



Etude des mécanismes de collage des microsystemes lors de la phase de libération. Mise en oeuvre de moyens de prévention

Olivier Raccurt

► To cite this version:

Olivier Raccurt. Etude des mécanismes de collage des microsystemes lors de la phase de libération. Mise en oeuvre de moyens de prévention. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2004. Français. NNT: . tel-00010158

HAL Id: tel-00010158

<https://theses.hal.science/tel-00010158>

Submitted on 15 Sep 2005

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.

Étude des mécanismes de collage des microsystèmes lors de la phase de libération. Mise en œuvre de moyens de prévention.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 23 juin 2004

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université d'Aix Marseille II
(Physique et Sciences de la Matière - Science des Matériaux)

par

Olivier Raccurt

Composition du jury

<i>Président :</i>	Jacques Derrien	CNRS CRMCN
<i>Rapporteurs :</i>	Élisabeth Charlaix Joël Chevrier	CNRS LMCN CNRS LEPES
<i>Examineurs :</i>	Gérard Sarrabeyrouse François Tardif	CNRS LAAS CEA
<i>Invité :</i>	Jean Paul Coullomb	VACO Microtechnologies
<i>Directeur de thèse :</i>	François Arnaud D'Avitaya	CNRS CRMCN

Thèse préparée au :
Département des Technologies Silicium - Service de Caractérisations Physico-Chimiques
Laboratoire des Procédés Ultra-Propres
Laboratoire d'Électronique, de Technologie et d'Instrumentation
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis d'effectuer cette thèse. Tout d'abord, cette thèse n'aurait pas pu se faire s'il n'y avait entre le CEA-Leti, représenté en la personne de François Tardif, et la société VACO Microtechnologies la volonté de travailler ensemble sur ce projet de recherche. Je remercie donc le CEA Leti et la société VACO Microtechnologies d'avoir proposé ce sujet de thèse et surtout de m'avoir fait confiance pour le mener à bien. Étant donné que toute thèse ne peut se faire sans financement, je voudrais également remercier l'ANRT (Association National de la Recherche Technique) d'avoir financé cette thèse CIFRE.

Du point de vue du travail scientifique, je voudrais remercier très chaleureusement François Tardif responsable de mon encadrement scientifique au sein du CEA Leti pour m'avoir suivi tout au long de mon travail malgré ces obligations administratives croissantes de directeur de laboratoire au début de cette thèse à chef de service finalement. Malgré le peu de temps qu'il pouvait me consacrer, nos relations ont toujours été constructives et enrichissantes ce qui m'a permis d'avancer sereinement dans ce travail de recherche difficile.

Je voudrais également remercier François Arnaud d'Avitaya d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse malgré la distance géographique et scientifique nous séparant. En effet, le sujet de recherche étant au départ aussi nouveau pour lui que pour moi, j'apprécie doublement son apport scientifique au cours de ce travail. Même si nos échanges de visu ont été peu nombreux, il a toujours su être disponible à *distance* lorsque je le sollicitais. Il m'a ainsi permis d'avoir en toutes circonstances une référence scientifique inébranlable comme un point d'encrage indispensable empêchant les dérives scientifiques nombreuses que sollicite le monde industriel. Pour cela je le remercie chaleureusement. Je voudrais également préciser que nos échanges m'ont toujours été très agréables tant sur le plan scientifique qu'humain. Il m'était encore plus agréable de faire nos réunions sous le climat de Marseille ajoutant ainsi un agrément certain à notre éloignement géographique.

Je voudrais également adresser tous mes remerciements à Élisabeth Charlaix qui a collaboré activement à ce travail sur la mesure des forces d'adhésion. Elle m'a permis de donner à cette thèse une dimension fondamentale qu'il m'aurait été impossible d'acquérir avec les moyens dont je disposais initialement. Lorsque je l'ai contacté au début de ma thèse et que nous sommes allés lui présenter la problématique de ce sujet avec François Tardif, elle nous a tout de suite proposé de travailler en étroite collaboration sur le problème d'adhésion entre deux surfaces de silicium en milieu liquide. Son apport a été pour moi plus qu'enrichissant. J'apprécie énormément que nous ayons pu réaliser ensemble un travail à la fois extrêmement intéressant et innovant. Je voudrais par la même occasion la remercier d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Son regard critique sur ce travail nous a ainsi permis de dégager des perspectives de recherche intéressantes qui, je l'espère, aboutiront à une meilleure compréhension des phénomènes d'adhésion entre deux surfaces solides lors de l'évaporation d'un liquide. Par la même occasion, je voudrais remercier l'équipe du LPMCN de Lyon qui a travaillé avec nous sur ce sujet et qui a permis la réalisation d'expériences tout à fait originales. Je remercie pour cela Cécile Cottin-Bizonne et Audrey Steinberger qui ont participé plus qu'activement aux mesures d'adhésion avec le DSFA puisqu'elles ont réalisé concrètement les mesures et nous savons que ce n'est pas une mince affaire. Merci

d'avoir consacré une part non négligeable de votre temps à cela. Je voudrais également remercier Michel Monchanin de cette même équipe qui nous a fourni les plans et les données nécessaires à la réalisation des supports d'échantillons. Puisque nous sommes dans les mesures de force, je remercie également Serge Girod du CEA pour avoir réalisé les plans et les pièces des supports d'échantillons avec une précision et une rapidité sans faille en partageant son expérience afin de concevoir et réaliser des pièces à la fois rigides et légères. Je voudrais également le remercier d'avoir essayé de polir le barreau de silicium, polissage initié par Francis Conne parti à la retraite en cours de route.

Je voudrais remercier toutes les autres personnes du CEA Grenoble avec qui j'ai travaillé ou échangé sur ce sujet dont les implications et les ramifications sont multiples et complexes. Je voudrais remercier particulièrement l'équipe de caractérisation champs proches du SCPC : Dominique Lafond pour m'avoir formé efficacement à l'utilisation de l'AFM ; François Bertin et Denis Mariolle pour les nombreux échanges que nous avons eu notamment sur le traitements des images AFM pour l'analyse de la rugosité ; et enfin Amal Chabli pour m'avoir permis d'échanger de précieuses connaissances notamment lors des réunions du groupe de réflexion Champs Proches.

Je voudrais remercier toute la joyeuse équipe du *feu* LPUP qui m'ont permis d'acquérir à la vitesse grand V toutes les connaissances du *petit expert* en nettoyage ultra-propre, tant le personnel CEA que les *extérieurs*, merci pour votre bonne humeur, votre convivialité et le partage de vos connaissances. Je remercie donc dans le désordre : Adrien Danel, Thierry Lardin, Céline Millet, Carole Bigot, Séverine Blanc, David Cheung, Christelle Ailhas, Vincent Perrut, Amandine Pikon, Sylviane Cetre, Marc Veillerot et Isabelle Tinti, ainsi que les nombreux stagiaires ayant fait leurs armes parmi nous. En particulier ceux qui ont du me subir en tant que maître de stage Laurent Kerber et Cyril Mavré. Je voudrais également remercier Marie Andrée Lesbre pour son accueil toujours souriant et son secrétariat efficace lors de mon passage au SCPC.

Étant donné que j'ai eu la particularité, certains diraient le privilège, de changer de laboratoire au cours de ma thèse, je voudrais également remercier tous mes collègues du LCMS (ex LCMO). Ceux avec qui j'ai travaillé directement : Pascal Berruyer, Julien Chiaroni, Hubert Grange, Bernard Diem, Valérie Nguyen, Claire Divoux et Sylvie Viollet-Bosson qui m'ont permis d'appréhender de façon concrète et efficace le monde des microsystèmes et en particulier certains problèmes technologiques. Ils m'ont ainsi permis de mettre rapidement le doigt sur le problème du collage des microstructures lors de la phase de libération. Je les remercie de ces échanges nombreux et constructifs. Je voudrais également remercier toutes les personnes du ex-LPUP et du LCMS que j'ai côtoyés au cours de ces trois années et qui m'ont réservé un accueil chaleureux en insufflant une forte dimension humaine au cours de ce travail.

Je voudrais également remercier tout le personnel de VACO Microtechnologies (actuel ou passé) avec qui j'ai travaillé directement ou indirectement et sans qui la réalisation concrète d'un appareillage et d'une bonne partie du travail n'aurais pu se faire. En particulier, je remercie Jean Paul Coullomb pour ces nombreux échanges tant techniques que professionnels autres que scientifiques ; Ludovic Bonnier ainsi que Christophe Segeat pour la réalisation et le montage des prototypes. Bien sûr un grand merci au bureau d'étude. Je voudrais également remercier Khadija M'Rad pour sa gentillesse tout chaleureuse et son excellent travail de secrétariat.

Je voudrais spécialement remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. En particulier Joël Chevrier qui a accepté de rapporter cette thèse en y portant un intérêt par-

ticulier. D'autant plus que cette rencontre nous a permis d'envisager avec Élisabeth Charlaix et Joël Chevrier plusieurs expériences très intéressantes qui découlent directement de ce travail. Cette continuité scientifique à mon travail est pour moi une récompense inestimable. Je voudrais remercier Jacques Derrien, président du jury, Gérard Sarrabeyrouse et Didier Levy en regrettant qu'ils n'aient pu assister à la soutenance. Étant donné que j'ai le privilège d'écrire ces remerciements après avoir soutenu cette thèse, je voudrais particulièrement remercier l'ensemble des membres du jury pour leurs appréciations et félicitations qui me comblent. Étant donné que la reconnaissance de mon travail par la communauté scientifique est pour moi la haute des récompenses, je vous remercie encore tous pour cela.

Enfin, je voudrais remercier mes proches sans qui je ne serais pas arrivé jusque là. Je remercie plus particulièrement Karin en qui j'ai puisé les ressources de ma persévérance.

Merci à tous.

*« Plus vous voudrez accélérer le progrès de la science,
et plus vite vous la ferez périr. »*

*« ... celui qui un jour veut apprendre à voler, celui-là doit d'abord apprendre à se tenir debout et à
marcher et à courir, à grimper et à danser - ce n'est pas du premier coup d'aile que l'on conquiert
l'envol !
... Ainsi parlait Zarathoustra. »*

Friedrich Nietzsche

*A Karin.
A mon père.
A ma mère.*

Table des matières

Introduction	1
1 Les microsystemes	1
1.1 Définition	1
1.2 Applications	1
1.3 Diversité des formes et des matériaux	2
1.4 Procédés de fabrication	4
2 Procédés utilisés pour la phase de libération	5
3 Phénomènes de collage	6
4 Conclusions	7
 Partie I Aspects fondamentaux	 9
 Chapitre 1 Forces fondamentales mises en jeu lors du collage des MEMS	 11
1.1 Forces capillaires	11
1.2 Forces d'adhésions	14
1.3 Forces résultantes des contraintes internes	17
1.4 Forces électrostatiques	17
1.5 Bilan des forces	18
1.5.1 Phase de mise en contact lors de l'évaporation	20
1.5.2 Collage après évaporation	23
1.6 Conclusion	24
 Chapitre 2 Effet de la rugosité sur les forces d'adhésion	 25
2.1 Principe : diminution de la surface réelle de contact	25
2.2 Calcul de l'influence de la rugosité sur les forces de van der Waals	26
2.2.1 Choix du modèle	26
2.2.2 Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité uniforme	27
2.2.3 Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité non uniforme	29
2.2.4 Influence de la condensation capillaire	31
2.3 Les résultats de la littérature	32
2.4 Conclusions	33
 Chapitre 3 Solutions technologiques pour la réduction de la <i>stiction</i> : état de l'art	 35
3.1 Solutions humides	35
3.1.1 Diminution de la tension de surface du liquide	36
3.1.2 Séchage par fluide supercritique	37
3.1.3 Séchage par sublimation	39

3.2	Gravure en phase gazeuse	39
3.3	Modifications morphologiques	42
3.3.1	Minimisation de la surface de contact par le <i>design</i>	42
3.3.2	Utilisation de supports	43
3.3.3	Rugosification de la surface	44
3.4	Modification de l'énergie de surface	45
3.4.1	Dépôt de couches par voie humide : <i>Self assembled monolayer (SAM)</i>	46
3.4.2	Dépôt de couches par voie gazeuse	49
3.5	Bilan et conclusion	50

Partie II Études expérimentales **51**

Chapitre 4 Méthodes de caractérisation **53**

4.1	Microscope à force atomique	53
4.1.1	Fonctionnement	53
4.1.2	Mesure des forces par AFM : discussion	55
4.1.3	Mesure de la rugosité par AFM	56
4.2	Appareil de mesure de forces de surface	60
4.2.1	Principe	60
4.2.2	Description	62
4.3	Microstructures test	64
4.3.1	Principes et description	64
4.3.2	Conception et dessin du masque	65
4.3.3	Réalisation des substrats tests	68
4.4	Conclusion	69

Chapitre 5 Rugosification du silicium par voie humide **71**

5.1	Motivations	71
5.1.1	Diminution de la surface de contact et des forces d'adhésion	72
5.1.2	Contraintes technologiques	72
5.2	Mécanismes de gravure du silicium	73
5.2.1	Gravure isotrope	73
5.2.2	Gravure anisotrope	74
5.2.3	Gravure par les défauts	75
5.2.4	Conclusion	76
5.3	Préparation des échantillons	76
5.3.1	Découpe	76
5.3.2	Nettoyage	77
5.4	Choix des procédés de rugosification	79
5.4.1	KOH	80
5.4.2	TMAH	81
5.4.3	Secco	81
5.5	Caractérisation de la rugosité par AFM	82
5.5.1	Topologie des surfaces	82
5.5.2	Isotropie de la surface	88
5.5.3	Évolution de la densité spectrale de puissance (DSP)	89
5.5.4	Évolution de la rugosité RMS	90

5.6	Mesure des vitesses de gravure	91
5.7	Conclusion et synthèse.	92
Chapitre 6 Mesure des forces d'adhésion		93
6.1	Mesures macroscopiques à l'aide du DSFA	93
6.1.1	Réalisation d'un barreau de silicium monocristallin à extrémité sphérique	94
6.1.2	Conception des supports d'échantillon	95
6.1.3	Protocole expérimental	97
6.1.4	Résultats	99
6.1.5	Discussion	103
6.1.6	Perspectives : contact en cylindres croisés	105
6.2	Mesure microscopique à l'aide de microstructures	107
6.2.1	Effet de la tension de surface du liquide	107
6.2.2	Effet de la rugosité	114
6.3	Conclusions	117
Partie III Application industrielle		119
Chapitre 7 Mise en œuvre d'un procédé de libération industriel		121
7.1	Choix du procédé de libération	121
7.1.1	Motivations	121
7.1.2	Fonctionnalités du bac CSR	122
7.1.3	Description du procédé	123
7.2	Description du prototype	126
7.3	Qualification du prototype	128
7.3.1	Étape de gravure	128
7.3.2	Efficacité du procédé complet de libération	131
7.3.3	Mesure de la contamination	132
Conclusions et perspectives		141
Bibliographie		145
Annexe		165
Liste des publications et brevets		165
1	Publications	165
2	Brevets	166
Publications		167
A novel tank for DI water reduction in MEMS manufacturing		167
Etude de la rugosification du silicium par voie humide. Application au séchage des microsystèmes		173
Influence of liquid surface tension on stiction of SOI MEMS		176
Mechanical resistance of fine microstructures related to particle cleaning mechanisms		184
Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectro-nics: theoretical capabilities and limitations		192

