B.2.4 Exemple de réalisation

Dans le cas du silicium, nous avons choisi le TMAH comme solution d'attaque anisotrope notamment pour sa qualité de solution front end et parce qu'il possède une vitesse de gravure suffisamment rapide et une sélectivité très importante vis à vis du SiO_2 .

La surface du silicium est donc oxydée pour former le masque de protection de gravure. Ensuite, une lithographie optique suivie d'une gravure RIE (Reactive Ion Etching) permettent d'obtenir le faisceau d'ouvertures en forme de roue de wagon partielle. Une attaque de quelques dizaines de minutes seulement dans le TMAH permet alors de faire apparaître les zones de surgravure totale. Si l'attaque est prolongée, les lignes, qui ne se sont pas encore rejointes, finissent par former un cône de plus en plus petit. Au centre de ce dernier se trouve la ligne dont la direction est la plus proche de la direction cristalline recherchée. Dans le cas d'une plaquette $\{001\}$ de silicium, c'est la direction $\langle 110 \rangle$ qui est ainsi matérialisée (cf. figure 51a).

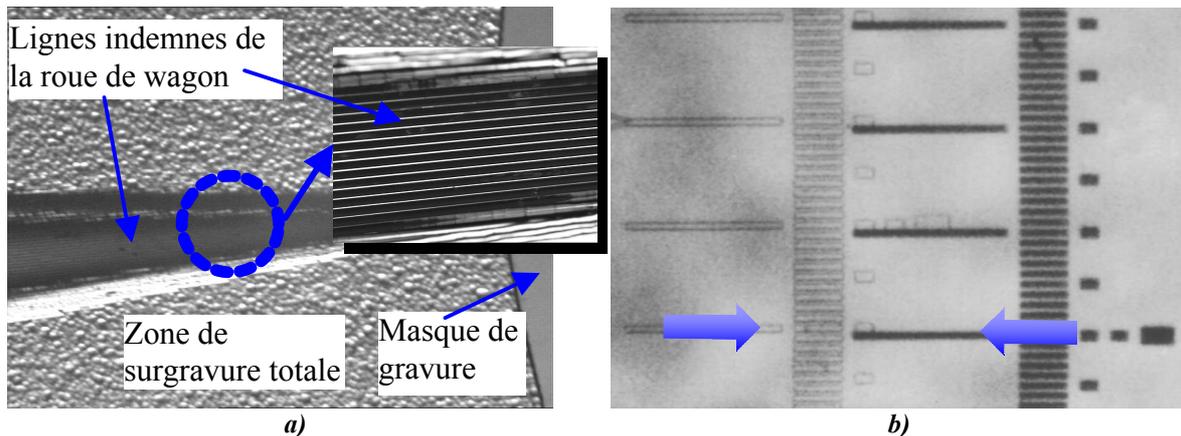


figure 51 : a) Exemple de gravure anisotrope d'un faisceau de ligne sur une plaquette de silicium $\{001\}$ protégée par un masque de SiO_2 . Le phénomène de surgravure total n'a laissé que quelques lignes indemnes comme nous pouvons le voir sur la portion d'image agrandie. b) Exemple d'alignement infrarouge de deux directions $\langle 110 \rangle$ repérées préalablement.

Une fois cette opération répétée sur les deux plaquettes à assembler, les graduations qui, sur chaque système auxiliaire, donnent les directions $\langle 110 \rangle$ de chaque cristal sont identifiées. Il est alors possible de les aligner ou de les désaligner d'un angle choisi sous infrarouge juste avant le collage (cf. figure 51b).

Un autre avantage des systèmes de graduations auxiliaires est de pouvoir imposer n'importe quel angle entre les deux plaquettes sans avoir besoin d'un système de mesure d'angle extérieur. Après le collage moléculaire et la stabilisation en température, nous pouvons voir, sur la figure 52, que l'interface de collage ne présente aucun défaut macroscopique visible en infrarouge.

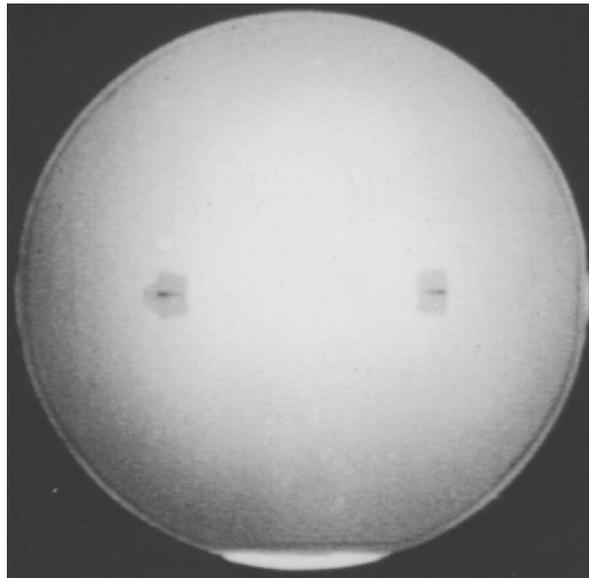


figure 52 : Observation infrarouge du collage, après le recuit de stabilisation, d'un SOI et d'un substrat de silicium alignés avec la méthode de la roue de wagon.

B.2.5 Avantages et inconvénients

Les avantages de cette technique sont nombreux. Tout d'abord, c'est une technique relative qui ne demande pas d'attendre la fin du réalignement d'une ouverture sur une direction cristalline. Nous exploitons simplement la différence de vitesse de gravure de lignes pré-positionnées. C'est aussi une technique très rapide : quelques dizaines de minutes suffisent. En effet, contrairement à la méthode décrite par Chou et Hsieh [CHO 1996] qui utilisent la transformation d'un cercle en carré (cf. figure 53a et b), la surgravure est ici très réduite. Il suffit de graver, au maximum, l'espace entre deux lignes, alors que la transformation d'un cercle en carré demande de surgraver le silicium sur une longueur beaucoup plus grande. Le rayon de ce cercle étant d'autant plus grand que la précision recherchée est importante, le temps de surgravure peut donc être très long. Avec notre technique, le temps de révélation de la direction cristalline est en fait indépendant du pas du faisceau de lignes et donc de la précision recherchée. Il ne dépend que de l'*inter-rayon*, qui peut être, avec les outils de la microélectronique, très petit. Il est en effet très facile à l'heure actuelle de graver des lignes de quelques microns de large séparées de la même distance.

Un autre avantage très important de notre technique est la possibilité de l'appliquer au cas d'un film mince. En effet, dans la méthode développée par Chou et Hsieh, une surgravure importante est très difficile à réaliser sur un film mince. Avec un SOI, par exemple, la solution d'attaque chimique va devoir s'infiltrer entre les deux couches d'oxyde séparées de seulement 200nm et ceci sur quelques millimètres. Le renouvellement de la solution chimique est alors très difficile. Il est aussi possible que lors d'une telle surgravure le masque d'oxyde se casse et, en tombant sur le substrat, arrête la gravure et donc la révélation de l'axe cristallin. Notre

technique, ne nécessitant pas de surgravure longue, est donc bien adaptée au cas d'un film mince. En résumé, ses atouts essentiels sont sa rapidité, sa précision et sa compatibilité avec un substrat SOI.

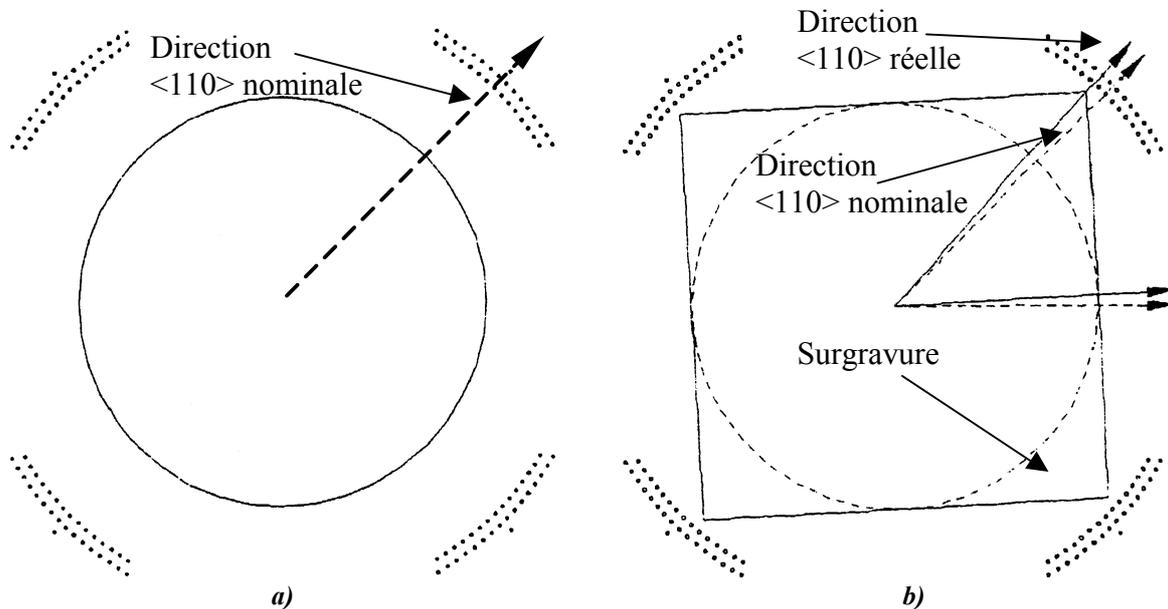


figure 53 : Technique de repérage d'un axe cristallin en utilisant la transformation d'un cercle en carré [CHO 1996]. Sur la figure a), on peut voir les ouvertures pratiquées dans le masque, avant la gravure, centrées autour de la direction $\langle 110 \rangle$ (direction nominale correspondant au méplat). Sur la figure b), la diagonale du carré de surgravure donne la direction $\langle 110 \rangle$ réelle.

Deux limitations sont néanmoins à signaler. La première est indépendante de la méthode choisie, elle vient du choix de la solution chimique utilisée. En effet, le TMAH surgrave à peu près à la même vitesse deux lignes séparées de $1/100^\circ$. Expérimentalement, il apparaît même difficile avec cette méthode d'obtenir une précision de révélation supérieure à $5/100^\circ$.

Une autre limitation de cette technique vient de l'existence même du faisceau de lignes qui rend inutilisable une partie de la surface (entre 1,5 et 2%) pour la réalisation de dispositifs futurs. La méthode développée par Ensell [ENS 1996] n'a pas cet inconvénient. C'est aussi une méthode relative et rapide puisqu'elle compare le réalignement de plusieurs carrés disposés en arc de cercle. Le carré qui est le moins désaxé par rapport à ses deux voisins est celui qui pointe dans la direction cristalline recherchée (cf. figure 54a et b). Ces carrés pouvant être extrêmement petits, l'avantage de cette technique par rapport à celle que nous venons de décrire est qu'elle consomme très peu de surface utile. Mais la méthode de Ensell ne met pas en évidence l'apparition évidente d'un axe de symétrie. La précision de repérage de l'axe $\langle 110 \rangle$ dépend d'une mesure absolue de distance entre des carrés. Or, cette mesure est très difficile à effectuer quand la précision recherchée devient importante. Dans cet article [ENS 1996], une précision de $1/10^\circ$ est annoncée. Est-ce une limite ? Ou peut-on descendre à $5/100^\circ$ comme avec notre technique ?

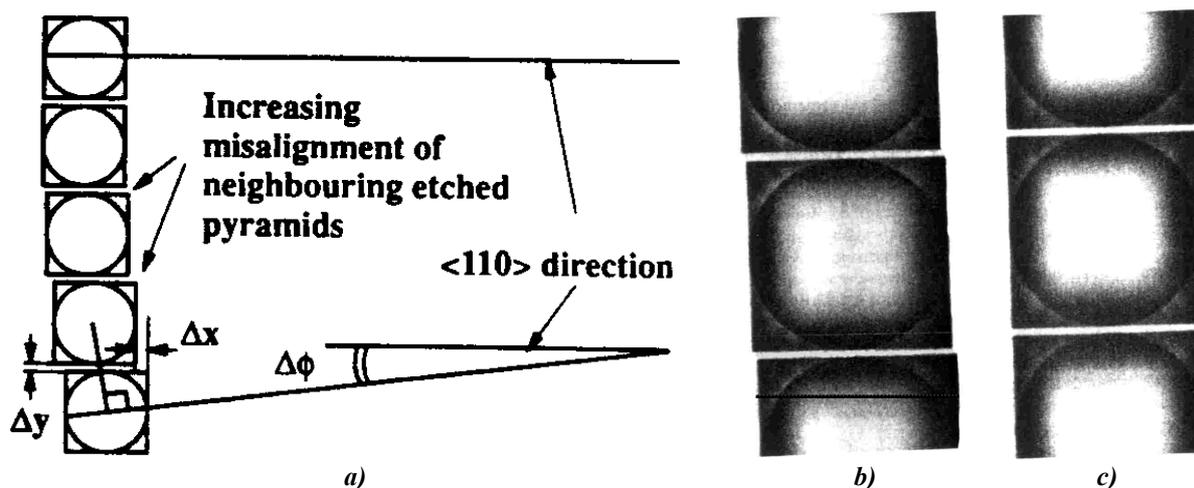


figure 54 : Technique de repérage d'une direction cristalline utilisant la gravure d'un ensemble d'ouvertures circulaires disposées en arc de cercle. La figure a) indique le principe de la mesure, c'est le carré qui possède le plus petit Δx qui indique au mieux la direction $\langle 110 \rangle$. Sur les figures b) et c) on peut voir deux portions de l'arc de cercle, la première où les carrés ont un Δx relativement important et la deuxième où le Δx est minimum. L'axe $\langle 110 \rangle$ apparaît ici associé au carré central de la portion c).

Notre procédé permet de s'affranchir des limitations des techniques existantes de repérage d'axe cristallin, décrites précédemment. C'est donc lui que nous allons appliquer pour contrôler les angles de collage lors de la réalisation de nos substrats auto-organisant.

B.2.6 Incidence sur les étapes de fabrication des films ultra-minces

Nous allons voir que cette technique de contrôle des angles a très peu d'incidence sur la fabrication des films ultra-minces. En fait, tout se passe avant le collage moléculaire. Cinq étapes supplémentaires sont à rajouter : oxyder les deux surfaces de silicium, réaliser la photolithographie des faisceaux de lignes et des systèmes de graduations, transférer le motif dans le masque d'oxyde par RIE, faire la gravure chimique du silicium, puis, enlever le masque de protection pour pouvoir effectuer le collage moléculaire hydrophobe.

La dernière étape de cette technique est donc une désoxydation relativement importante puisqu'elle permet d'enlever le masque de protection. Cette désoxydation est aussi très efficace pour enlever les particules et autres contaminants de surface. Il serait donc possible de supprimer tous les autres bains de nettoyage et de n'effectuer que cette désoxydation qui pourrait servir en même temps de HF last.

En pratique, il faut également faire attention à la présence des gravures relativement profondes en surface pour la réalisation du collage moléculaire. En effet, lors de l'attaque chimique, les lignes et surtout les zones de surgravure totale vont se graver en profondeur sur quelques microns. Lors du collage moléculaire, une poche d'air va donc se trouver enfermée à l'interface de collage. A température ambiante, cela ne pose pas de problème. Mais, lors de la mon-

tée en température, la pression de ce gaz va augmenter et il risque de décoller partiellement ou totalement les deux plaquettes. Pour éviter cet inconvénient, une des solutions serait de coller sous vide ou de réaliser des canaux d'échappement. En fait, un simple renforcement du collage, par une montée relativement lente en température, permet à l'interface de résister à la pression induite.

Mis à part ce dernier point, le collage moléculaire se déroule de façon standard. L'onde de collage se propage à la même vitesse que lors de la mise en contact de deux plaquettes hydrophobes non gravées. L'énergie de collage à température ambiante est, elle aussi, équivalente.

Cette technique utilisant la gravure anisotrope d'un faisceau d'interlignes pour la révélation d'une direction cristalline possède donc de nombreux avantages : elle est rapide (environ 30min), relativement précise ($5/100^\circ$) et applicable sur un film mince. Cependant, elle consomme un peu de la surface utile des substrats, elle demande une stabilisation spécifique du collage moléculaire et surtout, elle ne permet pas de contrôler l'angle de flexion et donc le réseau de dislocations mixtes associées.

B.3. Contrôle de l'angle de flexion

La mise au point de cette deuxième technique originale pour le contrôle des angles permet de moduler l'angle de flexion et donc le pas des dislocations mixtes.

B.3.1 Principe du contrôle de l'angle de flexion

Le contrôle de l'angle de vicinalité d'une surface est, comme décrit précédemment (cf. B.1.2), un point technique difficile à maîtriser. Il est même, dans certains cas, impossible, de changer de façon trop importante l'angle de vicinalité d'une plaquette par manque de matière. La particularité de notre technique consiste à contrôler directement l'angle de flexion plutôt que l'angle de vicinalité des deux surfaces que nous souhaitons coller. L'originalité de cette technique consiste à découper un matériau dans un plan et à recoller les deux surfaces ainsi créées. Nous allons voir qu'il est alors possible de moduler ou d'annuler la désorientation de flexion. En effet, si les surfaces sont séparées par un seul plan de coupe, leurs angles de vicinalité respectifs sont sensiblement égaux à θ_{s0} que l'on appellera angle de vicinalité de départ (cf. figure 55a et b). Si elles sont recollées sans angle de torsion, leurs angles de vicinalité vont se compenser et celui de flexion sera nul (cf. figure 56a). En revanche, si elles sont recollées avec un

angle de torsion de 180° , l'angle de flexion sera alors égal à la somme des deux angles de départ soit $2\theta_{s0}$ (cf. figure 56b).

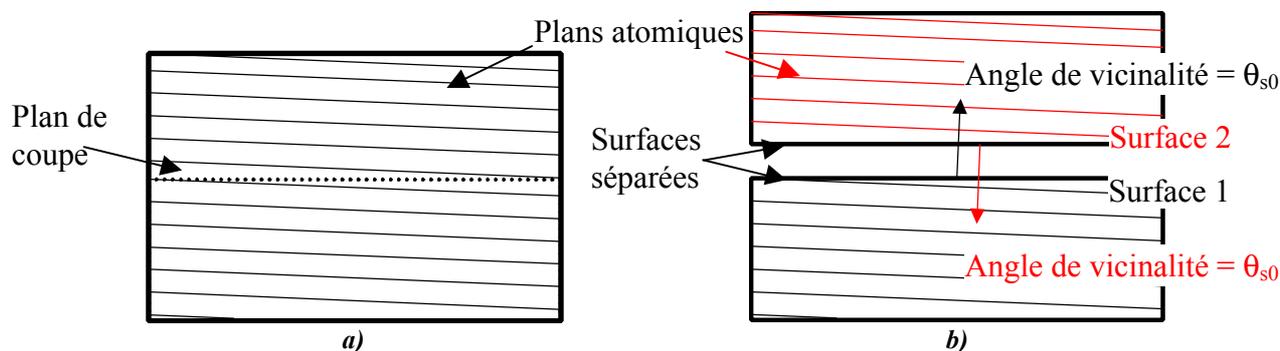


figure 55 : a) Un cristal est séparé en deux parties par un seul plan de coupe. b) Les deux surfaces libres ainsi générées possèdent le même vecteur de vicinalité et donc le même angle de vicinalité de départ, q_{s0} .

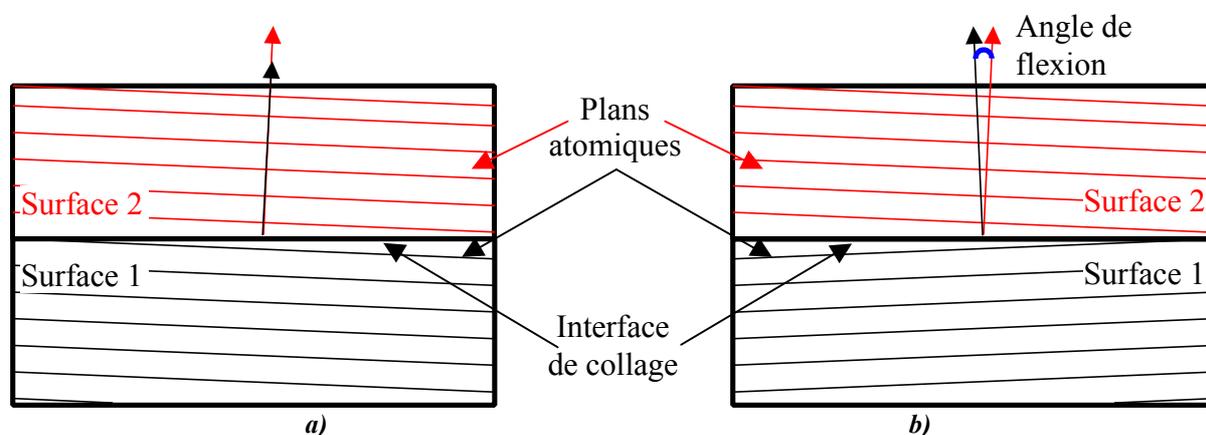


figure 56 : a) Les deux parties de la figure 55 sont recollées sans angle de torsion, l'angle de flexion est alors nul. b) Les deux parties de la figure 55 sont recollées avec un angle de torsion de 180° , l'angle de flexion est alors égal à $2q_{s0}$.

En fait, l'angle de flexion évolue entre ces deux valeurs en fonction de l'angle de torsion imposé entre les deux surfaces. Ainsi, en restant à des angles de torsion faible, l'angle de flexion sera extrêmement petit quelque soit l'angle de vicinalité de départ. Il est donc possible de minimiser l'angle de flexion sans jamais avoir à effectuer de mesure précise d'angle de collage ou d'angle de vicinalité. Il est aussi intéressant de noter la possibilité de garantir l'existence d'une désorientation de flexion relativement importante. Il suffit pour cela que les surfaces soient collées avec une rotation d'environ 180° entre elles.

Pour pouvoir imposer un angle de flexion de façon contrôlé, il faut tout de même mesurer l'angle de vicinalité de départ et, en utilisant le formalisme de la théorie du réseau zéro, déduire la valeur de l'angle de flexion en fonction de l'angle de torsion imposé pour former l'interface. Mais, contrairement aux techniques classiques, seule la valeur de l'angle de vicinalité est ici nécessaire. La direction du vecteur de vicinalité n'est en fait pas utile, ce qui simplifie

beaucoup les mesures car on s'affranchit ainsi de la lourdeur que représente le repérage d'une direction sur une plaque. De plus, dans notre cas, il nous suffit de mesurer une seule plaquette. Cette méthode est donc très intéressante pour un contrôle précis de l'angle de flexion même si elle reste tributaire du contrôle de l'angle de rotation. Cet angle de torsion, ψ , peut très bien être contrôlé par la méthode précédente, mais nous allons voir que ce principe (recoller deux surfaces séparées) permet aussi de le contrôler de façon extrêmement précise et originale.

B.3.2 Amélioration pour le contrôle de l'angle de torsion

Avant leur séparation, les deux parties cristallines sont indifférenciables puisqu'elles font partie du même matériau! Leurs directions cristallines sont donc parfaitement alignées. Après la séparation, le désalignement en rotation, par exemple de 1° , d'une plaquette par rapport à l'autre correspond donc aussi, au désalignement de 1° entre les axes cristallographiques des deux cristaux. Pour contrôler l'angle de torsion, il n'est donc pas nécessaire de révéler une quelconque direction cristalline, il suffit simplement de mettre en place un dispositif de repérage des positions relatives des deux parties avant leur séparation.

La mise en place d'un tel dispositif peut se faire de multiples façons. Il est possible, par exemple, de graver dans le cristal de départ deux marques suffisamment profondes pour que le plan de coupe les traverse (cf. figure 57a). Après la séparation, chaque surface possède alors une portion de la paire de marques gravées (cf. figure 57b). L'alignement ou le désalignement contrôlé de ces marques permet ainsi de contrôler l'angle de torsion directement lors du collage moléculaire (par exemple, avec une visualisation infrarouge dans le cas du collage de deux plaquettes de silicium). Aucune mesure ni révélation de directions cristallines n'est nécessaire, c'est donc une méthode potentiellement bien plus précise que les techniques précédentes basées sur la révélation de directions cristallines.

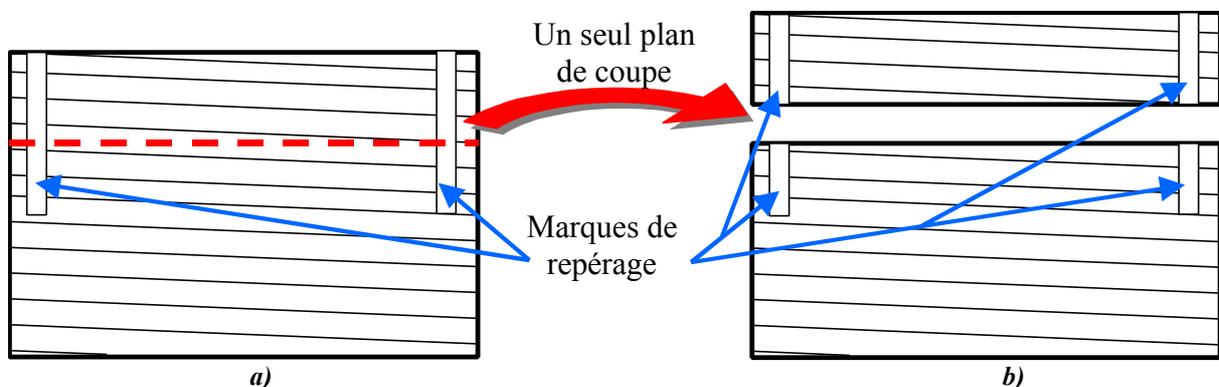
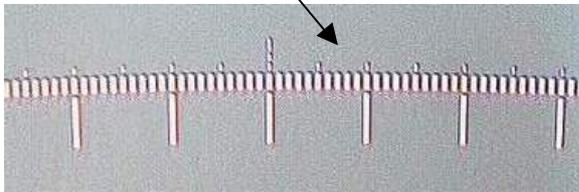


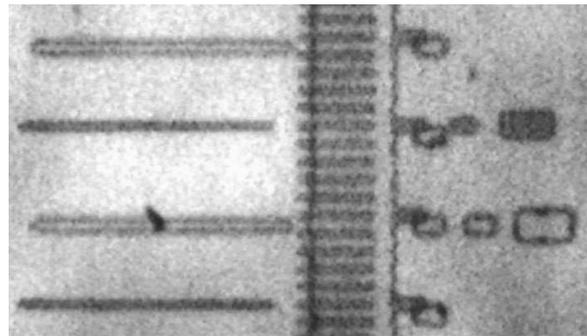
figure 57 : a) Gravure pour illustration, d'une paire de marques de repérage. Ces marques sont suffisamment profondes pour que le futur plan de séparation les traverse. b) Après la séparation des deux cristaux, chaque surface possède une paire de marques.

Le désalignement de ces marques nécessite tout de même l'utilisation d'un système extérieur de mesure d'angle qui peut alors être une cause d'imprécision. Mais, si à la place des simples marques nous gravons des graduations auxiliaires (cf. figure 58a) diamétralement opposées, le choix de l'angle de rotation s'effectue directement sous infrarouge lors du collage (cf. figure 58b). La précision de cette technique ne dépend alors que du pas des graduations qui peut être, technologiquement, très faible. Dans l'exemple de la figure 58b une rotation de $5,5/100 \pm 0,5/100^\circ$ a pu être obtenue par ce procédé.

Marques de repérage, en forme d'échelles graduées, gravées avant la séparation



a)



b)

figure 58 : a) Exemple de système de graduations auxiliaires gravées et utilisées comme marques de repérage. La précision des graduations est de $1/100^\circ$ (image obtenue avec un microscope optique). b) Exemple d'alignement sous infrarouge de deux systèmes de graduations obtenues sur les deux surfaces après leur séparation. Dans cet exemple, on met en évidence la possibilité d'obtenir un angle de rotation de $5,5/100 \pm 0,5/100^\circ$ entre les deux plaquettes.

B.3.3 Mise en œuvre de cette technique

La principale difficulté pour mettre en œuvre cette technique est de trouver le moyen de couper un cristal en deux parties suivant un seul plan de coupe et ceci sur des cristaux dont l'épaisseur est de seulement $520\mu\text{m}$. En fait, c'est un procédé, par exemple, tel que Smart-Cut[®] (cf. §F.2.2 du chapitre I) qui permet de réaliser cette méthode sur des plaquettes de silicium standard. L'implantation d'hydrogène, par exemple, dans une plaquette de silicium permet, en effet, de prélever un film mince de silicium dont l'épaisseur, typiquement comprise entre 100 et 350nm dans notre cas, est très uniforme (une différence d'épaisseur d'environ 5nm sur un diamètre de 80mm !) (cf. figure 59). La séparation, localisée dans la zone fragilisée par l'implantation, peut donc être pratiquement considérée comme effectuée dans un plan. Au vu de l'homogénéité d'épaisseur des films prélevés (cf. figure 59), il s'agit tout de même d'une approximation tout à fait justifiée car la courbure des surfaces libérées est extrêmement faible. Il est aussi tout à fait justifié de considérer que ce plan de coupe est parallèle à la surface initiale à travers laquelle a lieu l'implantation. Les angles de vicinalité des deux surfaces créées sont donc sensiblement égaux à celui de cette surface initiale. La mesure de l'angle de vicinalité de départ, si elle est nécessaire, se résume maintenant à la connaissance de celui de la surface initiale. De plus, lors de la mesure de cet angle, on évite par ce procédé de

initiale. De plus, lors de la mesure de cet angle, on évite par ce procédé de contaminer les surfaces créées lors de la séparation.

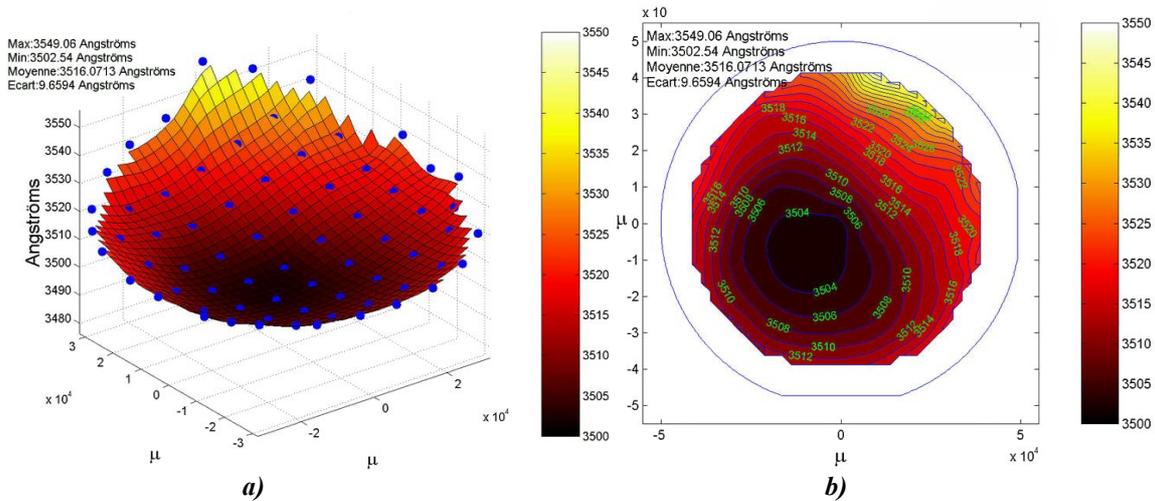


figure 59 : Mesure ellipsométrique de l'épaisseur du film d'un SOI après la séparation obtenue par le procédé Smart-Cut®; a) vue en 3D; b) projection en 2D de la vue 3D avec des courbes de niveau tous les 0,2nm

Le procédé Smart-Cut® est donc bien la méthode de choix pour la mise en œuvre de cette technique de contrôle des angles. Il est vrai qu'après la séparation, les surfaces doivent, en général, subir une étape de polissage pour éliminer la rugosité (cf. §F.2.2 du chapitre I). Il est évident que ce polissage modifie l'angle de vicinalité des surfaces. Cependant, dans le pire des cas, si ce polissage enlevait, par exemple, 100nm de matière sur le diamètre et rien au centre, la pente sur une plaquette de 100mm ne serait changée que de 2.10^{-4}° .

B.3.4 Application aux substrats auto-organisant

Pour la fabrication des films ultra-minces, la plaquette de silicium sur la quelle le film du SOI va être transféré n'est donc plus choisie au hasard. C'est le négatif du SOI qui sert de substrat receveur (cf. §F.2.2 du chapitre I). Pour le contrôle de l'angle de torsion, il faut cependant réaliser des marques de repérage avant l'étape de fracture, lors de la fabrication du SOI par le procédé Smart-Cut®. Nous réalisons donc une étape de photolithographie d'une paire de systèmes de graduations diamétralement opposés sur la plaquette de silicium oxydée et implantée. Ces graduations sont ensuite transférées par RIE dans l'oxyde puis dans le silicium au-delà de la zone implantée (cf. figure 60). Le procédé standard de fabrication des SOI peut alors continuer. Nous obtenons alors, un SOI et son négatif qui possèdent chacun une paire de systèmes de graduations sur leur face avant (cf. figure 60). Après les étapes de finition des substrats SOI et de leur négatif, la fabrication des films ultra-minces est tout à fait standard avec seulement une étape supplémentaire d'alignement sous un microscope infrarouge pour le contrôle de l'angle de torsion.

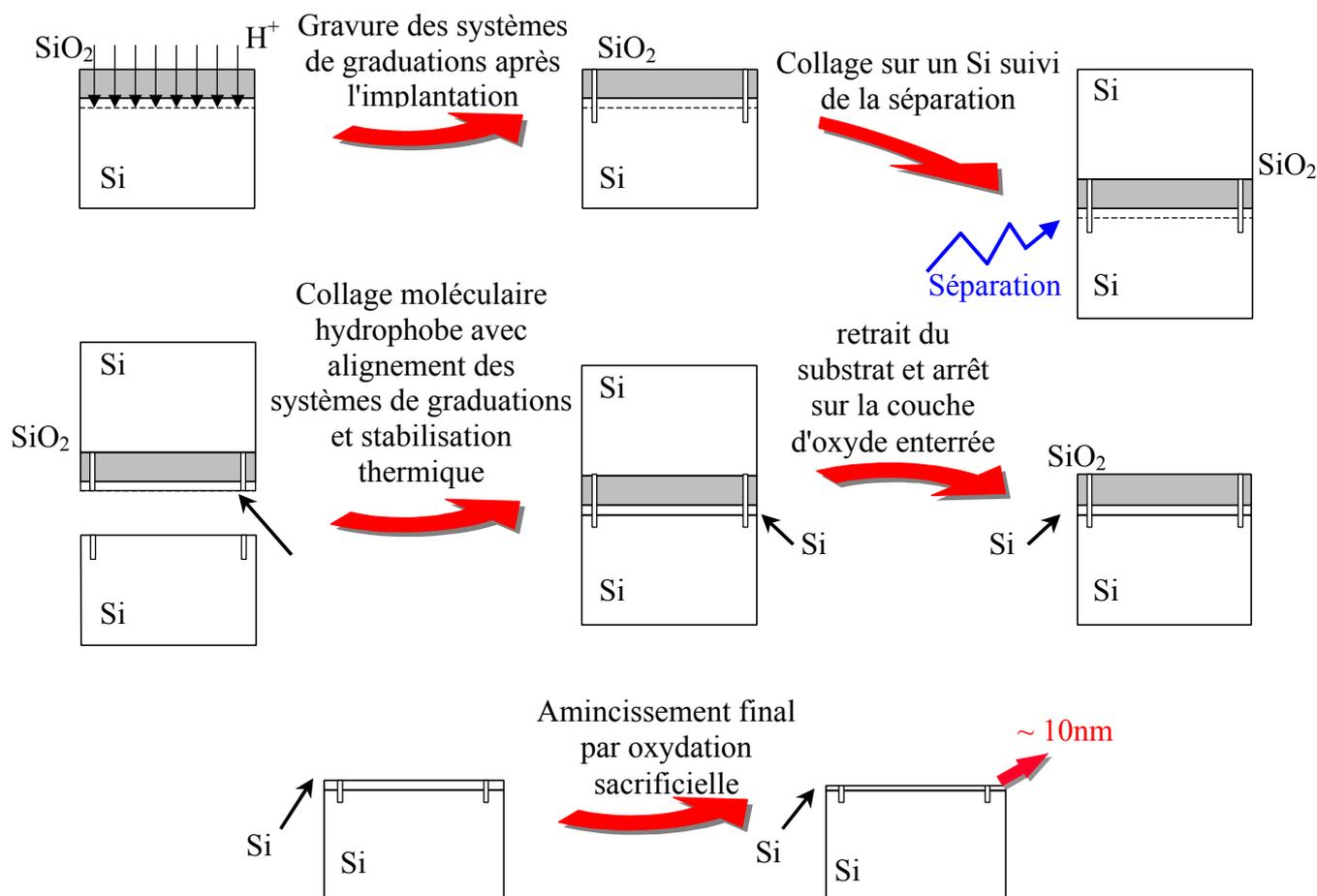


figure 60 : Enchaînement des étapes pour la fabrication des substrats auto-organisant. Nous avons rajouté la fabrication du SOI avec la gravure des systèmes de graduations de repérage.

Il est à noter qu'une fois que nous avons aligné les échelles graduées sous infrarouge et collé les plaquettes à température ambiante, l'angle que nous avons imposé (cf. figure 61a, b et figure 62a) est le même que celui que nous pouvons observer après le recuit de stabilisation (cf. figure 61c, d et figure 62b) : les plaquettes ne bougent pas du tout l'une par rapport à l'autre entre le collage à température ambiante et la fin du recuit de stabilisation.

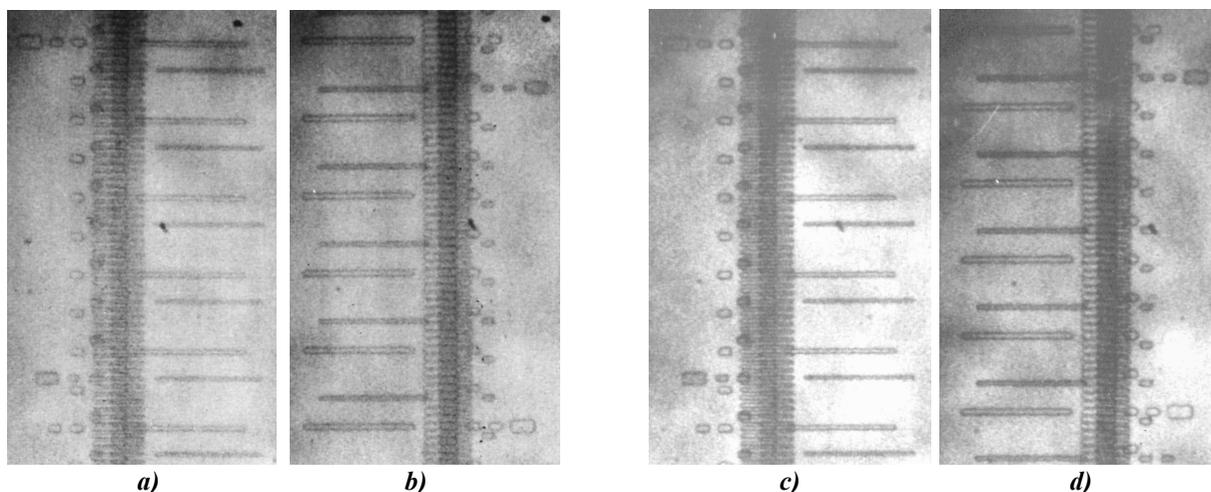


figure 61 : a) et b) Observation infrarouge des échelles graduées situés de part et d'autre des deux plaquettes collées à température ambiante. c) et d) Après le recuit de stabilisation. Nous pouvons observer que les plaquettes n'ont pas bougé entre le collage à température ambiante et la fin de la stabilisation.

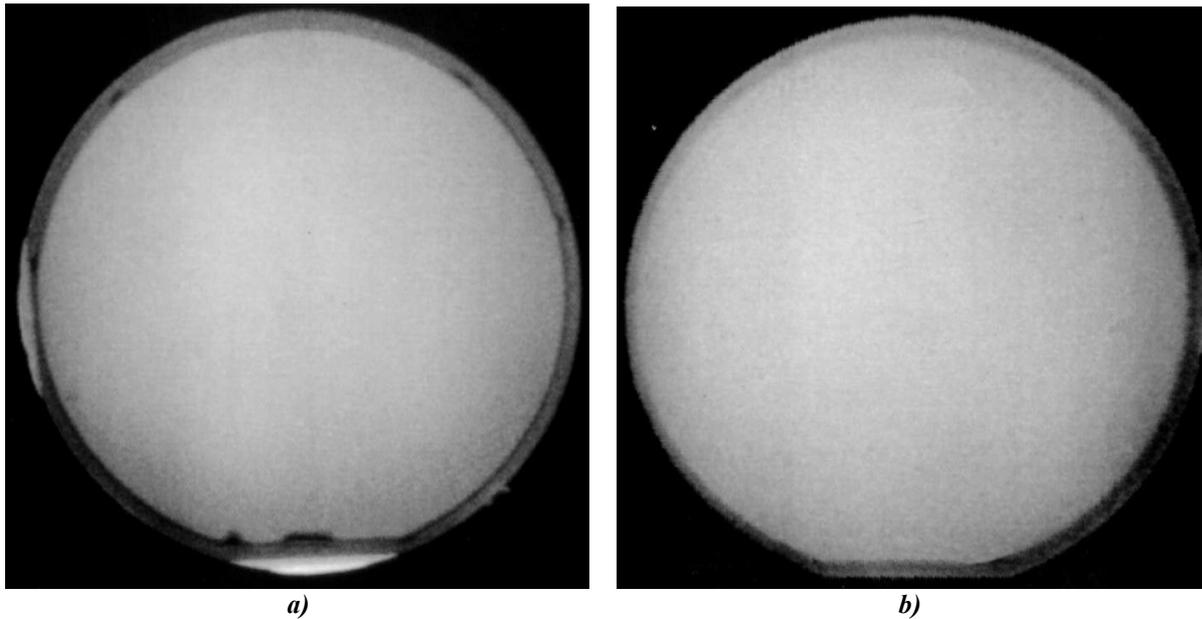


figure 62 : a) Observation infrarouge des deux plaquettes de 100mm de diamètre collées à température ambiante. b) Observation des mêmes plaquettes collées après le recuit de stabilisation.

Lors de nos premiers essais, nous avons facilement obtenu une précision de $\pm 1/100^\circ$ avec une platine tournante micrométrique relativement rudimentaire. L'utilisation de machines professionnelles devrait donc pouvoir augmenter d'un facteur deux à dix la précision d'alignement. En effet, avec une double optique, des objectifs à plus fort grossissement et des systèmes de déplacements plus précis des deux plaquettes l'une par rapport à l'autre, il est possible de travailler avec des graduations plus petites et plus serrées.

B.3.5 Avantages et inconvénients

Cette méthode de contrôle des angles présente de très nombreux avantages. C'est tout d'abord la seule méthode, à notre connaissance, rapide et pratique qui permette de contrôler la désorientation de flexion. Dans notre étude sur la production et l'utilisation de joints de grains, elle permet surtout d'obtenir des joints constitués seulement de dislocations vis ou seulement de dislocations mixtes. Un collage avec un angle de torsion autour de 0° sera, en effet, presque sans désorientation de flexion, alors qu'un collage à 180° possédera une désorientation de torsion très faible ($< 1/100^\circ$) et un angle de flexion relativement important. C'est aussi une méthode extrêmement précise car le contrôle des angles est relatif. Comme nous l'avons déjà expliqué, aucune mesure ni aucune révélation de direction cristallographique n'est nécessaire, cette méthode peut donc s'appliquer au collage contrôlé d'un film extrêmement mince. Dans notre exemple, le film du SOI peut être aminci jusqu'à une épaisseur aussi faible que 10nm sans empêcher le contrôle très précis de la désorientation de torsion lors du collage moléculaire. A contrario, une technique de révélation chimique de directions cristallines est inopérante à cette épaisseur. La mesure par rayons X d'une couche aussi faible est, quant à elle,

possible, mais très lourde à mettre en œuvre surtout pour atteindre la même précision. En fait, dans notre procédé, les systèmes de graduations de repérage étant aussi présents dans la couche d'oxyde enterrée, ils restent visibles en infrarouge quelle que soit l'épaisseur du film de silicium. Si cette couche d'oxyde n'existait pas, il serait de toute façon très facile de reporter les marques de repérage sur une autre partie du substrat. Le seul inconvénient de cette technique, pour la fabrication de joint de grains, vient de la dépendance de la désorientation de flexion en fonction de la torsion imposée. Mais, avec les angles de désorientation que nous souhaitons imposer, cela n'est pas gênant dans notre étude.

B.3.6 Précision atteinte

Pour mesurer la précision réelle de cette méthode, nous avons comparé les angles imposés lors du collage moléculaire à température ambiante et les angles obtenus après la stabilisation en température sur deux types d'échantillon : un joint de grains constitué seulement de dislocations vis et un joint où les deux désorientations existent.

Les images infrarouges des systèmes de graduations donnent l'angle imposé lors du collage moléculaire. Les vues planes en MET permettent de mesurer les angles réels de désorientation des joints de grains. Sur la figure 63, nous pouvons voir que, lors du collage, le désalignement des centres des deux paires de systèmes de graduations n'est pas toujours le même de chaque côté (α_g et α_d). Mais, si on néglige le désalignement en translation, il est tout de même possible de trouver l'angle imposé grâce à la formule :

$$\tan(\mathbf{a}) = \frac{\tan(\mathbf{a}_g) + \tan(\mathbf{a}_d)}{2} \text{ soit environ } \mathbf{a} = \frac{\mathbf{a}_g + \mathbf{a}_d}{2}.$$

L'objectif du premier échantillon était d'obtenir un collage à $0,44^\circ$ pour générer un réseau de dislocations vis avec un pas de 50nm sans la présence des dislocations de flexion. Lors du collage moléculaire, nous avons réussi à imposer un angle de $0,435 \pm 0,005^\circ$ ($(0,44 + 0,43)/2$) (figure 63a et b). Après la stabilisation, comme le montre l'image MET, le joint de grains possède uniquement des dislocations vis avec un pas de $50,6 \pm 0,6\text{nm}$ (figure 63c), ce qui donne, d'après la formule de Frank (cf. §D.1.1 du chapitre I), une désorientation de torsion de $0,435 \pm 0,005^\circ$. Cette méthode permet donc bien de choisir l'angle de torsion avec une précision de $0,01^\circ$ et de supprimer les dislocations de flexion lors d'un collage autour de 0° .

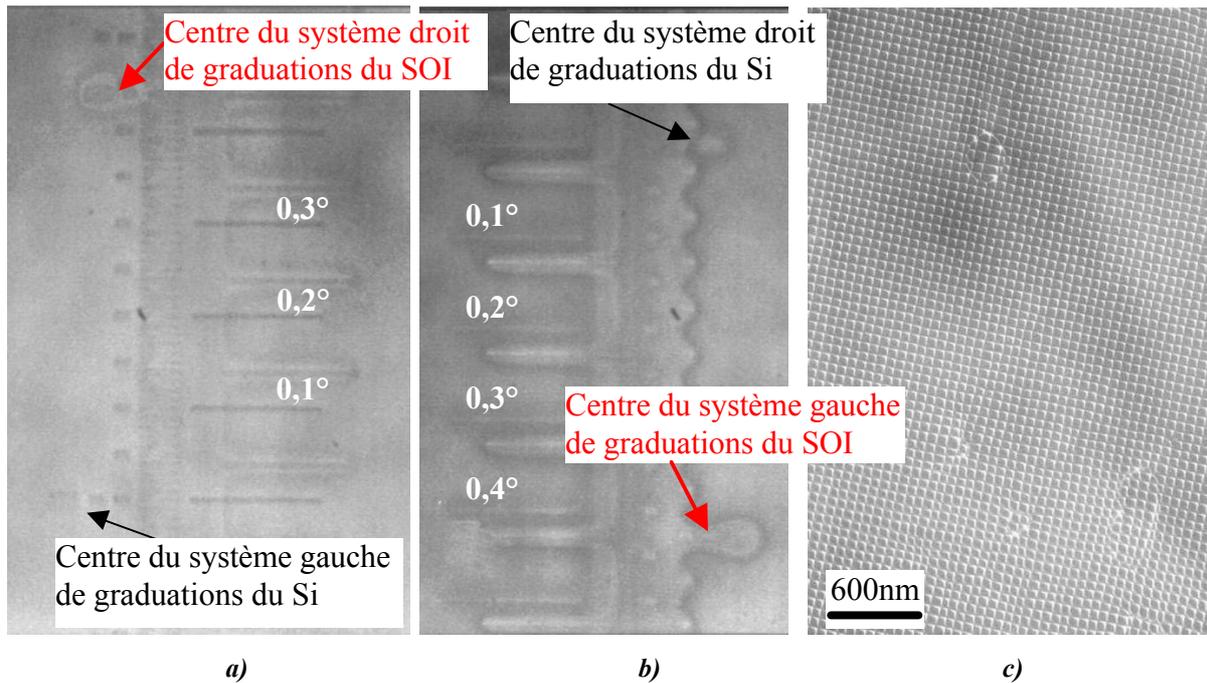


figure 63 : Collage et interface d'un joint de grains à $0,44^\circ$. En positionnant le méplat du silicium en bas, a) sur le système gauche de graduations du silicium, on peut voir un désalignement de $\alpha_g=0,44^\circ\pm 0,005^\circ$ avec le système droit de graduations du SOI et b) de $\alpha_d=0,43^\circ\pm 0,005^\circ$ entre les deux autres. c) Sur la vue plane de MET, le pas des dislocations vis est de $50,6\pm 0,6\text{nm}$ ($0,435^\circ\pm 0,005^\circ$) pour 50nm visés.

Le but du deuxième échantillon était de réaliser une interface avec les deux types de dislocations. Sur la figure 64, nous avons donc imposé un angle ψ autour de 180° . Lors du collage moléculaire, nous avons obtenu un angle de $180,44^\circ\pm 0,005^\circ$ ($(180,465+180,42)/2$). Après la stabilisation, le pas des dislocations vis est bien de $48,5\pm 2,5\text{nm}$ ($0,45^\circ\pm 0,03^\circ$) avec un réseau très peu régulier de dislocations mixtes dont le pas est, en moyenne, de 60nm .

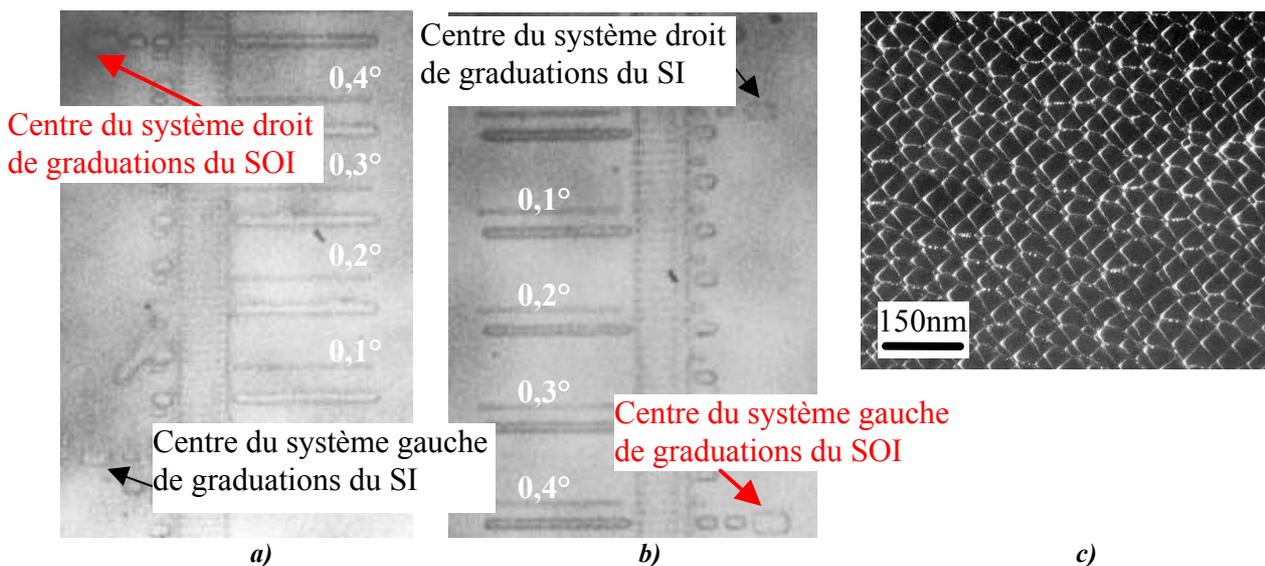


figure 64 : Collage et interface d'un joint de grains à $180,44^\circ$. a) Sur le système gauche de graduations du silicium, on peut voir un désalignement de $\alpha_g=180,465^\circ\pm 0,005^\circ$ avec le système droit du SOI et b) de $\alpha_d=180,42^\circ\pm 0,005^\circ$ entre les deux autres. c) Sur la vue MET, le pas des dislocations est de $48,5\pm 2,5\text{nm}$ ($180,45^\circ\pm 0,03^\circ$) pour les vis et une moyenne d'environ 60nm pour les mixtes avec un réseau très peu régulier.

Il est intéressant de noter l'irrégularité importante du réseau de dislocations mixtes lorsque son pas est du même ordre de grandeur que celui des dislocations vis. Ceci est à comparer, par exemple, avec un échantillon où l'angle de torsion est de 5° et celui de flexion d'environ $0,7^\circ$ (cf. figure 73). Les distances entre dislocations mixtes sont alors plus homogènes.

Il est donc possible en collant par adhésion moléculaire, un SOI, réalisé par Smart-Cut®, avec son négatif, de choisir le type de joint de grains possédant une désorientation seulement de torsion, seulement de flexion ou mixte. De plus, le contrôle relatif des angles de rotation est, déjà dans ce travail, extrêmement précis puisque nous pouvons imposer un angle au centième de degré près. Cette précision pourrait être très facilement augmentée avec l'utilisation de machines d'alignement performantes.

C. Conclusion

Dans cette étude, nous avons réussi à réaliser un substrat composé d'un film ultra-mince de silicium collé sur une plaquette de silicium de 100mm de diamètre. Ce type de substrat est obtenu par le transfert du film superficiel d'un SOI sur une plaquette de silicium. Suivant l'épaisseur désirée, le film peut être aminci jusqu'à une épaisseur de 3nm, tout en conservant une très bonne homogénéité d'épaisseur sur toute la surface utile (plus de 80%) du substrat. Deux méthodes d'amincissement sont utilisables : une chimique, qui possède l'avantage d'opérer à température ambiante mais qui présente l'inconvénient de laisser une surface de silicium légèrement rugueuse et une autre, thermique, qui libère une surface très lisse mais qui nécessite la formation d'un oxyde au-dessus de 900°C . Dans cette étude, nous avons aussi développé deux techniques originales de contrôle des angles de collage pour choisir la valeur et le type de désorientation cristalline à imposer entre les deux cristaux de silicium. Une de ces techniques nous permet notamment de réaliser des joints de grains composés uniquement de dislocations vis, uniquement de dislocations mixtes ou composés des deux types de dislocations. Nous pouvons ainsi sélectionner le type de dislocations présentes à l'interface de collage et la distance qui les sépare. Le pas et le type du réseau généré de contraintes par ces dislocations sont donc complètement maîtrisés. Avec une épaisseur de film qui peut être inférieure à 10nm, ce nouveau matériau composite apparaît être un substrat prometteur pour la croissance auto-organisée. Le chapitre suivant sera consacré à l'étude structurale et aux premiers essais d'organisation spatiale de nanostructures.

Référence du chapitre II

- [ABE 1990] "Silicon Wafer Bonding Mechanism for Silicon-on-Insulator Structures", T. Abe, T. Takei, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato, *Jap. J. Appl. Phys.* 29-12 (1990) p.L2311
- [BEC 1977] "Acceptor dopants in silicon molecular beam epitaxy", G. E. Becker and J. C. Bean, *J. Appl. Phys* 48 (1977) p.3395
- [BIN 1983] "7*7 reconstruction on Si(111) resolved in real space", G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) p.120
- [BOL 1999] "Chemically induced disordering of Si (100) surfaces upon SC1/SC2 etching analysed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM)", M. Bollani, L. Fares, A. Charaï, and D. Narducci., *EMRS99 Paper E705* (1999)
- [CEL 1999] "Thinning of Si in SOI wafers by the SC1 Standard Clean", G. K. Celler, D. L. Barr, and J. M. Rosamilia, *IEEE International SOI Conference* (1999), p.114
- [CHO 1996] "Angular alignment for wafer bonding", Yuan Fang Chou, and Ming Hsun Hsieh, *Proceeding SPIE the international society for optical engineering, Micromachining and microfabrication process technology II* 2879 (1996) p.291
- [ENS 1996] "Alignment of mask patterns to crystal orientation", G. Ensell, *Sensors and actuators A3* (1996) p.345
- [FEN 1989] "Silicon surface passivation by hydrogen termination : a comparative study of preparation methods", D.B. Fenner, D. K. Biegelsen, and R.D. Briugans, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) p.419
- [GOS 1995] "Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum", U. Gösele, H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirchner, D. Conrad, and K. Scheerschmidt, *Appl. Phys. Lett.* 67-24 (1995) p.3614
- [HAM 1987] "Imaging of chemical bond formation with the scanning tunneling microscope : NH₃ dissociation on Si(001)", R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) p.2071
- [HES 1991] "Step-flow mechanism versus pit corrosion : scanning-tunneling microscopy observations on wet etching of Si (111) by HF solutions", H. E. Hessel, A. Feltz, M. Reiter, U. Memmert, and R. J. Behm, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) p.275
- [HIG 1990] "Ideal Hydrogen termination of the Si (111) surface", G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) p.656
- [HIG 1991] "Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF.", G.S. Higashi, R.S. Becker, Y.J. Chabal, and A.J. Becker, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) p.1656
- [HOB 1998] "Characterization of Si pn junctions fabricated by direct wafer bonding in ultra-high vacuum", K. D. Hobart, M. E. Twigg, and F. J. Kub, *Appl. Phys. Lett.* 72-9 (1998) p.1095
- [JOH 1993] "Spray Etching of silicon in the HNO₃/HF/H₂O system", J. P. John, and J. McDonald, *J. Electrochem. Soc.* 140-9 (1993) p.2622
- [KAS 1996] "Highly sensitive etchants for delineation of defects in single and Polycrystalline silicon Materials", Y. Kashiwagi, R. Shimokawa, and M. Yamanaka, *J. Electrochem. Soc.* 143-12 (1996) p.4079
- [KEN 1982] "The Wagon Wheel applied around the [011] zone of silicon", D. L. Kendall, G. R. de Guel, A. Torres-Jacome, *Electrochem. extended abstract*, 82-1 (1982) Abstract 132 p.209
- [KER 1990] "The evolution of silicon wafer cleaning technology", W. Kern, *J. Electrochem. Soc.* 137-6 (1990) p.1887
- [KER 1993] "Handbook of semiconducteur Wafer Cleaning Technology", Editeur : Kern, Noyes Publication (1993) p.18
- [KIT 1993] "Observation of atomic structure by scanning tunneling microscopy of vicinal Si (100) surface annealed in hydrogen gas", K. Kitahara, and O. Ueda, *Jpn. Appl. Phys.* 33 (1993) p.L1571

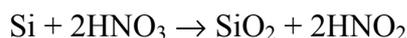
- [KUN 1987] "Effects of substrate surface cleaning on solid phase epitaxial Si films", Y. Kunii, M. Tabe, and Y. Shyakakibara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) p.1008
- [MAS 1988] "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator", W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, J. B. McKitterick, *J. Appl. Phys.* 64-10 (1988) p.4943
- [MOR 1998] "Hydrogen Annealing treatment used to obtain high quality SOI Surfaces", H. Moriceau, A.M. Cartier, B. Aspar, C. Maleville, T. Barge, and A.J. Auberton, 1998 IEEE International SOI Conference, Oct. 5-8, Paper IV A3
- [PAR 1995] "The cleaning effects of HF-HNO₃-H₂O₂ system", Tae-Hoon Park, Yang-Sun Ko, Tae-Earn Shim, and Jong-Gil Lee, *J. Electrochem. Soc.* 142-2 (1995) p. 571
- [RAY 1999] "Etude du collage par adhesion moléculaire hydrophile : application au contrôle de l'énergie de collage", Olivier Rayssac, thèse INPG (1999)
- [ROB 1960] "Chemical etching of Silicon. II. The system HF, HNO₃, H₂O, and CH₃COOH", H. Robbins, and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* 107-2 (1960) p. 109
- [ROB 1961] "Chemical etching of Silicon Part I HF, HNO₃ and H₂O", H. Robbins and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1961) p.505
- [SCH 1961] "Chemical Etching of Silicon III A temperature study in the Acid System", B. Schwartz and H. Robbins, *J. Electrochem. Soc.* 108-4 (1961) p.365
- [SEI 1990] "Anisotropic etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions", H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel, *J. Electrochem. Soc.*, 137-11 (1990) p.3612
- [TAK 1988] "The formation of hydrogen passivated silicon single crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching", T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, and Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) p.3516
- [TAR 1997] "Performance of "DDC": Diluted dynamic clean before 4.5nm gate oxide", F. Tardif, T. Lardin, B. Sandrier, P. Boelen, R. Matthews, ESC Fall Meeting Paris (1997)
- [VIG 1985] "UV / Ozone cleaning of surfaces", J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol.* A3 (1985) p.1027
- [YAS 1991] "Chemical stability of HF treated Si (111) surface", T. Yasaka, K. Kanda, K. Sawara, S. Mioyazaki, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) p.3567

Annexe II.1 : Système HF / HNO₃

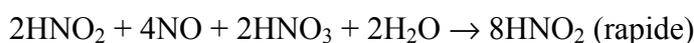
Schéma réactionnel de l'attaque des solutions à base de HF et HNO₃

Oxydation du silicium :

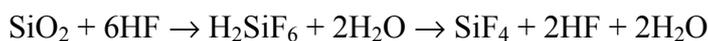
Amorçage :



Autocatalyse :



Gravure de l'oxyde par le HF :



Tout point de départ de l'oxydation va donc catalyser l'attaque du silicium générant ainsi de fortes inhomogénéités d'épaisseur. Notons néanmoins que ce mécanisme d'autocatalyse peut être bloqué, par exemple avec du H₂O₂. En effet d'après les couples d'oxydoréduction suivants,

	E ₀ (V)
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_{2\text{g}} + \text{H}_2\text{O}$	1,766
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,591
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,983
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,695

H₂O₂ empêche la formation de la boucle d'autocatalyse en oxydant HNO₂, NO et N₂O. La gravure du silicium est alors seulement gouvernée par l'oxydation due à HNO₃ / H₂O₂ et par l'attaque de l'oxyde par HF. L'attaque est donc beaucoup plus homogène.

Chapitre 999 :

*Etude structurale des substrats auto-
organisant*

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les substrats auto-organisant. Dans une première partie, nous nous focaliserons sur l'interface de collage. Nous verrons notamment quels sont les paramètres de fabrication qui permettent d'obtenir des interfaces parfaites dépourvues de précipités. Nous regarderons aussi l'évolution des réseaux de dislocations en fonction de la température des recuits de stabilisation. Enfin, nous mettrons en évidence et caractériserons les champs de contraintes périodiques générés par le raccordement cristallin. Dans une deuxième partie, nous décrirons l'évolution de la surface des films ultra-minces de silicium soit après un traitement thermique sous vide soit après la formation d'un oxyde ultra-mince de silicium en fonction de l'épaisseur du film de silicium des substrats auto-organisant. Enfin, dans une troisième et dernière partie, nous présenterons les premiers résultats d'auto-organisation de nanocristaux de silicium et les résultats préliminaires du dépôt de germanium à la surface d'un substrat auto-organisant.

Nous avons utilisé la microscopie électronique à transmission (*MET* ou *TEM* en anglais), les rayons X en diffraction, en réflexion ou en GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), ainsi que des techniques de microscopie en champs proches comme le *STM* (Scanning Tunneling Microscopy) ou l'*AFM* (Atomic Force Microscopy). La description détaillée de chacune de ces méthodes d'analyse est en annexe de ce chapitre, sauf pour la technique, originale, de diffraction de rayons X que nous avons utilisée, car l'interprétation des résultats obtenus par cette technique est extrêmement liée à ses principes théoriques qui seront donc décrits juste avant la présentation des mesures.

A. L'interface de collage

La *MET*, décrite en annexe III .1 , les techniques de rayons X en réflexion, décrit en annexe III .2 , ou en diffraction, vont nous permettre de caractériser finement l'interface de collage d'un point de vue microscopique avec la *MET* et d'un point de vue plus macroscopique avec les rayons X. Nous pourrons ainsi étudier les précipités qui se forment à l'interface de collage et les différents paramètres qui influent sur leur existence et sur leur densité. Nous verrons aussi comment la température de stabilisation du collage moléculaire intervient sur la formation des réseaux de dislocations mixtes et comment les étapes d'amincissement du film mince peuvent modifier la structure du joint de grains. Nous terminerons ensuite cette étude de l'interface de collage par la caractérisation des champs de contraintes issus des dislocations et leur propagation dans le film mince.

A.1. Généralités sur l'observation microscopique

Les outils de caractérisation, et notamment la MET, nous ont principalement servi à caractériser les substrats auto-organisant au cours des différentes étapes de leur fabrication. Comme nous l'avons montré tout au long du chapitre II, nous avons réussi à fabriquer les substrats auto-organisant que nous recherchions sans défaut de collage macroscopique sur des surfaces de 100mm de diamètre. Comme nous pouvons le voir sur la figure 65, nous avons obtenu des films de silicium dont l'épaisseur est bien inférieure au pas entre dislocations.

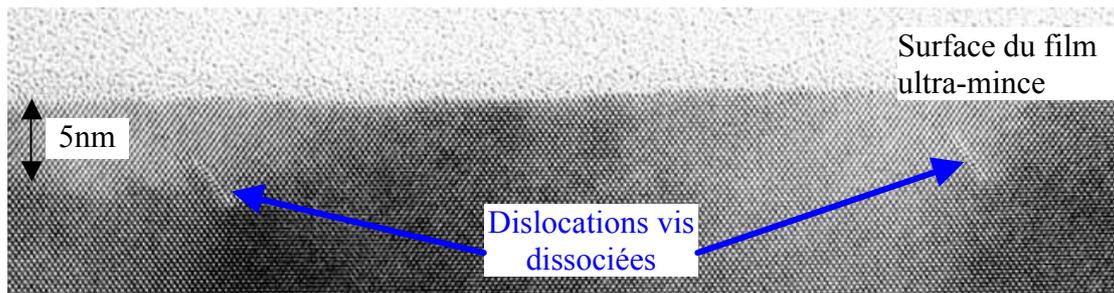


figure 65 : Vue MET en coupe d'un substrat auto-organisant dont l'épaisseur est de seulement 5nm et dont le pas entre dislocations vis est de 50nm ($\gamma=0,44^\circ$). L'interface de collage est invisible, seule la présence des dislocations permet de connaître l'épaisseur du film ultra-mince.

Nous avons réussi à contrôler très finement le pas entre dislocations et à obtenir des joints de grains présentant une (cf. figure 66a) ou deux (cf. figure 66b) famille de dislocation.

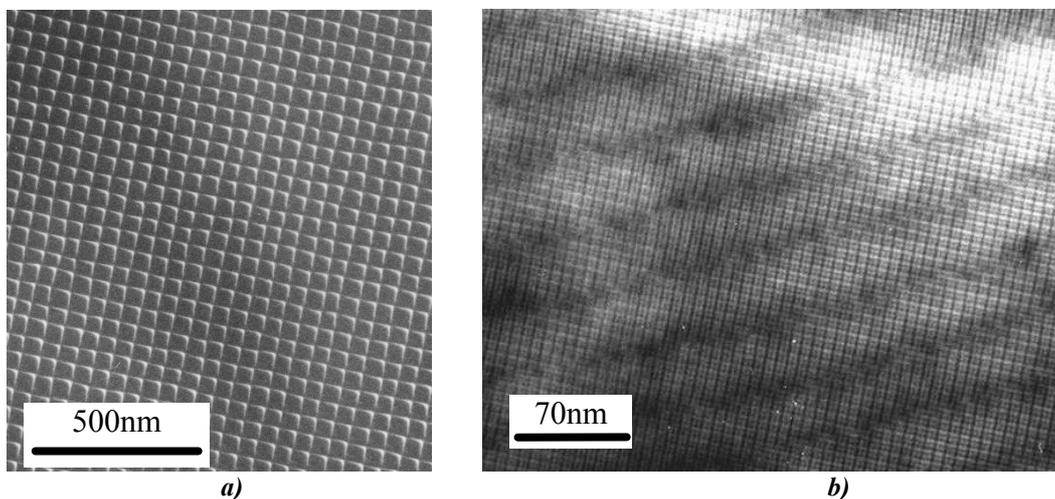


figure 66 : Vue MET en vue plane, a) d'un substrat auto-organisant ($\gamma=0,44^\circ$) où seules les dislocations vis sont présentes et b) un substrat auto-organisant ($\gamma=3^\circ$ et $q=0,35^\circ$) avec les deux familles de dislocations à l'interface.

Nous allons maintenant caractériser les interfaces de collage de substrats auto-organisant très spécifiques où certains défauts, comme des précipités, des dislocations non rectilignes ou le mouvement du joint de grains, peuvent apparaître dans certains conditions d'élaboration.

A.2. Caractérisation des précipités

A.2.1 Les différents types de précipités

L'interface de collage de certains substrats auto-organisant, après stabilisation par un traitement thermique, présente une certaine concentration de précipités. Parmi les différents substrats fabriqués, un seul présente des précipités de SiC (cf. figure 67) facilement caractérisables par leur paramètre de maille, dans ce cas, c'est certainement une pollution par des hydrocarbures juste avant la mise en contact qui en est à l'origine.