Table des figures

1	Exemple d'utilisation d'un polymère pour le mouvement d'un micro-miroir. . . .	3
2	Photos MEB illustrant le fort ratio dans les dimensions des microsystèmes. . . .	3
3	Étapes de fabrication d'un micromoteur utilisant plusieurs couches sacrificielles. .	4
4	Photo MEB du micromoteur achevé.	4
5	Exemple de microstructures collées.	6
6	Exemple du collage d'un micromiroir après la phase de libération.	6
1.1	Déformation d'une poutre simplement encastree due à l'évaporation de l'eau lors du séchage conduisant au collage.	12
1.2	Modélisation d'une microstructure (a) et la forme de la surface du liquide dans le capillaire (b) (cas hydrophile).	13
1.3	Évolution de r_K en fonction de P_{vap}/P_{sat} dans le cas de l'eau à 298 K.	14
1.4	Modèles décrivant le contact entre deux solides.	15
1.5	Paramètres géométriques pour le calcul des interactions de van der Waals. . . .	15
1.6	Exemple de déformations engendrées par les contraintes internes.	17
1.7	Comparaison des différentes forces mises en jeux lors de la libération des microstructures.	18
1.8	Déformation d'une poutre au cours du séchage.	19
1.9	Description des paramètres géométriques pour le modèle de C. H. Mastrangelo et al.	20
1.10	Variation de l'énergie totale U_T au cours de l'évaporation du liquide.	22
1.11	Évolution de ξ en fonction de λ dans le cas d'une poutre doublement suspendue. .	23
2.1	Énergie d'adhésion entre deux surfaces solides dans un milieu liquide.	26
2.2	Influence de la rugosité sur la surface de contact entre deux solides.	27
2.3	Effet de la condensation capillaire sur le contact entre une surface rugueuse et une surface plane.	27
2.4	Modélisation du contact entre une surface rugueuse et un plan.	27
2.5	Évolution de la force d'adhésion en fonction de la densité des pics. Cas d'un contact SiO_2/SiO_2 dans l'eau.	28
2.6	Mesure par AFM de la topologie d'une surface.	29
2.7	Description géométrique du modèle de répartition des pics suivant une gaussienne. .	29
2.8	Évolution de la force d'adhésion en fonction de R ($\rho(R) = \frac{a}{R^2}$) dans le cas d'une distribution gaussienne ($w = R/10$).	30
2.9	Comparaison des deux modèles.	30
2.10	Énergie d'adhésion en fonction de la rugosité : théorie et valeurs expérimentales dans la littérature.	33

3.1	Influence de la tension de surface du liquide sur la force capillaire.	36
3.2	Diagramme de phase représentant le chemin utilisé pour différentes méthodes de séchage : par évaporation (I), par contournement du point critique (II) et par sublimation (freeze drying) (III).	37
3.3	Exemple de problèmes rencontrés avec la gravure par HF gazeux.	40
3.4	Exemple de modification morphologique servant à limiter la surface d'adhésion. .	42
3.5	Utilisation de <i>cale</i> dans les miroirs en polysilicium.	43
3.6	Technologie utilisée pour décoller le miroir après contact.	43
3.7	Étapes technologiques pour la réalisation de supports en polymère pour supprimer la stiction.	44
3.8	Sélectivité de gravure du Si en fonction du dopage dans $HF - HNO_3 - CH_3COOH$. .	44
3.9	Procédé de rugosification proposé par N. Fujitsuka.	45
3.10	Représentation en 3 dimensions de la molécule d'octadecyltrichlorosilane (OTS). .	46
3.11	Principe de dépôt d'OTS sur une surface de SiO_2	46
3.12	Angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface vierge de polysilicium et avec un dépôt de DTS.	46
3.13	Images AFM d'une surface de silicium (100) avec dépôt de SAM (l'échelle en z est de 100 nm) et les valeurs de rugosité RMS mesurées.	47
3.14	Quelques molécules déposées en phase gazeuse.	49
4.1	Vues à différentes échelles d'une pointe AFM.	54
4.2	Le mode <i>tapping</i>	54
4.3	Principe de fonctionnement de l'AFM.	55
4.4	Courbe de force type obtenue par AFM.	56
4.5	Particule d'alumine collée sur un levier d'AFM pour la mesure des forces d'adhésion particule-surface.	56
4.6	Répartition des hauteurs de pics : déviation par rapport au modèle gaussien. . .	58
4.7	Fonction de densité spectrale de puissance, courbe type.	58
4.8	Visualisation d'une surface isotrope et anisotrope ainsi que de leurs transformées de Fourier en 2 dimensions correspondantes.	59
4.9	Énergie d'interaction en fonction de la géométrie du contact (A constante de Hamaker).	61
4.10	Machine de force à lames de mica du type Mark IV.	62
4.11	Machine de force du LPMCN de Lyon.	63
4.12	Microstructure test composée d'une série de poutres simplement encastrées et de longueur variable.	64
4.13	Point d'attache des poutres après gravure de la couche sacrificielle.	65
4.14	Vue au microscope du repérage des longueurs de poutre sur une cellule de test. .	66
5.1	Cinétique de gravure du silicium par $HF - HNO_3 - H_2O$	74
5.2	Variation de la vitesse de gravure du Si en fonction du dopage dans un mélange ($HF - HNO_3 - CH_3COOH$, 1 : 3 : 8).	75
5.3	Mesure de la rugosité RMS du silicium après nettoyage CARO et gravure HF pour différentes concentrations.	78
5.4	Mesures AFM de la contamination particulaire.	78
5.5	Efficacité du nettoyage des échantillons de silicium vierge mesurée à l'AFM. . . .	79
5.6	Mécanismes responsables de l'apparition de pyramides lors de la gravure du KOH. .	81
5.7	Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure KOH.	82

5.8	Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le KOH.	82
5.9	Évolution de la rugosité avec le KOH 30%.	83
5.10	Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure TMAH.	84
5.11	Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le TMAH.	84
5.12	Évolution de la rugosité avec le TMAH 15%.	85
5.13	Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure Secco.	86
5.14	Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le TMAH.	86
5.15	Profil montrant la profondeur des trous obtenus avec le Secco.	87
5.16	Évolution de la rugosité avec le Secco.	87
5.17	Transformée de Fourier en 2 dimensions de la surface de silicium (100) après 10 minutes de gravure.	88
5.18	Pyramides formées lors de la gravure KOH.	88
5.19	Évolution de la DSP 2D en fonction du temps.	89
5.20	Évolution des paramètres de rugosité.	90
5.21	Évolution de la rugosité RMS en fonction du temps.	90
5.22	Mesures de la vitesse de gravure du Si (100) par différentes solutions.	91
5.23	Comparaison du rapport rugosité (RMS)/vitesse de gravure pour les solutions testées.	91
6.1	Photos d'un barreau de silicium.	94
6.2	Vue au microscope optique de la surface polie (grossissement $\times 100$).	95
6.3	Mesure AFM de l'état de surface du barreau après polissage.	95
6.4	Photographie des supports d'échantillon fabriqués pour le DSFA.	96
6.5	Photos du DSFA avec un contact sphère-plan verre-Si installé.	98
6.6	Mesure de la vitesse hydrodynamique en fonction de la distance entre les surfaces.	100
6.7	Mesure de la contamination du silicium par le dodécane.	100
6.8	Courbes de force entre silicium et verre dans du dodécane.	102
6.9	Évolution de la force d'adhésion.	103
6.10	Photos des échantillons minces de silicium sur leurs supports pour la mesure en cylindres croisés.	106
6.11	Photos du DSFA lors d'une mesure en cylindres croisés avec deux surfaces de silicium plongées dans du dodécane.	106
6.12	Vu au microscope infrarouge à transmission d'une cellule test après libération.	108
6.13	Représentation de la longueur critique L_C en fonction de P_{EC} et P_P et de la largeur des poutres.	110
6.14	Photo MEB des différentes situations observées.	111
6.15	Longueur critique L_C en fonction des paramètres mixtes pour les trois séchages.	112
6.16	Comparaison entre les tensions de surface mesurées et théoriques.	112
6.17	Longueur critique L_c en fonction des paramètres $P_{EC,M}$ et $P_{P,M}$ pour les deux procédés de rugosification.	116
6.18	Mesure de la rugosité par AFM pour les deux procédés testés.	117
7.1	Simulation des flux d'EDI dans le bac CSR (vue en coupe).	123
7.2	Mise en œuvre du procédé de libération des microstructures.	124
7.3	Vue en 3 dimensions du bac permettant d'effectuer le procédé de libération.	126

7.4	Vue détaillée des vannes de récupération.	126
7.5	Schéma des modules externes au bac.	127
7.6	Schéma de principe du robot utilisé pour le prototype.	128
7.7	Mesure de l'épaisseur d'oxyde gravée sur la surface des tranches après arrêt de la gravure par effet piston.	130
7.8	Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale.	130
7.9	Caractéristiques géométriques du bac utilisées pour le calcul de la vitesse d'avancée du front.	130
7.10	Comparaison de l'efficacité du nouveau procédé de libération au séchage par évaporation.	131
7.11	Contamination particulaire sur Si <i>HF last</i> avant filtration.	133
7.12	Contamination particulaire sur Si <i>HF last</i> sans pentane.	134
7.13	Mesure de la contamination particulaire présente dans le pentane (Normapure Merk®).	134
7.14	Mesure de la contamination particulaire sur tranche de silicium apportée par le pentane filtré.	135
7.15	Mesure de la contamination organique apportée par le pentane sur Si après gravure HF.	137
7.16	Mesure par TXRF de la contamination métallique apportée par le séchage au pentane du Si HF last.	139
7.17	Photo MEB de contaminants organiques laissés par le pentane sur microstructures.	139

Liste des tableaux

1.1	Expression de N_{EC} pour différents types de structure.	23
1.2	Expression de N_P pour différents types de structure.	23
3.1	Tension de surface de différents liquides à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$). . .	36
3.2	Points critiques de différents fluides.	38
3.3	Angle de contact de l'eau pour différents dépôts de SAM.	47
3.4	Molécules servant au dépôt de SAM utilisées dans les MEMS pour différents matériaux.	48
3.5	Succession d'étapes permettant le dépôt d'OTS sur silicium.	48
4.1	Résumé des grandeurs caractérisant la rugosité.	57
4.2	Paramètres descriptifs des deux types de microstructures.	67
4.3	Caractéristiques des substrats SOI utilisés.	67
4.4	Plage de variation du paramètre $(h^2t^3)^{1/4}$ pour les substrats SOI.	68
4.5	Étapes de fabrication des tranches tests.	68
5.1	Procédé de préparation des échantillons.	79
5.2	Procédés testés pour la rugosification du silicium.	80
6.1	Caractéristiques de l'alliage d'aluminium utilisé pour la fabrication des supports d'échantillon.	96
6.2	Caractéristiques mécaniques et thermiques du polymère utilisé pour les mords. .	96
6.3	Paramètres expérimentaux utilisés lors de la deuxième série de mesure d'adhésion.	101
6.4	Constantes physiques pour le calcul de la constante de Hamaker.	104
6.5	Forces d'adhésion théoriques (modèle JKR) dans le cas d'un contact sphère-plan.	104
6.6	Protocole expérimental.	107
6.7	Équivalence des paramètres géométriques entre le collage vertical et latéral. . .	109
6.8	Mesure expérimentale des tensions de surface γ_L et γ_S à partir des coefficients directeurs en appliquant le modèle de C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu.	113
6.9	Protocole expérimental.	114
6.10	Vitesses de gravure lors de la rugosification du silicium (valeurs mesurées). . . .	115
7.1	Niveaux de contamination donnés par le fabricant pour du n-pentane Merck Normapure [®]	132
7.2	Mesure de la contamination particulaire du pentane (Normapure Merck [®]) avant et après filtration.	135
7.3	Mesure par TD-GCMS de la contamination organique apportée par le pentane sur une tranche de Si 200 mm.	136

7.4 Principaux composés organiques détectés.	138
--	-----

Introduction

Le sujet de cette thèse porte sur un problème particulier rencontré lors de la fabrication des microsystèmes, à savoir le collage lors de la phase de libération. Pour comprendre la problématique du sujet, nous allons dans un premier temps définir ce que l'on nomme les microsystèmes, puis nous nous intéresserons aux principales étapes de leur fabrication. Cela permettra de dégager quelles sont les caractéristiques principales de ce type d'objet à l'origine des problèmes rencontrés. Nous verrons ensuite sur des exemples concrets le problème du collage des microsystèmes lors de la phase de libération avant de conclure cette introduction.

Sommaire

1	Les microsystèmes	1
1.1	Définition	1
1.2	Applications	1
1.3	Diversité des formes et des matériaux	2
1.4	Procédés de fabrication	4
2	Procédés utilisés pour la phase de libération	5
3	Phénomènes de collage	6
4	Conclusions	7

1 Les microsystèmes

1.1 Définition

Les microsystèmes sont des composants fabriqués à partir de matériaux semiconducteurs en utilisant des procédés technologiques issus de la microélectronique et qui regroupent sur un même substrat des fonctions électroniques, mécaniques (pour les MEMS : Micro Electro Mechanical System) et/ou optiques (MOEMS : Micro Optical Electro Mechanical System). Ainsi on peut réaliser :

- Des capteurs : chimique, biochimique, de pression, d'accélération, de flux, gyroscope, etc...
- Des micro-mécanismes : micro-contacteur, micro-robot [1], micro-moteur [2], etc...
- Des composants optiques : micro-miroir [3], amplificateur laser [4], interféromètre, filtre, lentille, etc...
- ... et bien d'autres.