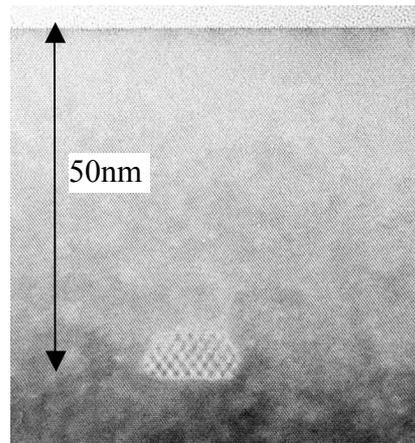


figure 67 : Vue en coupe d'un précipité de SiC.

Pour les autres substrats présentant des précipités, ces derniers semblent tous être de même nature. En effet, des études précédentes [BEN 1996, SCH 1999b, MAL 1997] ont montré que la forme polyédrique observée (cf. figure 68a) est très caractéristique de précipités de SiO₂.

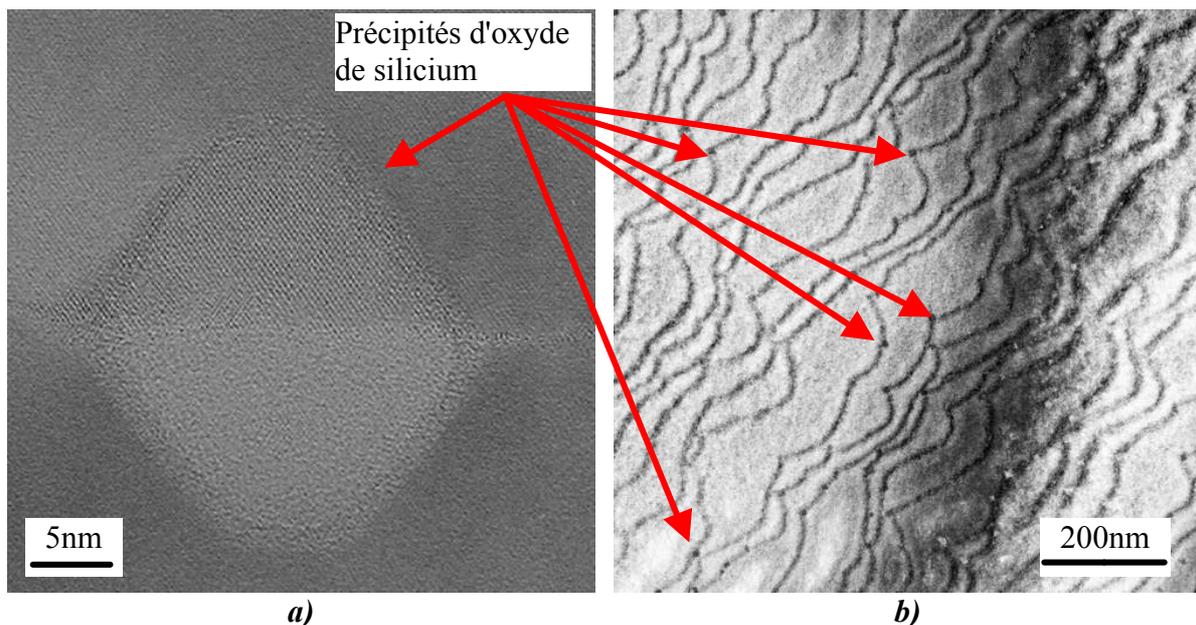


figure 68 : Images des précipités d'oxyde de silicium qui n'apparaissent qu'au-dessus d'un certain angle de collage. a) Vue en coupe MET où nous remarquons la forme polyédrique, caractéristique de ces précipités. b) Sur cette vue plane, nous voyons la localisation des précipités au niveau des dislocations mixtes.

Leur taille et leur densité dépendent beaucoup de l'histoire des échantillons. Leur localisation, en revanche, est presque la même pour toutes les interfaces : ils sont présents principalement au niveau des dislocations de flexion (cf. figure 68b).

Ces dislocations seraient donc vraisemblablement des centres de nucléation préférentielle ou des sites énergétiquement favorables à la croissance ou à la présence de ces inclusions d'oxyde de silicium à l'interface de substrats auto-organisant spécifiques.

A.2.2 Evolution de la densité des précipités d'oxyde en fonction de l'angle de torsion

Le réseau de dislocations vis semble également avoir une influence sur la présence de ces précipités d'oxyde. Comme l'ont montré Benamara et al. [BEN 1995] et comme nous l'avons observé, la densité des précipités dépend en effet, de l'angle de torsion. Plus ce dernier est élevé plus la densité de précipités est importante. Toutefois, il existe un angle en dessous duquel cette densité est nulle. Aucun précipité n'est en effet observé pour des angles inférieurs à 2°. Tong et Gösele [GOS 1999] ont tenté de modéliser l'évolution, avec un bilan énergétique, de la quantité d'oxyde présente à l'interface de collage en fonction de l'angle de torsion. D'après eux, il est, en effet, énergétiquement favorable pour l'interface d'avoir une couche mince d'oxyde entre les deux cristaux lorsque le taux de dislocations est important. En revanche, si ce taux diminue, ce qui est le cas pour des angles de torsion faibles, le coût énergétique de la présence de dislocations est alors inférieur au gain d'énergie que procure la présence de précipités. Ceci peut expliquer qu'en dessous d'un angle critique qui se situerait d'après eux entre 1 et 5°, aucun précipité n'est observé et, qu'au-dessus de cet angle, leur densité augmente avec l'angle de torsion ($5 \cdot 10^8$ à $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ entre 6 et 11° d'angle de torsion).

Cette évolution a aussi été mise en évidence par les mesures de réflectivité X. Cette technique permet en effet d'avoir accès à la densité électronique et à l'épaisseur de l'interface de collage. Or, la présence de précipités modifie la densité électronique de cette interface. Nous avons ainsi une mesure indirecte, en première approximation, de la densité moyenne de précipités et de l'épaisseur moyenne de la couche délimitée par la présence de ces précipités. Nous avons étudié quelques échantillons en regardant la dépendance du signal réfléchi en fonction de l'angle de collage (cf. figure 69). Ces mesures ont été faites sur une anode tournante avec une longueur d'onde des rayons X de 0,154nm (raie $\text{CuK}\alpha$). Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3, les paramètres utilisés pour simuler les courbes expérimentales montrent une diminution de $\Delta\rho_{\text{ci}}$ en fonction de l'angle de collage. Nous retrouvons donc bien ici que les précipités apparaissent pour des angles de torsion supérieurs à un angle critique et que leur densité augmente avec cette désorientation.

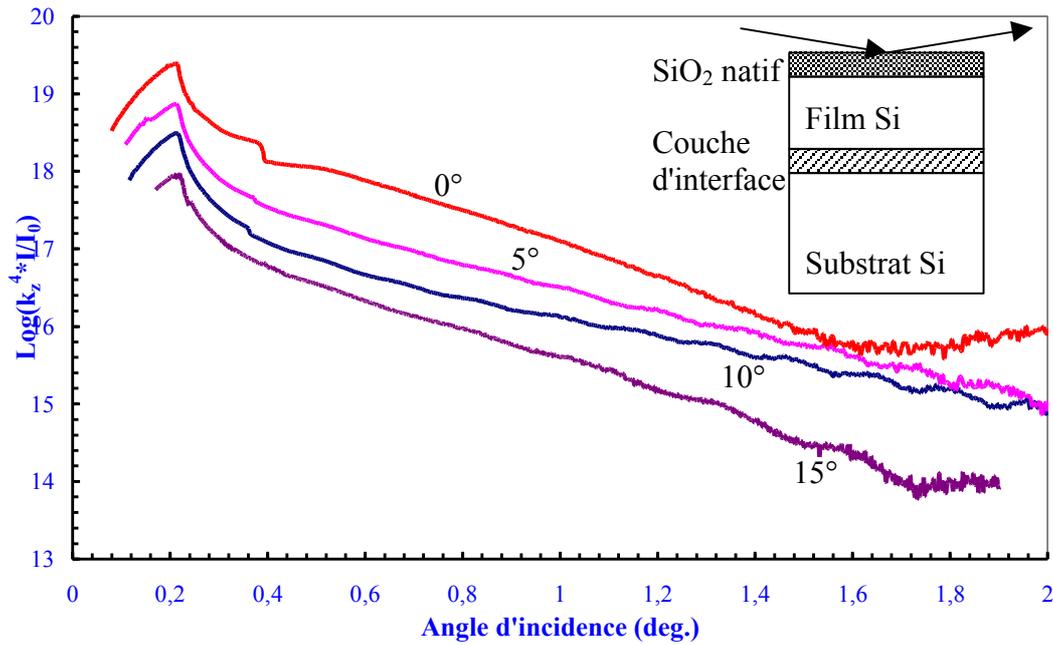


figure 69 : Courbe expérimentale de réflectivité sur quatre échantillons en fonction de l'angle de collage. Ces mesures ont été effectuées en laboratoire sur une anode tournante avec un faisceau de rayons X de 8 keV (radiation CuK α). Pour supprimer la décroissance en k_z^4 , nous avons multiplié $R(k_z)=I/I_0$ par k_z^4 .

Nous pouvons aussi remarquer que l'épaisseur de la couche d'interface semble diminuer avec l'angle de torsion. Nous avons aussi remarqué en MET que le volume moyen des précipités diminue quand l'angle de torsion augmente (1700 à 600nm³ entre 6 et 11°). Pour minimiser l'énergie d'interface aux forts angles de torsion, il est en effet préférable d'augmenter le nombre de précipités afin de maximiser le recouvrement de l'interface de collage. Si le réservoir d'atomes d'oxygène, qui permet à ces précipités de se former est limité cela induit une diminution de leur taille. Ceci explique bien une diminution de la densité électronique et de l'épaisseur de l'interface de collage lorsque l'angle de torsion augmente comme observé.

Angle	h_{SiO_2} (nm)	σ_{SiO_2} (nm RMS)	h_{Si} (nm)	h_{ci} (nm)	$\Delta\rho_{ci}/\rho_{Si}$
~ 1°	n. a.	0,5±0,05	n. a.	n. a.	supposé 0%
~ 6°	1,4±0,1	0,53±0,05	23,3±0,1	0,85±0,2	-1,3%±0,2%
~ 10°	1,2±0,1	0,42±0,05	25±0,1	0,73±0,2	-1,9%±0,2%
~ 11°	1,47±0,1	0,67±0,05	14,1±0,1	0,75±0,2	-1,9%±0,3%

tableau 3 : Paramètres des simulations effectuées sur les mesures de réflectivité en fonction de l'angle de collage. h_{SiO_2} et σ_{SiO_2} représentent l'épaisseur et la rugosité RMS de l'oxyde natif en surface, h_{Si} et h_{ci} représentent l'épaisseur du film de silicium et de la couche d'interface de collage. $\Delta\rho_{ci}/\rho_{Si}$ indique la différence de densité électronique entre cette couche d'interface et le silicium. Pour le substrat auto-organisant qui présente un angle de torsion de 1°, nous avons supposé que la variation de densité électronique était nulle car aucune ondulation n'apparaît dans le signal de réflectivité. n. a. : non accessible.

Pour essayer d'augmenter la précision des mesures, nous avons observé ces échantillons dans la même configuration mais avec le faisceau de rayons X de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). L'intensité de ce faisceau nous a permis d'enregistrer les modulations du signal de réflectivité avec des angles d'incidence très importants (jusqu'à 7°) (cf. figure 70).

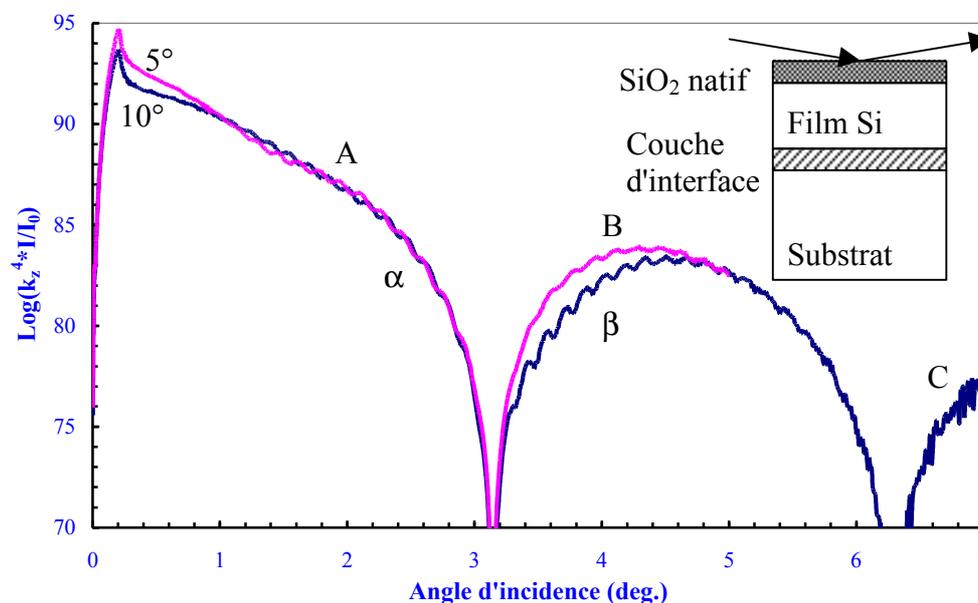


figure 70 : Courbes expérimentales de la réflectivité de deux échantillons correspondant à des angles de 5 et 10°. Ces courbes ont été effectuées à l'ESRF sur la ligne française CRG/IF-BM32. Pour supprimer la décroissance en k_z^4 , nous avons multiplié $R(k_z)=I/I_0$ par k_z^4 . Pour les deux échantillons, nous pouvons voir trois arches A, B et C qui correspondent aux modulations introduites par la couche d'oxyde natif en surface. De plus, nous pouvons remarquer la modulation de l'amplitude, indiquée par α et β sur les arches, des oscillations provoquées par le film de silicium. Cette modulation d'amplitude est due à l'épaisseur de la couche d'interface.

La simulation des courbes expérimentales devient ainsi beaucoup plus précise ce qui permet, en général, de diminuer les barres d'erreur sur les paramètres structuraux des échantillons et de vérifier la validité des modèles présentés précédemment. Nous voyons notamment ici la modulation à grande période, correspondant aux arches (A, B et C) du signal mesuré, introduite par la couche d'oxyde natif en surface qui n'apparaît presque pas dans les mesures effectuées avec l'anode tournante. Comme nous pouvons le voir sur les paramètres extraits des simulations (cf. tableau 4), ces mesures ont permis de confirmer les données obtenues en laboratoire (cf. tableau 3). Nous avons, de plus, réduit les imprécisions des mesures effectuées en laboratoire, notamment en ce qui concerne l'épaisseur de la couche d'interface. Cette épaisseur h_{ci} n'apparaît, en effet, que dans le quatrième terme de l'équation 1 page 160 [EYM 1999] et se déduit de la modulation de l'intensité des oscillations provoquées par l'épaisseur du film de silicium. Nous pouvons en effet constater entre les points α et β que ces oscillations n'ont pas la même amplitude. Comme h_{ci} est relativement faible, cette modulation d'amplitude des oscillations possède une longueur d'onde relativement grande. Il est donc nécessaire de mesu-

rer les oscillations provoquées par le film de silicium avec un angle d'incidence suffisamment grand, d'où l'intérêt des expériences à l'ESRF.

Angle	h_{SiO_2} (nm)	σ_{SiO_2} (nm RMS)	h_{Si} (nm)	h_{ci} (nm)	$\Delta\rho_{ci}/\rho_{Si}$
$\sim 6^\circ$	$1,7\pm 0,1$	$0,85\pm 0,05$	$23,4\pm 0,1$	$0,85\pm 0,1$	$-1,3\%\pm 0,2\%$
$\sim 10^\circ$	$1,7\pm 0,1$	$0,56\pm 0,05$	$25,2\pm 0,1$	$0,7\pm 0,1$	$-1,9\%\pm 0,2\%$

tableau 4 : Paramètres des simulations effectuées sur les mesures de réflectivité en fonction de l'angle de collage. h_{SiO_2} et σ_{SiO_2} représentent l'épaisseur et la rugosité de l'oxyde natif en surface, h_{Si} et h_{ci} représentent l'épaisseur du film de silicium et de la couche d'interface de collage. $\Delta\rho_{ci}/\rho_{Si}$ indique la différence de densité électronique entre cette couche d'interface et le silicium.

A.2.3 Evolution de la densité de précipités avec la teneur en oxygène

Pour expliquer l'origine de ces précipités, nous pouvons supposer que, lors de la mise en contact, une certaine quantité d'oxygène est enfermée à l'interface. Lors du recuit de stabilisation, ce gaz formerait un certain nombre de précipités, suivant la valeur de l'angle de torsion, et le reste de l'oxygène, qui n'a pas formé d'oxyde, diffuserait dans le silicium. Mais cet oxygène peut aussi venir directement de la matrice de silicium. Si l'angle de torsion est au-dessus de l'angle critique, l'interface deviendrait alors un piège pour l'oxygène résiduel libéré par le silicium. Des précipités pourraient alors se former jusqu'à l'équilibre énergétique.

Pour savoir laquelle de ces deux hypothèses décrit au mieux la réalité, nous avons réalisé des échantillons avec du silicium où la teneur en oxygène est plus faible. Nous avons utilisé pour la fabrication des substrats auto-organisant du silicium FZ (10^{16} at/cm³ d'oxygène) et non CZ ($>10^{18}$ at/cm³ d'oxygène). Comme Benamara [BEN 1996], nous avons observé une baisse de la densité de précipités pour les échantillons fabriqués avec du silicium FZ, ce qui montre que l'oxygène des précipités vient du silicium même et non de l'interface de collage. Il nous paraît en effet peu probable que la teneur faible en oxygène résiduel du silicium FZ modifie de façon importante la diffusion de l'oxygène (modification qui aurait éventuellement pu changer l'équilibre énergétique de l'interface) dans le cas où celui-ci serait enfermé à une interface de collage et devrait diffuser dans la matrice de silicium en fonction de l'angle de torsion.

Nous avons donc observé la présence de précipités d'oxyde de silicium à l'interface de collage, mais jamais en dessous d'un angle de torsion de 2° . Leur présence semble liée à un équilibre entre le gain énergétique dû à la disparition d'un certain nombre de dislocations et le coût énergétique dû à la présence de précipités. Par ailleurs, l'oxygène nécessaire à la précipitation de l'oxyde, semble provenir directement de la matrice du silicium et non de l'emprisonnement

d'air lors de la mise en contact. Ces précipités, par la déformation qu'ils imposent au silicium environnant, pourraient être très gênants pour l'auto-organisation des nanostructures. Toutefois, au vu des tailles visées dans l'élaboration des nanostructures (environ 10nm), il ne sera pas nécessaire d'imposer un angle de torsion supérieur à 2° . Dans ces conditions, comme nous l'avons vu, les précipités ne se forment pas et les substrats auto-organisant que nous utiliserons pour la croissance de nanostructures en seront donc exempts.

A.3. Influence des traitements thermiques

A.3.1 Evolution des dislocations de flexion

Lors de la préparation des échantillons, juste après le collage moléculaire à température ambiante, il est nécessaire de traiter thermiquement les deux plaquettes accolées pour faire apparaître les liaisons covalentes Si/Si (cf. §A.2.4 chapitre II) : les dislocations se forment lors de ce recuit. Après un recuit à 1100°C , les dislocations de flexion apparaissent (cf. figure 71a), mais la topographie des plaques mises en contact a beaucoup d'influence sur la forme de ces dislocations. Nous pouvons en effet voir sur cette figure que les dislocations de flexion sont très sinueuses. En effet, pour les dislocations mixtes, au niveau microscopique, leur formation est fortement liée à la manière dont les deux surfaces se raccordent. Ces dislocations mixtes doivent théoriquement rattraper la désorientation de flexion, elles devraient donc former un réseau de lignes régulièrement espacées. Si nous ne prenons pas en compte la mobilité des atomes de silicium à l'interface de collage, cet espacement régulier n'est possible que si, lors de la mise en contact, les marches atomiques des deux surfaces sont rectilignes, régulièrement espacées, disposées dans la même direction et que les deux réseaux de marches s'emboîtent de façon régulière. Or nous ne disposons jamais de surfaces aussi parfaites et il est impossible de les positionner l'une par rapport à l'autre aussi précisément. A 1100°C , les atomes de silicium de l'interface possèdent une mobilité suffisante, comme nous l'avons déjà dit (cf. §A.2.4 chapitre II), pour que la rugosité des surfaces n'empêche pas l'interface de collage d'être continue. Mais, à cette température, cette mobilité ne semble pas être assez importante pour que l'interface "oublie" complètement la topographie des surfaces collées. C'est pourquoi nous pensons que les méandres des dislocations mixtes proviennent des méandres classiques des marches atomiques des surfaces de silicium $\{001\}$. En revanche, en choisissant une température de scellement plus élevée, la mobilité du silicium augmente et l'interface peut atteindre un niveau d'énergie minimum, c'est-à-dire, que le réseau de dislocations mixtes peut alors être très recti-

ligne et périodique de façon à rattraper la désorientation de flexion entre les deux cristaux comme nous pouvons le voir sur la figure 71b.

En revanche, il est intéressant de noter que le réseau carré des dislocations vis (liées à la désorientation de torsion) est très bien formé dès 1100°C. En effet, ce réseau ne dépend que du raccord des réseaux cristallins et non de la topographie des surfaces. Dès que l'interface de collage est continue ce réseau régulier apparaît.

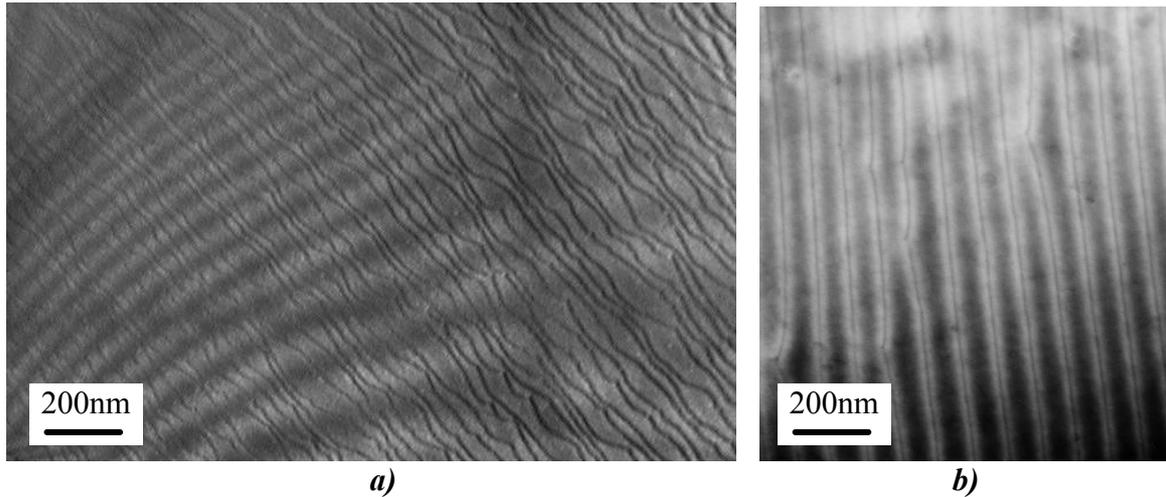


figure 71 : Suivant la température de "recuit", l'interface de collage reflète ou non la topographie des surfaces mises en contact. a) Avec une température de scellement de 1100°C, les dislocations mixtes ne forment pas un réseau régulier et semblent refléter les méandres des marches atomiques des surfaces initiales avant leur mise en contact. b) Au contraire, avec un recuit à plus haute température, les dislocations de flexion sont très rectilignes et très régulièrement espacées. L'interface semble avoir "oublié" l'état des surfaces mises en contact. Ces deux échantillons ont un angle de torsion de 15° et un angle de flexion de 0,15°.

A.3.2 Evolution de la densité de précipités

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, pour certaines conditions d'élaboration, l'interface de collage peut comporter des précipités. Il est intéressant de noter que la densité de ces derniers semble dépendre aussi de la température du recuit. Ainsi, sur des échantillons traités à très haute température (>1100°C), même avec un angle de torsion relativement important (6,9°), nous n'avons pas détecté de précipités à l'interface de collage. Alors qu'un substrat auto-organisant, collé à seulement 6,7° d'angle de rotation et recuit à une plus faible température (1100°C), en présente déjà une densité relativement importante ($2.10^9/\text{cm}^2$). A haute température, avec notre procédé de fabrication, l'angle critique de Tong et Gösele semble être, dans notre cas, supérieur à 7°. Malgré tout, si l'angle de collage est très important (15° par exemple), même avec un recuit à très haute température, des précipités sont présents à l'interface de collage mais ils sont en général plus gros que lors d'un recuit à basse température.

Un recuit à très haute température semble nécessaire pour que l'interface de collage soit dans un état d'énergie minimum. Cela lui permet d'être très bien reconstruite et presque indépen-

dante de la topographie des surfaces mises en contact (rugosité, forme et espacement des marches atomiques...). Nous pouvons ainsi fabriquer des substrats auto-organisant avec des dislocations très rectilignes et très régulièrement espacées si nous souhaitons utiliser ces dislocations. La température de recuit paraît aussi influencer la formation des précipités ce qui nous donnera plus de latitude dans le choix de l'angle de rotation.

A.4. Influence de l'amincissement final

A.4.1 Amincissement par oxydation sacrificielle

L'amincissement par oxydation consiste à oxyder le film de silicium pour diminuer son épaisseur. Comme nous l'avons vu, c'est une technique très précise et qui libère une surface de silicium très peu rugueuse. Elle est donc très bien adaptée à l'amincissement final des films de SOI après transfert. Cette étape technologique n'est cependant pas sans conséquence pour l'interface de collage. Nous avons en effet observé que dans certaines conditions, les dislocations pouvaient sortir du plan d'interface (cf. figure 72a), le film de silicium est alors très perturbé (cf. figure 72b). Dans certaines zones, les dislocations peuvent même disparaître complètement de l'interface suivant l'importance de l'amincissement effectué (cf. figure 74b).

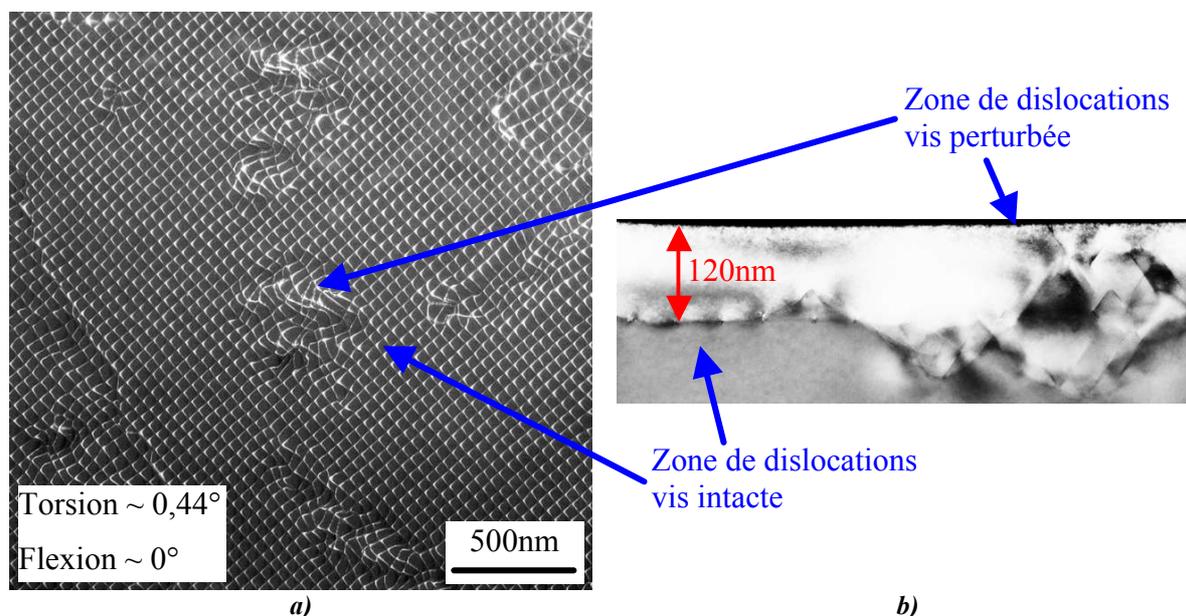


figure 72 : Mouvement des dislocations de l'interface de collage après une oxydation sacrificielle. a) Nous pouvons voir sur cette image le début du mouvement des dislocations. b) Vue en coupe de ce même échantillon montrant une zone de dislocations vis intacte et une zone perturbée.

Ce phénomène dépend de la densité de dislocations d'interface. En effet, pour des échantillons collés à 5° avec la présence de dislocations de flexion (un angle de flexion de $0,7^\circ$ par exem-

ple), il est possible d'amincir le film jusqu'à 5nm sans aucun mouvement du joint de grains (cf. figure 73).

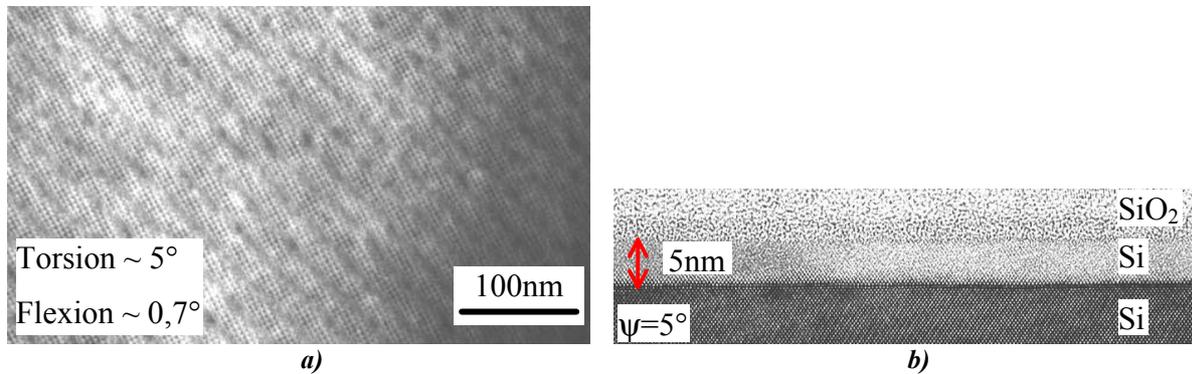


figure 73 : Image MET d'un échantillon où l'angle de torsion est de 5° et l'angle de flexion de $0,7^\circ$. a) Sur cette vue plane, nous pouvons voir que les dislocations sont toujours présentes à l'interface de collage. b) Sur cette vue en coupe, nous pouvons vérifier que le film a été aminci de 200 à 5nm.

En revanche, un joint de torsion pure de $0,44^\circ$ (sans dislocation de flexion) commence à bouger dès que nous diminuons l'épaisseur de seulement 20nm en passant de 180nm à 160nm. En fait, sur ce dernier échantillon, nous avons réalisé des amincissements successifs de 200 à 60nm tous les 20nm. Le mouvement du joint de grains s'accroît au fur et à mesure que l'on s'approche de l'interface de collage. Sur une autre portion du même échantillon nous sommes descendus directement de 200 à 30nm. Dans ce dernier cas, le joint de grains est parti en laissant différents défauts cristallins à sa place, tels que des grandes dislocations traversant le film de 30nm d'épaisseur (cf. figure 74a). Pour regarder l'influence des différents types de dislocations sur la stabilité de l'interface, nous avons aminci de 200 à 30nm un joint de grains de $0,44^\circ$ d'angle de torsion et d'environ $0,3^\circ$ d'angle de flexion. Même en présence de dislocations mixtes, nous avons alors observé le départ des dislocations de l'interface (cf. figure 74b). La seule présence des dislocations mixtes ne suffit donc pas à stabiliser l'interface de collage lors de l'amincissement. Les valeurs des deux angles semblent intervenir, mais il n'est pas facile de définir une limite sur les densités des dislocations mixtes et vis au-dessus desquelles les joints de grains pourraient être stables. Nous pensons cependant que les deux types de dislocation doivent être nécessaires car un échantillon de torsion pur à 1° perd ses dislocations lors d'un amincissement par oxydation sacrificielle de 200 à 10nm, alors qu'un joint de grains de $0,88^\circ$ d'angle de torsion, d'environ $0,3^\circ$ d'angle de flexion et aminci de 200 à 20nm, conserve une interface de collage intacte.

Il est intéressant de signaler que le mouvement de ces dislocations a aussi été observé en rayons X et en STM lors du recuit de certains substrats auto-organisant. La sortie des dislocations de l'interface de collage n'est donc pas provoquée pas la préparation des échantillons en lame mince pour la MET.

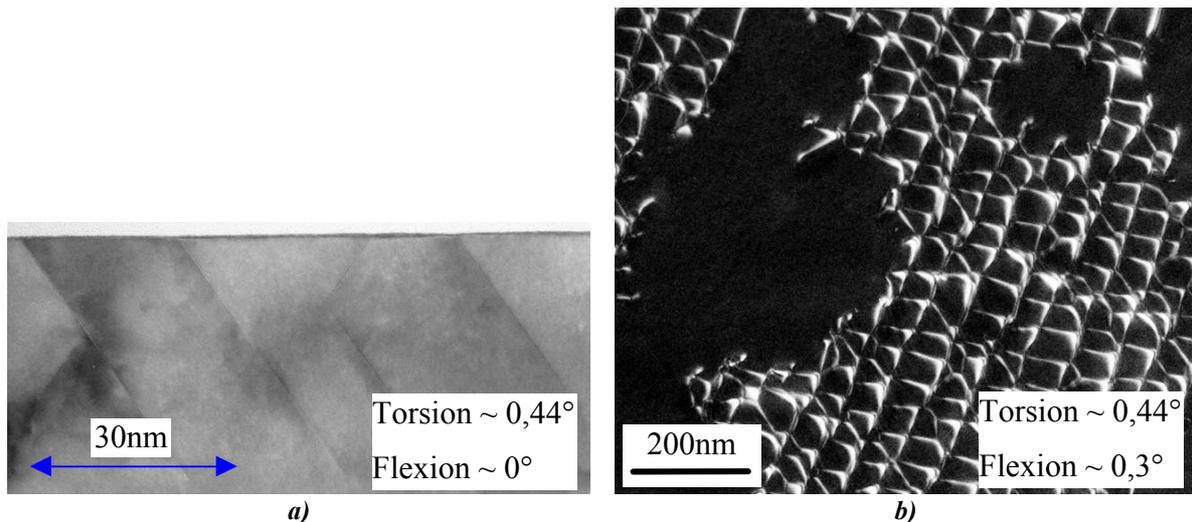


figure 74 : a) Après un amincissement important (de 200 à 30nm), pour un échantillon de torsion pur de $0,44^\circ$, toutes les dislocations de l'interface de collage ont disparu. Ce mouvement a cependant provoqué l'apparition de grandes dislocations traversantes. b) Malgré la présence de dislocations mixtes, l'interface de collage est toujours instable, lors d'une oxydation sacrificielle, pour un échantillon où l'angle de torsion est de $0,44^\circ$, l'angle de flexion de $0,3^\circ$ et le film aminci de 200 à 30nm.