1.2 Applications

Les applications sont nombreuses et variées [5]. La majorité des systèmes développés sont issus d'une stratégie *Top to Down*¹ visant à miniaturiser des dispositifs macroscopiques vers

¹De haut en bas.

le microscopique. Ce domaine connaît un très fort dynamisme depuis plus de dix ans dans le domaine de la recherche. Mais, peu d'entre eux ont connu un réel succès industriel mise à part les capteurs (accéléromètres pour le déclenchement des *airbags*, gyroscopes pour les applications avioniques et automobiles, etc...) et certaines applications microfluidiques telles que les têtes d'imprimantes.

Le dynamisme de la recherche ainsi que le grand nombre d'applications potentielles des microsystèmes ont incité un certain nombre d'industriels à se lancer dans la course [6]. Cependant, l'émergence du marché se fait encore attendre car les rendements de fabrication restent beaucoup trop faibles, ce qui empêche une industrialisation viable, malgré une forte activité de recherche [7]. Cette situation est principalement due à des problèmes technologiques et notamment à la difficulté de réaliser à grande échelle, une étape décisive appelée "*libération*". L'objet de cette thèse est de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de cette étape qui conduisent à la destruction du microsystème et de trouver des moyens de prévention compatibles avec les exigences d'une production industrielle.

1.3 Diversité des formes et des matériaux

La grande variété des applications conduit à un nombre important de microsystèmes différents tant par les matériaux utilisés que par les formes géométriques. Cette grande diversité pose des contraintes technologiques fortes sur les procédés de fabrication. Il est assez courant de trouver sur un même substrat des semiconducteurs, des métaux, des céramiques et des polymères. Cette variété résulte d'une part de l'intégration de fonctions mécaniques et (ou) optiques avec des fonctions électroniques et d'autre part des applications visées. Ces matériaux couramment utilisés sont :

- des semiconducteurs (Si, InP, AsGa, etc...) en fonction du type d'applications ;
- des oxydes comme isolant et comme couche sacrificielle (SiO_2) ;
- des métaux pour les connexions électriques, les membranes magnétiques ou bien les miroirs (Au, Pt, Cu, Al, et autres alliages) ;
- des polymères comme couche sacrificielle (résine photo-sensible), comme couche active (parlyène), ou encore comme actionneur (matériaux thermo-déformables) ;
- des céramiques, essentiellement pour leurs propriétés piézo-électriques mais aussi comme isolant électrique ou thermique.

La présence de différents types de matériaux sur un même substrat nécessite de développer des procédés compatibles avec chacun d'entre eux. C'est particulièrement le cas pour les procédés humides qui mettent en jeu des produits chimiques corrosifs.

Afin de bien comprendre les phénomènes liés au séchage des microsystèmes, il est nécessaire de préciser leurs particularités géométriques très éloignées de celles des circuits intégrés. Alors que ces derniers sont constitués d'un empilement de couches toutes solidaires du substrat, les microsystèmes sont caractérisés par des structures dites flottantes qui sont animées d'un mouvement lors du fonctionnement du microsystème. Ces structures peuvent être dissociées du substrat (c'est le cas des mécanismes des micromoteurs) ou solidaires de celui-ci par des points d'attaches. Un exemple est donné sur la figure 1 qui montre un micro-miroir dont le mouvement est contrôlé par un polymère thermo-déformable [1, 8]. Ici, la partie mobile est formée dans la masse d'une tranche de silicium placée sur une cavité réalisée sur une autre tranche de silicium. Cet exemple permet également de montrer la diversité des matériaux utilisés et les caractéristiques particulières des microsystèmes.

Un autre aspect très important pour notre problème et qui différencie nettement les microsystèmes des circuits intégrés, c'est l'existence d'un fort rapport entre leur dimension appelé

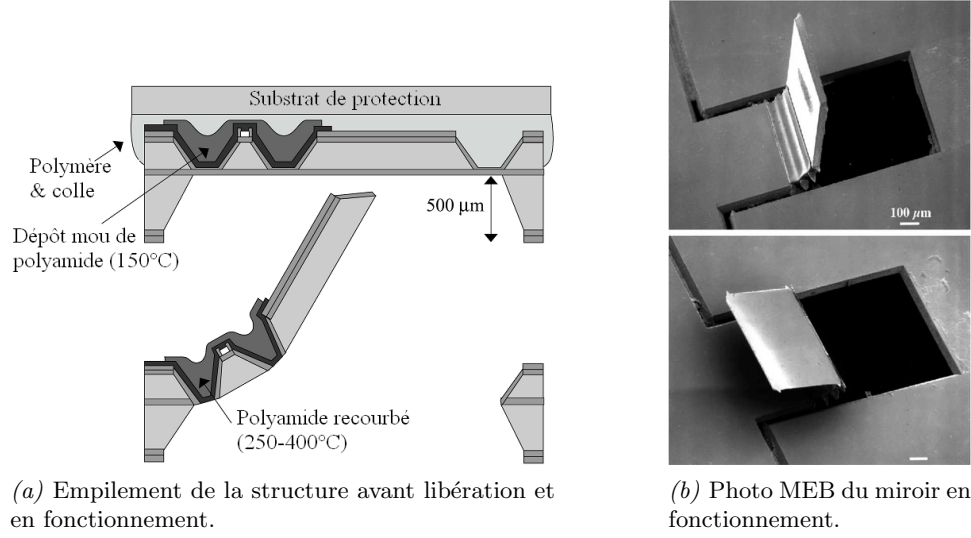


FIG. 1 : Exemple d'utilisation d'un polymère pour le mouvement d'un micro-miroir.

"rapport d'aspect" (RA). Les microstructures ont généralement des dimensions latérales (parallèlement au substrat) allant de $1\ \mu\text{m}$. à plusieurs centaines de μm ., alors que leurs épaisseurs varient de quelques centaines de nm . à quelques μm . D'autre part, les espacements entre les microstructures et le substrat ou entre elles-mêmes peuvent être faibles devant leurs dimensions.

Un très bel exemple [9] est donné sur les figures 2(b) et 2(c) qui montrent des photos MEB² d'un gyroscope fabriqué sur substrat SOI³ épais. Ce dispositif présente un fort *RA* puisque l'épaisseur de la microstructure est de $100\ \mu\text{m}$ pour une largeur de $6\ \mu\text{m}$. Le diamètre total est de $1,1\ \text{mm}$. alors que l'espace d'air (ou gap) entre les électrodes et l'anneau du gyroscope est seulement de $1\ \text{à}\ 2\ \mu\text{m}$. Les figures 2(d) et 2(e) montrent une image MEB d'un réseau de pointe à émission de champs [10]. Ces deux exemples illustrent parfaitement ce que l'on qualifie de fort "rapport d'aspect" des microsystèmes.

D'autre part, la présence de gaps d'air extrêmement petits par rapport aux dimensions des microstructures favorise le piégeage de liquide dans ces cavités. Lorsque la phase de libération est réalisée à l'aide de procédés humides, la présence de gap d'air et le fort *RA* sont à l'origine des phénomènes de collage, comme nous allons le voir par la suite.

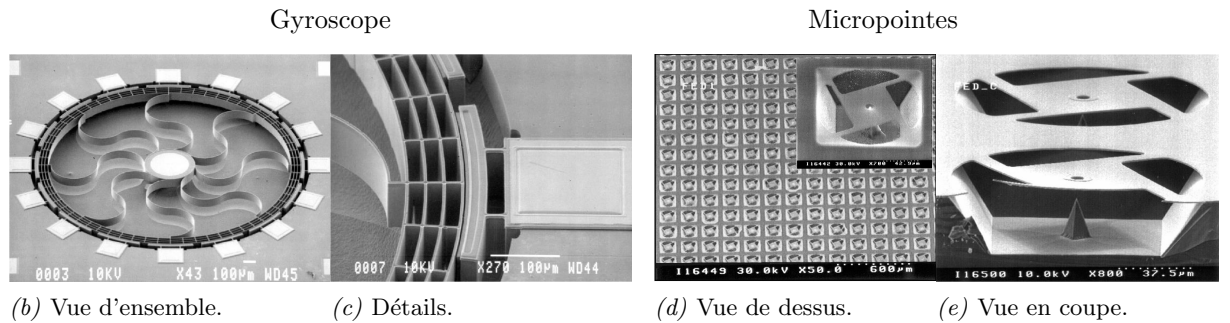


FIG. 2 : Photos MEB illustrant le fort ratio dans les dimensions des microsystèmes.

²Microscope Électronique à Balayage.

³Silicon On Insulator.(Silicium sur isolant)

1.4 Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication peuvent se classer en deux grandes familles :

- Les technologies de surface : consistent à déposer sur un substrat des couches successives permettant de construire le microsystème.
- Les technologies "massives" (bulk) : consistent à creuser en quelque sorte le substrat pour dégager la partie active du microsystème. C'est le cas présenté sur la figure 2 montrant un gyroscope ainsi qu'un réseau de micropointes.

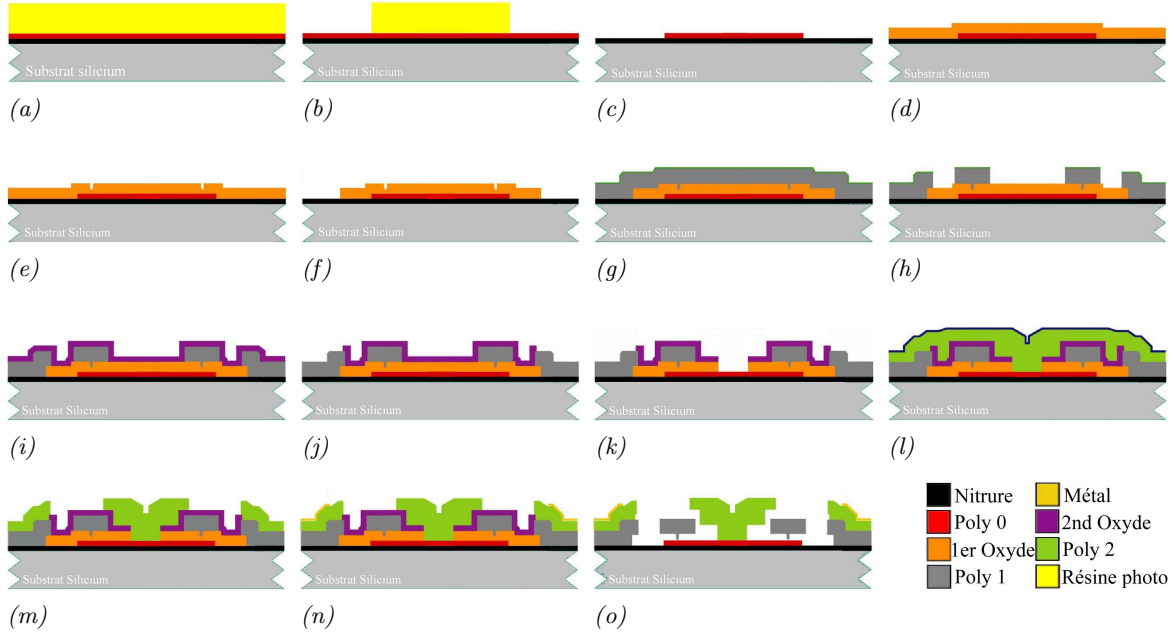


FIG. 3 : Étapes de fabrication d'un micromoteur utilisant plusieurs couches sacrificielles.

Les procédés mis en œuvre dans les deux types de technologies sont légèrement différents et nécessitent une conception adaptée du microsystème. Par exemple dans le premier cas, il est nécessaire de prévoir des points d'attaches sur le substrat pour les parties mobiles du microsystème. Les microcontacteurs sont un exemple d'application des technologies de surface. Dans le cas des technologies dites "massives", ces points d'attache sont intrinsèquement présents mais il faut pouvoir libérer le microsystème pour qu'il puisse bouger. On classe dans les technologies dites "massives" les microsystèmes fabriqués à partir de substrats SOI⁴ et de substrats massifs tels que les membranes et les miroirs qui sont libérés par gravure de la face arrière du substrat. Un exemple typique de technologie de surface est donné sur la figure 3 qui montre les principales étapes de fabrication d'un micromoteur [11, 12]. Cependant, la complexité croissante des microsystèmes nécessite de plus en plus une utilisation conjointe des deux technologies. C'est le cas de celui présenté sur la figure 1.

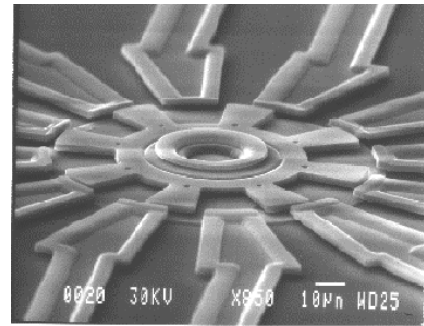


FIG. 4 : Photo MEB du micromoteur achevé.

⁴Silicon on insulator

Des principes de fabrication généraux peuvent cependant être dégagés. Dans tous les cas, le microsysteme est fabriqué à l'aide de deux types de couches : sacrificielles et actives. Les couches actives servent à la fabrication des parties mobiles qui constituent le cœur du microsysteme. Alors que les couches sacrificielles n'ont pour rôle que de soutenir les couches actives lors des étapes de fabrication et sont vouées à disparaître en partie ou totalement. L'enlèvement d'une partie ou de la totalité des couches sacrificielles permet de désolidariser du substrat la partie mobile du microsysteme et de le rendre ainsi opérationnel. Cette étape est appelée étape de libération. C'est le principal sujet de ce travail.

La figure 4 montre une photo MEB du micro moteur achevé. Le procédé de fabrication utilise deux couches sacrificielles d'oxyde de silicium (en orange et en violet sur la figure 3). La première sert à soutenir la couche de poly-silicium dans laquelle seront formés le stator et le rotor du moteur. La deuxième couche, également en oxyde, sert à protéger le rotor lors du dépôt de la deuxième couche de poly-silicium servant à former l'axe de rotation. Le retrait de ces oxydes lors de la dernière étape permet de libérer le rotor du moteur.