A.4.2 Amincissement chimique

Il est tout de même possible d'obtenir un film superficiel de silicium avec une épaisseur inférieure à 10nm tout en conservant intact le joint de grains quels que soient les angles de torsion et de flexion. Le silicium est en effet un matériau qui présente une transition ductile/fragile entre 500 et 600°C. Si l'amincissement a lieu en dessous de cette température les dislocations ne peuvent pas bouger. En effet, même si la contrainte est trop forte, le cristal cassera mais ne se déformera pas [GEO 1987]. Un tel amincissement "à froid" peut se faire très facilement avec une attaque chimique. Nous avons ainsi aminci une portion de l'échantillon dont nous avons déjà parlé : le joint de pur torsion à $0,44^\circ$. De tous nos échantillons, c'est le joint de grains qui présente la densité de dislocations la plus faible et donc l'interface de collage la plus instable. La figure 75 nous montre alors bien, en coupe, un film de 5nm où l'interface de collage est toujours intacte.

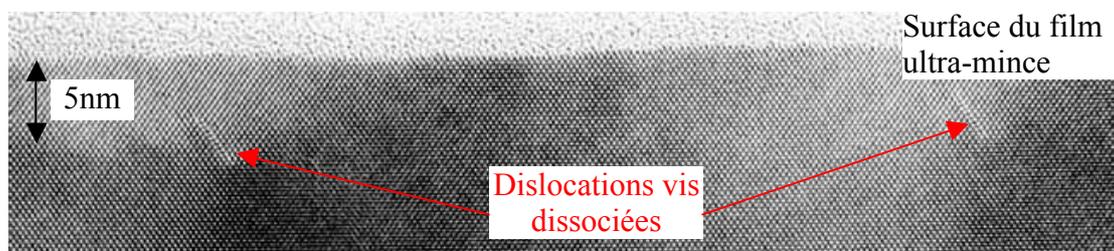


figure 75 : Vue MET en coupe d'un échantillon, dont l'angle de torsion est de $0,44^\circ$, aminci par voie chimique de 200 à 5nm. Nous pouvons remarquer que la rugosité de la surface du film ultra-mince est plus importante avec cette technique d'amincissement qu'avec l'oxydation sacrificielle.

A.4.3 Discussion sur le mouvement des dislocations

Hypothèse sur les causes du mouvement

Diverses origines sont envisageables pour expliquer le mouvement des joints de grains. Tout d'abord, lorsque la surface s'approche de l'interface, une force apparaît qui attire chaque dislocation hors du cristal. En effet, lorsque le champ de déformation d'une dislocation est coupé par une surface, cela modifie le champ de contraintes locales et engendre une "force image" qui agit sur la dislocation. Ce système "dislocation-surface" est modélisé par un système "dislocation-dislocation" en créant une dislocation fictive placée de l'autre côté de la surface. Cette dislocation fictive, *image* de la première par rapport à la surface, engendre une force qui attire la première dislocation hors du cristal. Nous pouvons comprendre que cette force soit attractive puisque, pour une dislocation, une surface est un puits de potentiel. Son énergie y est en effet nulle car, si la dislocation y parvient, elle disparaît. L'attraction d'une dislocation par une surface peut donc se comprendre en terme de minimisation d'énergie. Le même phénomène se produit, si, à la place de la surface, c'est une deuxième interface avec un autre matériau qui s'approche. La force image va alors dépendre des caractéristiques de ce matériau qui, dans notre cas, est de l'oxyde formé lors de l'oxydation sacrificielle. En fait, cette force va dépendre des coefficients de cisaillement (μ) des matériaux considérés : $F=(\mu_1-\mu_2)K/h$ où K est une constante et h l'épaisseur du film. Dans cette étude μ_1 est égal à μ_{Si} (7,96) et μ_2 est soit égal à μ_{SiO_2} soit égal à zéro (μ_{vide}). Pour l'oxyde, nous ne nous sommes pas intéressés à la valeur de son coefficient de cisaillement car, à haute température, le SiO_2 flue et ses constantes élastiques chutent. Il y a alors très peu de différence entre une surface libre et une surface recouverte d'oxyde du point de vue de la force image (ce qui ne sera pas vrai à toutes les températures lors de recuit ultérieur). Avec la dépendance en $1/h$ de cette force, il est clair que plus une surface (ou une interface) est proche de l'interface de collage, plus la force image sera importante. Pour éviter qu'une dislocation ne parte vers la surface de nos substrats auto-organisant, il faut donc veiller à choisir une épaisseur du film pas trop faible par rapport à la désorientation cristalline imposée entre les deux cristaux. Il faut cependant faire attention à ne pas avoir un film trop épais si nous voulons toujours utiliser le champ de contrainte des dislocations lors du dépôt des nanostructures. Il y a un compromis à trouver.

Une autre origine possible au mouvement de joint de grains peut être la contrainte engendrée par la formation ou la présence de l'oxyde sacrificiel. Une maille de silicium occupe en effet environ deux fois plus de place une fois oxydée qu'avant la pénétration des atomes d'oxygène. L'oxyde ne pouvant s'étendre parallèlement à la surface, c'est perpendiculaire à cette dernière que se passe la dilatation. Lorsque 200nm de silicium sont transformés en oxyde, on obtient

une couche d'environ 400nm. Cette dilatation génère bien évidemment de la contrainte, principalement à l'intérieur des couches de silicium qui se situent juste sous le front d'oxydation. Par ailleurs, une oxydation de ce type ne peut en général se faire qu'au-dessus de 700°C. Or le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde est égal à 15% de celui du silicium (à 700°C, le coefficient linéaire de dilatation est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ pour le silicium et de seulement $3,7 \cdot 10^{-5}$ pour l'oxyde. Pour le silicium entre 20 et 1327°C : $\Delta l/l = -0,071 + 1,887 \cdot 10^{-4}T + 1,934 \cdot 10^{-7}T^2 - 4,544 \cdot 10^{-11}T^3$. Pour l'oxyde entre 20 et 977°C : $\Delta l/l = -0,014 + 4,028 \cdot 10^{-5}T + 2,733 \cdot 10^{-8}T^2 - 1,541 \cdot 10^{-11}T^3$). Une fois l'oxydation terminée, le retour à température ambiante va donc, lui aussi, générer de la contrainte. Nous avons donc deux sources de contraintes qui peuvent être capables, tant que le silicium est au-dessus de 600°C (température de transition ductile/fragile), de faire bouger les dislocations d'interface.

Une dernière hypothèse peut être avancée pour expliquer le mouvement du joint de grains. Lors d'une oxydation, l'oxygène, en pénétrant dans le cristal, éjecte quelques atomes de silicium de leur site cristallographique. Ces atomes diffusent ensuite dans le silicium sous forme d'interstitiels et leur présence favorise beaucoup le mouvement des dislocations.

Détermination de l'hypothèse la plus probable

Pour confronter ces diverses hypothèses, nous avons réalisé plusieurs expériences. Nous nous sommes principalement servis d'échantillons collés à 0,44° sans désorientation de flexion. Comme nous l'avons vu plus haut, ce joint de grains est très instable et commence déjà à bouger lorsque le film passe de 180 à 160nm avec la formation de seulement 40nm d'oxyde.

Nous avons réalisé un recuit à 900°C, non oxydant, sur une portion de l'échantillon test dont le film de silicium était de 180nm d'épaisseur et recouvert de 400nm de SiO₂. Nous avons alors vérifié qu'avec une couche d'oxyde 10 fois plus épaisse que lors de l'amincissement par oxydation sacrificielle, l'interface de collage n'a pas bougé après le retour à température ambiante malgré les contraintes engendrées par l'oxyde de 400nm. Bien que l'épaisseur du film de silicium soit supérieure à 160nm, vu la différence d'épaisseur des films d'oxyde, cette expérience semble bien montrer que les contraintes de dilatation thermique et la force image ne sont pas responsables du départ des dislocations lors de l'amincissement de 180 à 160nm du film de silicium du substrat auto-organisant décrit plus haut. Pour se placer dans des conditions de film de silicium plus mince, nous avons réalisé une deuxième expérience pour laquelle nous avons préparé le même type d'échantillon mais en amincissant à 70nm le film du SOI avant le collage moléculaire. Après le recuit de stabilisation à haute température des deux plaquettes collées, l'interface de collage s'est formée avec toutes les dislocations attendues malgré la faible épaisseur du film et l'importante couche d'oxyde enterrée du SOI. Il est possi-

ble d'imaginer que le substrat de silicium du SOI empêche l'oxyde de se dilater et d'imposer de la contrainte à l'interface de collage lors du recuit. Une dernière expérience intéressante sur cet échantillon serait de recuire cette structure, après le retrait du substrat, sans retirer l'oxyde de 400nm du SOI. Si l'interface est toujours intacte, cela prouverait que l'oxydation même du silicium est seule à l'origine du mouvement du joint de grains comme lors de l'amincissement de 180 à 160nm de l'échantillon décrit au début de ce paragraphe. Les problèmes de dilation thermique ou de force image ne seraient alors pas responsables du mouvement des dislocations, du moins à ces épaisseurs de film (70nm). La présence d'interstitiels de silicium ou la contrainte induite par le front d'oxydation semblerait alors être des éléments importants pour la stabilité de l'interface de collage des substrats auto-organisant.

Nous avons ensuite essayé de déterminer si, pour des films beaucoup plus minces (<50nm), la force image peut réussir à faire bouger ou non les dislocations. Pour cela, nous avons recuit sous vide un échantillon test aminci par voie chimique. A 600° pendant une heure, avec un film de 25nm, les dislocations ne bougent pas. A 800° pendant une heure, avec un film de 10nm, le joint de grains commence à bouger. Il est cependant important de souligner que la rugosité de surface de ce film de 10nm était très importante (0,26nm RMS) avant le recuit et qu'elle s'est énormément accentuée après le traitement sous vide comme on peut le voir sur la figure 76. Une plaquette de silicium rugueux recuit sous vide à cette température montre aussi, malgré l'absence de dislocations, une instabilité de surface qui conduit à l'apparition des mêmes "crevasses" en surface. Il est donc difficile de conclure, sur cet échantillon, que ce sont les dislocations qui, en bougeant, ont induit l'évolution de la surface et non l'inverse.



figure 76 : Vue MET d'un film aminci à 10nm par voie chimique et recuit sous vide à 800°C. La surface s'est creusée de façon importante.

Il faudrait donc recommencer l'expérience avec un film de silicium plus épais (25nm) pour que l'instabilité de surface n'atteigne pas l'interface de collage. Si les dislocations ne bougent pas, même à 800°C avec un film tout de même relativement mince (25nm), cela prouverait que la force image ne commence à se faire sentir que pour des épaisseurs de film extrêmement faibles pour rapport à la distance entre dislocations. En effet, dans cet exemple, nous n'aurions ici qu'un facteur 1/2 entre l'épaisseur du film et la distance entre dislocations.

Les solutions au mouvement des dislocations

Comme nous l'avons déjà souligné, le moyen le plus simple pour empêcher les dislocations de sortir de l'interface est d'amincir le film avec un procédé où la température du silicium ne dépasse pas 500-600°C, par exemple avec un amincissement chimique.

Il est aussi possible de ne travailler qu'avec des substrats auto-organisant qui présentent une densité de dislocations vis et mixtes suffisante pour que les deux réseaux soient ancrés à l'interface de collage. Cette solution limite cependant beaucoup le choix des angles de collage et donc le choix de la période des champs de contraintes utilisés pour l'auto-organisation. Cette solution, en revanche, présente l'avantage de pouvoir préparer la surface du film ultra-mince, pour le dépôt des nanostructures, avec des traitements thermiques à hautes températures. Il est en effet très difficile de préparer une surface de silicium pour l'épitaxie en restant à des températures en dessous de 500-600°C.

Le mode d'amincissement final des films de silicium transférés n'est pas sans conséquence pour l'interface de collage. Avec l'utilisation d'une oxydation sacrificielle, les dislocations du joint de grains peuvent bouger et disparaître à la surface du film lorsque les angles de collage sont suffisamment faibles. Il est tout de même possible d'obtenir des films avec des épaisseurs extrêmement faibles (<10nm) en amincissant le silicium à basse température (inférieure à 500-600°C). En effet, en dessous de la température de transition ductile/fragile, les dislocations ne peuvent pas bouger de l'interface de collage. Un amincissement chimique à température ambiante permet donc, quels que soient les angles de collage de torsion ou de flexion, d'obtenir un film ultra-mince de silicium avec une interface de collage intacte. Cette étape d'amincissement final n'est donc pas un obstacle important pour la fabrication des substrats auto-organisant. Il faudra cependant vérifier que l'étape d'amincissement que nous aurons choisie ne gêne pas le dépôt et l'auto-organisation des nanostructures.

A.5. Variation et mesure du champ de contrainte induit par le réseau

Les réseaux de dislocations dus au raccordement cristallin doivent générer des champs de contraintes périodiques qui entraînent des déplacements périodiques des atomes du cristal. Ce sont ces déplacements périodiques du réseau cristallin que nous souhaitons utiliser à la surface des films ultra-mince pour organiser la croissance de nanostructures. C'est pourquoi nous

avons réalisé des mesures de GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) pour mettre en évidence les champs de contraintes à l'interface et dans l'épaisseur du film ultra-mince.

A.5.1 Description de la technique GIXRD

Cette technique utilise, comme la microscopie électronique, le phénomène de diffraction et analyse les intensités diffractées autour des pics de Bragg choisis. Ces intensités sont, comme en MET, caractéristiques des plans déformés et donc du champ de déplacement des dislocations. Cette technique utilise une configuration très particulière : "*l'incidence rasante*", ce qui leur permet d'être sensibles au film ultra mince ou à la surface de ce film. L'incidence rasante est décrite en annexe III .2 de ce chapitre.

Nous ne reviendrons pas sur le principe de la diffraction des rayons X par un cristal qui est très largement décrit dans la littérature. Nous souhaitons mesurer, avec cette technique, le champ de déformation induit par les réseaux de dislocations d'interfaces [HOW 1998]. Le vecteur de Burgers des dislocations vis étant, pour des angles de torsion pas trop importants, orienté le long de l'axe $\langle 110 \rangle$, leur champ de déplacement est donc perpendiculaire aux directions $\langle 110 \rangle$. Comme le réseau de dislocations vis est carré, les quatre familles de plans cristallographiques $\{110\}$ vont être périodiquement modulées. C'est donc la diffraction dans cette direction $\langle 110 \rangle$ qui devrait nous permettre de mesurer, le plus facilement, les déplacements engendrés par ce type de dislocations. Malheureusement le facteur de structure de la raie $\{110\}$ est nul pour le silicium. En revanche, celui de la raie $\{220\}$ est assez grand, l'intensité diffractée par ces plans est donc assez importante. En outre, les plans cristallographiques $\{220\}$ étant pratiquement (aux erreurs de coupe près du cristal) perpendiculaires à la surface de l'échantillon, nous allons pouvoir travailler en incidence rasante, ce qui, comme nous l'avons déjà expliqué est très intéressant pour étudier une interface aussi proche de la surface que celle dont nous disposons.

Quant aux dislocations de flexion, elles ne sont pas alignées le long des directions $\langle 220 \rangle$ puisqu'elles doivent rattraper la désorientation de flexion qui dépend des écarts d'angle de coupe des deux cristaux de départ. Leur champ de contrainte va tout de même perturber de façon périodique les plans cristallographiques $\{220\}$. Nous allons donc aussi pouvoir être sensibles à ce type de dislocations, mais, comme nous allons l'expliquer, les pics satellites de diffraction qu'elles vont produire ne seront pas dans la direction $\langle 220 \rangle$. Cette raie est donc bien adaptée à l'étude des dislocations d'interface de nos substrats auto-organisant. Nous allons maintenant expliquer la figure de diffraction à laquelle nous pouvons nous attendre lors de la mesure.

Les caractéristiques générales du champ de diffraction sont exprimées dans le cadre de la théorie des perturbations d'un milieu continu [CHA 1973]. L'amplitude diffusée, $F(\mathbf{k})$ est exprimée en fonction de la densité électronique non perturbée, $F_0(\mathbf{k})$:

$$F(\mathbf{k})=F_0(\mathbf{k})+(1/(2\pi)^3)F_0(\mathbf{k})\otimes A(\mathbf{k})$$

$$\text{avec } F(\mathbf{k}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad F_0(\mathbf{k}) = \int \rho_0(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$A(\mathbf{k}) = \int a(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1+a(\mathbf{r})]$$

\mathbf{k} le vecteur d'onde incident, \mathbf{r} un vecteur du cristal dans l'espace réel, ρ la densité électronique du cristal et $a(\mathbf{r})$ exprime la perturbation de la densité électronique induite par les dislocations.

Si nous modélisons la perturbation périodique des dislocations par une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{q} :

$$a(\mathbf{r})=a_0 \cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\varphi_a)$$

φ_a est une phase arbitraire.

Les pics du réseau réciproque \mathbf{k}_i , correspondant à $F_0(\mathbf{k}_i)$, produisent alors des pics supplémentaires positionnés, d'après l'équation ci-dessus, en $\mathbf{k}_i \pm m\mathbf{q}$ où m est un nombre entier qui donne l'ordre du pic supplémentaire. Si cette modulation de la densité électronique est orientée le long de la direction $\langle 220 \rangle$, \mathbf{q} est alors parallèle à cette direction, et les pics satellites dus à $a(\mathbf{r})$ seront, dans l'espace réciproque, aussi le long de $\langle 220 \rangle$.

Pour la combinaison de deux perturbations $a(\mathbf{r})$ et $b(\mathbf{r})$ ($b(\mathbf{r})=b_0 \cos(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}-\varphi_b)$) correspondant, par exemple, aux champs de déformation des dislocations de torsion et de flexion, l'équation précédente s'applique deux fois et nous avons :

$$F(\mathbf{k})=F_0(\mathbf{k})+(1/(2\pi)^3)F_0(\mathbf{k})\otimes(A(\mathbf{k})+B(\mathbf{k}))+(1/(2\pi)^6)F_0(\mathbf{k})\otimes A(\mathbf{k})\otimes B(\mathbf{k})$$

avec les mêmes définitions que précédemment.

Le deuxième terme va nous donner des pics satellites positionnés en $\mathbf{k}_i \pm m\mathbf{q}$ et $\mathbf{k}_i \pm n\mathbf{p}$. Le troisième terme montre que les pics supplémentaires de la première modulation en $\mathbf{k}_i \pm m\mathbf{q}$ donneront lieu, eux aussi, à des satellites aux positions $\mathbf{k}_i \pm m\mathbf{q} \pm n\mathbf{p}$. Il faut aussi noter que les pics de Bragg \mathbf{k}_i sont aussi bien les pics du substrat que ceux de la couche. Nous allons donc avoir des pics satellites du pic de Bragg du substrat et des pics satellites du pic de Bragg de la couche. Nous obtenons alors, dans l'espace réciproque et en ne considérant qu'une direction $\langle 220 \rangle$, les positions des pics schématisés dans la figure 77a avec seulement une seule désorientation de torsion et la figure 77b avec les deux désorientations. Sur la figure 77b, pour simplifier, seule une partie des satellites des dislocations vis est représentée.

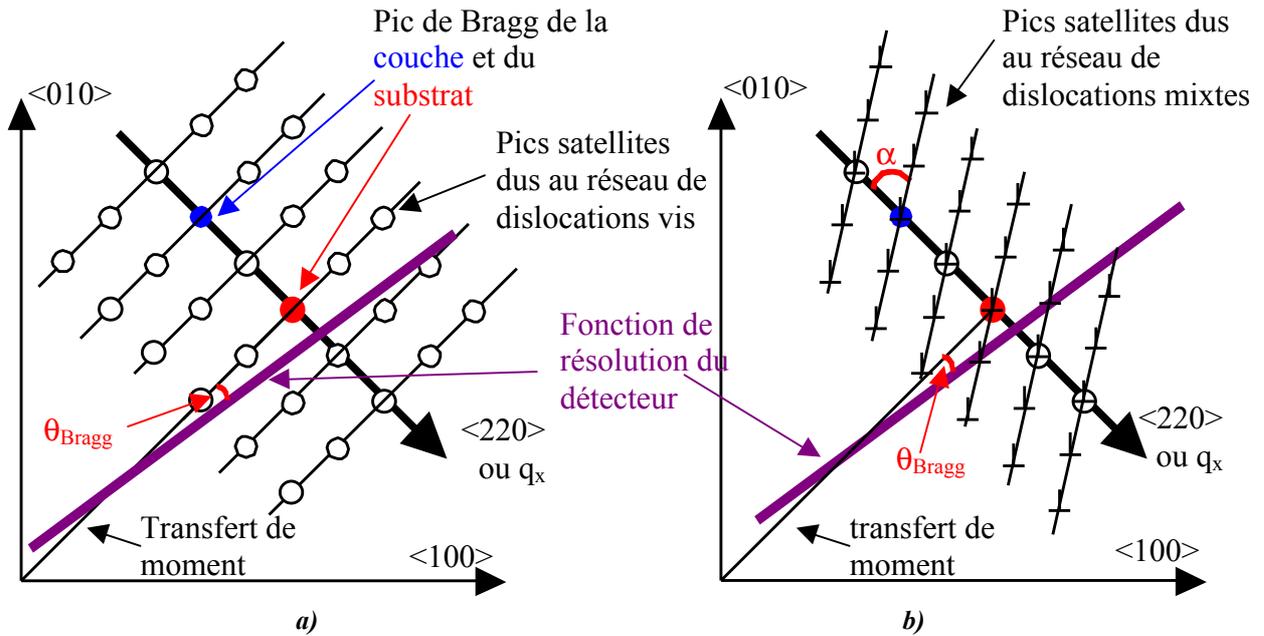


figure 77 : a) Schéma, dans l'espace réciproque, des pics de diffractions attendus avec un collage de deux cristaux de silicium où seule la désorientation de torsion est présente. Les pics satellites des dislocations vis sont représentés par des cercles vides. Nous voyons ici un réseau carré de pics satellites de pas $2p/d_{\text{vis}}$. b) Toujours dans l'espace réciproque, nous voyons maintenant les pics de diffraction attendus avec la désorientation de flexion en plus. Les pics satellites des dislocations de flexion sont représentés par ^ et leur direction fait un angle α avec la direction $\langle 220 \rangle$. Seule une partie des satellites des dislocations vis est représentée pour simplifier la figure. Nous avons rajouté sur ces figures la fonction de résolution de l'appareil de mesure. Cette fonction de résolution fait un angle q_{bragg} avec le transfert de moment qui est perpendiculaire à $\langle 220 \rangle$ (cf. figure 78). Nous avons représenté une seule direction $\langle 220 \rangle$.

Il est intéressant de voir, sur la figure 77, qu'un pic dû aux dislocations vis se trouve entre les deux pics de Bragg. En effet, d'après la formule de Frank, pour de faibles angles de rotation, ψ , la distance, d_{vis} , entre deux dislocations est :

$$d_{\text{vis}} = \frac{a\sqrt{2}}{2y}$$

La distance entre un pic de Bragg et son premier satellite est donc, dans l'espace réciproque :

$$\Delta q_{\text{vis}} = \frac{2p}{d_{\text{vis}}} = \frac{2p}{\frac{a\sqrt{2}}{2y}}$$

Le pic de Bragg des plans [220] est à la position :

$$q_{220} = \frac{2p}{a_{220}} = 2 * \frac{2p}{a_{110}} = 2 * \frac{2p}{\frac{a\sqrt{2}}{2}}$$

Comme il y a un angle ψ entre les deux pics de Bragg, la distance, dans l'espace réciproque entre ces deux pics est :

$$\Delta q_{\text{Bragg}} = y * 2 * \frac{2p}{a\sqrt{2}} = 2 * \frac{2p}{\frac{a\sqrt{2}}{2}} = 2 * \Delta q_{\text{vis}}$$

Δq_{vis} est bien égal à la moitié de Δq_{Bragg} . Nous avons donc bien pour la diffraction des plans [220] un satellite dû aux dislocations vis entre les deux pics de Bragg (ce qui ne serait pas le cas autour des pics de diffraction des plans [110], mais ils sont éteints dans le silicium).

Sur la figure 77b, nous avons représenté la fonction de détecteur. Elle représente, dans l'espace réciproque, la surface mesurée par le détecteur, ce qui nous permet de détecter des pics dus aux dislocations vis ou aux dislocations mixtes qui se situent de part et d'autre de la direction $\langle 220 \rangle$. Cette surface dépend de la divergence du faisceau incident et du faisceau diffracté. Sans entrer dans le détail de l'origine de ces divergences, il est intéressant de noter que celle du faisceau incident va principalement dépendre de la divergence de la source de rayons X et des fentes de sélection qui sont placées en amont de l'échantillon, alors que celle du faisceau diffracté va principalement dépendre des fentes de sélection placées en aval de l'échantillon. La fonction de résolution du détecteur dépend donc des conditions expérimentales de mesure. Dans l'espace réciproque, sa largeur est liée à la divergence du faisceau incident et sa longueur à celle du faisceau diffracté [HOL 1999]. Par ailleurs, la divergence du faisceau diffracté étant perpendiculaire au rayon diffracté, elle fait un angle égal à l'angle de Bragg avec la normale des plans cristallins étudiés (cf. figure 78). La fonction de résolution du détecteur fait donc un angle θ_{bragg} avec le transfert de moment qui représente, dans l'espace réciproque, la normale des plans diffractants (cf. figure 77b).

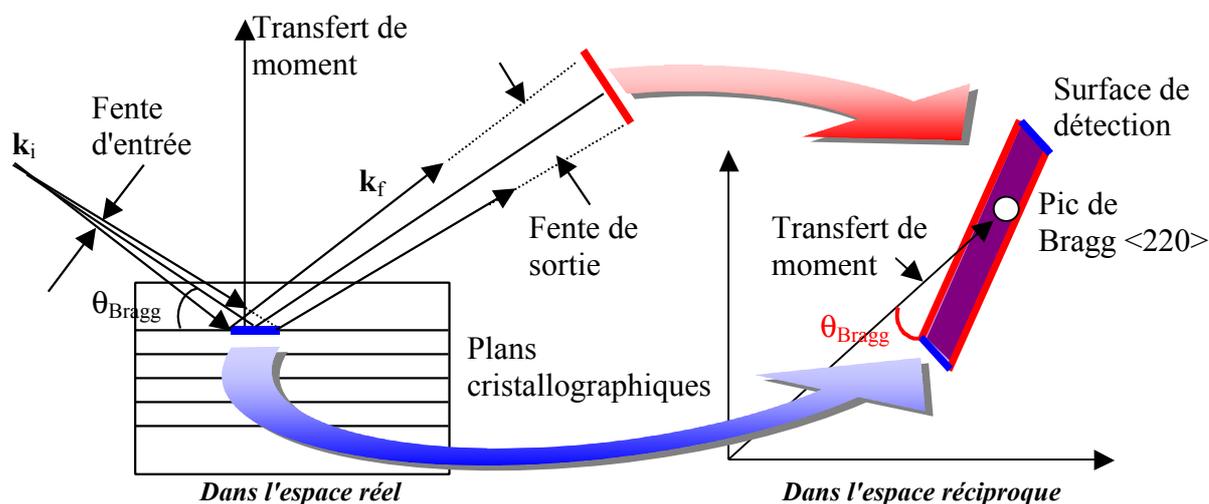


figure 78 : Formation de la surface de détection autrement appelée "fonction de résolution du détecteur". A partir de la divergence des faisceaux incident et réfléchis, on couvre une certaine surface de détection dans l'espace réciproque. Les bords de cette surface sont donc liés à l'amplitude et à la direction des deux divergences. Il est notamment très intéressant de voir que cette fonction de résolution fait un angle q_{Bragg} avec le transfert de moment. k_i est le vecteur d'onde incident et k_f le vecteur d'onde diffracté ($|k_i|=|k_f|=2\pi/\lambda$)

La mesure des pics satellites, leur position, le nombre d'ordre visible et leur intensité, donne des informations très intéressantes sur les angles de désorientation, la régularité des réseaux de dislocations et l'intensité des champs de contrainte. Nous pouvons, en effet, avoir une es-

timisation de l'intensité des satellites, par exemple, dans le cas d'un déplacement harmonique d'après Champeney [CHA 1973]. Une autre méthode, plus réaliste puisqu'elle tient compte de la nature des dislocations, consiste à calculer à partir de modèles analytiques les champs de déplacement réels sans les modéliser par des ondes planes [BON 1992, HIR 1992]. A partir des positions atomiques, il est alors possible en se plaçant dans l'espace réciproque par une transformée de Fourier de remonter à la figure de diffraction et de connaître l'intensité théorique de chaque pic en fonction des paramètres structuraux de nos échantillons.

Pour le moment, les spectres de diffraction réalisés nous ont permis de mesurer de façon très précise les angles de désorientations et de s'assurer notamment de l'absence d'un réseau de dislocations mixtes sur des surfaces relativement grandes (qq mm²), pour les substrats auto-organisant présentant seulement une désorientation de torsion. Les traitements théoriques devraient, en outre, nous permettre de mesurer les champs de déformations des différentes familles de dislocations et la régularité de leur réseau.

A cause de la densité relativement faible des dislocations, le volume total des plans déformés touché par le faisceau de rayons X est extrêmement faible même en incidence rasante. C'est pourquoi cette étude a été menée à l'ESRF afin de bénéficier d'une intensité de rayons X suffisante pour faire apparaître de nombreux pics satellites autour des pics de Bragg.

A.5.2 Champs de contraintes à l'interface

Système avec un seul réseau de dislocations

Sur le premier échantillon de torsion pur, nous avons mesuré la figure de diffraction suivante (cf. figure 79a). D'après la description du principe de la GIXRD, nous avons deux moyens pour mesurer l'angle de collage. Nous pouvons soit mesurer l'angle qui sépare les deux pics de Bragg (S et F) soit utiliser la distance entre un satellite et un pic de Bragg. Dans les deux cas, nous avons obtenu un angle de torsion de $0,43 \pm 0,01^\circ$, ce qui correspond bien aux mesures MET ($0,45 \pm 0,05^\circ$) (cf. figure 79b). Nous pouvons remarquer un nombre relativement faible de pics satellites de dislocations vis sur la figure 79a. En fait, lors de cette mesure, les fentes de sortie étaient très fermées, la fonction de résolution du détecteur nous permet donc simplement de mesurer les pics satellites des dislocations vis qui se trouvent le long de la direction $\langle 220 \rangle$ qui relie les deux pics de Bragg dans l'espace réciproque (cf. figure 77). Par ailleurs, la divergence du faisceau incident, sur la ligne que nous avons utilisée à l'ESRF, était relativement importante, ce qui explique la largeur assez importante des pics de diffraction.

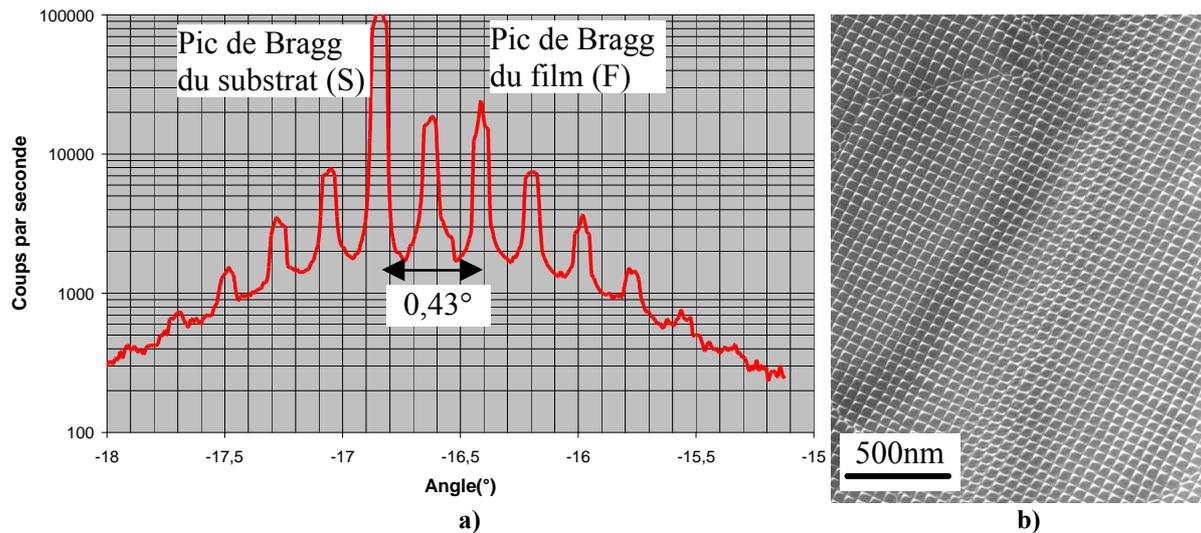


figure 79 : a) Figure de diffraction d'un échantillon de pure torsion dont l'angle de collage est de $0,45 \pm 0,05^\circ$ (mesuré en MET). Nous pouvons voir les deux pics de Bragg du substrat et du film (S et F) ainsi que les pics satellites situés sur la direction $\langle 220 \rangle$ qui relie les deux pics de Bragg dans l'espace réciproque. L'abscisse est suivant q_x (ici exprimé en $^\circ$) et l'ordonnée représente le nombre de coups par seconde reçus par le détecteur. b) Image MET en vue plane du même échantillon.

En utilisant une autre ligne de lumière où la divergence est beaucoup plus faible, sur un deuxième échantillon collé avec un angle de $0,43^\circ$, nous avons obtenu le spectre de diffraction de la figure 80.

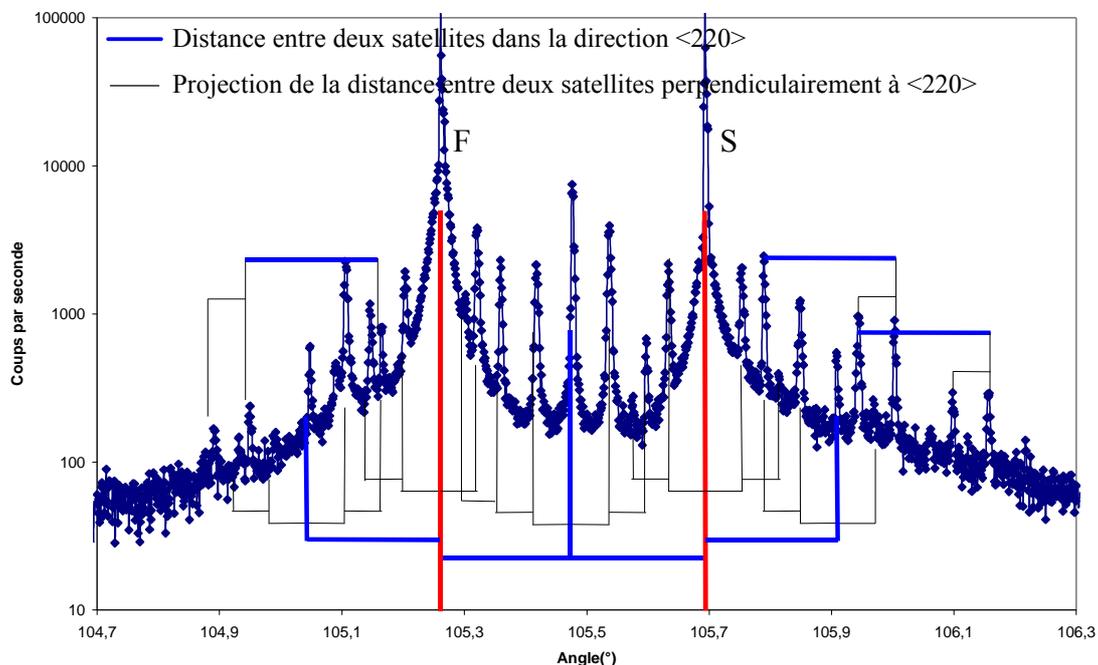


figure 80 : Spectre de diffraction d'un échantillon de pure torsion collé à $0,43^\circ$, réalisé sur une ligne où la divergence du faisceau incident est très faible. Pour effectuer cette mesure, nous avons laissé les fentes de sortie relativement ouvertes. Nous pouvons très nettement identifier les deux pics de Bragg du substrat et du film (S et F) et les satellites dus aux dislocations vis. La longueur de la fonction de résolution du détecteur dans l'espace réciproque est ici suffisamment grande pour faire apparaître non seulement les pics satellites qui se trouvent sur la direction $\langle 220 \rangle$ qui lie les deux pics de Bragg mais aussi les pics satellites qui se situent de part et d'autre de cette direction. L'abscisse est en q_x (exprimé ici en $^\circ$) et l'ordonnée représente le nombre de coups par seconde reçus par le détecteur.

Nous pouvons voir que les pics sont beaucoup mieux définis et que, grâce aux fentes de sortie suffisamment ouvertes, apparaissent de nombreux pics satellites des dislocations vis qui ne sont pas situés sur la direction $\langle 220 \rangle$ qui lie les deux pics de Bragg (en plus de ceux situés le long de cette direction). L'ouverture des fentes de sortie permet en effet d'avoir, dans l'espace réciproque, une fonction de résolution du détecteur relativement grande, et ainsi de détecter des ordres de diffraction situés de part et d'autre de la direction $\langle 220 \rangle$, contrairement à la figure 79a où seul les pics satellites situés sur cette direction étaient détectés. Nous avons mesuré, sur cet échantillon, une désorientation de torsion de $0,43^\circ$, identique à celle imposée lors du collage moléculaire sous infrarouge. Cette mesure se déduit aussi bien de la distance entre les pics de Bragg (S et F), de la distance entre des pics satellites parallèles à la direction $\langle 220 \rangle$ qui relie les deux pics de Bragg que de la projection de la distance de pics satellites perpendiculaire à cette direction.

Systeme avec deux réseaux de dislocations

L'interface de collage est un peu plus complexe, dans ce cas, car les deux types de dislocations sont présents. Nous avons mesuré un échantillon dont les angles de collage sont de $1,33 \pm 0,15^\circ$ pour la torsion et de $0,46 \pm 0,03^\circ$ pour la flexion (mesures effectuées en MET). Nous avons obtenu autour de la raie $\{220\}$ les pics de diffraction présentés sur la figure 81.

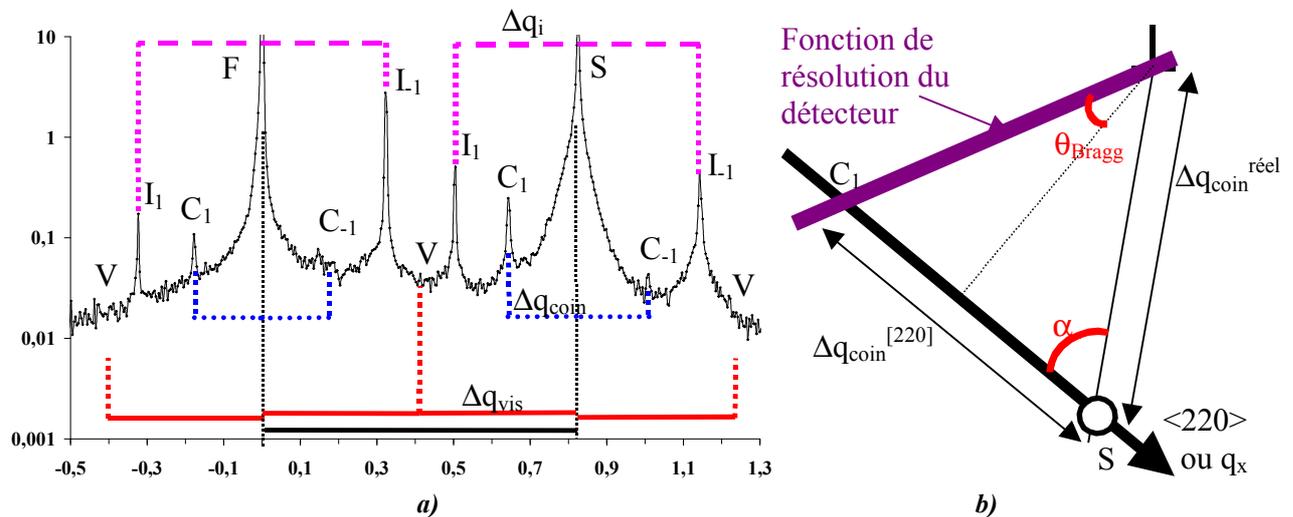


figure 81 : Figure de diffraction d'un échantillon dont les angles de collage sont de $1,33 \pm 0,15^\circ$ pour la torsion et de $0,46 \pm 0,03^\circ$ pour la flexion (mesuré en MET). L'abscisse est suivie par q_x (nm⁻¹) et l'ordonnée est en unité arbitraire. Nous pouvons voir les deux pics de Bragg du substrat et du film ultra-mince (S et F). V, C et I représentent respectivement les pics satellites des dislocations vis, mixtes, et ceux d'une modulation supplémentaire. Δq_{vis} , Δq_{coin} et Δq_i sont les distances entre un pic de Bragg et ses satellites dus aux dislocations vis, mixtes et à la troisième modulation. b) Portion agrandie de la figure 77b pour le calcul de $\Delta q_x(\text{flexion})^{réel}$ à partir de $\Delta q_x(\text{flexion})^{[220]}$ en fonction de q_{Bragg} et de α

Nous pouvons voir très nettement les deux pics de Bragg de la couche et du substrat (S et F), séparés par l'angle de torsion, ainsi que des pics satellites. Les pics satellites dus au réseau de

dislocations vis sont indexés par V. Ceux dus aux dislocations mixtes sont indiqués par C. Nous pouvons voir, sur la figure 81a, une modulation supplémentaire dont les satellites sont indexés par I. Nous ne savons pas encore quelle est l'origine de cette troisième modulation. L'interaction entre les vis et les mixtes pourrait peut être conduire à l'apparition d'une surstructure dans le champ de contrainte de cette interface de collage.

Pour cet échantillon, nous avons pu estimer le pas, Λ_s , des dislocations vis à $15,3 \pm 0,02 \text{ nm}$ ($\Delta q_{\text{Bragg}} = 0,821 \text{ nm}^{-1} = 2 * \Delta q_{\text{vis}} = 2 * 2\pi / \Lambda_s$, ce qui donne d'après la formule de Frank un angle de torsion de $1,43 \pm 0,01^\circ$ (ce qui est bien conforme à la mesure MET : $1,33 \pm 0,15^\circ$). La mesure l'angle de rotation est assez simple grâce à la présence des pics de Bragg. En revanche, le pas des satellites dus aux dislocations mixtes n'est qu'une projection de la distance réelle entre les satellites comme nous pouvons le voir sur la figure 78. Contrairement au cas de la figure 80, il n'est pas aussi simple de remonter à la distance réelle entre les satellites à partir de la distance mesurée. En effet, il faut tenir compte de l'angle α entre la direction des dislocations mixtes et la direction $\langle 220 \rangle$. La distance entre deux pics satellites, $\Delta q_{\text{coin}}^{[220]}$, va donc dépendre de α , $\Delta q_{\text{coin}}^{\text{réel}}$ et de θ_{Bragg} (cf. figure 81b). Nous connaissons θ_{Bragg} , mais nous avons deux inconnues α et $\Delta q_{\text{coin}}^{\text{réel}}$ pour une équation. Une deuxième mesure à un autre azimut, par exemple, $\langle -220 \rangle$, va alors nous donner une deuxième équation. En effet, en tournant de 90° le cristal, nous allons regarder la deuxième famille de pics satellites provenant du deuxième réseau de plans cristallographiques $\langle -220 \rangle$. Pour les pics satellites des dislocations vis, les deux réseaux de vis étant orthogonaux, cela ne change rien à la figure de diffraction. En revanche, dans l'espace réel, le réseau de dislocations mixtes est unique et dans une seule direction. Lors de cette deuxième mesure, la direction des satellites de ce réseau va donc faire un angle $\alpha + \pi/2$ avec la direction $\langle -220 \rangle$. Nous obtiendrons donc une deuxième équation reliant $\Delta q_{\text{coin}}^{[-220]}$, $\Delta q_{\text{coin}}^{\text{réel}}$, α et θ_{Bragg} . En combinant les deux équations, nous pouvons alors remonter à α et au pas des dislocations de flexion.

Pour l'angle de flexion, nous avons mesuré respectivement $\Delta q_{\text{coin}}^{[220]} = 0,1785 \pm 5.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ et $\Delta q_{\text{coin}}^{[-220]} = 0,108 \pm 5.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$. Avec de simples considérations géométriques, d'après la figure 77b, nous avons :

$$\Delta q_{\text{coin}}^{\text{réel}} = \Delta q_{\text{coin}}^{[220]} (\cos(\alpha) + \sin(\alpha) \text{tg}(\theta_{\text{Bragg}}))^{-1}$$

$$\Delta q_{\text{coin}}^{\text{réel}} = \Delta q_{\text{coin}}^{[-220]} (\sin(\alpha) - \cos(\alpha) \text{tg}(\theta_{\text{Bragg}}))^{-1}$$

$q_{\text{Bragg}} = 14,0512^\circ$ est l'angle de Bragg de la raie [220] et α l'angle entre la direction $\langle 220 \rangle$ et les lignes de satellites des dislocations de flexion.

De ces équations, nous pouvons très facilement obtenir que la distance entre dislocations mixtes est de $31 \pm 0,1 \text{ nm}$, ce qui correspond à un angle de flexion de $0,501 \pm 0,002^\circ$. Comme nous

pouvons le constater, ces mesures sont en parfait accord avec les mesures de microscopie électronique ($0,46 \pm 0,03^\circ$ d'angle de flexion). De la même façon, nous avons trouvé, pour la modulation supplémentaire qui apparaît aussi sur l'azimut $\langle -220 \rangle$ avec un Δq_i légèrement différent, une période de $19,9 \pm 0,1$ nm. L'introduction de cette modulation supplémentaire permet de retrouver les valeurs obtenues en microscopie électronique pour les pas des réseaux de dislocations vis et mixtes. Nous pouvons remarquer que le pas des dislocations mixtes est à peu près le double de celui des vis. Cela pourrait peut être conduire à l'apparition d'une surstructure, dont le pas serait de 20 nm, comme un "battement" entre les périodes des champs de contraintes qui provoquerait l'apparition d'un champ de contraintes supplémentaire.

De ce type de mesure, nous pouvons aussi exploiter l'intensité des pics satellites pour remonter à l'intensité de champs de déplacements induits par ces dernières. Mais, il faut faire attention de ne pas exploiter trop vite ces intensités mesurées. En effet, dans ce type de mesure, il ne faut pas oublier que l'intensité des pics satellites est modulée par une fonction qui dépend de l'extension du champ de déformation de chaque dislocation. L'exploitation de l'intensité des pics satellites demande une simulation rigoureuse des différents champs de déplacement pour pouvoir remonter à l'intensité des champs de contraintes des deux familles de dislocations. En particulier, il n'est pas possible de faire un lien direct entre le rapport des intensités des pics satellites et le rapport des intensités des champs de contraintes des dislocations vis et mixtes. De telles simulations sont en cours de développement et devraient permettre d'exploiter prochainement l'intensité des pics satellites.

Il est tout de même très intéressant de noter, que l'intensité des pics satellites due aux dislocations vis, comparée aux intensités des pics de Bragg, est plus importante, dans les échantillons de torsion pur où l'angle de torsion est de $0,44^\circ$ que dans celui où l'angle de torsion est de $1,43^\circ$ avec la présence de dislocations mixtes. Une grande distance entre les dislocations vis pourrait en effet provoquer un développement relativement important du champ de contraintes, parallèlement et perpendiculairement à l'interface, et ainsi augmenter le volume des plans déformés qui participent à la diffraction. Une autre hypothèse pourrait se baser sur l'absence d'interactions entre les deux familles de dislocations. Dans le dernier échantillon, le champ de déformation des dislocations mixtes atténuerait peut être celui des dislocations vis. La comparaison, avec l'appui de simulations rigoureuses des spectres de diffraction, devrait donc s'avérer très intéressante non seulement pour la mesure de l'intensité mais aussi pour caractériser l'interaction des champs de déformations des différentes familles de dislocations.

Il est tout de même intéressant de noter que la comparaison entre les intensités des pics satellites des dislocations vis des deux types d'échantillons semble confirmer qu'il est préférable de

travailler avec des angles de torsion faible si nous voulons que le champ de contraintes se propage le plus loin possible dans le film ultra-mince.

A.5.3 Champs de contraintes à l'intérieur du film ultra-mince

Avec cette technique de caractérisation, il est possible de mesurer la décroissance des champs de déformations induits par les dislocations dans l'épaisseur du film ce qui est très intéressant pour caractériser l'influence des dislocations à la surface des films ultra-minces. Il faut pour cela mesurer la décroissance des pics de diffraction, dans l'espace réciproque, le long de q_z qui est, dans cette expérience, aligné avec la normale de l'échantillon. En fait, nous avons répété les mesures précédentes de diffraction en utilisant cette fois une barrette verticale composée d'un grand nombre de détecteurs. Nous mesurons alors une cartographie de l'espace réciproque et, pour l'échantillon présentant les deux types de dislocations, nous obtenons la figure 82.

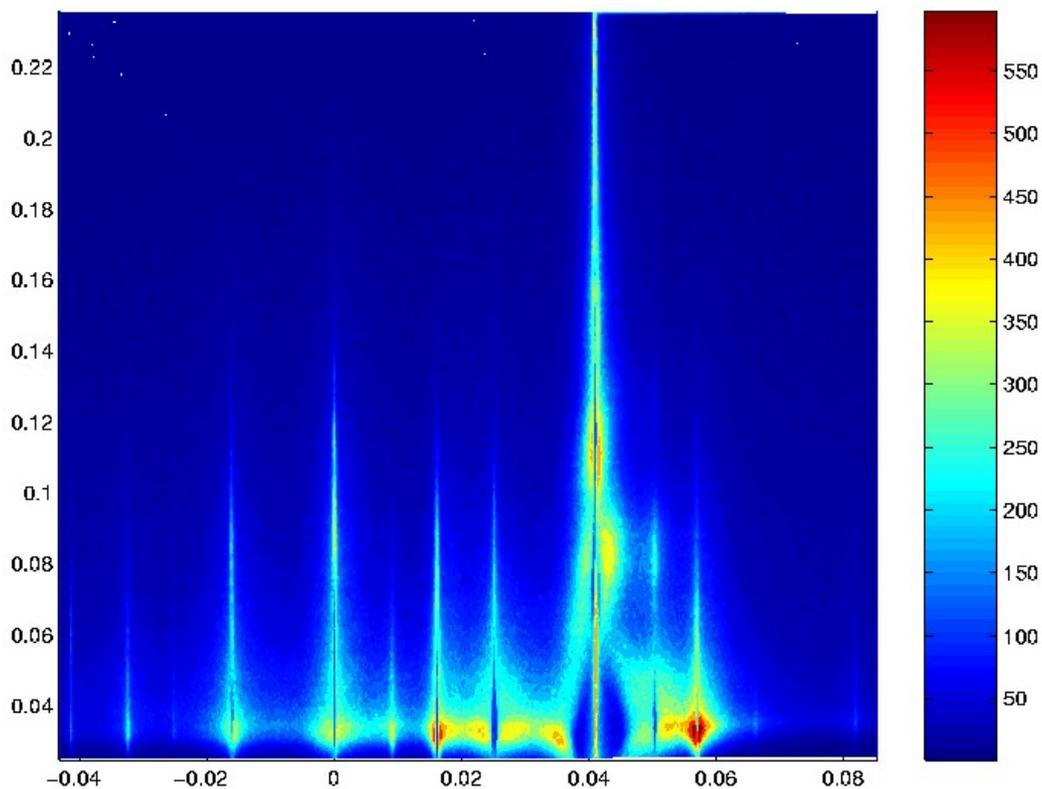


figure 82 : Mesure de la décroissance des pics de diffraction le long de q_z . L'abscisse est toujours suivant $q_x(\text{Å}^{-1})$ (nous avons divisé par deux les valeurs des abscisses), l'ordonnée est suivant $q_z(\text{Å}^{-1})$ et l'échelle de couleur est en unité arbitraire pour représenter l'intensité mesurée par le détecteur.

Mis à part pour les pics du substrat et de la couche dont la décroissance ne représente que l'arrêt abrupt de leurs plans $\{220\}$ à l'interface de collage, nous pouvons mesurer, pour chaque pic satellite son taux de décroissance. Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, simplement utilisé une loi exponentielle de type $z=t_1 e^{-x/t_2}$. Pour le paramètre t_2 qui nous intéresse, nous avons trouvé un taux de décroissance exponentiel de 2,5nm pour les dislocations vis et

de 5nm pour les dislocations mixtes. Le champ de contrainte des dislocations mixtes décroît donc beaucoup moins vite que celui des dislocations vis. Ce qui est cohérent avec les calculs en théorie élastique de Bourret ou de Romanov et al.. Le contrôle en épaisseur du film ultra-mince de silicium est, par conséquent, beaucoup plus critique pour l'utilisation des dislocations vis que pour celle des dislocations mixtes. Ce type de données est très utile lors de la sélection de différents échantillons à différentes épaisseurs pour tester les capacités d'organisation des deux familles de dislocations lors d'un dépôt de nanostructures.

De plus, de telles mesures peuvent nous donner beaucoup plus de renseignements que le simple taux de décroissance. Nous pourrions notamment déduire les valeurs des champs de déformations, dans l'épaisseur du film, en fonction de l'épaisseur de ce dernier en répétant la mesure sur différents substrats auto-organisant possédant les mêmes angles de collage avec des épaisseurs de films différentes. Il faut pour cela utiliser une simulation très rigoureuse de l'intensité des pics de diffraction, notamment le long de q_z en s'appuyant, comme dans le paragraphe précédent, sur des simulations des déplacements atomiques. Cette étude, en cours, devrait permettre d'établir des cartographies de l'espace réciproque et, en confrontant ces cartographies avec les mesures expérimentales, de déduire l'allure exacte des champs de déformations de ces dislocations d'interface.

La technique utilisant la diffraction X en incidence rasante autour de la raie {220} nous a donc permis de caractériser les réseaux de dislocations d'interfaces en mesurant leur pas, leur direction et les réseaux de champs de déformations qu'ils engendrent. Il est possible de mesurer la décroissance de ces champs de déformation vers la surface des films ultra-minces de silicium. L'exploitation complète de ces données va nécessiter une simulation rigoureuse des champs de déplacements des différentes dislocations pour pouvoir extraire l'intensité de ces champs de déplacements depuis l'interface de collage jusqu'à la surface des films.

B. Surface des substrats auto-organisant

Nous allons maintenant caractériser l'évolution de la surface de ces substrats auto-organisant lors de traitements chimiques et thermiques. Cette étude nous permet en fait de regarder comment les réseaux de dislocations enterrées modifient la physico-chimie de la surface et la stabilité des substrats auto-organisant vis-à-vis des traitements nécessaires à la préparation de leur surface pour les dépôts de nanostructures. Nous avons réalisé deux types de traitement : des recuits sous vide pour la préparation des surfaces à l'épitanie et une oxydation très fine, d'environ 1,2nm, pour le dépôt de nanocristaux de silicium.

Les périodes des champs de contraintes ainsi que les champs de déplacement induits par les réseaux de dislocations étant relativement faibles, nous nous attendons à de petites modifications topologiques des surfaces, nous avons donc utilisé des techniques de microscopie en champ proche pour caractériser la surface "préparée" des substrats auto-organisant. Ce sont le STM et l'AFM, décrits en annexe III .3 et III .4 , qui vont nous permettre de caractériser de façon très fine la surface de ce nouveau type de substrat. De plus, avec le STM que nous utilisons, il est possible de chauffer les échantillons entre deux mesures et comme les échantillons sont sous ultra-vide (10^{-11} torr), nous pouvons étudier la surface avec différents recuits sans risquer de la contaminer ou de l'oxyder pendant le chauffage.

B.1. Modification de la topographie de la surface lors de recuit sous vide.

La première étude que nous avons menée a été de regarder l'évolution des films ultra-minces de silicium après un recuit sous vide. Nous avons notamment comparé l'évolution des deux types de surfaces obtenues avec les deux différentes techniques d'amincissement, l'oxydation sacrificielle et l'amincissement chimique.

B.1.1 Après un amincissement par oxydation sacrificielle

Les films ultra-minces obtenus par oxydation sacrificielle présentent l'avantage de posséder, après désoxydation par de l'acide fluorhydrique, une rugosité de surface très faible ($\sim 0,13$ nm RMS). Expérimentalement, nous avons retiré l'oxyde sacrificiel avec du HF 10% (60nm/mn) juste avant de mettre l'échantillon sous ultra vide pour le faire dégazer à 200°C pendant une nuit. Ensuite nous avons effectué différents recuits. Pour des surfaces où l'angle de torsion est peu important ($< 2^\circ$) et où les dislocations de flexion sont présentes, la surface de silicium

commence à se structurer après un recuit sous vide à une température supérieure à 600°C . Sur un échantillon où le pas des dislocations vis est du même ordre de grandeur que celui des dislocations mixtes, nous obtenons une texturation de la surface dans deux directions avec un pas de modulation d'environ 15nm (cf. figure 83a). Comme le montre la vue plane de l'interface de collage obtenue en MET (cf. figure 83b), les dislocations vis sont assez serrées avec une distance entre dislocations (16nm) semblable au pas de la modulation de surface.

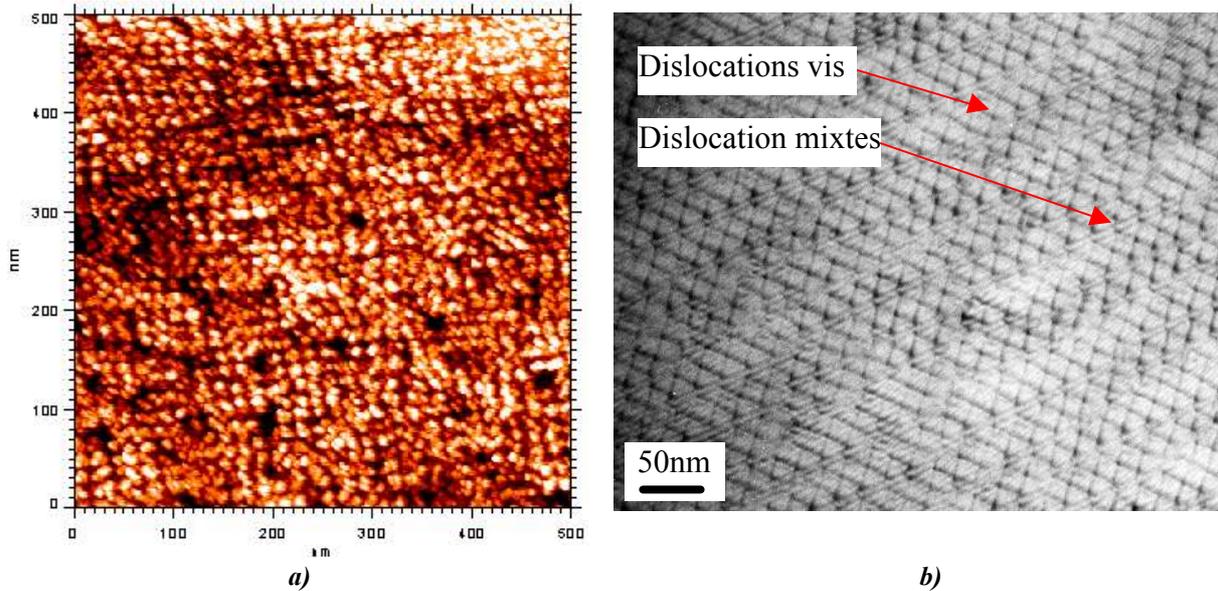


figure 83 : a) Image STM de recuit sous vide au-dessus de 600° d'un échantillon dont l'angle de torsion est de $1,33^{\circ}$ et dont l'angle de flexion est de $0,48^{\circ}$. b) Vue plane en MET de ce même échantillon avec la présence des dislocations vis et mixtes où le pas des dislocations vis est d'environ 16nm. et de 32nm pour les mixtes

Le pas de cette "nanostructuration" semble donc bien être celui des dislocations vis mais les barres d'erreur sont trop importantes pour pouvoir en dire davantage. Il est toutefois assez clair, d'après la transformée de Fourier de l'image STM, que la modification de la surface s'est faite dans deux directions (cf. figure 84).

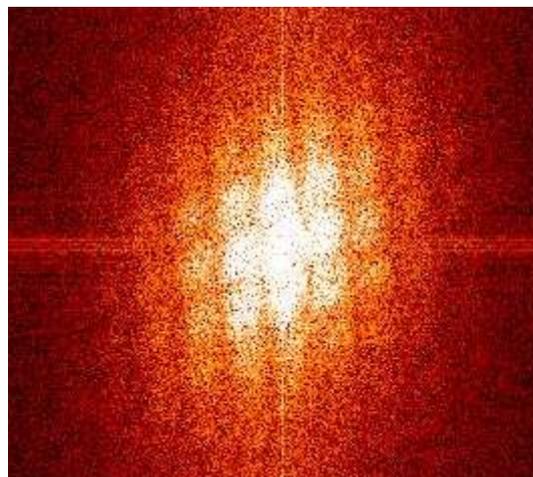


figure 84 : Transformée de Fourier de l'image STM de la figure 83a

La présence de cette quasi-symétrie quatre nous permet de dire que le réseau carré de dislocations vis semble bien être à l'origine de cette modification de surface. Il est d'ailleurs intéressant de noter que ce n'est pas tout à fait une symétrie quatre. Il semble qu'il y ait une composante supplémentaire qui déforme le champ de contraintes des dislocations vis dans une direction. Cette composante supplémentaire doit probablement venir du champ de déformation induit par les dislocations de flexion. Il est important de noter que cette image tourne bien lorsque nous changeons l'orientation du balayage de la pointe du STM, ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'une distorsion induite par le balayage des céramiques piézo-électriques. Les images AFM obtenues sur ce même échantillon montrent une texturation identique confirmant que c'est la topographie de la surface qui est modifiée par le réseau de dislocations enterrées. Pour vérifier que ce sont bien les dislocations vis qui sont responsables de cette topographie, nous avons étudié par les mêmes techniques un autre échantillon où l'angle de torsion est plus faible : environ $0,3 \pm 0,1^\circ$ (non mesuré en MET ce qui explique que nous n'ayons pas la mesure de l'angle de flexion). Avec cet échantillon, nous avons une modulation du champ de contraintes beaucoup plus large (environ 73,3nm de pas). Après un recuit sous vide de 300-400°C, nous avons obtenu deux réseaux bien distincts pour la modulation de surface : l'un sous forme de lignes verticales et l'autre sous la forme d'un réseau carré dont le pas est d'environ 40nm (cf. figure 85).

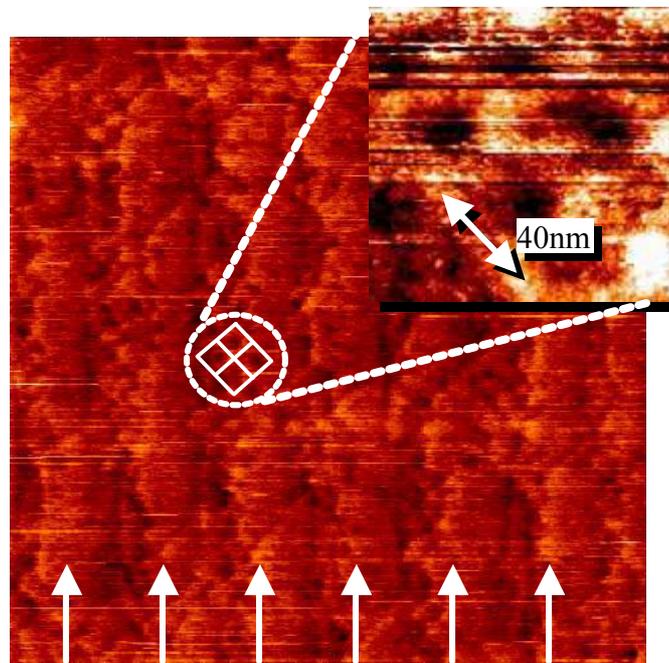


figure 85 : Images STM ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) d'un échantillon dont l'angle de torsion devrait être de $0,3 \pm 0,1^\circ$ recuit sous vide autour de 300-400°C. Nous pouvons voir la présence de deux réseaux de modulation, l'un constitué de lignes verticales et l'autre, de carrés dont le pas est d'environ 40nm.

Ce pas de modulation correspond à un angle de torsion de $0,55^\circ$, assez proche de celui que nous attendions, il est donc fort probable que nous voyons ici l'influence directe du champ de contraintes des réseaux de dislocations vis et mixtes. Les vues planes en MET de cet échantillon devraient permettre de mesurer avec précision le pas réel des deux familles de dislocations pour confirmer leurs liens avec les distances caractéristiques observées en surfaces. Il est intéressant de signaler que si nous augmentons la température du recuit sous vide (autour de 600°C), cette texturation de surface disparaît pour laisser place à une rugosité importante. Deux hypothèses sont envisageables : soit les réseaux de dislocations ont bougé, soit la surface s'est creusée suffisamment pour atteindre le joint de grains et faire disparaître les dislocations de l'interface de collage.

B.1.2 Après un amincissement chimique

Pour regarder de façon précise l'influence des dislocations vis sur l'évolution de la surface des films ultra-minces, nous avons aussi essayé de réaliser des recuits sous vide sur des échantillons sans dislocation mixte et nous avons choisi un angle de torsion faible ($0,44^\circ$) pour provoquer une modulation dont le pas est facilement mesurable (50nm). Pour obtenir un film de 10nm, cet échantillon a été aminci par une attaque chimique. Après un tel amincissement, la surface est relativement rugueuse (0,26nm RMS), elle se transforme complètement avec l'apparition de "crevasses" très profondes (environ 10nm) après un recuit à 800° et nous n'avons pas retrouvé de modulation avec un pas de 50nm. Une vue en coupe MET (cf. figure 76) de l'interface nous a en fait montré que les dislocations n'étaient plus présentes à l'interface de collage. Le recuit sous vide semble avoir permis aux dislocations de s'échapper, à moins que ce ne soit l'évolution de la surface qui ait provoqué ce mouvement. Nous avons en effet effectué le même type de recuit sur un silicium sans réseau de dislocations, mais rugosifié par la même attaque chimique. Nous avons alors montré qu'une surface rugueuse se creuse effectivement de plus en plus lors d'un recuit sous vide. Il est notable que, pour le substrat auto-organisant, l'évolution est bien plus prononcée. La présence des dislocations semble donc accentuer le phénomène. Il faudrait peut être recommencer le même type de recuit mais avec des films plus épais, de 25nm par exemple, pour diminuer l'influence du champ de contraintes induit par les dislocations. Cela minimiserait peut être l'effet du traitement thermique après l'amincissement chimique et permettrait l'apparition d'une texture en surface avec une période caractéristique des dislocations sous-jacentes.

Les réseaux de dislocations vis et mixtes semblent donc capables, pour des films d'environ 10nm, de modifier suffisamment l'énergie de surface pour favoriser une reconstruction spéci-

fique de cette dernière. Cette texturation de surface induite par les dislocations vis a aussi été mise en évidence par Wind et al. lors d'une gravure chimique [WIN 2001]. Or, si ces dislocations sont capables de modifier la surface du silicium, elles seront peut être aussi capables d'influencer la croissance de nanostructures sur cette surface.

B.2. Evolution de la surface lors de la formation d'un oxyde de 1,2nm

Lors de l'étude sur l'auto-organisation de nanocristaux de silicium que nous décrivons dans le paragraphe C.2, nous avons d'abord été amenés à étudier la couche de SiO₂ réalisée avant le dépôt des nanocristaux de silicium. Cette couche est en effet indispensable en terme d'isolation électrique pour les applications visées par ces nanocristaux [TIW 1996], mais elle est aussi technologiquement nécessaire dans notre cas pour ne pas déposer directement le silicium sur du silicium.

B.2.1 Mode de réalisation de l'oxyde ultra-mince

Il s'agit d'un oxyde thermique réalisé au département de microélectronique du LETI en collaboration avec Thierry Baron et Pierre Mur [MUR 2000]. Les substrats auto-organisant, nettoyés et désoxydés, sont portés à haute température sous un gaz non oxydant. Une fois la température stabilisée, une atmosphère oxydante transforme le silicium en oxyde pendant une durée déterminée. Ils réussissent à élaborer un oxyde thermique de seulement 1,2nm sur des plaques de 100 ou de 200mm de diamètre.

Pour réaliser une épaisseur aussi faible d'oxyde thermique, il faut un temps d'oxydation de seulement quelques minutes. Les surfaces subissent donc un recuit thermique dans une atmosphère neutre et ensuite une exposition très courte à une atmosphère oxydante. C'est pour voir l'influence de ces traitements sur nos substrats auto-organisant que nous avons réalisé des observations AFM et STM de cet oxyde de 1,2nm.

B.2.2 Observations de la surface du film d'oxyde en STM et en AFM

Avec un échantillon dont l'angle de torsion est d'environ 5° et dont l'angle de flexion est de 0,7±0,05°, aminci à 10nm par oxydation sacrificielle, en AFM, nous avons constaté une texturation très périodique (environ 22nm de pas) (cf. figure 86a) qui n'apparaît pas avec un substrat de silicium standard (cf. figure 86b).

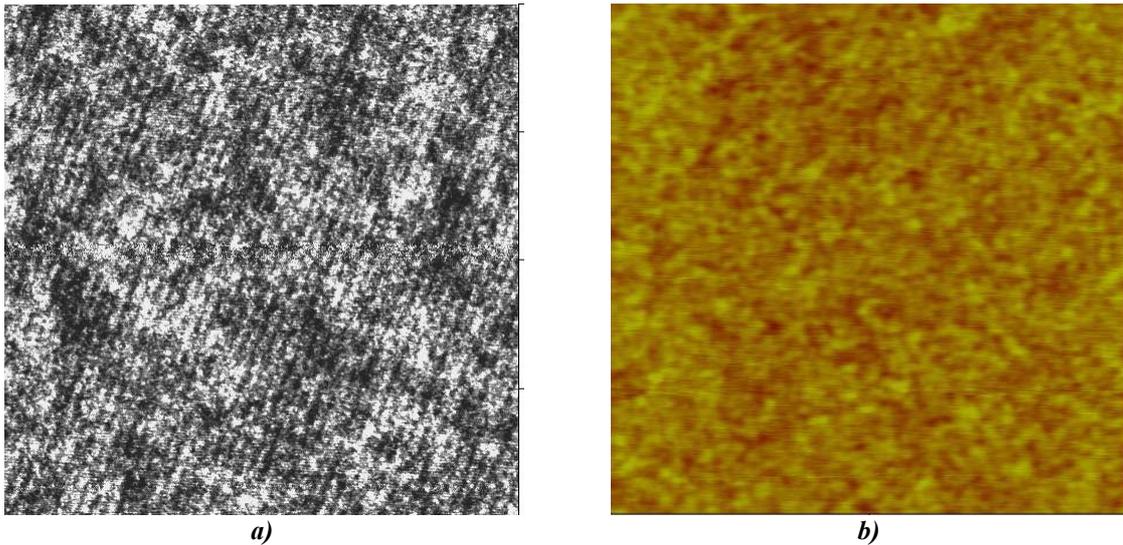


figure 86 : a) Image AFM ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) d'un oxyde ultra-mince sur un substrat auto-organisant dont l'angle de torsion est de 5° et dont l'angle de flexion est de $0,7^\circ$. La période de la modulation est d'environ 22nm ce qui correspond au pas du réseau de dislocations mixtes ($22,5\text{nm}$). b) Image AFM ($500\text{nm}\times 500\text{nm}$) d'un oxyde ultra-mince sur un silicium standard.