2 Procédés utilisés pour la phase de libération

La réalisation de la microstructure (la définition des parties mobiles après libération) est généralement effectuée par gravure plasma de la couche active. En effet, le procédé de gravure doit être directionnel. On le voit très bien sur la figure 2 où les flans sont parfaitement droits. Pour l'étape de libération, il n'est pas possible d'utiliser ce type de gravure car la couche à graver se trouve sous le microsysteme. C'est pour cette raison que sont utilisés des procédés de gravures humides pour le retrait de la couche sacrificielle. Le type de produit utilisé dépend de la nature de la couche à enlever. Cela peut-être du solvant dans le cas de couches organiques (résine polymère), du HF^5 dans le cas de l'oxyde de silicium, etc... Cependant il est important que le produit utilisé n'attaque pas (ou très peu) les couches actives, ce qui est parfois une contrainte technologique pour le choix des empilements. Il existe d'autres méthodes de gravure utilisant des gaz, notamment le HF. Mais cela reste pour l'instant marginal car les vitesses de gravure sont dans ce cas beaucoup plus faibles qu'avec les liquides. Or nous avons vu que les dimensions caractéristiques des microsystemes peuvent atteindre plusieurs centaines de μm . Dans ce cas, la gravure en phase gazeuse conduit à un temps de cycle beaucoup trop long pour être compatible avec une production industrielle. Nous verrons par la suite les avantages et les inconvénients de cette méthode de gravure. Nous pouvons également remarquer que pour des couches sacrificielles en polymère, la vitesse de gravure en phase gazeuse est dans certains cas quasi nulle.

Par conséquent, la majorité des procédés de libération se fait en phase liquide. Une fois la couche sacrificielle enlevée, il faut d'une part stopper la gravure et d'autre part rincer le substrat afin d'enlever le produit de gravure ainsi que les résidus chimiques issus de la gravure. Cette étape se fait avec de l'eau dé-ionisée ultra-pure (EDI). Cependant, comme nous allons le voir, l'utilisation de liquide pose d'énormes problèmes lors du séchage, notamment le collage des microstructures qui est synonyme de destruction du microsysteme.

⁵Acide fluorhydrique

3 Phénomènes de collage

Le collage des microstructures est la principale cause de défaillance des dispositifs et donc de leur rejet. En effet, nous avons vu dans le paragraphe 1.3 que par essence, les microsystèmes se composent de parties mobiles ; leur immobilisation les rend donc inutilisables. La figure 5 montre l'exemple de poutres collées sur le substrat [13] après gravure de la couche sacrificielle. La figure 6 montre un autre exemple, celui d'un micro-miroir [14]. Ce phénomène est appelé *stiction*, une contraction anglosaxonne des termes *Sticking* et *Friction* qui se traduisent respectivement par collage et frottement. Il intervient soit au cours de la fabrication, principalement lors de la phase de libération après retrait de la couche sacrificielle, soit en cours d'utilisation du microsystème. Lorsque le collage apparaît après libération, il est généralement définitif. Il existe des méthodes permettant de décoller les microstructures après libération, mais elles sont lourdes et peu efficaces (utilisation d'un laser pulsé [15], par ultrason [16], forces électrostatiques [17, 18], etc...).

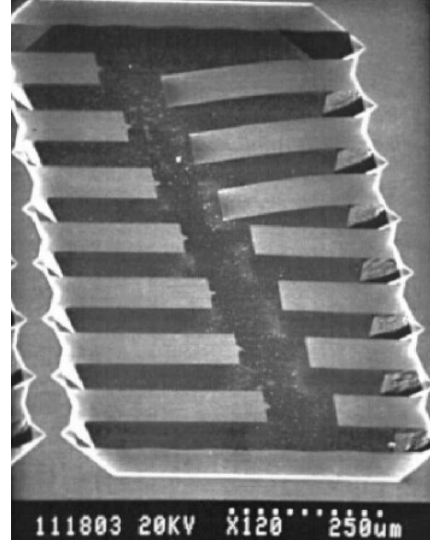
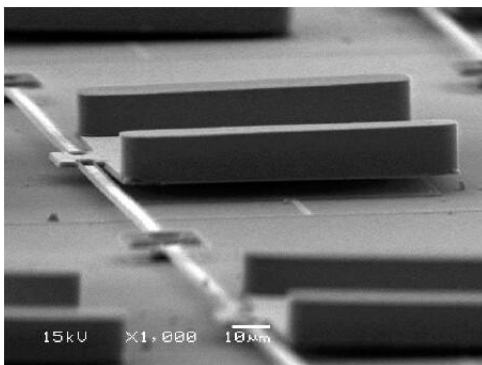
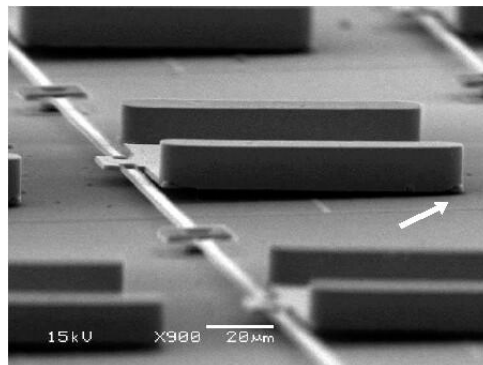


FIG. 5 : Exemple de microstructures collées.

L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes à l'origine du collage et de trouver des solutions qui permettent de le réduire lors de la phase de libération. Les aspects du collage en cours d'utilisation n'ont pas été abordés. Cependant, les solutions mises en œuvre afin de réduire le collage lors de la fabrication permettent également de lutter contre le collage en cours d'utilisation. Toutefois, comme nous le verrons dans la première partie de ce mémoire, les phénomènes responsables du collage en cours de fabrication et lors de l'utilisation sont légèrement différents. Ce travail de recherche étant financé par un industriel, nous nous limiterons à explorer des solutions technologiques directement ou facilement intégrables dans un procédé industriel. Ce point est important car il constitue la ligne directrice des choix effectués.



(a) Microstructure libre.



(b) Microstructure collée.

FIG. 6 : Exemple du collage d'un micromiroir après la phase de libération.

4 Conclusions

Cette brève introduction nous a permis d'exposer les particularités des microsystèmes, ainsi que les problèmes de collage rencontrés lors de leur fabrication. Dans une première partie, seront présentés les mécanismes fondamentaux à l'origine de ce collage ainsi que les moyens d'y remédier, notamment en jouant sur la rugosité des surfaces. La deuxième partie sera consacrée à l'étude expérimentale de l'influence de la rugosité sur les forces d'adhésion. Après avoir présenté les outils et les méthodes de caractérisation, nous présenterons les solutions choisies permettant de rugosifier le silicium par voie humide ainsi que l'impact de cette rugosité sur l'adhésion. Enfin, la troisième partie portera sur la mise en œuvre de l'application industrielle avec une description du procédé de libération développé à partir des conclusions issues des résultats expérimentaux et de l'étude bibliographique. Après avoir présenté l'appareillage, nous donnerons les résultats des tests de qualifications pour chaque étape de la phase de libération ainsi que pour la contamination. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus sur microstructures, validant ainsi la pertinence des choix technologiques.

Première partie

Aspects fondamentaux

Forces fondamentales mises en jeu lors du collage des MEMS

Nous venons de décrire brièvement ce qu'est un microsystème ainsi que ses spécificités géométriques en partie responsables de la stiction. Après avoir listé les phénomènes et les forces fondamentales responsables du collage, nous ferons la description d'un modèle permettant de rendre compte des mécanismes de collage. Ce modèle nous servira ensuite de base lors de l'étude expérimentale du collage.

Sommaire

1.1	Forces capillaires	11
1.2	Forces d'adhésions	14
1.3	Forces résultantes des contraintes internes	17
1.4	Forces électrostatiques	17
1.5	Bilan des forces	18
1.5.1	Phase de mise en contact lors de l'évaporation	20
1.5.2	Collage après évaporation	23
1.6	Conclusion	24

1.1 Forces capillaires

Nous avons vu que pour pouvoir libérer le microsystème, il était nécessaire d'enlever la couche sacrificielle par gravure. Dans la majorité des cas, celle-ci se fait par voie humide en immergeant le substrat dans un bain de gravure. Tant que la structure ainsi libérée reste dans la phase liquide, celle-ci a peu de chance de coller car la pression exercée par le liquide est isostatique. Les problèmes apparaissent lorsque le substrat sort de la solution et est séché. En effet, étant donné les faibles dimensions des gaps entre les microstructures et le substrat ainsi que de leur fort RA , du liquide est inexorablement piégé dans les cavités. On peut assimiler les espaces entre les microstructures et le substrat à des capillaires. Pour se faire une idée des ordres de grandeur, appliquons la loi de Jurin (eq. 1.1) [19] qui permet de calculer la longueur capillaire.

$$h = \frac{\gamma \cos \theta}{\Delta \rho g r} \quad (1.1)$$

Avec :

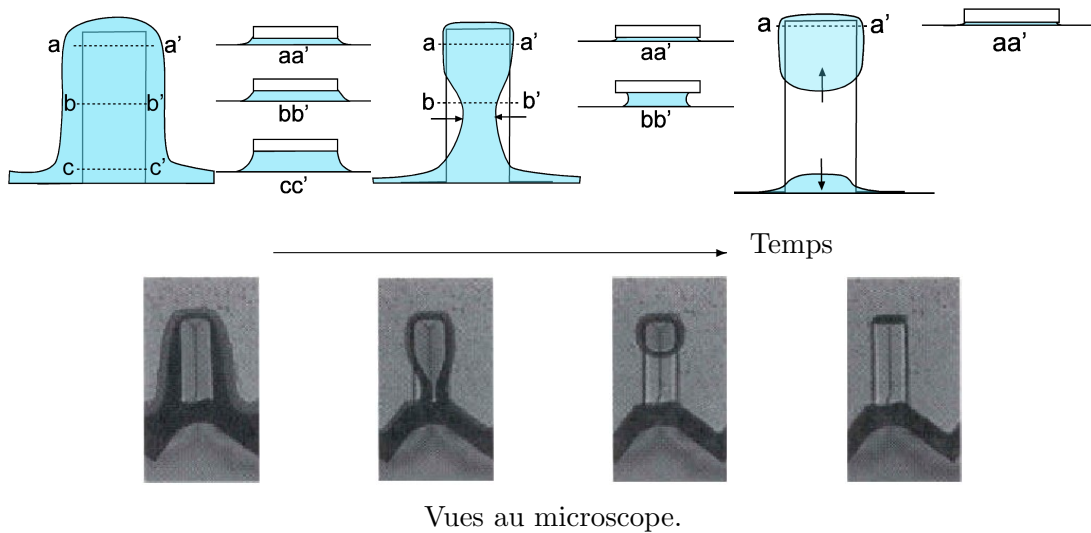
- g : l'accélération de pesanteur,
- h : la hauteur de montée du liquide dans le capillaire,
- $\Delta\rho$: la différence de densité entre le liquide et la phase gazeuse,
- γ : la tension de surface liquide (égale à $73,05 \cdot 10^{-3} \text{N.m}^{-1}$ pour l'eau),
- θ : l'angle de contact.

Prenons le cas d'un substrat de silicium et de l'eau. L'angle de contact de l'eau sur le silicium est de 70° . Considérons un capillaire formé de deux plans parallèles séparés d'une distance de $2 \mu\text{m}$. Dans ce cas, la hauteur de montée du liquide dans le capillaire est de : $2,54 \text{ m}$. Si l'on compare cette distance aux dimensions des microsystemes, on comprend que de l'eau reste piégée entre les microstructures quelque soit le cas. La présence de liquide entre les structures crée une contrainte capillaire importante du fait de la courbure du ménisque. L'angle de contact entre le liquide et le solide est caractéristique de l'interface solide-liquide-gaz. Cet angle de contact impose une courbure de la surface du liquide. Or cette courbure entraîne une différence de pression de part et d'autre de la surface décrite par la relation de Laplace (eq. 1.2). Si le système n'est pas statique, ce qui est le cas des microstructures, il tend à annuler cette différence de pression et exerce ainsi une contrainte mécanique sur la microstructure. Cette contrainte est d'autant plus importante que l'espace entre les parois est petit. Lors de l'évaporation du liquide, il y a un rapprochement des surfaces entraînant le collage de celles-ci.

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.2)$$

Avec :

- R_1 et R_2 : les rayons de courbure de la surface,
- ΔP : la différence de pression de part et d'autre de la surface,
- γ : la tension de surface.



Vues au microscope.

FIG. 1.1 : Déformation d'une poutre simplement encastree due à l'évaporation de l'eau lors du séchage conduisant au collage.

Ce mécanisme a été très bien décrit et modélisé par différents auteurs [13, 18, 20–29]. La figure 1.1 montre l'évolution de la déflexion d'une poutre au cours de l'évaporation de l'eau [13]. La présence de liquide dans le capillaire entraîne une contrainte mécanique sur la microstructure. Cette contrainte est due à la différence de pression créée par la courbure de l'interface entre le liquide et le gaz. Il est facile de calculer la contrainte capillaire à partir de la formule de Laplace (eq. 1.2).

Prenons un modèle simpliste d'une microstructure (voir Fig. 1.2(a)) en considérant une plaque rigide parallèle au substrat et reliée à un support fixe par un ressort de raideur k . Le gap entre la microstructure et le support est noté e_0 à l'équilibre et e lorsqu'il y a le liquide. Le système peut être assimilé à un capillaire formé par deux plans infinis puisque les dimensions latérales des microstructures (quelques centaines de μm) sont très supérieures à l'épaisseur du gap (de l'ordre du micron). Ainsi $R_1 = R_c$ et $R_2 = 0$. Avec quelques considérations géométriques (voir Fig. 1.2(b)), la formule de Laplace devient :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta_c}{e} \quad (1.3)$$

La force capillaire s'écrit donc :

$$F_c = S_m \Delta P = \frac{2S_m\gamma_{LV}\cos\theta_c}{e} \quad (1.4)$$

Avec :

- S_m : surface mouillée,
- γ_{LV} : tension de surface du liquide dans l'air,
- θ_c : l'angle de contact du liquide sur le solide.

L'équation (1.4) montre que la force capillaire va être d'autant plus importante que l'espace entre la microstructure et le substrat est faible. Elle augmente d'une part avec la surface mouillée et d'autre part avec la tension de surface du liquide. La surface mouillée étant généralement égale à la surface du microsysteme.

En conclusion, si l'on veut diminuer cette force sans modifier la géométrie du système, il faut soit diminuer la tension de surface γ_{LV} , soit jouer sur l'angle de contact θ_c .

Nous avons vu dans l'introduction que la présence de liquide entre les microstructures et le substrat provenait notamment d'un séchage mal adapté après une gravure humide de la couche sacrificielle. Cependant, cette situation peut également apparaître lors de l'utilisation du microsysteme. En effet, même si le microsysteme a été correctement libéré (sans collage) et séché, il apparaît dans certains cas du liquide dans les capillaires. Ce phénomène, bien connu de ceux qui étudient les milieux confinés (cohésion des tas de sable, compaction des poudres pour fabriquer des céramiques) s'appelle la condensation capillaire. Lorsque deux parois d'un solide forment un confinement, il existe une dimension critique à partir de laquelle un corps (principalement l'eau) va passer de l'état de vapeur à l'état liquide, ceci afin de minimiser son énergie. On pourra se reporter à l'ouvrage de P. G. de Gennes et al. [30], ainsi qu'à la thèse de F.