Les mesures STM ont confirmé cette morphologie (cf. figure 87a) et ont montré que le pas de ces ondulations, qui, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, sont des marches atomiques, correspond parfaitement au pas du réseau de dislocations mixtes dont la période est de $22,8\pm 0,5\text{nm}$ (cf. figure 87b). Les dislocations vis ne peuvent pas, cette fois, influencer la morphologie de la surface car elles sont trop serrées ($\sim 4,4\text{nm}$). Leur champ de contraintes a donc une périodicité avec une très courte longueur d'onde, ce qui ne peut provoquer des modulations compatibles avec la période observée ($\sim 20\text{nm}$) et ce qui limite son extension dans l'épaisseur du film.

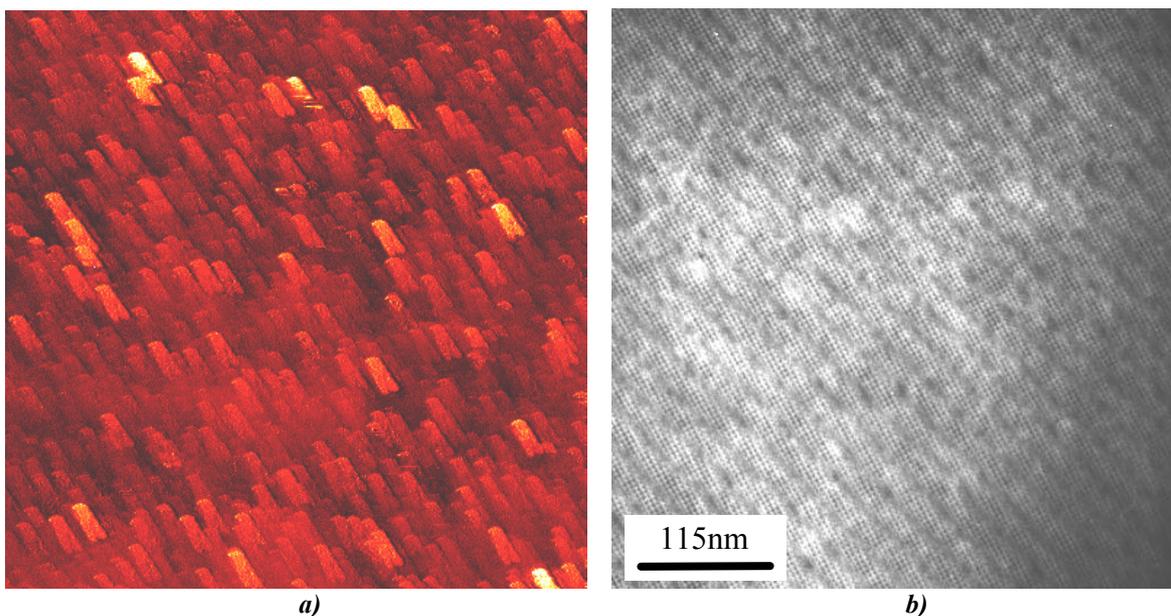


figure 87 : a) Image STM de $500\times 500\text{nm}$ du même échantillon que celui de la figure 86. b) Vue plane en MET de cet échantillon où nous pouvons voir la période de 22nm du réseau de dislocations mixtes..

Les modulations de l'oxyde en STM ne sont pas très nettes. Leur pas est en effet très serré et faire une belle image, sur ces surfaces presque isolantes, n'est pas très facile. Si les dislocations mixtes sont plus espacées, nous avons alors un bon accord entre le STM et l'AFM comme nous pouvons le voir sur la figure 88.

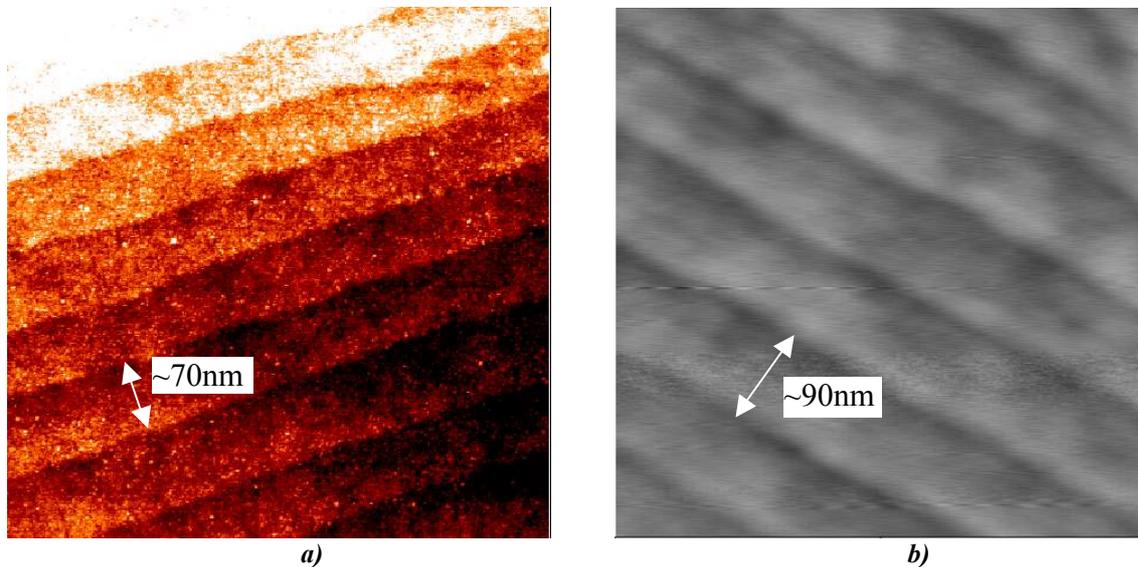


figure 88 : a) Image STM de 500*500nm d'un autre échantillon dont l'angle de torsion est aussi de 5° et aminci par oxydation sacrificielle à 10nm. b) Image AFM de 500*500nm du même échantillon. Nous pouvons constater une légère différence de période qui doit être due à un problème de calibrage entre les céramiques piézoélectriques des deux appareils.

Pour être certain que ce soit bien le champ de contraintes des dislocations mixtes qui provoque cette modification de surface, nous avons fait varier l'épaisseur du film afin d'éloigner la surface de l'interface.

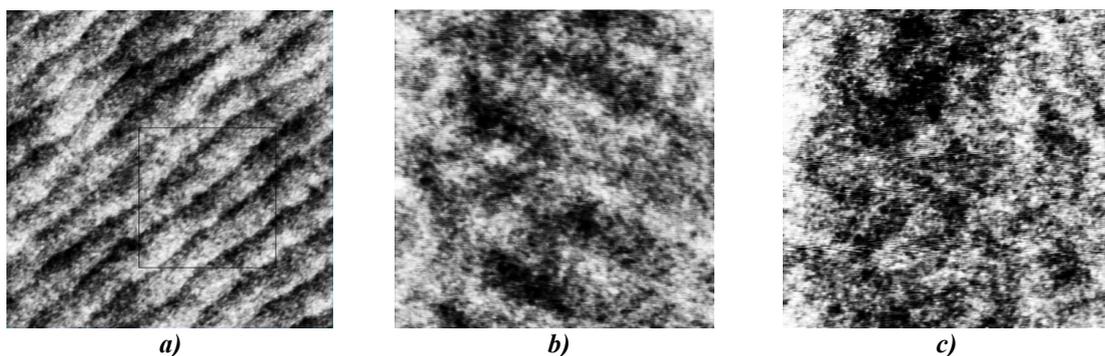


figure 89 : Images AFM (500nm*500nm) d'échantillons dont l'angle de torsion est d'environ 5° et dont l'épaisseur varie entre a)6nm, b)23nm et c)39nm. Pour une épaisseur de 6nm, nous voyons clairement les modulations, pour une épaisseur de 23nm, nous les distinguons encore, mais elles ne sont plus visibles avec une épaisseur de film de silicium de 39nm. Les pas des marches atomiques entre les deux figures a) et b) sont différents car les échantillons utilisés ont des angles de flexion différents.

Comme nous pouvons le voir sur les trois images AFM de la figure 89, cette texturation disparaît lorsque l'épaisseur du film de silicium est entre 23 et 39nm. Ces images correspondent à trois échantillons différents ce qui explique que les pas des marches atomiques soient diffé-

rents entre les deux figures a) et b). Il semble donc cette fois que les dislocations de flexion sont bien à l'origine de cette modification topographique de la surface dans le cas où l'angle de torsion est d'environ 5° . De plus, il est intéressant de constater que nous n'avons pas réussi à obtenir cette texturation, lors de la fabrication d'un oxyde ultra-mince, sur des échantillons où l'angle de torsion est inférieur à 1° . Et pourtant, sur ces échantillons, seul le pas des dislocations vis a changé, les dislocations mixtes, associés à un angle de flexion comparable, sont toujours présentes à l'interface. Nous pouvons supposer que la présence des deux réseaux de dislocations avec des pas relativement identiques provoque l'apparition d'un champ moyen de contraintes. Ces contraintes, moyennées, ne seraient alors plus propices à une texturation très anisotrope de la surface lors de la formation de cet oxyde ultra-mince alors qu'elles en semblent capables lors d'un recuit sous vide. Une étude avec d'autres échantillons est nécessaire, mais, dans un premier temps, il serait très intéressant de savoir à quelle étape de fabrication se produit ou non, cette texturation. Nous pouvons imaginer que, lors de la montée en température sous atmosphère non oxydante, la surface se relaxe en formant des marches atomiques et que l'oxyde ultra-mince se conforme ensuite à cette morphologie. Il est en effet connu que les marches atomiques d'une surface vicinale se transmettent lors d'une oxydation [WAT 1997]. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de faire subir à un échantillon la montée en température ainsi que la stabilisation mais sans passer par l'étape oxydante. Si la modulation de la surface apparaît lors de ce recuit thermique, cela signifierait que nous avons réussi à reproduire les résultats que nous avons obtenus lors des recuits sous vide. Il ne serait alors pas exclu que l'on puisse par cette deuxième méthode (un traitement thermique sous une atmosphère non oxydante) texturer la surface en utilisant le réseau dislocations vis pour obtenir une modulation, cette fois, bidirectionnelle tout en gardant une interface intacte.

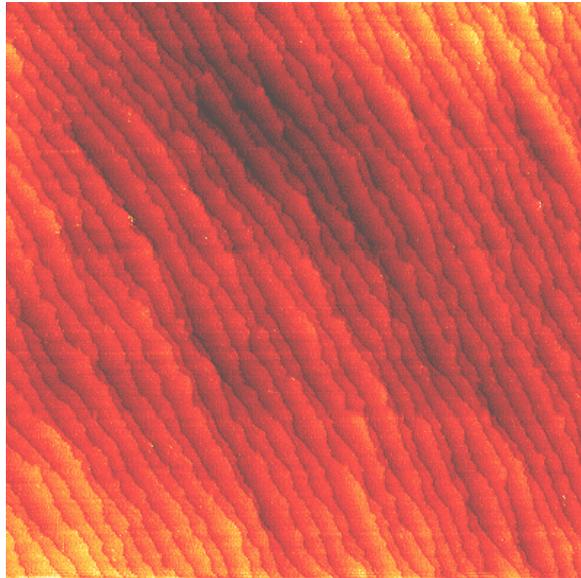
Pour être certains que des marches atomiques soient présentes sous la couche d'oxyde, nous avons désoxydé ces substrats auto-organisant.

B.2.3 Observations de la surface après une désoxydation thermique

Une des particularités de cet oxyde ultra-mince est de disparaître lors d'un recuit sous vide aux alentours de 800°C . Nous obtenons alors, sur les échantillons, dont l'angle de torsion est de 5° , une très belle surface de silicium avec un réseau de marches atomiques dont le pas correspond parfaitement à celui qui se trouvait sur l'oxyde (cf. figure 90).

La modulation de l'oxyde semble donc à priori due à la présence de ces marches atomiques. S'il n'est pas surprenant d'obtenir des marches atomiques à la surface du silicium, dans notre cas, elles sont très rectilignes, très périodiques et contrôlées par des dislocations sous-jacentes. Il est donc possible, en utilisant ce type de substrats auto-organisant de provoquer

l'apparition de marches atomiques à des températures relativement basses (800°C) et de contrôler leur pas en contrôlant le pas des dislocations de flexion.



*figure 90 : Image STM de 1000nm*1000nm de l'échantillon de la figure 86 après une désoxydation thermique sous ultra vide. Nous pouvons remarquer que les marches atomiques sont très droites. La largeur des marches n'est plus très périodique mais c'est probablement due au recuit thermique sous ultra vide une fois que l'oxyde de 1,2nm s'est enlevé et au pas très faible de la modulation.*

La désoxydation thermique de cet oxyde ultra-mince est en outre une méthode de préparation de surface du silicium à basse température (800°C) avec laquelle nous faisons apparaître des marches atomiques très bien ordonnées. C'est en fait une excellente technique pour préparer les surfaces de ces substrats auto-organisant à l'épitaxie.

B.2.4 Observations de la surface après une désoxydation chimique

Si cet oxyde est retiré par une attaque chimique avec une solution à base d'acide fluorhydrique, le même résultat est obtenu. L'attaque chimique se passant à température ambiante, les marches atomiques sont d'ailleurs encore plus rectilignes qu'à 800°C où la mobilité surfacique du silicium commence à les faire bouger. C'est, par ailleurs, un excellent moyen de caractérisation de l'attaque du silicium par les solutions à base de HF pour préparer, sans la dégrader, la surface des substrats auto-organisant à température ambiante. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 91, suivant les conditions d'attaque, il est possible de rugosifier le silicium au point de perdre les marches atomiques ou de regarder la "propreté" des surfaces de silicium obtenues suivant le traitement appliqué.

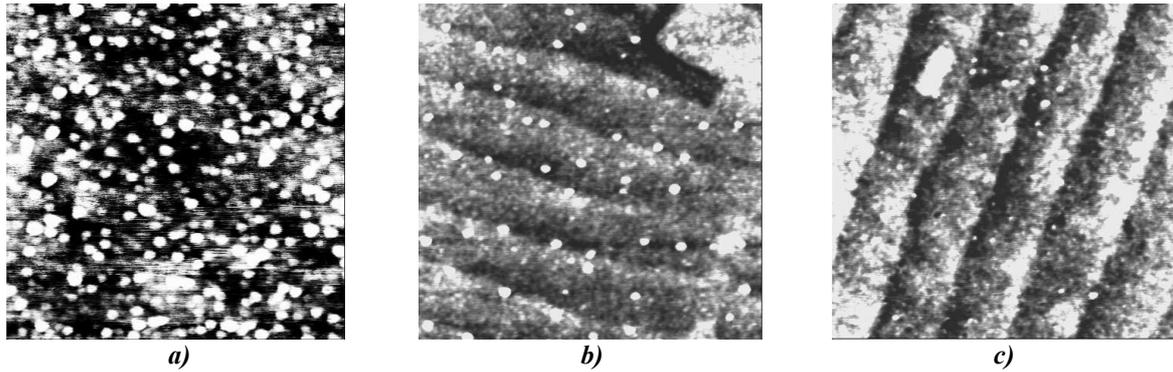


figure 91 : Images AFM (500nm*500nm). Désoxydation chimique du même échantillon que sur la figure 88. Suivant les conditions d'attaque, nous pouvons perdre les marches atomiques ou avoir une surface plus ou moins propre. a) surgravure dans le HF. b) Désoxydation en HF vapeur. c) Temps très court de désoxydation.

Nous avons clairement mis en évidence l'influence des dislocations d'interface dues à la désorientation de flexion sur la surface du silicium lors de la formation d'un oxyde ultra-mince. Nous pouvons ainsi texturer la surface en faisant apparaître des marches atomiques à l'aplomb des dislocations de flexion. Ces marches atomiques sont alors très périodiques, rectilignes, et avec une distance inter-marches contrôlée par le pas des dislocations mixtes. Les dislocations vis de ces substrats auto-organisant n'interviennent en revanche pas directement dans la texturation de la surface. En effet, l'angle de torsion étant de 5° pour ces échantillons, la période du réseau de dislocations vis est très petite ($\sim 4,4\text{nm}$). Ce maillage, très serré, permet cependant de stabiliser le joint de grains et de nous permettre d'effectuer des traitements thermiques à haute température, lors de la formation de l'oxyde mince ou lors de la désoxydation thermique de cet oxyde. Il est intéressant de signaler que les marches atomiques, à la surface de l'oxyde mince, peuvent être obtenues directement à la surface du film ultra-mince de silicium par une simple désoxydation chimique où lors d'un recuit sous vide, ce qui permet de préparer proprement, à basse température, la surface de ces substrats auto-organisant pour les dépôts de nanostructures. Nous allons d'ailleurs maintenant essayer d'utiliser cette texturation de surface pour l'organisation de dépôts.

C. Dépôts sur les substrats auto-organisant

Après avoir constaté la modulation périodique de l'oxyde ultra-mince et l'influence des dislocations à la surface des films de silicium, nous avons déposé des nanocristaux de silicium sur un substrat auto-organisant oxydé, et du germanium sur un substrat auto-organisant non oxydé afin de voir si les dépôts présentent alors des organisations périodiques. En plus de l'AFM et du STM, nous avons utilisé, pour la caractérisation des dépôts, une technique très particulière et très bien adaptée : le G.I.S.A.X.S décrite en annexe III .5 .

C.1. Description des techniques de dépôts

C.1.1 les nanocristaux de silicium

Les nanocristaux de silicium sont obtenus en réalisant la pyrolyse de silane (SiH_4) sur la surface de l'oxyde ultra-mince. Ces dépôts sont réalisés en collaboration avec Thierry Baron et Pierre Mur. En faisant varier la pression, la température et la durée d'exposition au silane, il est possible de contrôler la densité et la taille moyenne des nanocristaux de silicium [BAR 2000]. Un exemple de dépôt est présenté sur la figure 92.

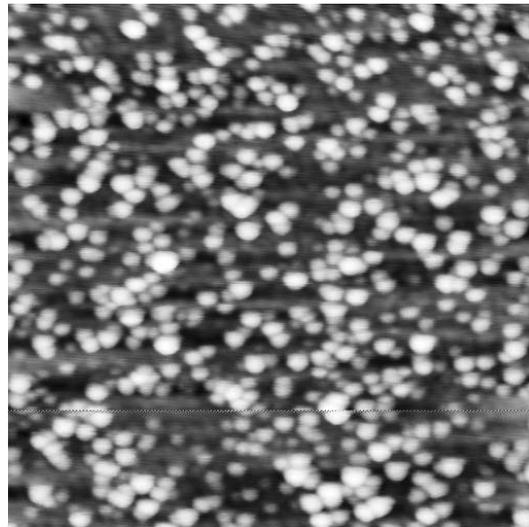


figure 92 : Image (500*500nm) AFM d'un échantillon de silicium standard, recouvert d'un oxyde de 1,2nm et de nanocristaux de silicium.

Nous pouvons voir que les nanocristaux sont répartis de façon aléatoire et qu'ils sont relativement gros (10-12nm de large pour 2-3nm de haut). Les substrats de silicium standard sont, cependant, dépourvus de centre de nucléation préférentiel, nous avons donc réalisé ce même genre de dépôt sur nos surfaces texturées.

C.1.2 L'épitaxie de Germanium

L'épitaxie de germanium sur du silicium permet la formation de nanostructures avec un mode de croissance de type Stranski-Krastanov et c'est une technique compatible avec des substrats de grandes dimensions (200mm de diamètre). La couche de mouillage relaxe à une épaisseur comprise entre 3 et 5 monocouches, suivant la température du substrat de silicium. Cette relaxation conduit alors à la formation de deux types de nanostructures : les dômes et les huttes. Les premiers sont caractérisés par des tailles relativement importantes entre 40 et 100nm élaborés entre 450 et 650°C [CHA 2000, SCH 1999, ZHU 1998] alors que les huttes ont, en général, des tailles beaucoup plus petites comprises entre 10 et 30nm et sont obtenues pour des températures du substrat de silicium comprises entre 250 et 450°C [STE 1996, MO 1990, MAR 2000]. Mis à part la température, la taille de ces nanostructures dépend bien évidemment aussi de la quantité de matière déposée. Dans notre étude, puisque nous voulons fabriquer des nanostructures relativement petites, nous nous sommes placés dans des conditions de dépôts où la formation des huttes est favorisée, c'est-à-dire entre 250 et 450°C.

C.2. Auto-organisation latérale de nanocristaux de Si

C.2.1 Juste après le dépôt

Juste après avoir effectué la croissance des nanocristaux de silicium sur des substrats dont l'angle de torsion est de 5° (l'angle de flexion est non contrôlé), nous avons regardé le dépôt par AFM et avec un MEB (Microscope électronique à balayage) (cf. figure 93). Il est intéressant de voir qu'aucun ordre n'est alors visible entre les nanocristaux.

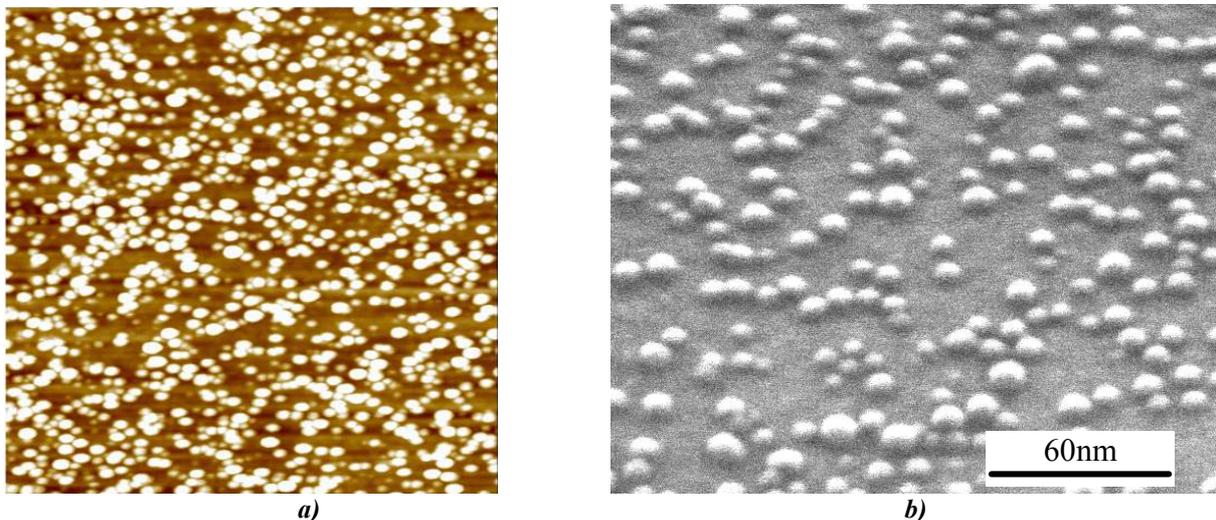
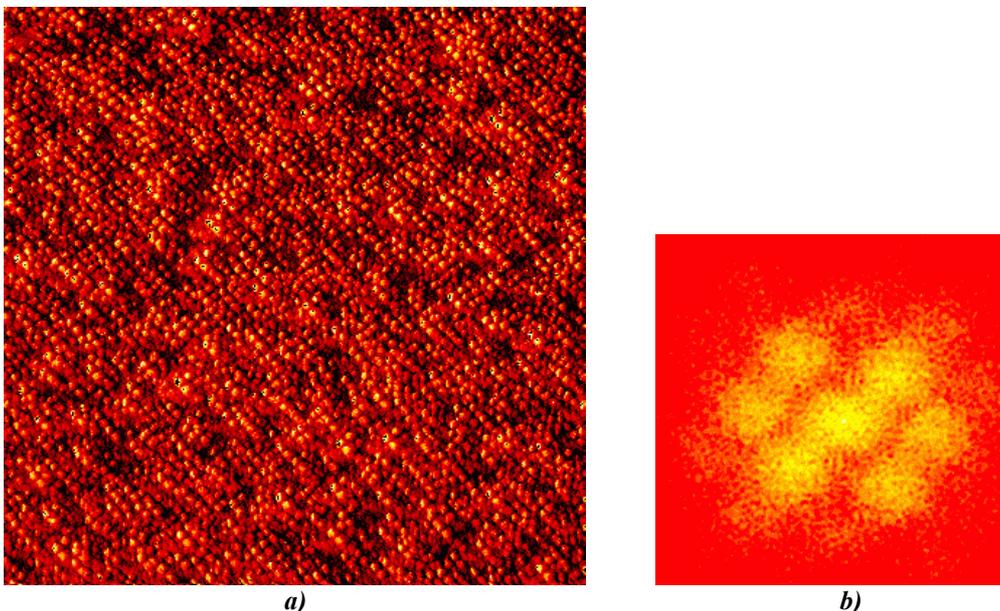


figure 93 : a) Image AFM (500nm*500nm) du dépôt de nanocristaux sur l'échantillon de la figure 86. b) Image MEB correspondante. Nous pouvons remarquer qu'aucun ordre n'est apparu juste après le dépôt.

C.2.2 Après un recuit sous vide

Le même dépôt, sur un substrat auto-organisant collé avec un angle de rotation de 5° , présente des caractéristiques complètement différentes après un traitement thermique sous vide dans le STM. En effet, après un léger recuit sous vide pour dégazer la surface (200°C pendant une nuit et 650° pendant une heure), un ordre apparaît (cf. figure 94a). En regardant la transformée de Fourier de cette surface, l'ordre semble être suivant deux directions (cf. figure 94b). La première viendrait à priori des dislocations par l'intermédiaire des marches atomiques apparues à la surface de l'oxyde mais la deuxième proviendrait plutôt, à notre avis, d'une gêne stérique entre les nanocristaux lors de la mise en ordre. Il semble donc bien possible d'organiser le dépôt de nanostructures par les dislocations d'interfaces. Pour l'instant, l'ordre de ce dépôt est, cependant, beaucoup moins régulier que celui de la surface de l'oxyde ultra-mince. Il faudrait, en effet, ajuster précisément la densité de nanocristaux déposés en fonction du pas de dislocations mixtes et espacer ces dernières pour éliminer l'influence d'une ligne de nanocristaux sur une autre. Cependant, dans ce dernier cas, nous n'aurions plus qu'une direction d'organisation ce qui est beaucoup moins intéressant pour les applications visées. Ce type de résultat serait bien sûr beaucoup plus intéressant si nous pouvions utiliser le réseau bidimensionnel des dislocations vis pour gouverner l'organisation du dépôt dans deux directions.



*figure 94 : a) Image STM (2000*2000nm) de nanocristaux de silicium déposés sur l'échantillon de la figure 86 où le substrat a un angle de torsion de 5° . b) Transformée de Fourier de l'image a. Nous pouvons constater qu'un ordre est bien apparu dans le dépôt de ces nanocristaux. Bien que seules les dislocations puissent provoquer cette organisation, la transformée de Fourier montre deux directions d'organisation. Cette deuxième direction provient probablement de la gêne stérique entre les îlots lors de la mise en ordre.*

Les conditions de dépôt de ces nanocristaux sont, par ailleurs, peut être à optimiser pour faire apparaître cette mise en ordre juste après la croissance de nanocristaux sans recuit sous vide.

C.3. Texturation du dépôt de Germanium

Nous avons utilisé le G.I.S.A.X. pour l'étude du dépôt de germanium sur un substrat auto-organisant collé avec un angle de 1° sans désorientation de flexion. Cette expérience a été réalisée à l'ESRF sur la ligne SUV en collaboration avec l'équipe de Gilles Renaud du groupe SP2M/IRS.

Après le dépôt de l'équivalent de 3\AA de Ge, nous avons observé un spectre complètement différent de celui attendu sur un substrat standard de silicium sur lequel nous aurions aussi déposé l'équivalent de 3\AA de Ge. Comme nous pouvons le voir sur la figure 95a, ce spectre se caractérise par l'apparition de plusieurs pics de diffusion de part et d'autre du faisceau direct.

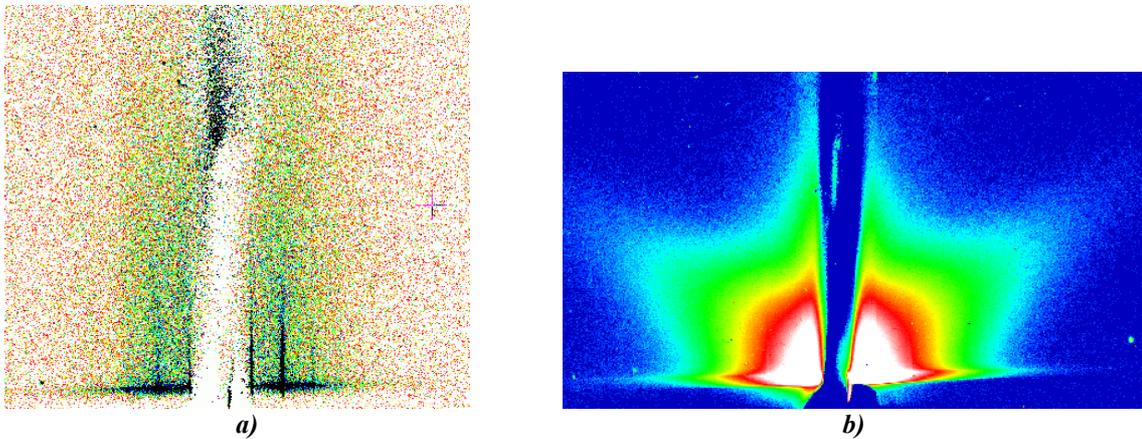


figure 95 : a) Spectre de GISAXS d'un dépôt de 3\AA de Ge sur un substrat auto-organisant. Ce substrat comporte seulement un réseau de dislocations vis dont le pas est de 22nm . La distance entre les pics correspond à une distance entre centres diffuseurs de 22nm . b) Spectre GISAXS d'un dépôt de 15\AA de Ge sur le même substrat. Nous avons perdu les pics et retrouvé le spectre d'un dépôt de nanostructures désordonnées.

La distance entre ces pics, comme nous l'avons expliqué en annexe III .5 , est caractéristique de la distance entre les centres diffuseurs. Dans notre cas, cela correspond à un espacement de 22nm ce qui est exactement la distance entre dislocations vis. La présence des autres ordres de diffusion indique, de plus, une très bonne périodicité de cet espacement entre centres diffuseurs. En tournant l'échantillon, nous avons aussi vérifié que cette périodicité avait bien une symétrie quatre comme celle du réseau de dislocations vis. Il semble donc indiscutable que ce sont bien les dislocations de torsion qui sont à l'origine de la présence de ces centres diffuseurs périodiques. Mais, il n'est pas sûr qu'il s'agisse pour autant de boîtes quantiques auto-organisées de germanium. En poursuivant le dépôt, cette organisation disparaît petit à petit pour laisser apparaître après le dépôt de l'équivalent de 15\AA de Ge, un spectre caractéristique de nanostructures réparties de façon aléatoire (cf. figure 95b).

Nous n'avons pas de caractérisation en champ proche du premier dépôt à 3\AA . Cette technique de dépôt sous faisceau synchrotron avec l'enregistrement en continu du spectre GISAXS est

en effet très lourde à mettre en œuvre et nous avons préféré connaître l'évolution complète d'un dépôt en fonction de son épaisseur avant de sortir l'échantillon de l'ultra vide. Ces résultats, très encourageants et très récents, sont issus d'une seule expérience difficile à mettre en œuvre (dépôt de Ge sous ultra vide et sous faisceau à l'ESRF), il faut donc faire attention avant de tirer des conclusions sur l'efficacité des dislocations vis d'interface pour l'organisation des nanostructures.

Nous pouvons en effet imaginer différents scénarios pour expliquer ces mesures. Sur un substrat standard, le dépôt de 3Å de Ge ne provoque pas l'apparition de boîtes quantiques mais d'une couche de mouillage. Il est possible, dans notre cas, que les contraintes aient empêché la formation de cette couche, mais il est aussi possible d'imaginer que cette couche soit texturée. En effet, avant le dépôt, le silicium est recuit pour le dégazer et des pics très peu intenses sont apparus sur le spectre GISAXS. Malgré la très basse température de recuit (<650°C), ces pics peuvent très bien être la signature de la texturation de la surface de ces substrats auto-organisant. Or, si la surface du silicium présente une modulation au pas de 22nm, la couche de mouillage va, elle aussi, présenter une structure périodique tous les 22nm. Cela pourrait alors expliquer les pics de la figure 95a. Ensuite, lors de la formation réelle des boîtes quantiques, les conditions de dépôts n'ont pas réussi à reproduire cette périodicité et nous obtenons le dépôt désordonné de la figure 95b. Cependant, cette hypothèse est valable seulement si nous parvenons à expliquer la différence d'intensité entre les pics du substrat vierge et les pics du premier dépôt. La différence de densité électronique entre le silicium et le germanium est certes relativement importante, mais un dépôt d'environ 3Å de Ge n'est pas suffisant pour faire une couche de mouillage très importante. Des simulations sont en fait nécessaires pour voir si la texturation d'une couche aussi faible peu produire des pics aussi intenses.

Une autre hypothèse pourrait être la diffusion du Ge dans le silicium au niveau de chaque dislocation. Le signal du silicium avant le dépôt pourrait en effet provenir de la différence de densité électronique au niveau des dislocations. Cette différence, amplifiée par la présence de germanium au cœur des dislocations, pourrait alors produire les pics intenses de la figure 95a. Le coefficient de diffusion de germanium au-dessous de 500° est cependant extrêmement faible (<10⁻²nm/s). Il pourrait cependant exister une amplification de cette diffusion due à la présence du champ de contrainte des dislocations. Dans cette hypothèse, il faut aussi vérifier que le saut de densité électronique engendré et le volume de matière mis en jeu sont suffisants pour produire des pics aussi importants.

Quoiqu'il en soit, ces résultats prouvent que le dépôt sur la surface de ces films ultra-minces de silicium réagit à la présence des dislocations vis sous jacentes et reproduit leur périodicité. Il faut maintenant trouver les conditions opératoires adéquates pour réaliser de manière repro-

ductible la nucléation de boîtes quantiques organisées et les observer en AFM, en STM ou avec une autre technique de microscopie adaptée.

Nous avons donc réussi à organiser le dépôt de nanocristaux de silicium. Pour l'instant cette organisation a été mise en évidence seulement sur des substrats où l'angle de torsion est de 5° . Seules les dislocations de flexion sont alors suffisamment espacées pour provoquer une modulation importante. Mais, au vu des résultats obtenus lors des recuits sous vide avec les substrats faiblement auto-organisant, il est envisageable d'utiliser les dislocations vis pour l'organisation de ces nanocristaux de silicium. Lors du dépôt de germanium sur un substrat auto-organisant qui ne présente que des dislocations vis, le spectre de G.I.S.A.X. a clairement montré l'apparition d'une structure périodique à la surface du film ultra-mince de silicium. Quelle que soit l'origine de cette structure, elle apparaît seulement lors du dépôt de germanium et possède la symétrie et la périodicité du réseau de dislocations vis. Nous avons donc mis en évidence que les dislocations vis pouvaient influencer le dépôt d'un autre matériau à la surface de nos substrats auto-organisant. Il est donc tout à fait envisageable d'espérer pouvoir maîtriser prochainement leur champ de contraintes pour l'organisation bidirectionnelle du dépôt de nanostructures.

D. Conclusion

Ces différentes techniques de caractérisation nous ont permis d'obtenir des informations à différentes échelles sur ces substrats auto-organisant. Nous avons tout d'abord pu vérifier la qualité de l'interface de collage avec la présence des réseaux de dislocations attendus, l'absence de précipités aux angles de torsion qui nous intéressent dans cette étude ($\psi < 6^\circ$) et la possibilité d'obtenir une interface de collage dépourvue de dislocations mixtes tout en ayant une excellente maîtrise des angles de torsion. Nous avons trouvé des solutions à un certain nombre de problèmes comme la non-rectitude des dislocations de flexion ainsi qu'aux mouvements du joint de grains constatés après un amincissement par oxydation sacrificielle. Nous obtenons en effet des films ultra-minces de silicium dont l'épaisseur est très bien contrôlée et inférieure à 10nm avec une interface de collage intacte quels que soient les angles de torsion et de flexion.

Nous avons pu, d'ores et déjà avec certains substrats auto-organisant, mettre en évidence l'influence des dislocations à la surface des films ultra-minces de silicium. Nous avons en effet montré que la surface de ces substrats auto-organisant pouvait se texturer en reflétant non seulement la périodicité des dislocations mixtes mais aussi celle des dislocations vis.

Pour les dislocations mixtes, nous avons même montré la possibilité de les utiliser pour l'organisation du dépôt de nanocristaux de silicium. Et, en ce qui concerne l'utilisation des dislocations vis, une première expérience de croissance de boîtes quantiques de germanium semble prouver que ces dislocations ont une influence sur le déroulement du dépôt en faisant apparaître un ordre périodique à la surface des substrats auto-organisant. D'autres expériences doivent être effectuées pour savoir si cet ordre provient effectivement de l'organisation de boîtes quantiques et en particulier définir les conditions optimales de dépôts. Mais il est clair que nous disposons maintenant de deux types différents de substrats : des substrats à 5° si nous voulons utiliser les dislocations mixtes ou des substrats sans flexion dont la torsion est entre 0 et 1° pour n'utiliser que les dislocations vis.

Différentes études doivent aussi être poursuivies. Les simulations des spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante le long de q_x/q_z sont en effet très intéressantes pour déterminer l'allure et l'intensité précise des champs de contrainte développés par les différents types de dislocations.

Toutes les techniques de caractérisation que nous avons utilisées sont indispensables à l'étude et à la fabrication de ce nouveau type de substrat. Mais, si l'auto-organisation des nanostructures s'avère efficace, un autre domaine de caractérisation devra être abordé si nous souhaitons réaliser des dispositifs électroniques fonctionnels : la caractérisation électrique. Il faudra en effet s'assurer que le réseau de dislocations enterrées ne constitue pas un obstacle majeur au fonctionnement des dispositifs que nous aurons auto-organisés.

Références du chapitre III

Ces références comprennent aussi celles des annexes du chapitre III

- [BAR 2000] "Silicon quantum dot nucleation on Si_3N_4 , SiO_2 and SiO_xN_y substrates for nanoelectronics devices", T. Baron, F. Martin, P. Mur, C. Wyon, M. Dupuy, *Journal of Crystal Growth* 209-4 (2000) p.1004
- [BEN 1995] "Atomic structure of the interfaces between silicon directly bonded wafers", M. Benamara, A. Rocher, A. Laporte, G. Sarabayrouse, L. Lescouzeres, A. Peyrelavigne, M. Fnaiech, and A. Claverie, *Defect and Impurity Engineered Semiconductors and Devices*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1995) p.863
- [BEN 1996] "Contribution à l'étude des interfaces de soudure directe dans le silicium", M. Benamara, Thèse Université P. Sabatier Toulouse (1996)
- [BON 1992] "Couche épitaxiale mince sur un substrat semi-infini : rôle du désaccord paramétrique et de l'épaisseur sur les distorsions élastiques", R. Bonnet and J. L. Verger-Gaugry, *Phil. Mag. A* 66 (1992) p.849
- [CHA 1973] "Fourier Transforms and Their Physical Applications", D. C. Champeney, Academic Press, London and New York (1973)
- [CHA 2000] "Evolution of Ge/Si(100) islands : island size and temperature dependence", S. A. Chaparro, Y. Zhang, J. Drucker, D. Chandrasekhar, and D. J. Smith, *J. Appl. Phys.* 87-5 (2000) p.2245
- [CNR 1981] "Microscopie électronique en Science des matériaux", Ecole d'été du CNRS, ed. CNRS (1981)
- [DAB 1992] "Elaboration par pulvérisation de couches minces d'agrégats métalliques encapsulés dans des matrices de carbone. Etude microstructurale par microscopie et diffusion centrale des rayons X en incidence rasante", D. Dabonneau, Thèse université de Poitiers (1992)
- [EYM 1999] "X-ray reflectivity of ultrathin twist-bonded silicon wafers", J. Eymery, F. Fournel, F. Rieutord, D. Buttard, H. Moriceau and B. Aspar, *Appl. Phys. Lett.* 75-22 (1999) p.3509
- [EYM 2001] "X-ray reflectivity of silicon on Insulator wafers", J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Buttard, and H. Moriceau, *Materials Science in Semiconductor Processing* 4-(1-3) (2001) p.31
- [GEO 1987] "Dislocations and plasticity in semiconductors I : Dislocation Structures and dynamics", A. George and J. Rabier, *Revue de Physique Appliquée* 22-9 (1987) p.941 / "Dislocations and plasticity in semiconductors II : The relation between dislocation dynamics and plastic deformation", A. George and J. Rabier, *Revue de Physique Appliquée* 22-9 (1987) p.1327
- [GIB 1999] "X-Ray and Neutron reflectivity: Principles and applications", J. Daillant, A. Gibaud, Springer (1999)
- [GOS 1999] "Semiconductor Wafer Bonding : Science and Technology", U. Gösele and Q. Y. Tong, *The Electrochem. Society series*, ed. Wiley Inter-Science (1999)
- [HIR 1992] "Dislocation twist Boundary Field in Cubic Crystals", J. P. Hirth, *Physica Scripta* T44 (1992) p.133
- [HOL 1999] "High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers", V. Holy, V. Pietsch, and T. Baumbach, *Springers Tracts in modern Physics* 149 (1999)
- [HOW 1998] "An X-ray diffraction study of direct-bonded silicon interfaces : a model semiconductor grain boundary", P. B. Howes, M. Benamara, F. Grey, R. Feidenhansl, M. Nielsen, F. B. Rasmussen, J. Baker, *Physica B* 248 (1998) p.74
- [MAL 1997] "Detailed characterization of wafer bonding mechanisms", O. Maleville, O. Rayssac, H. Moriceau, B. Biasse, L. Baroux, B. Aspar, and M. Bruel, *Semiconductor Wafer Bonding Conference : science, technology and applications IV PV* 97-36 (1997) p. 46
- [MAR 2000] "RHEED studies of nucleation of Ge island on Si(001) and optical properties of ultra-small Ge quantum dots", V. A. Markov, H. H. Cheng, Chih-ta Chia, A. I. Nikiforov, V. A. Chere-

- panov, O. P. Pchelyakov, K. S. Zhuravlev, A. B. Talochkin, E. McGlynn, and M. O. Henry, *Thin-Solid-Films*. 369-(1-2) (2000) p.79
- [MO 1990] "Kinetic Pathway in Stransky-Krastanov growth of Ge on Si(001)", Y.W. Mo, and M.G. Lagally, *Modern Phys. Lett. B* 4-22 (1990) p.1379
- [MUR 2000] "Ultra-thin oxide grown on silicon (100) by RTO for CMOS and advanced devices", P. Mur, M. N. Séméria, M. Olivier, A. M. Papon, Ch. Leroux, G. Reibold, P. Gentil, N. Magnea, T. Baron, R. Clerc, G. Ghibaudo, *Proceedings of 10th Int. Conf. on Solids Films and Surfaces* (2000)
- [RAU 1999] "Grazing incidence small angle x-ray scattering from free-standing nanostructures", M. Rauscher, R. Paniago, H. Metzger, Z. Kovacs, J. Domke, J. Peisl, Han-Dieter Pfannes, J. Schulze and I. Eisele, *J. Appl. Phys.* 86-12 (1999) p.6763
- [ROU 2001] "Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers: a transmission electron microscopy study", K. Rousseau, J. L. Rouviere, F. Fournel, H. Moriceau, *Materials-Science-in-Semiconductor-Processing*.4-(1-3) (2001) p.101
- [SCH 1999] "Photoluminescence study of the initial stages of island formation for Ge pyramids/domes and hut clusters on Si(001)", O. G. Schmidt, C. Lange, and K. Eberl, *Appl. Phys. Lett.* 75-13 (1999) p.1905
- [SCH 1999b] "Void formation at the interface of bonded hydrogen-terminated (100) silicon wafers", R. Scholz, L. F. Giles, S. Hopfe, A. Plöbl, and U. Gösele, *MSM XI, Microscopy of semiconducting Materials, Oxford* (1999)
- [STE 1996] "Strain in nanoscale germanium hut clusters on Si(001) studied by X-ray diffraction", A. J. Steinfort, P. Scholte, A. Ettema, F. Tuinstra, M. Nielsen, E. Landemark, D. M. Smilgies, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, L. Seehofer, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 77-10 (1996) p.2009
- [TIW 1996] "A silicon nanocrystals based memory", S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbé, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* (1996) 68-10 p.1377
- [WAT 1997] "Atomic-step observation at buried SiO₂/Si(111) interfaces by scanning reflection electron microscopy", H. Watanabe, K. Fujita, and M. Ichikawa, *Surf. Sci.* 385 (1997) p.L952
- [WIN 2001] "Fabrication of nanoparallel surface structures by controlled etching of dislocation in bicrystals", R. A. Wind, M. J. Murtagh, A. Hines, S. L. Sass, *Appl. Phys. Lett.* 78-15 (2001) p.2205
- [ZHU 1998] "Observation of {105} faceted Ge pyramids inclined towards vicinal Si(001) surfaces", J. Zhu, K. Brunner, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* 72-4 (1998) p.424

Annexe III.1 : La M.E.T.

La microscopie électronique à transmission (MET) est la technique de choix pour l'étude de ce type de substrat auto-organisant. Sa résolution lui permet en effet de visualiser directement les réseaux de dislocations de l'interface de collage. Il est ainsi possible de caractériser très facilement leur pas, leur direction et la régularité de l'espacement entre dislocations. C'est aussi une technique qui peut donner la structure de chaque dislocation et renseigner sur la présence et la nature de précipités ou d'impuretés. Il est également possible d'avoir une bonne idée de la qualité cristalline des films ultra-minces et de leur épaisseur réelle. La MET fournit une caractérisation de l'interface de collage, certes extrêmement locale (de 100nm^2 à quelques μm^2), mais surtout, extrêmement riche, précise et visuelle. Cette étude MET a été réalisée en collaboration étroite avec Karine Rousseau dans le laboratoire *ME (Microscopie Electronique)* du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA de Grenoble. Cette collaboration a permis la réalisation d'échantillons pertinents grâce auxquels nous avons pu caractériser ces nouveaux substrats auto-organisant au cours des différentes étapes de leur fabrication et en fonction de différents paramètres tels que les angles de collage, le type de silicium utilisé (CZ ou FZ), etc...

Nous n'aborderons que très succinctement la théorie de la MET et la préparation des échantillons d'observation qui sont décrites de façon plus exhaustive par Rousseau [ROU 2001] ou dans des ouvrages généraux de MET [CNR 1981].

Le principe :

Le principe de la microscopie électronique consiste à observer un matériau avec un faisceau d'électrons. L'énergie de ces derniers (100-400keV) fait que leur longueur d'onde est extrêmement courte (0,0037nm pour 300keV) et, si les caractéristiques optiques du microscope sont adéquates, cette technique permet alors de "*voir*" les colonnes atomiques avec une résolution de l'ordre de 0,2nm. Elle est donc très bien adaptée à la visualisation des défauts cristallins que sont les dislocations.

Les électrons sont produits par un filament chauffé et sont accélérés par une tension de quelques centaines de kilovolts à l'intérieur de la colonne du microscope. L'optique électronique est "similaire" à l'optique lumineuse. En effet, le microscope possède des lentilles condenseur qui permettent de focaliser les électrons sur l'objet à analyser, une lentille objectif qui permet de faire une première image et des lentilles de projection qui permettent l'agrandissement de

cette image. On peut ainsi obtenir une image mais aussi un diagramme de diffraction suivant les réglages de cette optique électronique. Avec l'utilisation des diaphragmes de contraste, des diaphragmes de sélection d'aire, et la possibilité d'inclinaison du faisceau d'électron, la MET présente d'immenses possibilités pour déterminer la structure cristalline des échantillons ainsi que leurs défauts.

Il est naturellement nécessaire que les électrons traversent le matériau que l'on souhaite observer. Mis à part les problèmes de stabilité du matériau sous cette irradiation, c'est une des principales contraintes de cette microscopie. La diffusion inélastique des électrons limite en effet très fortement l'épaisseur de la zone observée (environ 100nm pour les éléments lourds et 1µm pour les éléments légers). Il est donc nécessaire d'amincir les échantillons pour obtenir une zone d'observation compatible avec cette transmission électronique très faible.

Préparation des échantillons :

Les deux types d'observation les plus couramment utilisées sont les vues planes, où l'axe d'observation est perpendiculaire à l'interface observée, et les vues en coupe, où l'axe est parallèle à l'interface.

Les vues planes :

Les échantillons se présentent sous la forme de plaquettes de silicium de 520µm d'épaisseur, recouvertes d'un film de seulement 10-100nm. Etant donnée l'épaisseur de ce film, il n'est pas nécessaire de développer une technique spéciale de préparation des vues planes. Des carrés d'un centimètre de côté sont découpés dans les plaquettes, ils sont polis jusqu'à une épaisseur de 100-150µm et une carotteuse en prélève un disque de 3mm de diamètre que l'on désoxyde avec une solution de HF. Ce disque est alors collé avec de la cire sur un support pour protéger la face avant (coté film mince) et une partie de la face arrière. Une attaque chimique HNO₃/HF permet ensuite de percer dans le disque de silicium un petit trou de moins d'un millimètre. Le bord de ce trou est alors assez fin pour être transparent au faisceau d'électrons.

Les vues en coupe :

La première étape de préparation, pour une vue en coupe de ce type d'échantillon, consiste à orienter grossièrement et à découper dans les plaquettes des substrats auto-organisant deux lamelles de moins d'un millimètre de large et de 3mm de long suivant l'axe cristallographique voulu. Une fois collées face à face, ces deux lamelles, polies suivant leur largeur jusqu'à une épaisseur d'environ 50-30µm, forment une fine lame qui est alors collée sur une rondelle.

Cette rondelle s'insérera ensuite dans le porte échantillon du microscope. L'amincissement final est réalisé par un faisceau d'ions argon accélérés à quelques keV. Ce faisceau abrase la lame mince en son centre jusqu'à ce qu'elle soit percée et c'est sur le bord de ce trou que se fera l'observation. Si les deux lamelles qui constituent la lame mince proviennent de deux échantillons différents, il est alors possible de faire deux observations avec une seule préparation d'échantillon.

Formation des images :

Les techniques d'imagerie d'un matériau dépendent en général de son état cristallographique. Pour un matériau amorphe, seule la différence de phase subie par les électrons au travers de l'échantillon va permettre de créer une image. Le "*contraste de phase*" de cette image dépend alors de la variation d'indice de réfraction des matériaux traversés. Dans le cas d'un matériau cristallin, c'est le phénomène de diffraction du faisceau cohérent d'électrons sur les plans cristallographiques qui va en général être utilisé pour former l'image. Les directions des faisceaux diffractés sont données par la loi de Bragg : $\lambda = 2d \sin(\theta)$ où λ est la longueur d'onde des électrons, d , la distance interréticulaire, et θ l'angle de Bragg. Nous allons maintenant introduire deux modes d'imagerie que nous utiliserons pour caractériser les substrats auto-organisant.

Le mode "deux ondes"

C'est le mode le plus couramment utilisé en microscopie conventionnelle. Il consiste à placer l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques soit en position de Bragg. On est alors en condition *dynamique à deux ondes* car seul le faisceau transmis et le faisceau diffracté ont une intensité significative. Pour former une image, il faut sélectionner, à l'aide d'un diaphragme, l'un des deux faisceaux. Si c'est le faisceau transmis qui est utilisé, les zones claires de l'image proviennent des électrons qui n'ont pas interagi avec le cristal alors que les zones sombres correspondent à des plans qui ont diffracté le faisceau d'électrons. On travaille alors en "*champ clair*". Une image en "*champ sombre*" est obtenue en sélectionnant le faisceau diffracté et le contraste de l'image est alors inversé.

Le mode "faisceau faible"

Cette technique d'observation est presque identique à la précédente. Mais, au lieu de placer le cristal en position de Bragg pour un des vecteurs du réseau réciproque (habituellement nommé \vec{g}), il est légèrement écarté de la position de diffraction choisie. Le faisceau d'électrons diffracte donc non plus sur les plans réticulaires choisis, mais sur une portion déformée de ces

plans. Cette technique permet de visualiser très finement la déformation des plans cristallins et donc les défauts cristallographiques comme par exemple les dislocations. Cependant, le volume diffractant étant relativement faible, l'intensité du faisceau diffracté est très faible. Une image en champ clair sera ainsi très intense avec des zones sombres très peu contrastées et très peu étendues. Ce mode est donc presque exclusivement utilisé en champ sombre où le contraste des défauts cristallins est alors maximum. En effet, sur un fond noir, des zones lumineuses, même peu contrastées, se détachent plus nettement que des zones sombres sur un fond clair et intense. Appliqué à nos substrats auto-organisant, le mode "deux ondes" classique permet de visualiser très facilement les dislocations d'interface. Cependant, leur largeur apparente est alors extrêmement importante (parfois supérieure à 20nm). Le champ de déformation élastique s'étend en effet très loin du cœur de la dislocation. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'utiliser le mode "faisceau faible", en champ sombre, pour ne sélectionner qu'une partie des plans déformés, proches du cœur de la dislocation. L'image de cette dernière s'affine alors et le contraste obtenu montre précisément la position du défaut cristallin.

La microscopie à haute résolution

La microscopie électronique à haute résolution permet de faire une image de la structure des matériaux à l'échelle atomique. Le principe de cette méthode est fondamentalement différent des techniques de microscopie conventionnelle, l'échantillon est en effet orienté de manière à ce qu'une direction cristallographique simple du cristal soit parallèle au faisceau d'électrons incidents. Dans ce cas, le diagramme de diffraction comprend alors un ensemble de faisceaux diffractés et c'est l'interférence entre les faisceaux sélectionnés, par le diaphragme d'objectif, qui donne à l'image à haute résolution le contraste "*point noir / point blanc*". De ce contraste nous pouvons déduire les positions atomiques de la structure cristalline du matériau observé en effectuant les simulations d'images adéquates.

Application aux substrats auto-organisant :

Avec ces différents modes d'imagerie, il est possible de visualiser les dislocations de l'interface de collage. En choisissant le vecteur du réseau réciproque (\vec{g}) autour duquel seront sélectionnés les électrons diffractés, il est même possible de faire apparaître les différents types de dislocations en même temps ou séparément (cf. figure 96) suivant les conditions d'extinction qui dépendent du vecteur du réseau réciproque choisi et du vecteur de Burgers des dislocations observées [BEN 1996, ROU 2001].

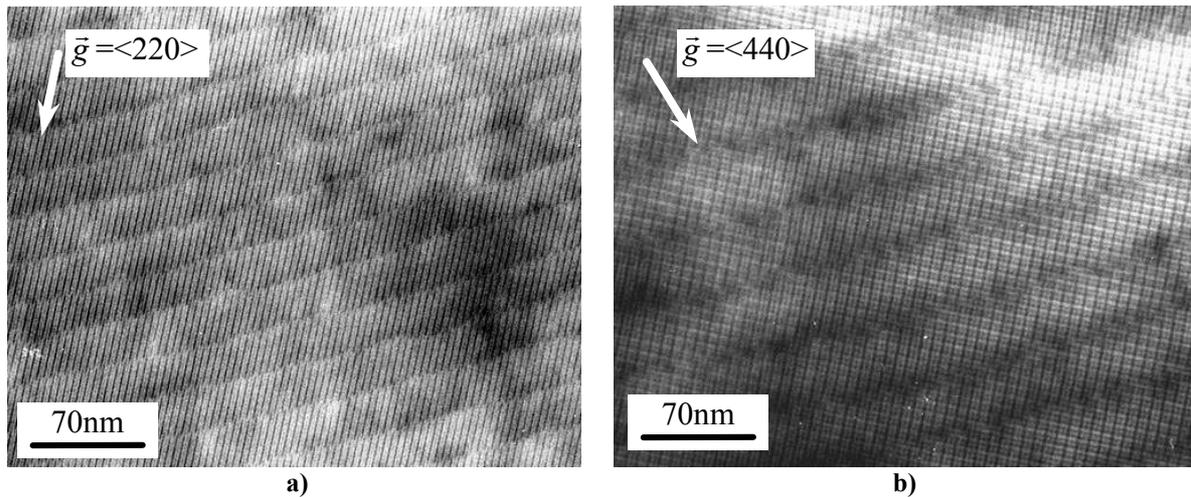


figure 96 : Observation d'un même échantillon en changeant les conditions d'imagerie (la tache de diffraction sélectionnée). Il est possible de visualiser, a), seulement une famille de dislocations vis ou b), les deux familles de dislocations vis en même temps. Nous pouvons remarquer que les dislocations mixtes sont toujours visibles à cause du décalage qu'elles imposent à chaque dislocation vis et parce qu'il n'y a pas de condition d'extinction pour les vecteurs de diffraction choisis ici. L'angle de torsion est ici d'environ 3° .

La microscopie à haute résolution, quant à elle, permet de regarder la structure même des films ultra-minces de silicium et de l'interface de collage. C'est avec cette technique d'imagerie que sont faites, en général, toutes les vues en coupe de ce manuscrit comme celle de la figure 97 où nous pouvons nettement distinguer les différentes colonnes atomiques du film ultra-mince et du substrat ce qui témoigne de la bonne cristallinité du film et de la parfaite reconstruction de l'interface. Nous distinguons aussi la structure des dislocations vis dissociées de ce substrat auto-organisant dont l'angle de torsion est égal à $0,44^\circ$.

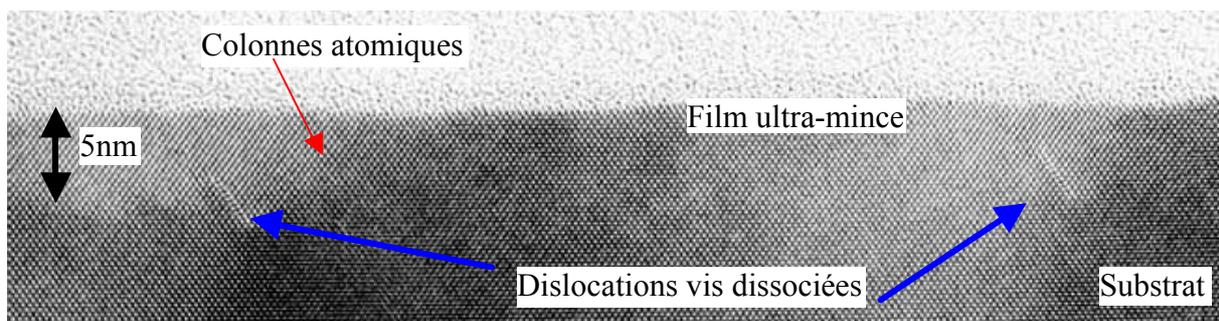


figure 97 : Vue en coupe utilisant la microscopie électronique à haute résolution d'un substrat auto-organisant où l'angle de torsion est de $0,44^\circ$. Nous voyons très clairement les différentes colonnes atomiques du film ultra-mince, du substrat et la structure des dislocations vis dissociées séparées d'environ 50nm.

Annexe III.2 : Les rayons X en réflectivité

Nous avons utilisé différentes techniques de rayons X pour caractériser ce nouveau type de substrat auto-organisant. Comme pour la microscopie électronique, les rayons X ont en effet une longueur d'onde suffisamment petite pour pouvoir détecter le champ de déplacement induit par la présence des réseaux de dislocations ou pour nous donner des renseignements (épaisseur, rugosité, cristallinité...) sur ces films dont l'épaisseur est extrêmement faible. Contrairement à la MET, cette méthode de caractérisation n'est pas locale. Elle fournit des informations globales sur les réseaux de dislocations comme leur forme, leur étendue et leur régularité sur une grande échelle, ce qui est très intéressant pour caractériser l'homogénéité de l'interface de collage.

Pour cette étude, nous avons utilisé deux techniques différentes. La première utilise le principe de réflexions multiples et d'interférences constructives ou destructives des faisceaux réfléchis sur les différentes couches des échantillons, c'est la technique de réflectivité (XRR, X-ray Reflectivity). La deuxième technique utilise, comme la microscopie électronique, le phénomène de diffraction et analyse les intensités diffractées autour des pics de Bragg choisis, c'est la technique G.I.X.R.D. (Grazing Incidence X-ray Diffraction) qui n'est pas décrite dans cette annexe mais au paragraphe A.5.1 du chapitre III. Ces deux techniques utilisent une configuration très particulière : "*l'incidence rasante*", ce qui leur permet d'être sensibles au film ultra mince ou à la surface de ce film.

L'incidence rasante :

Cette configuration particulière en incidence rasante permet d'augmenter le rapport entre l'intensité venant de la couche de surface et l'intensité venant du substrat. En géométrie très rasante, le faisceau de rayons X ne pénètre en effet que sur quelques couches atomiques à l'intérieur du matériau, c'est donc la configuration idéale pour l'étude des films minces ou des surfaces. La longueur de pénétration des rayons X à l'intérieur d'un matériau, définie comme étant la longueur à laquelle l'intensité du faisceau incident, I_i , est atténuée d'un facteur $1/e$ par rapport à sa valeur initial I_{i0} , est donnée par la formule [GIB 1999] :

$$L_0 = \frac{I\sqrt{2}}{4\rho} \left(\sqrt{(a^2 - 2d)^2 + 4b^2} - a^2 + 2d \right)^{-1/2}$$

l est la longueur d'onde des rayons X, a l'angle d'incidence du faisceau et d, b les parties réelles et imaginaires de l'indice du matériau ($n = 1 - d + ib$).

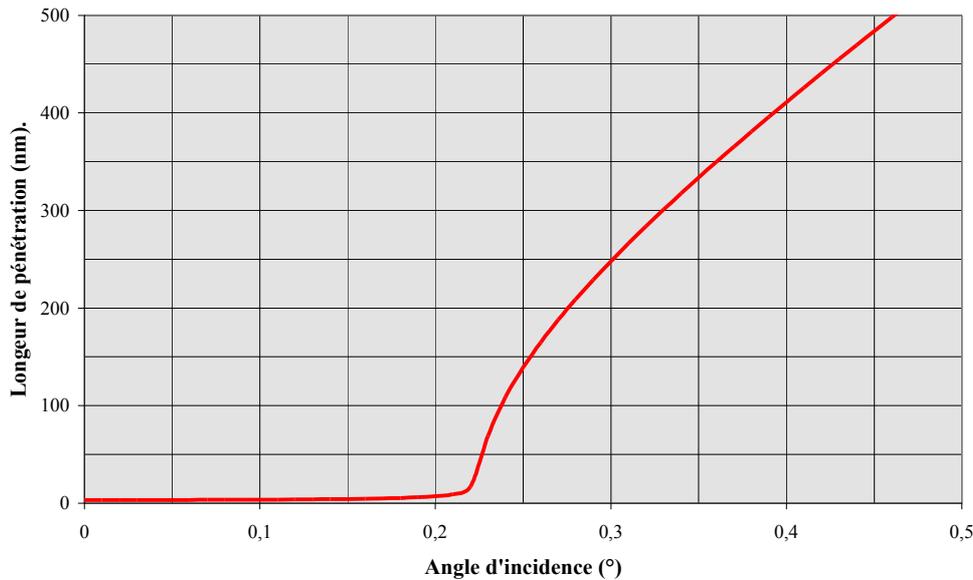


figure 98 : Longueur de pénétration dans le silicium pour un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154\text{nm}$; $E=8\text{keV}$). L'indice du silicium est : $n=1-7,601.10^{-6}+i*1,727.10^{-7}$. L'angle critique α_c est de $0,223^\circ$.

Du fait de la valeur de l'indice des matériaux très légèrement inférieur à 1, il apparaît à l'interface air-matériau un angle critique en dessous duquel les rayons X pénètrent extrêmement peu dans le matériau. Ainsi en utilisant la configuration en incidence rasante, l'intensité des faisceaux de rayons X provient principalement du film ou de la surface sans être noyée par le signal du substrat. En travaillant autour de cet angle critique, il est possible d'avoir des informations provenant de régions plus ou moins éloignées de la surface. Dans le cas du silicium (cf. figure 98), cet angle critique vaut $0,223^\circ$ (à 8keV $\lambda=0,154\text{nm}$).

La réflectivité X :

La réflectivité utilise le principe de réflexions multiples et d'interférences constructives ou destructives des faisceaux réfléchis sur les différentes couches présentes à la surface des substrats. Comme décrit par Daillant et Gibaud [GIB 1999], avec les mêmes considérations qu'en optique classique, il est possible de calculer le coefficient de réflexion en fonction de l'incidence du faisceau incident. Dans le cas d'une couche sur un substrat, avec les équations de Maxwell et les relations de Fresnel, on obtient l'expression suivante pour la réflectivité $R(k_z)=I/I_0$ (en négligeant l'absorption) :

$$R(k_z) = \frac{I}{I_0} = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos(2k_{z,1}t)}{1 + r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos(2k_{z,1}t)}$$

I est l'intensité réfléchie, I_0 l'intensité incidente (cf. figure 99), $r_{0,1}$ est le coefficient de réflexion de la surface, $r_{1,2}$ le coefficient de réflexion de l'interface, k_z la projection du vecteur d'onde incident (k) sur l'axe z ($k_z = k \sin(\alpha)$), $k_{z,1}$ la projection du vecteur d'onde 1 (k_1) sur l'axe z ($k_{z,1} = k_1 \sin(\alpha_1)$) et t l'épaisseur du film.

Il est possible de généraliser cette formule pour n couches dans le cadre de la théorie cinématique. Les hypothèses de cette théorie sont de négliger les réflexions multiples à l'intérieur de l'échantillon, l'effet de réfraction ($\alpha_j = \alpha$) et de considérer que les coefficients de réflexion sont proportionnels à la différence de densité électronique des deux matériaux adjacents.

$$R(k_z) = \frac{I}{I_0} = \frac{(4pr_0)^2}{k_z^4} \left| \sum_{j=0}^n (\mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_j) e^{-ik_z Z_{j+1}} \right|^2$$

I l'intensité réfléchie, I_0 l'intensité incidente, r_0 est le rayon classique de l'électron, k_z la projection du vecteur d'onde sur l'axe z, r_j la densité électronique de la couche j et Z_j la cote de l'interface j ($Z_{j+1} - Z_j$ représente l'épaisseur de la couche j+1).

La présence des termes en cosinus ou en exponentielle complexe montre que la courbe de réflectivité va présenter des oscillations dont la période va dépendre de l'angle d'incidence, de l'épaisseur du film, de la longueur d'onde du faisceau de rayons X et des indices des matériaux traversés (les coefficients de réflexion en dépendent). En simulant les courbes expérimentales où seul l'angle d'incidence varie, nous pouvons donc calculer l'épaisseur du film de la structure. En fait, en utilisant un formalisme de matrice de transfert (ce qui revient à utiliser la théorie dynamique des rayons X), il est aussi possible de tenir compte de la rugosité de chaque interface dans la simulation des courbes expérimentales. Les avantages de ces simulations plus complètes ont été illustrés dans les articles d'Eymery et al. [EYM 1999, EYM 2001] dans le cadre du collage hydrophobe et hydrophile de deux cristaux de silicium. Afin de reproduire correctement les courbes expérimentales relatives aux films de silicium des substrats auto-organisant, nous avons dû modéliser la structure mesurée par un empilement de trois couches : une couche d'interface, un film de silicium et une couche d'oxyde natif (cf. figure 69). Cette couche d'interface représente le changement de densité électronique, par rapport au silicium, induit par l'interface de collage. Ce changement résulte à la fois des défauts d'interface, s'ils existent, et de la présence même des dislocations. C'est grâce à cette couche que nous pouvons avoir des informations sur le film de silicium. Sans elle, il n'y aurait pas de différence d'indice optique entre le film et son substrat, donc, pas d'interface sur laquelle le faisceau puisse se réfléchir et provoquer des interférences avec l'onde incidente. Sa présence va donc déterminer la modulation ou non du signal réfléchi et, en conséquence, la possibilité d'extraire ou non des informations (d'épaisseur et d'indice) sur le film transféré. Pour simuler les courbes expérimentales, nous avons utilisé la formule suivante [EYM 1999] avec un modèle à 3 couches sur un substrat :

$$R(k_z) = \frac{(4\rho_0)^2}{k_z^4} \left[\mathbf{r}_{SiO_2}^2 + 2\mathbf{r}_{SiO_2} \Delta\mathbf{r}_{SiO_2} \cos(k_z t_{SiO_2}) - 4\mathbf{r}_{SiO_2} \Delta\mathbf{r}_{ci} \sin(k_z t_{ci}/2) \sin(k_z T) + \mathbf{e}(k_z) \right] \quad (1)$$

où, $T = t_{Si} + t_{SiO_2} + t_{ci}$, $\Delta\mathbf{r}_{SiO_2} = \mathbf{r}_{Si} - \mathbf{r}_{SiO_2}$, $\Delta\mathbf{r}_{ci} = \mathbf{r}_{Si} - \mathbf{r}_{ci}$, $k_z = 4p \sin(\mathbf{a})/l$ et

$$\mathbf{e}(k_z) = \Delta\mathbf{r}_{SiO_2}^2 + 4\Delta\mathbf{r}_{ci} \sin(k_z t_{ci}/2) \left[\Delta\mathbf{r}_{ci} \sin(k_z t_{ci}/2) - \Delta\mathbf{r}_{SiO_2} \sin(k_z (t_{Si} + t_{ci}/2)) \right]$$

"ci" représente la couche d'interface, T est l'épaisseur totale des couches; pour le reste ce sont les mêmes abréviations que précédemment.