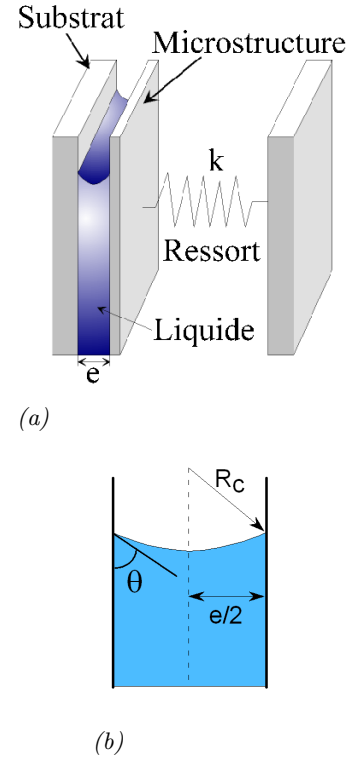


FIG. 1.2 : Modélisation d'une microstructure (a) et la forme de la surface du liquide dans le capillaire (b) (cas hydrophile).

Restagno [31]. La dimension critique e_c à partir de laquelle apparaît la condensation capillaire entre deux plans parallèles est donnée par :

$$e_c = \frac{-2\gamma_{LV}\cos\theta}{(\rho_L - \rho_V)(kT\ln(P_{vap}/P_{sat}))} \quad (1.5)$$

Avec :

- ρ_L : densité de la phase liquide,
- ρ_V : densité de la phase vapeur,
- k : constante de Boltzman,
- T : température en Kelvin,
- P_{vap} : pression de vapeur,
- P_{sat} : pression à saturation (le gaz est assimilé à un gaz parfait),
- γ_{LV} : tension de surface liquide-vapeur,
- θ : l'angle de contact.

En posant :

$$r_K = \frac{\gamma_{LV}}{(\rho_L - \rho_V)(kT\ln(P_{vap}/P_{sat}))} \quad (1.6)$$

l'équation 1.5 s'écrit :

$$e_c = -2r_K\cos\theta \quad (1.7)$$

La figure 1.3 [31] donne l'évolution de r_K fonction du rapport des pressions dans le cas de l'eau à 25 °C, $\gamma_{LV} = 72,6 \text{ mN.m}^{-1}$ et $v_L = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, pour un angle de mouillage nul. On voit que pour des atmosphères très humides (valeurs proches de 1 pour P_{vap}/P_{sat}) le rayon de Kelvin approche la valeur de 0,1 μm . Or les gaps d'air entre les microstructures peuvent parfois descendre jusqu'à des valeurs proches, plus particulièrement lors du mouvement des microsystèmes (cas des accéléromètres par exemple). Ceci montre que le phénomène de condensation capillaire est à prendre en compte dans le collage des microstructures principalement en cours d'utilisation [20, 24, 32]. Il faut cependant rappeler qu'il reste gênant uniquement pour des surfaces hydrophiles (lorsque θ tend vers 0).

Il faut également citer l'utilisation des forces capillaires dans l'assemblage des microsystèmes [33]. Dans ce cas particulier, on s'en sert pour venir coller des microstructures à un endroit précis à l'aide des forces capillaires.

1.2 Forces d'adhésions

Les forces d'adhésions qui s'exercent entre deux surfaces solides en contact sont la résultante des forces d'interactions entre les atomes constitutifs des deux solides et du milieu ambiant. Les forces qui participent à l'adhésion sont principalement les forces de van der Waals [34]. Elles sont notamment responsables de la contamination particulière si problématique en microélectronique [35]. L'adhésion entre deux surfaces solides fait l'objet d'une étude approfondie depuis

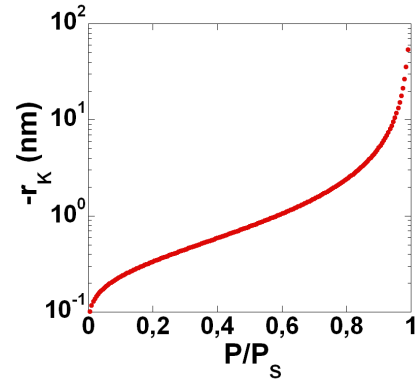


FIG. 1.3 : Évolution de r_K en fonction de P_{vap}/P_{sat} dans le cas de l'eau à 298 K.

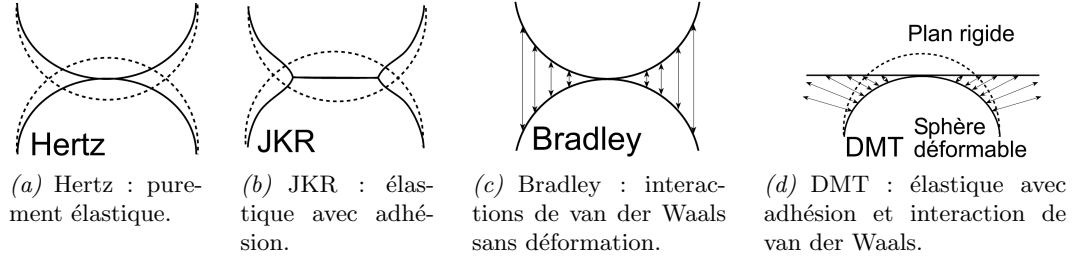


FIG. 1.4 : Modèles décrivant le contact entre deux solides.

plusieurs années [19, 34, 36–38] et de nombreuses équipes travaillent à mesurer ces forces dans des situations diverses [21, 22, 31, 34, 39–41]. Nous verrons dans la suite comment les mesurer. Ces forces dépendent fortement de la nature physico-chimique des surfaces et du milieu dans lequel s'effectue le contact, mais aussi de la morphologie du contact. Dans le cas simple d'un contact entre deux sphères ou une sphère et un plan (nous verrons par la suite que tout contact peut se ramener à ces deux cas), plusieurs modèles semi-empiriques permettent de quantifier la force d'adhésion. Ils sont décrits sur la figure 1.2 [42].

Que se soit dans le cas d'un contact entre deux sphères lisses et rigides (modèle de Derjaguin, Müller et Tabor [34]), dans celui d'une déformation non négligeable au contact (modèle Johnson, Kendall et Roberts (JKR) [34, 42]), ou de tout autre modèle de ce type, la force d'adhésion s'écrit :

$$F_{adh} = \alpha \pi \gamma_S R \quad (1.8)$$

Avec :

- R : rayon de courbure de la sphère au point de contact,
- γ_S : tension de surface solide (ou γ_{SL} dans le cas d'un contact en milieu liquide),
- α : compris entre 3 et 4⁶.

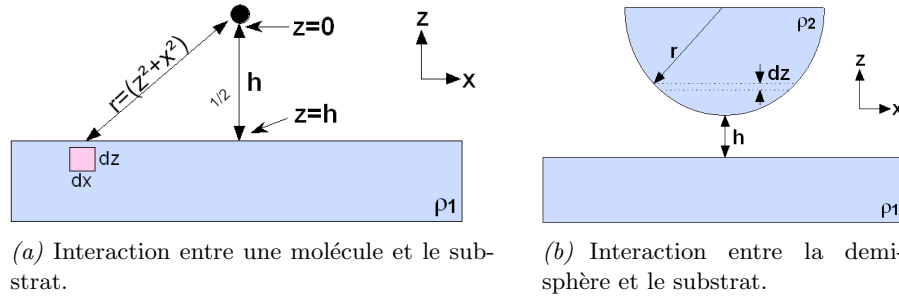


FIG. 1.5 : Paramètres géométriques pour le calcul des interactions de van der Waals.

L'équation 1.8 se retrouve aisément en intégrant les forces de van der Waals interagissant entre une sphère et un plan. Considérons tout d'abord une molécule au voisinage d'une surface à une distance h de celle-ci (voir fig. 1.5(a)). La particule se trouve à la position $z = 0$ et la surface $z = h$. L'énergie d'interaction électrostatique s'écrit :

$$w(r) = -\frac{C}{r^n} \quad (1.9)$$

⁶ $\alpha=3$ dans le cas JKR et 4 dans le cas DMT.

Avec C la constante d'interaction de van der Waals et r la distance entre la molécule et la surface : $r = \sqrt{x^2 + z^2}$. En considérant maintenant l'interaction d'un disque d'épaisseur dz appartenant à la demi-sphère (voir fig. 1.5(b)), w s'écrit :

$$w(h) = -2\pi C \rho_2 \int_h^\infty dz \int_h^\infty \frac{x}{(x^2 + z^2)^{\frac{n}{2}}} dx \quad (1.10)$$

$$w(h) = -\frac{2\pi C \rho_2}{(n-2)(n-3)h^{n-3}} \quad (1.11)$$

Avec ρ_2 la densité moléculaire du substrat. Dans le cas des interactions de van der Waals, $n = 6$. Donc :

$$w(h) = -\frac{\pi C \rho_2}{6h^3} \quad (1.12)$$

En intégrant cette relation sur tous les atomes de la demi-sphère de densité ρ_1 , l'élément de volume considéré étant égale à : $dV = \pi(2\varepsilon - z)zdz$, l'équation 1.11 devient :

$$w(h) = -\frac{\pi^2 C \rho_1 \rho_2}{6} \int_0^{2r} \frac{z(2r - z)}{(h + z)^3} dz \quad (1.13)$$

Soit $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ la constante de Hamaker. Appliquons l'approximation de Derjaguin [34, 43] qui consiste à dire que l'énergie d'interaction entre une sphère et un plan est proportionnelle à l'interaction de deux plans infinis que l'on sait calculer :

$$F(h)_{\text{sphère-plan}} = 2\pi R w(h)_{\text{plan-plan}} \quad (1.14)$$

Dans ce cas, la solution analytique de l'équation 1.13 s'écrit :

$$w(h) = -\frac{Ar^3}{6h(h+r)^2} + \frac{A}{6} \log \left[\frac{h+r}{h} \right] + \frac{A(4hr + 3h^2 - 3(r+h)^2)}{12(h+r)^2} \quad (1.15)$$

La force d'adhésion pour une demi-sphère est alors égale à : $F_{adh} = -\frac{dw(h)}{dh}$

$$F_{adh} = \frac{Ar^4}{6h^2(h+r)^3} \left(1 + 2\frac{h}{r} \right) \quad (1.16)$$

D'autre part, il est possible d'exprimer la constante de Hamaker A en fonction de la tension de surface solide-liquide et de la distance de séparation entre la demi-sphère et le plan [34]. Soit :

$$A = 24\pi\gamma_{SL}h^2 \quad (1.17)$$

L'équation 1.16 s'écrit :

$$F_{adh} = \frac{24\pi\gamma_{SL}h^2r^4}{6h^2(h+r)^3} \left(1 + \frac{2h}{r} \right) \quad (1.18)$$

Lors du contact, la sphère s'approche de la surface jusqu'à ce que la distance h soit égale à la distance de Lennard-Jones (h_0 = distance inter atomique) [19, 34], alors $h \ll r$. Au premier ordre l'équation précédente devient :

$$h + r \cong r \rightarrow \begin{cases} (h+r)^3 & \cong r^3 \\ 1 + \frac{2h}{r} & \cong 1 \end{cases} \quad (1.19)$$

$$\text{Soit : } F_{adh} = \frac{Ar}{6h^2} = 4\pi\gamma_{SL}r \quad (1.20)$$

Ce calcul montre que les forces d'adhésion issues des interactions de van der Waals peuvent s'écrire de deux manières équivalentes :

- à l'aide de la constante de Hamaker,
- ou bien avec la tension de surface solide γ_s .

De façon plus générale, la force d'adhésion est proportionnelle à l'énergie de surface et à la surface de contact. Nous verrons par la suite, comment exprimer cette force d'adhésion dans le cas de surface réelle en tenant compte de la rugosité des surfaces. La principale difficulté est de connaître l'énergie de surface et la surface réelle de contact.

1.3 Forces résultantes des contraintes internes

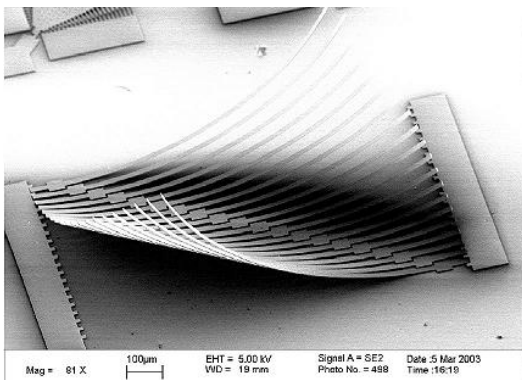


FIG. 1.6 : Exemple de déformations engendrées par les contraintes internes.

Lorsque la microstructure est collée, comme on peut le voir sur la figure 5 de l'introduction, elle n'est pas dans sa position d'équilibre. Elle subit une déformation élastique sous la contrainte des forces capillaires et d'adhésion. Il existe donc une force de rappel due à la déformation élastique qui tend à redonner à la microstructure sa position d'équilibre mécanique. Cette force, ou plus simplement l'énergie mécanique de déformation, se calcule à partir de la mécanique des milieux continus. Dans le cas très simple d'une poutre, ce calcul peut se faire directement.

Il faut également prendre en compte les contraintes internes du matériau constituant la couche active [5, 28, 44]. Elles sont dues aux procédés utilisés pour la fabrication des couches (dépôt CVD⁷, croissance par épitaxie, etc...), de leur nature ainsi que du substrat [45–49]. Dans le cas des contraintes mécaniques, elles ont pour origine une différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches et le substrat, la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, défauts interstitiels, etc...) ou encore des différences de maille cristalline pour les couches épitaxiées. Un exemple de déformation de microstructures engendrées par les contraintes internes est donné sur la figure 1.6 [50, 51]. Ces déformations sont particulièrement gênantes pour les applications optiques [52], mais participent également aux mécanismes de collage lors de la phase de libération. Ce type de contraintes concerne principalement les technologies de surface et très peu les technologies *massives*⁸ (cf. figure 3, page 4).

Les forces résultantes des contraintes mécaniques sont directement liées à la déformation de la microstructure, de la morphologie de la microstructure (largeur, épaisseur, longueur) et du module d'Young du matériau. Elles s'expriment donc en fonction des paramètres géométriques, des contraintes externes (forces d'origines capillaires et d'adhésion) et internes.

1.4 Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques ont pour origine une accumulation de charges dans les couches constituant le microsystème ou le substrat lorsque celles-ci sont isolantes. Leur formation est

⁷Chemical Vapor Deposition.