Cette formulation ne tient pas compte de la rugosité, mais elle présente l'avantage de bien séparer les différents termes qui vont influencer la courbe de réflectivité. Le premier terme en $\rho_{SiO_2}^2$ est constant et va donner une décroissance générale du signal avec le terme en k_z^4 . Dans les représentations graphiques, on multiplie d'ailleurs souvent $R(k_z) = I/I_0$ par k_z^4 pour éliminer cette décroissance générale et ainsi permettre de visualiser plus facilement les modulations de $R(k_z)$. Le deuxième terme correspond à une modulation avec grande période de la courbe de réflectivité correspondant à une épaisseur très faible de la couche d'oxyde. C'est seulement dans le troisième terme qu'intervient l'épaisseur du film de silicium au travers de l'épaisseur totale T . Il est d'ailleurs très intéressant de noter que l'amplitude des modulations de ce troisième terme est pondérée par la différence de densité entre le silicium et la couche d'interface grâce à $\Delta\rho_{ci} \sin(k_z t_{ci}/2)$. Cette pondération est d'ailleurs périodique avec une longueur d'onde qui dépend de t_{ci} ($4\pi/t_{ci}$). Donc, si $\Delta\rho_{ci}$ est nulle, la courbe de réflectivité ne présentera pas d'oscillation provoquée par le film de silicium.

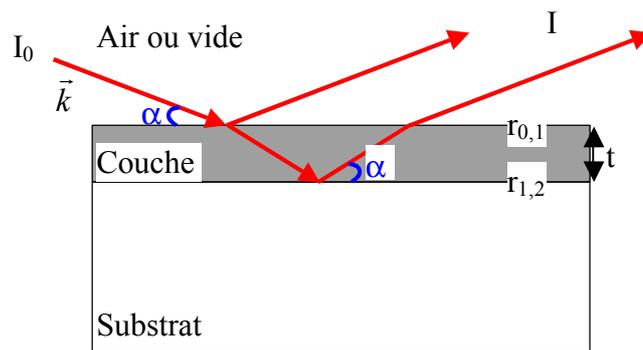


figure 99 : Schéma de principe de la réflectivité. Le faisceau de rayons X est en incidence rasante par rapport à la surface (les angles sont très exagérés par rapport à la situation expérimentale).

Annexe III.3 : Le S.T.M.

Le STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) est une technique de microscopie dite à champ proche. Comme beaucoup de ces techniques de microscopie, elle est basée sur le balayage sans contact d'une pointe extrêmement fine au-dessus d'une surface. En première approximation, elle permet de visualiser la topographie des surfaces balayées. L'originalité de cette technique repose sur la mesure et le contrôle d'un courant tunnel entre la pointe et la surface. Pour sa mise en œuvre, il est nécessaire de disposer d'une pointe métallique avec un rayon de courbure suffisamment faible (entre 20 et 100nm). Le courant tunnel peut ainsi se localiser en un seul endroit de la pointe. Il est aussi nécessaire que la surface soit conductrice pour que le courant puisse s'établir. Lorsque la pointe est très proche la surface, nous avons alors deux matériaux conducteurs séparés par une barrière de potentiel formée par l'air ou le vide qui les sépare (cf. figure 100a et b). Avec l'application d'une tension, un courant tunnel peut alors traverser la barrière en transportant des charges d'une surface conductrice à l'autre comme nous pouvons le voir sur la figure 100d.

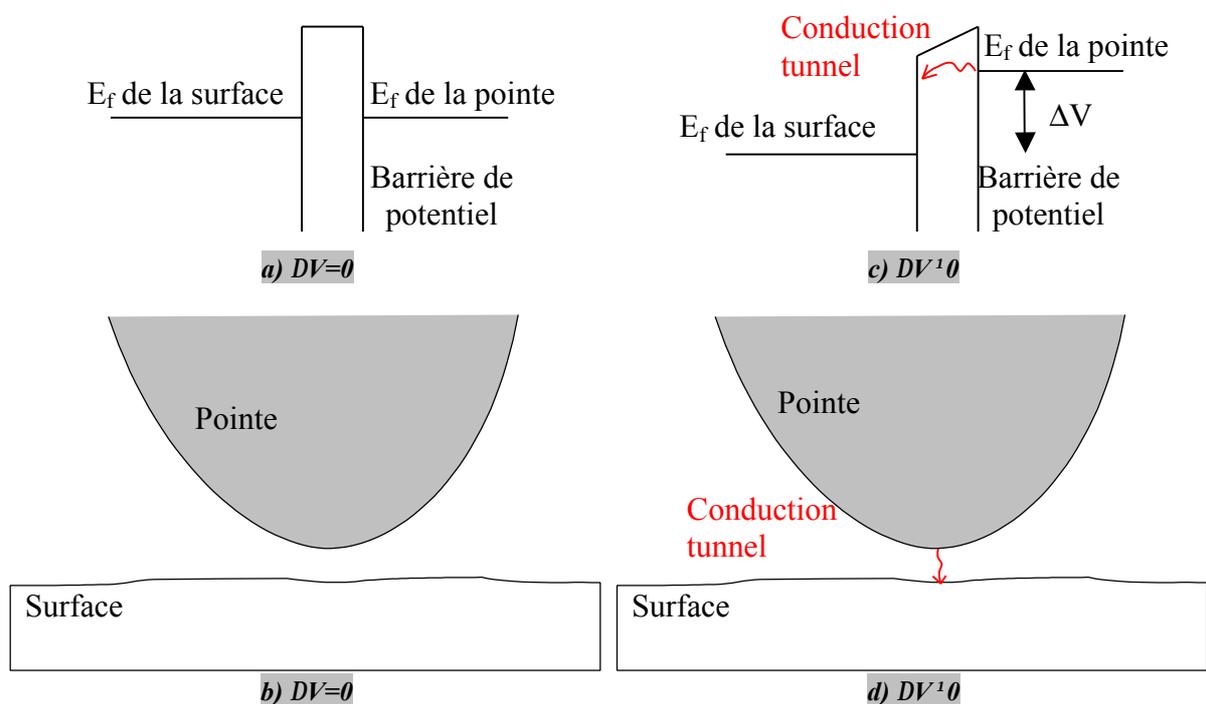


figure 100 : Schéma de principe du STM. a) et b), la pointe et la surface sont au même potentiel. Les énergies de Fermi (E_f) sont au même niveau de part et d'autre de la barrière de potentiel et il n'y a pas de courant tunnel. c) et d), on applique un potentiel DV entre la pointe et la surface (potentiel négatif à la pointe), les énergies de Fermi se décalent. Si la barrière est suffisamment fine, un courant tunnel peut alors s'établir entre la pointe et la surface.

Une fois établi, ce courant tunnel va être un outil de contrôle extrêmement précis de la distance pointe-surface. Son intensité varie en effet exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière de potentiel :

$$I \approx e \Delta V r_s r_p e^{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{j_s + j_p}{2}} z}$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron, ΔV le potentiel appliqué entre la pointe et la surface, r_s et r_p les densités d'états de la surface et de la pointe, j_s et j_p les travaux de sortie pour les électrons de la surface et de la pointe et z la distance pointe-surface (ou l'épaisseur de la barrière). Cette formule est valable si on suppose les densités d'états constantes autour de l'énergie de Fermi, et si le produit $|e\Delta V|$ est très inférieur aux travaux de sortie j_s et j_p .

La mesure des variations du courant, à ΔV fixé, nous renseigne sur les variations de la distance pointe-surface lors du balayage de cette dernière. Si la pointe est à une altitude constante, nous aurons alors accès à la topographie de la surface. Cependant, pour ne pas perdre le courant tunnel ou ne pas toucher la surface avec la pointe, il faut garder la distance pointe-surface constante. En chaque point du balayage, cette distance est alors ajustée pour revenir à une valeur de consigne et ainsi garder l'intensité du courant tunnel constante. Ce sont les enregistrements de ces déplacements verticaux de la pointe pendant le balayage qui vont donner les variations de hauteur de la surface. Il est ainsi possible de reconstruire, point par point, l'image de la topographie de la surface balayée. Toutefois, ce n'est pas exactement la topographie de la surface que nous allons mesurer ainsi. En effet, d'après la formule ci-dessus, les variations de courant ne dépendent que des variations de la distance pointe-surface à condition que les travaux de sortie de la pointe et de la surface soient constants. Si la densité électronique de surface change avec la présence d'un défaut, d'un précipité ou d'un atome de dopant par exemple, le travail de sortie va être localement modifié et l'intensité du courant va changer bien que la distance pointe-surface soit restée constante. Les images à différentes tensions peuvent permettre de déconvoluer les contributions électroniques et topographiques mais, pour ce cas, il est souvent intéressant de vérifier la topographie par une autre méthode de microscopie en champs proche comme l'AFM (Atomic Force Microscopy) (cf. annexe III .4).

Annexe III.4 : L'A.F.M.

Pour cette technique de microscopies en champ proche, c'est la force entre les atomes d'une pointe, la plus fine possible, et les atomes d'une surface qui va servir de sonde locale pour caractériser cette dernière. Cette force peut avoir diverses origines. La plus couramment utilisée est la force de Van Der Waals. C'est en effet une force qui apparaît toujours entre deux atomes quels qu'ils soient. Elle trouve son origine dans l'auto-polarisation (la déformation) des nuages électroniques des deux atomes lorsqu'ils se rapprochent. Cette polarisation induite génère deux dipôles électrostatiques de sens opposés qui se repoussent et qui créent ainsi la force de Van Der Waals. Il est aussi possible d'utiliser une force magnétique comme sonde locale. En effet, si la pointe est aimantée ou constituée d'un matériau magnétique, les champs magnétiques locaux d'une surface vont créer une force mesurable (c'est la technique MFM, microscopie à force magnétique). La pointe peut également être métallisée pour étudier la résistance d'une surface ou faire des mesures de capacité. Dans ces deux derniers cas, cela reste de l'AFM en ce qui concerne le guidage vertical de la pointe et à la mesure topographique vient simplement s'ajouter une mesure électrique. Dans tous les cas, il faut mesurer la force qui existe entre la pointe et la surface à étudier. Pour cela, la pointe est solidaire d'un cantilever (cf. figure 101).

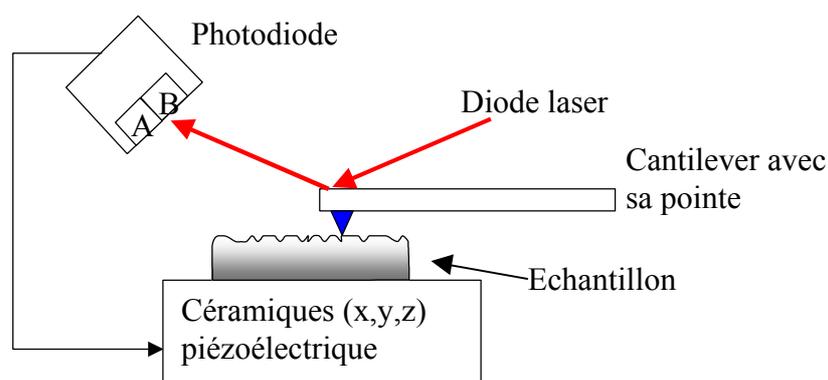


figure 101 : Schéma de principe de l'AFM. La déflexion du cantilever est détectée par les photodiodes et une boucle de rétroaction agit sur les céramiques piézoélectriques pour revenir à une distance pointe-surface nominale.

Lors d'un balayage, les forces entre la pointe et la surface modifient la déflexion du cantilever ou son amplitude d'oscillation suivant le type d'imagerie utilisé. Ce sont donc ces variations de déflexion ou d'amplitude d'oscillation qu'il faut détecter. En pratique, un faisceau laser est focalisé au-dessus de la pointe sur le cantilever, la lumière réfléchie est détectée au niveau d'une photodiode divisée en deux cadrans identiques A et B (cf. figure 101). Suivant la déflexion du cantilever, la différence entre les signaux détectés A et B sera caractéristique de la

variation en hauteur de la surface à observer. Une boucle de rétroaction agit alors en conséquence en modifiant la hauteur de la surface ou de la pointe pour revenir à une déflection ou une amplitude d'oscillation du cantilever nominale.

Lors du balayage de l'échantillon, si l'on détecte la déflection du cantilever, on dit que l'AFM travaille en mode "*Contact*". Ce mode est le plus simple à mettre en œuvre mais il présente deux inconvénients. Premièrement, la pointe étant en général très proche de la surface, de nombreux contacts l'endommagent très rapidement. Il est aussi très difficile, avec le mode contact, de voir des structures qui sont peu liées à la surface. En effet, lorsque la pointe approche de ces dernières, il arrive qu'elle les déplace jusqu'au bord de la zone de balayage. Pour s'affranchir de ces inconvénients, il est possible d'utiliser le mode "*tapping*". Dans ce mode, le cantilever oscille en permanence à une certaine fréquence (environ 300kHz) fixée au départ en fonction de la fréquence de résonance du cantilever. Ce sont les variations d'amplitude des oscillations de la pointe, lorsque celle-ci approche de la surface, qui sont utilisées pour contrôler la distance pointe-surface. Ce mode de travail permet de maintenir la pointe plus loin de la surface que dans le mode contact et de limiter l'influence du balayage sur la position de structures faiblement accrochées à la surface. Nous avons choisi d'utiliser ce mode de travail pour perturber le moins possible les surfaces à caractériser.

Dans notre cas, l'échantillon est monté sur un porte échantillon qui peut être déplacé en x, y et z par des céramiques piézo-électriques. Au cours d'un balayage en x et y, en chaque point de la surface (512 points en x et 512 points en y), on mesure le signal et on approche ou éloigne la surface en conséquence pour revenir à une déflection ou une oscillation de consigne. Le déplacement vertical qui a été nécessaire est alors enregistré et, point par point, on peut reconstruire l'image de la topographie de la surface. En fait, en chaque point, on a accès à deux informations. La première est la tension que l'on applique à la céramique piézoélectrique pour garder la distance pointe-surface constante car elle est directement liée à la hauteur de la surface par rapport à un plan quelconque de référence. L'image obtenue est alors appelée "*image en hauteur*". L'autre information est la variation de la tension que l'on doit appliquer pour garder la distance constante. L'image que l'on obtient avec cette mesure est en faite la dérivée de l'image précédente. Elle est appelée "*image en amplitude*". En pratique, ces deux images se ressemblent beaucoup mais la deuxième permet, par exemple, de s'affranchir des hauteurs relatives de différentes parties d'une surface pour mieux faire ressortir les variations de hauteur à l'intérieur de chaque domaine. Dans notre étude, les images en "amplitude" n'apportent pas beaucoup de renseignements supplémentaires, nous nous contenterons donc de présenter des images en "hauteur".

Annexe III.5 : Le G.I.S.A.X..

Le G.I.S.A.X.S. (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) permet de caractériser, à l'échelle mésoscopique, la morphologie de la surface des films ultra-minces après un traitement thermique ou lors d'un dépôt de nanostructures. Cette technique consiste à étudier les rayons X diffusés par des hétérogénéités de surface autour du faisceau direct réfléchi. Ces hétérogénéités sont en fait des variations de la densité électronique de la surface (rugosité, dépôt, précipités). L'analyse de cette diffusion donne des informations sur les caractéristiques et la morphologie de ces centres diffuseurs. En effet, si ces centres ont une certaine homogénéité de taille, une forme particulière ou, par exemple, une répartition spatiale périodique, la répartition de l'intensité diffusée présentera des structures particulières. La figure 102 montre le parcours des rayons X quand l'angle d'incidence est égal à l'angle critique α_c . L'angle de réfraction est alors nul et le faisceau réfracté se propage parallèlement à la surface de l'échantillon tandis que l'intensité transmise I_t est augmentée de façon significative. Cette propagation très particulière des rayons X lorsque l'incidence est à l'angle critique est détaillée par Daillant et Gibaud [GIB 1999] ou par Dabonneau [DAB 1992].

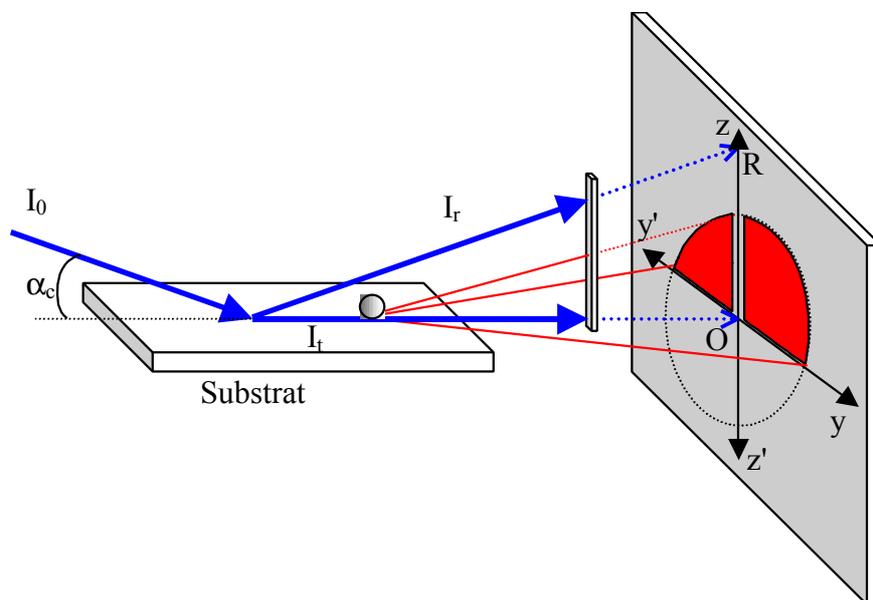


figure 102 : Parcours typique du faisceau de rayons X dans une expérience de GISAXS où l'angle d'incidence est égal à l'angle critique. Sur le détecteur bidimensionnel, à titre d'exemple, nous avons représenté le spectre de diffusion d'une particule sphérique déposée sur une surface plane.

A titre d'exemple (cf. figure 102), dans le plan d'enregistrement d'un détecteur bidimensionnel yz , nous avons représenté une tache circulaire qui rend compte de la diffusion isotrope d'une seule particule sphérique. R est l'impact du faisceau réfléchi I_r et O celui du faisceau transmis I_t ; O est donc l'origine angulaire de la figure de diffusion. Il est également intéressant de noter que seule la moitié supérieure de la figure de diffusion est mesurable. La moitié inférieure est

en effet masquée par le substrat. Il ne faut pas oublier non plus qu'un cache doit être placé selon l'axe z' de façon à masquer les faisceaux directs et transmis ainsi que la réflexion importante donnée par le faisceau réfléchi en R. Plus concrètement, dans le cas d'un dépôt de boîtes quantiques, (cf. figure 103), il n'y a plus une diffusion isotrope du faisceau de rayons X mais un signal caractéristique du dépôt avec la présence de pics de diffusion, plus ou moins larges, plus ou moins nombreux....

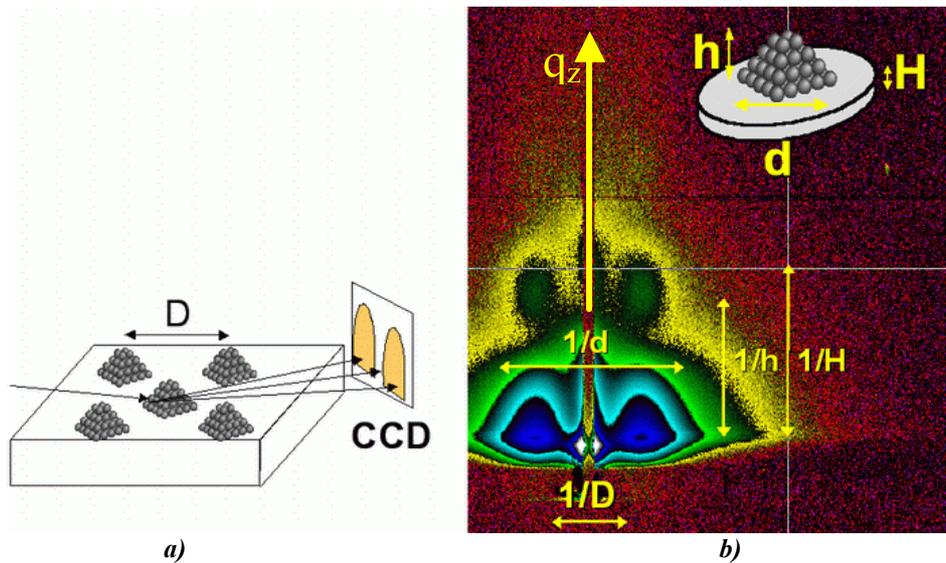


figure 103 : a) Diffusion d'un ensemble désordonné de boîtes quantiques sur une surface plane. b) spectre GISAXS de ce dépôt. Les caractéristiques moyennes des boîtes (h , d), de l'épaisseur moyenne de la couche de mouillage du dépôt (H) et de la distance moyenne entre boîtes peuvent être facilement extraits du spectre GISAXS. Par ailleurs, les deux pics de diffusion relativement larges témoignent d'une répartition aléatoire des nanostructures sur la surface

D'une façon générale, ces pics de diffusion vont nous donner un très grand nombre d'informations. La position du pic principal, par exemple, donne la distance moyenne, D , entre boîtes, alors que la finesse et les éventuels autres ordres de diffusion caractérisent la distribution statistique de cette distance inter-boîtes. La hauteur des nanostructures, h , est obtenue par la mesure de la décroissance du pic principal le long de q_z . Il est aussi possible d'obtenir le rayon moyen, d , des îlots et la direction de leurs facettes éventuelles... Nous ne donnerons pas plus de détails sur la théorie du GISAXS dans ce manuscrit mais, de plus amples informations sur cette technique relativement récente et encore peu utilisée dans les laboratoires sont rapportées par Badonneau [DAB 1992] ou par Rauscher et al. [RAU 1999] premiers à introduire l'approximation DWBA (Distorted Wave Born Approximation) dans le traitement des spectres de GISAXS. En résumé, il s'agit d'une technique très performante pour l'étude statistique de la morphologie d'une surface, d'un dépôt ou même de la précipitation d'agrégats dans une couche mince et ceci sur une surface relativement grande (plusieurs mm^2). Cette technique est donc parfaitement adaptée à l'étude de l'auto-organisation de dépôts de nanostructures sur nos substrats auto-organisant.

Conclusion générale

Le but de cette étude est de réaliser un substrat incorporant un réseau périodique de dislocations enterrées sous un film superficiel pour permettre la nucléation préférentielle de nanostructures à la surface de ce film. Ces sites de nucléation préférentiels, devant induire une auto-organisation latérale de la croissance et créés par le champ de contraintes des dislocations, doivent posséder la même symétrie et la même période que le réseau enterré de dislocations.

Pour la réalisation de ces nouveaux substrats, appelés substrats *auto-organisant*, nous avons mis au point un procédé permettant de coller, par adhésion moléculaire hydrophobe, des structures SOI de 100mm de diamètre sur des plaquettes de silicium de même diamètre sans défaut macroscopique de collage. Après un recuit de stabilisation à haute température et le retrait de la face arrière du SOI, l'amincissement du film superficiel de silicium permet d'obtenir un film ultra-mince avec une épaisseur inférieure à 10nm. Le procédé de fabrication que nous avons développé nous permet d'atteindre les spécificités requises pour modifier notablement l'énergie de surface. Cette technique de fabrication permet d'obtenir des substrats auto-organisant présentant une bonne rugosité de surface, compatible avec le dépôt de nanostructures (que ce soit avec un amincissement thermique ou chimique), et possédant une bonne homogénéité d'épaisseur de film ($\pm 3,5\text{nm}$ sur 90% de la surface avec des variations très lentes de hauteur de l'ordre de $0,02\text{nm/mm}$).

Un point clé de la réussite de cette étude a été la maîtrise des réseaux de dislocations. Les principaux problèmes qui ont été résolus sont : le contrôle de l'interface de collage et le contrôle des angles de désorientation, indispensable pour pouvoir sélectionner des valeurs intéressantes des pas des réseaux de dislocations. Nous avons ainsi démontré qu'il était possible d'obtenir une interface de collage très bien reconstruite avec des dislocations très rectilignes et très périodiques en jouant sur la température de stabilisation du collage moléculaire. Nous avons aussi développé deux techniques originales de contrôle des angles de désalignement dont une qui permet d'atteindre une précision d'au moins $1/100^\circ$. Par cette méthode, il est possible, en utilisant les symétries de la maille cristalline de surface, de réaliser des joints de grains composés de dislocations vis, de dislocations mixtes ou présentant les deux réseaux de dislocations. Cette méthode permet ainsi de ne sélectionner qu'un seul type de dislocations et d'obtenir des champs de contraintes très réguliers et non perturbés.

A partir de ces substrats bien orientés nous avons pu étudier la stabilité des différents types de joints de grains lors de traitements thermiques. Par exemple, pour des réseaux de pas important ($>20\text{nm}$), nous nous sommes aperçus que les dislocations "bougeaient" après un amincissement du film de silicium par oxydation sacrificielle. Nous avons montré que ce mouvement était activé thermiquement et n'apparaissait qu'au-delà de la température de transition ductile/fragile du silicium comprise entre 500 et 600°C. Pour éviter ce mouvement des joints de grains possédant une très faible désorientation cristalline, nous avons alors développé une méthode d'amincissement chimique qui permet de préserver totalement l'intégrité du réseau. D'autre part, nous avons aussi démontré qu'un réseau de dislocations vis était stabilisé par la présence d'un réseau de dislocations mixtes et réciproquement. La compréhension des mécanismes à l'origine de l'instabilité des joints de grains, principalement avec des films de silicium très minces, est tout de même très importante pour garantir l'innocuité des traitements standard de la microélectronique sur ces substrats.

Pour étudier finement ce nouveau type de substrats, nous avons utilisé divers outils de caractérisation des champs de contraintes de l'interface de collage et de leur propagation au sein et en surface du film ultra-mince. Des simulations sont en cours pour bien comprendre ces premières mesures. De plus avec la maîtrise acquise dans le contrôle des épaisseurs et des angles de collage, l'utilisation de ces outils, en particulier la cartographie de l'espace réciproque par la diffraction X en incidence rasante, devrait être très intéressante pour déterminer la portée des champs de contraintes d'une famille spécifique de dislocations et pour étudier plus précisément les interactions entre les différents types de dislocations.

Par ailleurs, nous avons établi que la surface réagissait à la présence des dislocations mixtes et vis sous-jacentes lors d'un traitement thermique sous vide, où la diffusion de surface est affectée par leur champ de contraintes. De même, la croissance d'un oxyde ultra-mince provoque l'apparition de marches atomiques uniquement à l'aplomb des dislocations de flexion. Cette dernière "*texturation*" a d'ailleurs permis l'auto-organisation latérale de nanocristaux de silicium déposés sur cet oxyde ultra-mince.

Les premiers essais de dépôt, par épitaxie, de germanium montrent également l'influence du champ de contraintes des dislocations à la surface du film de silicium. Des centres diffuseurs, observés en G.I.S.A.X.S., ayant une période et une symétrie identiques à celles du réseau de dislocations vis sous-jacentes, apparaissent en surface après le dépôt de Ge. Ceci montre que les dislocations vis sont aptes à influencer le déroulement du dépôt de matière à la surface du film ultra-mince de ces substrats auto-organisant.

Un certain nombre de problèmes reste cependant à résoudre. Par exemple, l'amincissement chimique, permet d'atteindre n'importe quelle épaisseur sans que les dislocations ne bougent, mais la rugosité des surfaces obtenues est encore trop importante et son amélioration est nécessaire. Dans l'optique d'une utilisation industrielle de ce nouveau type de substrats, il serait aussi très intéressant de trouver la cause des défauts microscopiques qui apparaissent sur certains échantillons. Une étude approfondie du collage moléculaire hydrophobe pourrait fournir des éléments de réponse. En outre, elle devrait permettre d'abaisser la température de stabilisation et ainsi diminuer le budget thermique nécessaire à la formation de ces interfaces enterrées et donc diminuer le coût des substrats.

Le travail de thèse va principalement se poursuivre sur le dépôt des nanostructures en utilisant des substrats auto-organisant sans désorientation de flexion. L'enjeu est de prouver que les dislocations vis, dont nous contrôlons le pas au $1/100^\circ$, sont capables de provoquer l'auto-organisation latérale bidimensionnelle de la croissance épitaxiale de nanostructures et les résultats préliminaires obtenus pour le dépôt de Ge vont dans ce sens.

La mise en œuvre d'une auto-organisation latérale de nanostructures est en effet très intéressante pour la réalisation de dispositifs tels que, par exemple, des mémoires non volatiles à base de boîtes quantiques. L'auto-organisation latérale des boîtes quantiques doit permettre d'obtenir des tailles homogènes, une densité constante et un positionnement contrôlés des nanostructures. Ces phénomènes doivent être par ailleurs d'autant plus marqués que la symétrie du "moteur" de l'organisation est grande. Ces trois paramètres, tailles, densité et localisation sont très importants puisque, ainsi, toutes les nanostructures peuvent stocker le même nombre de charges sous un potentiel identique et que le nombre de nanostructures par unité de mémoire est constant et bien défini. Ainsi, ces types de mémoires se chargeraient sous un même potentiel et stockeraient la même quantité de charges ce qui rendraient leur utilisation reproductible d'un composant à un autre.

Une autre spécificité de ces nouveaux substrats consiste à utiliser les dislocations, elles-mêmes, comme des centres de nucléation d'éléments métalliques ou magnétiques pour construire, à quelques nanomètres sous une surface, des réseaux de fils ou de boîtes conducteurs ou magnétiques, par exemple pour la fabrication de mémoires magnétiques à très haute densité. Il est en effet connu que l'on peut décorer les dislocations avec des métaux et d'autres matériaux devraient aussi être sensibles à ces pièges cristallins périodiques et très bien ordonnés. Nous avons également montré que nous pouvions faire apparaître une modulation topographique périodique de la surface. Cette texturation peut aussi être très intéressante pour fonc-

tionnaliser une surface de silicium pour la microélectronique moléculaire avec le greffage de molécule biologique par exemple ou le dépôt, localisé, de marqueurs protéiniques spécifiques. Enfin, la qualité des interfaces, le contrôle précis des angles de collage et du type de dislocations présentes dans le joint de grains permettront aussi d'étudier, avec une bonne maîtrise des paramètres expérimentaux, la fabrication de substrats dits "compliants" permettant, lors d'une hétéro-épitaxie, de relaxer les contraintes par déformation du film mince plutôt que par génération de dislocations. En repoussant ainsi la limite de la transition élastique/plastique, ces substrats pourraient être utilisés pour la croissance de film de SiGe très riche en germanium et exempts de défauts structuraux.

Publications lors de cette étude

- "Nanometric patterning with ultrathin twist bonded silicon wafers", F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnea, J. Eymery, D. Buttard, J.L. Rouvière, K. Rousseau, B. Aspar, Thin Solid Films 380-(1-2) (2000) p.10*
- "Ultra thin silicon films directly bonded onto silicon wafers", F. Fournel, H. Moriceau, N. Magnea, J. Eymery, J.L. Rouvière, K. Rousseau, B. Aspar, Mat. Sci. Engin. B B73-(1-3) (2000) p.42*
- "Overview on some recent advances in wafer bonding technologies", H. Moriceau, F. Fournel, O. Rayssac, A. Soubie, B. Bataillou, B. Aspar, K. Rousseau, N. Magnea, C. Maleville, T. Barge, papier invite à ECS Wafer Bonding 2001*
- "Structural characterization of ultra-thin (001) silicon films bonded onto (001) silicon wafers: a transmission electron microscopy study", K. Rousseau, J.L. Rouvière, F. Fournel, H. Moriceau, Mat. Sci. Semicon. Processing. 4-(1-3) (2001) p.101*
- "X-ray reflectivity of silicon on insulator wafers", J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Buttard, H. Moriceau, Mat. Sci. Semicon. Processing. 4-(1-3) (2001) p.31*
- "High-energy X-ray reflectivity of buried interfaces created by wafer bonding", F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar, Phys. Rev. B 63-12 (2001) p.125408*
- "Huge differences between low- and high-angle twist grain boundaries: The case of ultrathin (001) Si films bonded to (001) Si wafers", J.L. Rouvière, K. Rousseau, F. Fournel, H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 77-8 (2000) p.1135*
- "Grazing incidence X-ray studies of twist-bonded Si/Si and Si/SiO₂ interfaces", D. Buttard, J. Eymery, F. Rieutord, F. Fournel, D. Lubbert, T. Baumbach, H. Moriceau, Physica B 283-(1-3) (2000) p.103*
- "X-ray reflectivity of ultrathin twist-bonded silicon wafers", J. Eymery, F. Fournel, F. Rieutord, D. Buttard, B. Aspar, B. Aspar, H. Moriceau, Appl. Phys. Lett. 75-22 (1999) p.3509*

Brevets déposés lors de cette étude

Trois Brevets sur le contrôle des désorientations cristallines entre deux matériaux.

Deux Brevets sur l'auto-organisation.

Réalisation par adhésion moléculaire d'un substrat induisant l'auto-organisation latérale et contrôlée du dépôt de nanostructures.

Les nanostructures de semiconducteurs sont des objets très intéressants pour de nombreuses applications en microélectronique ou en optoélectronique. Néanmoins, pour pouvoir les utiliser, il est nécessaire de contrôler leur taille, leur densité et leur répartition spatiale. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche ont été consacrés ces dernières années à la maîtrise de ces paramètres. La majorité des études porte sur la mise au point d'une méthode de croissance collective auto-organisée des nanostructures. Dans notre travail, nous avons choisi d'élaborer un substrat fonctionnel apte à provoquer l'auto-organisation latérale des nanostructures. Le moteur de l'organisation est le champ de contraintes induit en surface par un réseau de dislocations enterrées, obtenues par le collage et le transfert d'un film ultra-mince de silicium sur une plaque de silicium. Pour ce faire, nous avons mis au point des méthodes originales de contrôle des angles de collage. En menant de front procédé de réalisation et études structurales, nous avons démontré que ces substrats organisent latéralement le dépôt de boîtes quantiques de silicium. Ces substrats pourraient donc être utilisés pour fabriquer de nouveaux composants pour la microélectronique ou l'optoélectronique tels que par exemple des nouveaux types de mémoires non volatiles.

Realization by wafer bonding of a substrate inducing the controlled lateral self-organization of the deposit of nanostructures.

Semiconductor nanostructures are interesting objects for many microelectronic and optoelectronic applications. Nevertheless, to use them, it is necessary to control their size, their density and their in-plane distribution. Therefore an important work in research has been done for some years to control these parameters. Most of these researches try to find out a self-organized collective growth method of nanostructures. In our work, we have chosen to elaborate a functional substrate inducing a lateral self-organization of nanostructures. The organization driving force is the strain field induced on the surface by a buried dislocations network. This network is obtained by the molecular bonding and the transfer of a silicon ultra-thin film onto a silicon wafer. In order to do this, we have developed original methods for controlling the bonding angles. Performing simultaneously the realization process and structural studies, we demonstrate that these substrates organize laterally the nanostructures deposit of Si quantum dots. These substrates could then be used to manufacture new microelectronic or optoelectronic components such as, for instance new non-volatile memory types.