⁸*bulk* en anglais

due à un frottement, à des phénomènes de photo-excitation [53], ou encore à l'application d'un champ électrique [17]. Elles apparaissent généralement en cours d'utilisation du microsystème [54], mais parfois lors des phases de fabrication précédant la libération [55]. Si l'on considère deux surfaces planes à une distance z , l'énergie d'interaction électrostatique s'écrit :

$$E_{el}(z) = \frac{\epsilon V^2}{z} \quad (1.21)$$

Avec :

- ϵ : constante diélectrique du milieu,
- V : potentiel électrique,
- z : distance séparant les deux plans.

L'expression de cette énergie dans le cas réel d'une surface rugueuse est beaucoup plus complexe. Il faut simplement retenir que ces forces dépendent de la charge des surfaces, et de la constante diélectrique du milieu et qu'elles décroissent en $\frac{1}{z}$.

1.5 Bilan des forces

Nous avons listé les forces principales mises en jeux dans les mécanismes d'adhésion des microsystèmes lors de la phase de libération. Elles se divisent en trois catégories : les forces d'adhésions entre surfaces solides, les forces capillaires et les forces mécaniques. Certaines de ces forces sont attractives et d'autre répulsives, le phénomène de collage n'apparaît que lorsque les forces attractives sont supérieures aux forces répulsives. La difficulté étant de savoir lesquelles sont attractives. De façon certaine, la force mécanique due à la déformation élastique est toujours répulsive puisque dans la situation de collage, la microstructure n'est pas dans sa position d'équilibre. Elle subit donc une force de rappel. En ce qui concerne les forces capillaires et les forces d'adhésion, la réponse n'est pas si simple puisqu'elles dépendent fortement de la nature des surfaces, de leur morphologie et du milieu environnant. Malheureusement dans la quasi majorité des microsystèmes, ces deux forces sont attractives.

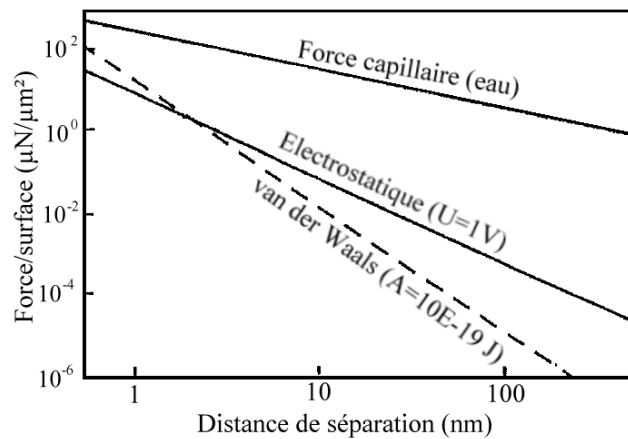


FIG. 1.7 : Comparaison des différentes forces mises en jeux lors de la libération des microstructures.

La figure 1.7 est tirée de la thèse de M. Houston [56] sur le traitement de surface visant à diminuer les phénomènes d'adhésion. Elle permet de comparer les ordres de grandeur de la

force capillaire (dans le cas de l'eau), des forces de van der Waals et des forces électrostatiques en fonction de la distance séparant 2 surfaces de silicium. Cette courbe montre que, quelle que soit la distance de séparation, les forces capillaires sont toujours beaucoup plus importantes. Il est donc nécessaire de les traiter en premier. Cependant, le bilan des forces est relativement complexe à écrire et il est plus simple de travailler en énergie. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles qui permettent de rendre compte du phénomène d'adhésion [24, 26, 27, 57, 58].

L'énergie totale du système s'écrit donc :

$$U_T = U_E + U_{SL} + U_{SV} + U_{SC} + U_{el} \quad (1.22)$$

Avec :

- U_E : l'énergie élastique de déformation,
- U_{SL} : l'énergie de surface correspondant à l'interface solide/liquide,
- U_{SV} : l'énergie de surface correspondant à l'interface solide/gaz,
- U_{SC} : l'énergie de surface du contact solide/solide (ou énergie d'adhésion),
- U_{el} : l'énergie électrostatique.

Il est difficile d'écrire le bilan d'énergie pour un microsystème réel vu les formes complexes qu'il peut avoir (cf. fig 2 par exemple). Il est plus simple de se placer dans le cas d'une poutre suspendue afin de résoudre le problème analytiquement. C'est ce qu'ont fait C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu [26, 27, 59]. La figure 1.8 montre les trois phases conduisant au collage d'une poutre doublement encastrée.

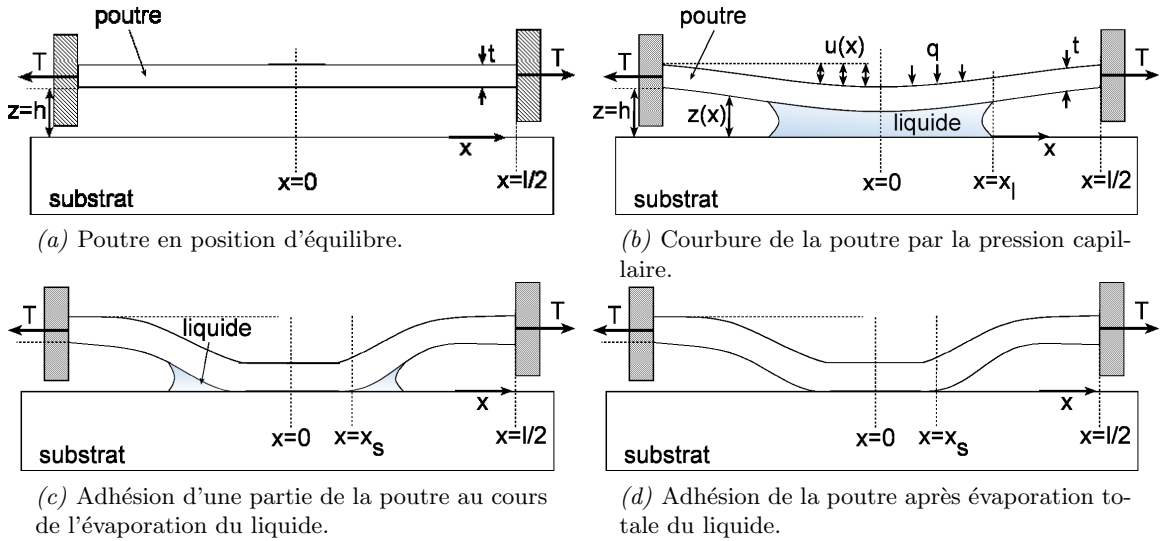


FIG. 1.8 : Déformation d'une poutre au cours du séchage.

La figure 1.8(a) montre la poutre dans sa position d'équilibre telle qu'elle devrait être lorsque la phase de libération se passe sans collage. Les caractéristiques de la poutre sont les suivantes :

- t : épaisseur,
- w : largeur (non représenté sur le schéma vu de côté),
- L : longueur,
- h : espace entre la poutre et le substrat.

Lors du séchage, du liquide est piégé par capillarité entre la poutre et le substrat (fig. 1.8(b)), il introduit une contrainte uniformément répartie sur la poutre (q) entraînant sa déformation. Cette déformation rapproche la poutre du substrat ce qui a pour effet d'augmenter la contrainte

capillaire qui, rappelons le, est inversement proportionnelle à la distance z . D'autre part, la déformation de la poutre augmente l'énergie élastique de déformation stockée dans le matériau. Cette énergie tend à contrer l'effet de la contrainte capillaire. Si la raideur de la poutre est suffisante, l'énergie élastique de déformation empêche la poutre d'arriver au contact de la surface (fig. 1.8(c)). Dans ce cas, il y a rupture du ménisque de liquide et la poutre ne colle pas lors de son évaporation. Par contre si la contrainte capillaire est suffisante pour approcher la surface de la poutre de celle du substrat, alors il y a adhésion (fig. 1.8(c)). Dans ce cas, lors de l'évaporation de la totalité du liquide, la poutre reste collée (fig. 1.8(d)). Avant le contact (fig. 1.8(a) et 1.8(b)), le bilan énergétique ne fait pas intervenir l'énergie d'adhésion. Dans le cas des figures 1.8(c) et 1.8(d), l'énergie d'origine capillaire disparaît lorsque tout le liquide c'est évaporé (fig. 1.8(d)).

Le traitement proposé par C.H. Mastrangelo et C.H. Hsu se divise en deux phases : avant et après contact des surfaces.

1.5.1 Phase de mise en contact lors de l'évaporation

Tout d'abord, il faut déterminer si la poutre va venir ou non au contact du substrat au cours de l'évaporation. Pour cela, la déflexion de la poutre $u(x)$ est exprimée en fonction du volume de liquide V_L (qui tend vers 0 lors de l'évaporation) et de la contrainte capillaire. Dans ce cas, le bilan énergétique ne fait intervenir que l'énergie de déformation élastique U_E , l'énergie de surface U_S entre le liquide et le gaz et entre le liquide et le solide. En négligeant les effets électrostatiques et les contraintes internes, le bilan énergétique s'écrit :

$$U_T = \underbrace{U_{SL} + U_{LV}}_{U_S} + U_E \quad (1.23)$$

Il faut remarquer que l'énergie U_{SC} n'apparaît pas puisque les surfaces ne sont pas encore en contact.

Le volume du liquide V_L dans le capillaire s'écrit :

$$V_L = 2x_l w(h - \bar{u}) \quad (1.24)$$

$$\text{avec} \quad \bar{u} = \frac{1}{2x_l} \int_{-x_l}^{x_l} u(x, x_l, q) dx \quad (1.25)$$

L'énergie de surface est donnée par l'expression :

$$U_S = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{SL}\gamma_{SL} + A_{LV}\gamma_{LV} \quad (1.26)$$

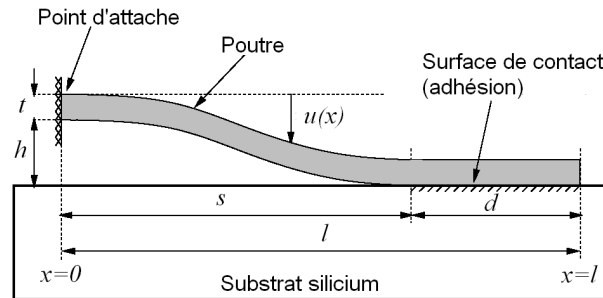


FIG. 1.9 : Description des paramètres géométriques pour le modèle de C. H. Mastrangelo et al.

Avec A_{SV} , A_{SL} et A_{LV} l'aire des interface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur respectivement. Dans notre cas elles sont égales à :

$$\begin{cases} A_{SV} = 4(l/2 - x_l)w \\ A_{SL} = 4x_L w \\ A_{LV} = 4x_L(h - \bar{u}) + 2w(h - \bar{u}) \approx 4x_L(h - \bar{u}), \text{ car } x_L \gg w \end{cases} \quad (1.27)$$

La hauteur de liquide est approximée à la distance moyenne séparant les deux surfaces solides soit $(h - \bar{u})$. D'autre part l'équation de Young-Dupré [19] nous donne l'expression de γ_{SL} en fonction de γ_{SL} , γ_{LV} et θ , soit :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.28)$$

Dans ce cas l'expression de U_S devient :

$$U_S = \gamma_{SV}(A_{SV} + A_{SL}) + \gamma_{LV}(A_{LV} - A_{SL} \cos \theta) \quad (1.29)$$

En remplaçant les aires par leurs expressions (eq. 1.27), U_S s'écrit :

$$U_S = 2wl\gamma_{SV} + 4(h - \bar{u})x_L\gamma_{LV} - 4wx_L\gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.30)$$

L'expression de U_S possède une singularité pour $x_l = l/2$. En effet, pour $x_l = l/2$, le liquide remplit tout l'espace entre la poutre et le substrat. Pour $x_l > l/2$, le ménisque se trouve au delà des points d'ancrages de la poutre. Cette situation ne nous intéresse pas car elle n'a pas de signification physique puisque généralement, sous les points d'ancrages, se trouve encore la couche sacrificielle, le liquide ne peut donc y entrer. Nous ne considérerons que le cas $0 \leq x_l \leq l/2$. Dans leur calcul, C.H. Mastrangelo et C.H. Hsu ont négligé le terme correspondant à l'énergie de surface solide-vapeur ($2wl\gamma_{SV}$). Ils utilisent l'expression suivante :

$$U_S = \begin{cases} -4w\gamma_l x_l \cos \theta_c + 4\gamma_l (h - \bar{u})x_l, & 0 \leq x_l \leq l/2 \\ -2\gamma_l w l \cos \theta_c + 2w\gamma_l (\cos \theta_c - 1)(l/2 - x_l) + 4\gamma_l (h - \bar{u})x_l, & x_l > l/2 \end{cases} \quad (1.31)$$

La présence de liquide entraîne une contrainte uniforme $q(x)$ sur l'ensemble de la poutre (cf. figure 1.8(b)). La déflexion $u(x)$ s'exprime alors par l'équation différentielle suivante :

$$EI \frac{d^4 u}{dx^4} + T \frac{d^2 u}{dx^2} - q(x) = 0, \quad I = \frac{wt^3}{12} \quad (1.32)$$

Avec :

- E : le module d'Young du matériaux,
- I : le moment d'inertie,
- $u(x)$: la déflexion de la poutre à l'abscisse x ,
- T : la tension de ligne au points d'encrages,
- $q(x)$: la contrainte capillaire à l'abscisse x ,
- w : la largeur de la poutre,
- t : son épaisseur.

L'énergie de déformation élastique de la poutre (U_E) se calcul en appliquant la mécanique des poutres [60] à l'aide du moment résultant $M(x)$ et l'élongation maximale de la poutre ΔL .

$$U_E = \frac{1}{2} \int_{-l/2}^{l/2} \frac{M^2(x)}{EI} dx T \Delta l \quad (1.33)$$

$$= \frac{EI}{2} \int_{-l/2}^{l/2} \left[\left(\frac{d^2 u}{dx^2} \right)^2 + \frac{T}{EI} \left(\frac{du}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (1.34)$$

Nous avons donné l'expression de l'énergie de surface U_S et l'énergie de déformation élastique U_E , il est donc possible de résoudre l'équation 1.23. Cependant, il faut remarquer que l'équation différentielle 1.32 n'est pas évidente à résoudre car la contrainte capillaire $q(x)$ dépend de la déformation de la poutre (voir expression de la pression capillaire équation 1.3 page 13). Or il nous faut connaître $u(x)$ pour calculer $\bar{u}$ pour connaître l'énergie totale du système. La résolution de l'équation (1.23) est traitée dans l'article [26, 27]. Elle est basée sur le fait que le système minimise son énergie tout au long de l'évaporation du liquide. Au cours du séchage, V_l tend vers 0. Nous considérerons qu'à chaque instant le système est à l'équilibre. Afin de représenter l'évolution de l'énergie totale U_T en fonction du temps au cours de l'évaporation, nous définissons les deux nombres sans dimensions ξ et λ tels que :

$$\begin{cases} \xi = V_l/V_0 \\ \lambda = z_{min}/h \end{cases} \quad (1.35)$$

Avec :

- V_0 : le volume initial de liquide avant évaporation,
- V_l : le volume de liquide au cours de l'évaporation à l'instant considéré,
- h : la distance de séparation entre la poutre et le substrat sans liquide,
- z_{min} : la distance minimal de séparation entre la poutre et le substrat.

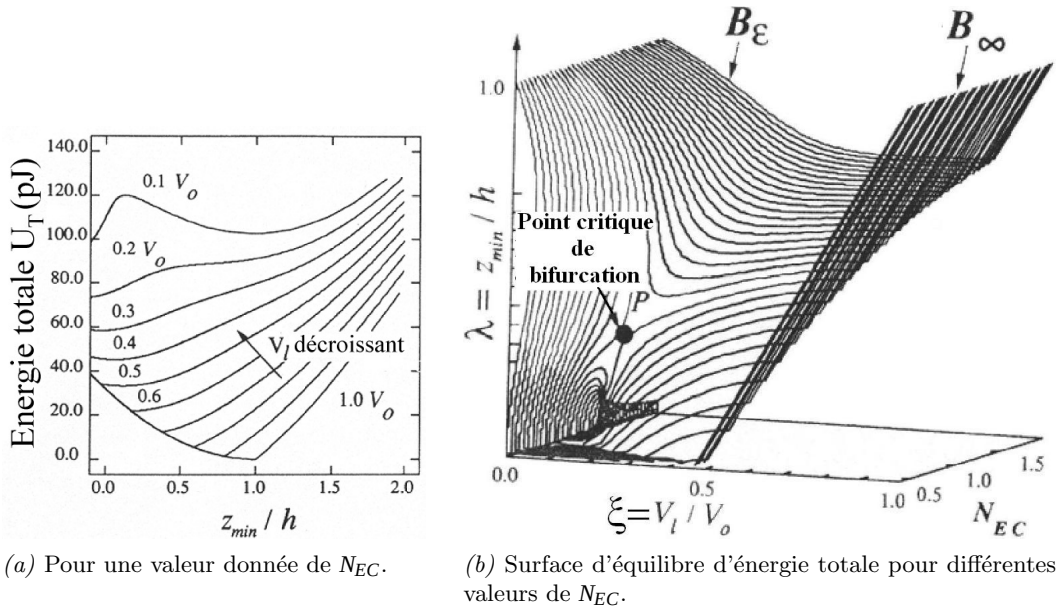
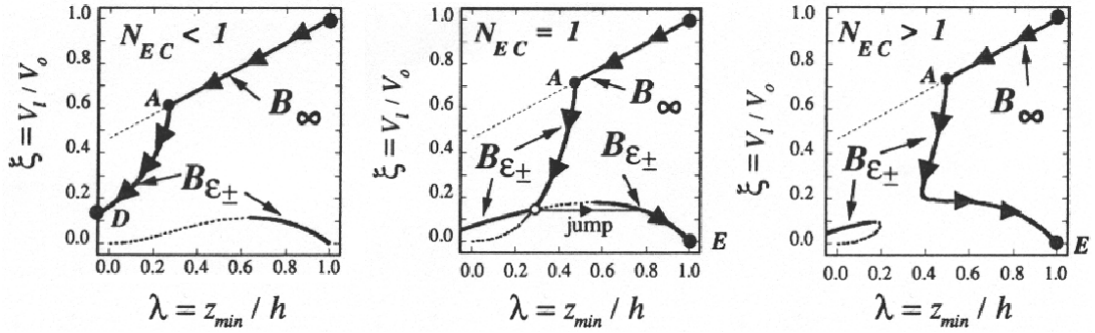


FIG. 1.10 : Variation de l'énergie totale U_T au cours de l'évaporation du liquide.

La figure 1.10 montre un exemple d'évolution de l'énergie totale U_T en fonction de λ au cours du séchage. Le fait que le système tend à minimiser son énergie peut se traduire analytiquement par un nombre sans dimension N_{EC} tel que :

- si $N_{EC} < 1$ la poutre vient au contact du substrat,
- si $N_{EC} \geq 1$ la poutre revient à son état d'équilibre.

Pour comprendre la signification de N_{EC} regardons la figure 1.11 qui représente l'évolution de ξ en fonction de λ au cours du séchage. Les valeurs de λ pour chaque valeurs de ξ sont déterminées à partir du tracer U_T en prenant le ou les minima. La figure 1.11(a) montre le cas $N_{EC} < 1$, lorsque le volume de liquide diminue, la poutre se rapproche inexorablement du substrat

FIG. 1.11 : Évolution de ξ en fonction de λ dans le cas d'une poutre doublement suspendue.

et finit par se coller. Dans le cas $N_{EC} > 1$ (cf. figure 1.11(c)), à un certain moment, le système passe d'un équilibre à l'autre en changeant de branche. Cette situation correspond à une rupture du ménisque d'eau lors de l'évaporation avant contact de la poutre sur le substrat. C'est le cas où la contrainte capillaire est plus faible que la force de rappel de la poutre. Lorsque $N_{EC} = 1$, il y a un saut d'une branche à l'autre et la poutre ne vient pas au contact du substrat.

Structure	N_{EC} approximé
Poutre simplement encastrée	$\frac{2Eh^2t^3}{9\gamma_l \cos\theta_c l^4 (1+t/w)}$
Poutre doublement encastrée	$\frac{128Eh^2t^3}{15\gamma_l \cos\theta_c l^4 (1+t/w)} \left[1 + \frac{2\sigma_R l^2}{7Et^2} + \frac{108h^2}{245t^2} \right]$

TAB. 1.1 : Expression de N_{EC} pour différents types de structure.

C. H. Mastrangelo a également effectué le calcul de N_{EC} pour différentes morphologies de microstructures [25]. Dans les cas d'une poutre simplement et doublement encastrée, leur expression est donnée dans le tableau 1.1.

1.5.2 Collage après évaporation

Structure	N_P approximé
Poutre simplement encastrée	$\frac{3Eh^2t^3}{8\gamma_S l^4}$
Poutre doublement encastrée	$\frac{128Eh^2t^3}{5\gamma_S l^4 (1+t/w)} \left[1 + \frac{4\sigma_R l^2}{21Et^2} + \frac{256h^2}{2205t^2} \right]$

TAB. 1.2 : Expression de N_P pour différents types de structure.

De la même façon, il est possible de définir un critère d'adhésion dans le cas où la poutre vient toucher le substrat (voir fig. 1.8(c) et 1.8(d)). Dans la situation de la figure 1.8(c), l'énergie

totale est la somme de l'énergie d'origine capillaire, l'énergie élastique de déformation et l'énergie d'adhésion entre les deux solides. Lorsque tout le liquide c'est évaporé (cf. figure 1.8(d)), l'énergie d'origine capillaire disparaît. Il ne reste que l'énergie de déformation élastique et l'énergie d'adhésion entre surfaces solides. Soit :

$$U_T = U_{SL} + U_{SC} + U_E \quad (1.36)$$

Avec :

$$U_{SL} = -4\gamma_l w \cos\theta_c (x_l - x_s) \quad (1.37)$$

$$U_{SC} = -2\gamma_s w x_s \quad (1.38)$$

L'expression de l'énergie de déformation élastique U_E se calcule de la même façon que dans la précédent paragraphe.

Dans ce cas, la résolution de l'équation 1.36 [27] permet de définir un critère d'adhésion N_p . Le tableau 1.2 donne l'expression de ce critère pour une poutre simplement et doublement encastree.

Comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de microstructures en forme de poutre permet de mesurer l'adhésion à l'aide de ces deux paramètres N_{EC} et N_p . Cette procédure sera détaillée dans la partie expérimentale.

1.6 Conclusion

L'étude des forces fondamentales mises en jeu lors de la phase de libération montre que l'origine du collage provient principalement des forces de surface. Cependant, il est difficile d'avoir une vision claire de l'interaction de l'ensemble de ces forces. D'autre part vu la complexité des formes des microsystèmes, il est très difficile de résoudre le problème analytiquement et seule l'expérience permet d'étudier l'impact des différents paramètres sur l'adhésion dans le cas de microsystèmes réels. Cependant, nous pouvons à l'aide de microstructures simples telles que des poutres, envisager une étude de ces phénomènes en utilisant la méthode proposée par C. H. Mastrangelo. Cette méthode permet de mesurer quantitativement le phénomène de collage lors de l'étape de libération. Cependant, il faut préciser que le modèle proposé ne prend pas en compte certains phénomènes tel que les forces électrostatiques, les contraintes internes sont négligées, ainsi que le phénomène de condensation capillaire. Nous verrons dans la partie expérimentale l'impact de ces approximations sur la validité du modèle.

Cependant cette étude nous permet de classer par ordre d'importance les forces d'interactions. Les deux plus importantes sont les forces d'origines capillaires et les forces d'adhésion entre surfaces solides. Si l'on veut limiter le phénomène de stiction, il faut essayer de les diminuer voire de les supprimer. Quels sont les moyens d'y parvenir ?

Pour diminuer les forces capillaires, il faut soit diminuer la tension de surface du liquide, soit augmenter l'angle de contact entre le liquide et la surface solide. Cela revient à la rendre hydrophobe. Il est possible également de supprimer complètement l'utilisation de liquide (ce point sera discuté par la suite). Pour diminuer les forces d'adhésion solide, il y a deux possibilités : soit diminuer l'énergie de surface solide γ_s , mais cela oblige à modifier les matériaux ou déposer des couches sur les surfaces, soit diminuer la surface réelle de contact.

2

Effet de la rugosité sur les forces d'adhésion

Dans la liste des phénomènes responsables du collage des microstructures, les forces de surface jouent un rôle primordial. Nous avons déjà discuté des forces capillaires et des moyens de réduire leur effet. En ce qui concerne les forces d'adhésion, il faut rappeler qu'elles interviennent lors de la phase de libération et lors de l'utilisation du microsystème. En effet, lorsque le microsystème est libéré correctement et qu'il colle ensuite au cours de son utilisation (in-use stiction) cela vient soit de la condensation capillaire soit des forces d'adhésion entre surfaces solides. Ces forces proviennent des interactions de van der Waals entre les atomes constitutifs des deux surfaces et du milieu ambiant. Dans le cas de surfaces chargées, des interactions électrostatiques viennent se superposer mais nous ne traiterons pas ce cas ici. Regardons de plus près comment diminuer ces forces de van der Waals en jouant sur la morphologie des surfaces.

Sommaire

2.1	Principe : diminution de la surface réelle de contact	25
2.2	Calcul de l'influence de la rugosité sur les forces de van der Waals	26
2.2.1	Choix du modèle	26
2.2.2	Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité uniforme	27
2.2.3	Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité non uniforme	29
2.2.4	Influence de la condensation capillaire	31
2.3	Les résultats de la littérature	32
2.4	Conclusions	33

2.1 Principe : diminution de la surface réelle de contact

Lorsque deux surfaces solides sont en contact, l'énergie d'adhésion correspond au travail qu'il faut fournir pour séparer ces deux surfaces. Ce travail dépend des matériaux constitutifs de la surface et du milieu dans lequel se trouve le contact (voir figure 2.1 [34]). La force d'adhésion est proportionnelle à la surface de contact. Si l'on veut diminuer l'adhésion des surfaces sans avoir à changer leur nature, il faut minimiser la surface réelle de contact. Le moyen d'y arriver est de jouer sur la rugosité des surfaces. La figure 2.2 [57] représente de façon schématique le contact entre deux surfaces rugueuses. La surface réelle de contact A_r est beaucoup plus petite que la surface apparente A_a . La diminution de l'adhésion dans le cas de surfaces rugueuses a déjà fait l'objet de plusieurs études [40, 61–63]. Les mesures expérimentales montrent que la

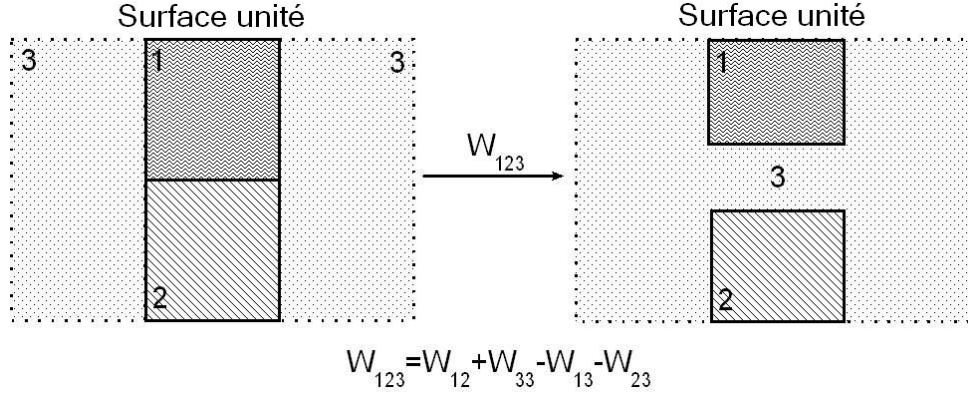


FIG. 2.1 : Énergie d'adhésion entre deux surfaces solides dans un milieu liquide.

force d'adhésion chute très rapidement en fonction de la rugosité. Le paramètre important est le rapport entre la surface réelle et la surface apparente de contact. F. Restagno et J. Crassous [40] ont montré que la force d'adhésion dans le cas de deux surfaces rugueuses est pondérée par le rapport $\frac{A_r}{A_a}$. L'aire apparente de contact A_a est généralement facile à obtenir soit par l'observation (dans le cas d'un microsystème) soit à l'aide des modèles de contacts mécaniques entre solides (JKR, DMT, Hertz, etc...). Par contre, la surface réelle est beaucoup plus difficile à mesurer ou à calculer. Le contact mécanique entre deux surfaces rugueuses a été étudié par de nombreuses équipes qui proposent des modèles permettant de calculer la surface réelle de contact en fonction du type de rugosité et des propriétés mécaniques des matériaux [61, 62, 64–75]. Le rapport des surfaces est relativement difficile à estimer car pour cela, il est nécessaire de connaître parfaitement les deux surfaces, ainsi que leur déformation au contact. Finalement ce qu'il faut retenir c'est que la rugosification des surfaces permet de réduire la surface réelle de contact et donc la force d'adhésion. Cependant, il faut garder à l'esprit le phénomène de condensation capillaire. Comme le montre la figure 2.3, la condensation capillaire entraîne l'apparition de liquide au niveau des points de contact. Ce qui rajoute une force d'attraction entre les surfaces. Par conséquent, la rugosification des surfaces est une arme à double tranchant car si elle permet de réduire la surface réelle de contact et donc la force d'adhésion entre solides, elle favorise la condensation capillaire qui participe également à l'adhésion.

La question est : quelle est la rugosité minimale nécessaire pour diminuer fortement l'adhésion ? Nous allons apporter des éléments de réponse en calculant l'influence de la rugosité sur les forces de van der Waals dans le cas de deux surfaces rugueuses modélisées de façon simple.

2.2 Calcul de l'influence de la rugosité sur les forces de van der Waals

2.2.1 Choix du modèle

La description précise de la rugosité d'une surface ne peut se faire que par l'utilisation d'outils statistiques car il est impossible de connaître et de traiter l'interaction de l'ensemble des points de la surface analytiquement. Même s'il existe des modèles complexes en 3 dimensions [70], nous n'utiliserons qu'un modèle simple. Le but ici étant d'avoir un ordre d'idée de l'impact de la rugosité sur l'adhésion. Afin de simplifier le calcul, une hypothèse couramment utilisée [61, 67, 72] consiste à considérer le contact entre deux surfaces rugueuses comme équivalent à un contact entre une surface plane et une surface rugueuse fictive. Dans ce cas, chaque pic en

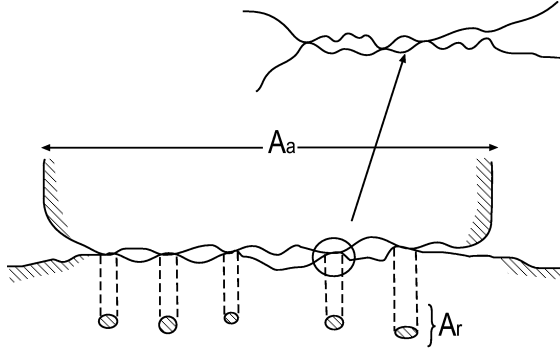


FIG. 2.2 : Influence de la rugosité sur la surface de contact entre deux solides.

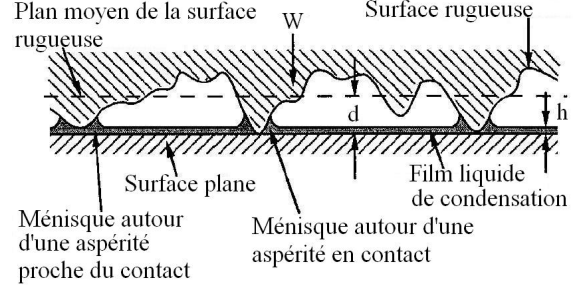


FIG. 2.3 : Effet de la condensation capillaire sur le contact entre une surface rugueuse et une surface plane.

contact avec la surface plane peut-être assimilé à un contact du type sphère plan. Le rayon de la sphère est alors égal au rayon de courbure du pic au point de contact. Nous avons donc choisi le modèle représenté sur la figure 2.4. Les pics de rugosité sont approximés à des demi-sphères de rayon R réparties sur une surface plane correspondant au plan moyen de la surface réelle rugueuse.

2.2.2 Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité uniforme

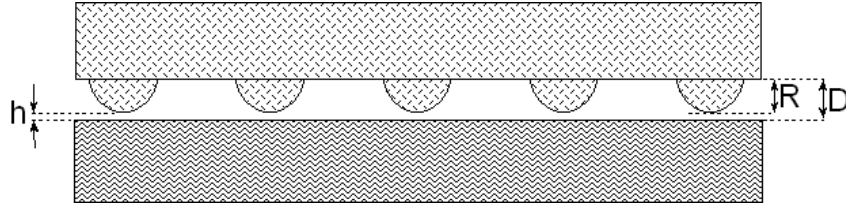


FIG. 2.4 : Modélisation du contact entre une surface rugueuse et un plan.

Considérons dans un premier temps que toutes les demi-sphères ont le même rayon de courbure ($R = \text{cst}$) et qu'elles sont réparties uniformément sur la surface avec une densité surfacique $\rho(R)$. Lors du contact, le plan moyen se trouve à une distance $h + R$ avec h distance de Lennard-Jones. Dans ce cas, la force d'adhésion résultant des interactions de van der Waals entre les deux surfaces peut se décomposer en deux contributions : celles des demi-sphères et celles du plan moyen. Ce qui donne :

$$\frac{F}{S} = \underbrace{\frac{A}{6\pi(h+R)^3}}_{\text{interactions plan/plan moyen}} + \underbrace{\rho(R) \frac{AR^4}{6h^2(h+R)^3} \left(1 + 2\frac{h}{R}\right)}_{\text{interactions plan/demi-sphère}} \quad (2.1)$$

Avec :

- A : constante de Hamaker⁹
- R : rayon des sphères,
- h : distance de Lennard-Jones ($\approx 4.10^{-10}$ m),
- $\rho(R)$: densité surfacique de répartition des pics.

Soit, en approximant au premier ordre :

$$\frac{F}{S} = \underbrace{\frac{A}{6\pi(h+R)^3}}_{\text{interactions plan/plan moyen}} + \underbrace{\rho(R) \frac{AR}{6h^2}}_{\text{interactions plan/demi-sphère}} \quad (2.2)$$

Il est possible d'exprimer la densité $\rho(R)$ en fonction de R :

$$\rho(R) = \frac{a}{R^2} \text{ avec : } 0 < a \leq \frac{1}{8} \quad (2.3)$$

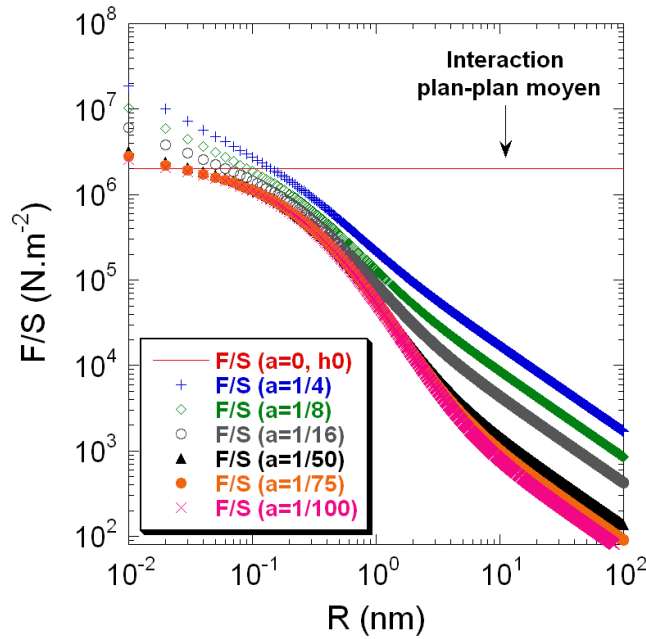


FIG. 2.5 : Évolution de la force d'adhésion en fonction de la densité des pics. Cas d'un contact $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ dans l'eau.

La valeur $\frac{1}{8}$ correspond au cas d'une répartition suivant un réseau cubique à face centrée. La figure 2.5 représente l'évolution de la force par unité de surface en fonction de R pour différentes densités dans le cas d'un contact entre deux surfaces d'oxyde dans l'eau. Ceci nous permet de s'affranchir du phénomène de condensation capillaire. Nous voyons que celle-ci diminue très rapidement avec la taille des demi-sphères. Il suffit en effet d'une hauteur de pics de seulement 50 nm pour que la force chute de 3 à 5 décades. La ligne en trait plein représente la force d'interaction entre les deux plans à une distance égale à h . On voit clairement qu'il n'est pas nécessaire d'avoir de fortes rugosités pour réduire de manière importante l'adhésion. D'autre part, la densité des pics joue également un rôle important. En conclusion, une rugosité de quelques dizaines de nm et une faible densité de pics suffisent à diminuer fortement l'adhésion.

⁹Se calcule à partir de la théorie de Lifshitz [34].

2.2.3 Calcul des forces de van der Waals : cas d'une rugosité non uniforme

Cependant, cette représentation de la rugosité est somme toute assez éloignée de la réalité. En effet, la hauteur des pics d'une surface rugueuse n'est jamais uniforme mais varie. Pour s'en convaincre, la figure 2.6(a) représente la topologie d'une surface mesurée à l'AFM, ainsi que la fonction de répartition des hauteurs de pics (figure 2.6(b)). Une bonne approximation consiste à considérer la fonction de répartition des hauteurs $g(z)$ suivant une gaussienne centrée en $R/2$ et une hauteur maximale de pic fixée à R (cf. figure 2.7, avec $D=R+h$).

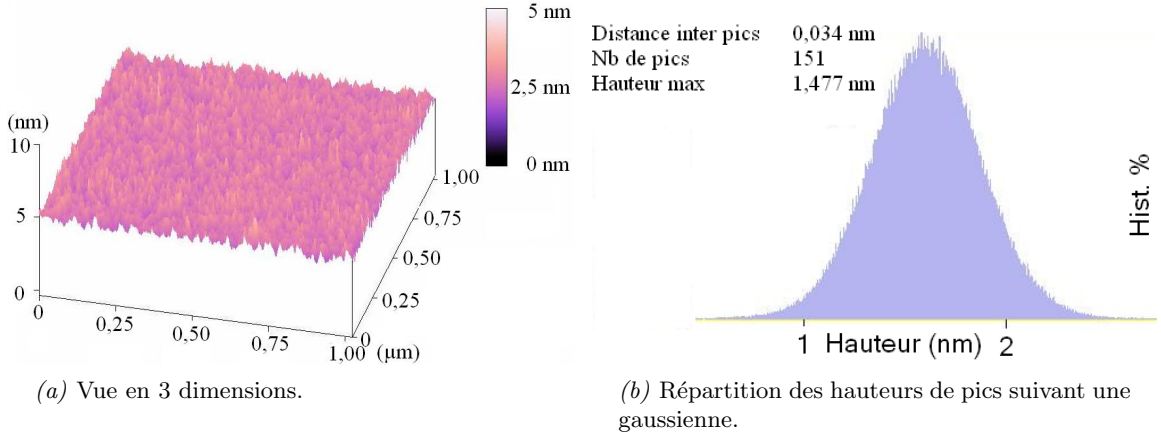


FIG. 2.6 : Mesure par AFM de la topologie d'une surface.

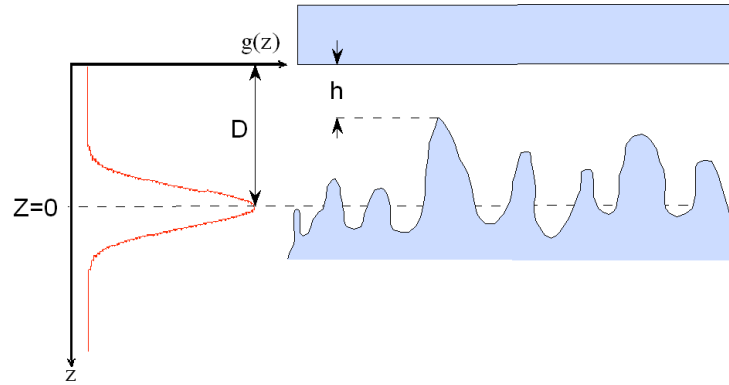


FIG. 2.7 : Description géométrique du modèle de répartition des pics suivant une gaussienne.

Dans ce cas :

$$g(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi w^2}} \exp\left(-\frac{(z - \frac{R}{2})^2}{2w^2}\right) \quad (2.4)$$

Avec :

- w : la rugosité RMS.
- R : rayon maximal des demi-sphères.

La rugosité RMS (w) s'exprime comme la racine carrée de la somme des hauteurs (z) par rapport au plan moyen ($\bar{z}$) au carré. Soit :

$$w^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (z - \bar{z})^2 g(z) dz \quad (2.5)$$

La fonction $g(z)$ est normalisée à 1 telle que :

$$\int_0^{h+R} g(z) dz \cong \int_{-\infty}^{+\infty} g(z) dz = 1 \quad (2.6)$$

L'expression de la force d'adhésion s'écrit alors :

$$F_{adh} = F_{plan} + \rho(R) \times \int_0^{h+R} g(z) F(z) dz \quad (2.7)$$

Finalement la force d'adhésion en fonction de la densité ρ et la répartition des hauteurs de pics est donnée par l'expression suivante :

$$F_{adh}(R) = \frac{A}{6\pi(h+R)^3} + \rho(R) \times \frac{A}{6\sqrt{2\pi}w^2} \int_0^{h+R} \left(\frac{z}{(h+R-z)^2} \right) \exp\left(-\frac{(z-\frac{R}{2})^2}{2w^2}\right) dz \quad (2.8)$$

L'évolution de la force d'adhésion par unité de surface en fonction de R et de la densité surfacique est donnée sur la figure 2.8. Nous avons choisi pour ce calcul d'exprimer le paramètre w en fonction de R tel que : $w = R/10$. Ce choix arbitraire a été motivé par la difficulté de calculer effectivement w dans le modèle utilisé. Nous avons donc choisi une valeur raisonnable reliant ces deux grandeurs. Dans ce cas nous voyons que la force diminue beaucoup plus vite que dans

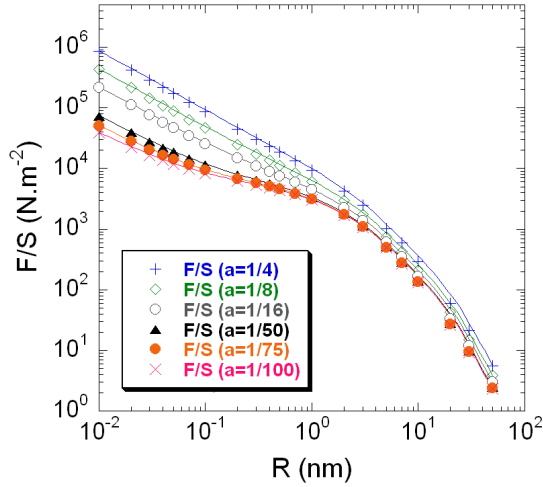


FIG. 2.8 : Évolution de la force d'adhésion en fonction de R ($\rho(R) = \frac{a}{R^2}$) dans le cas d'une distribution gaussienne ($w = R/10$).

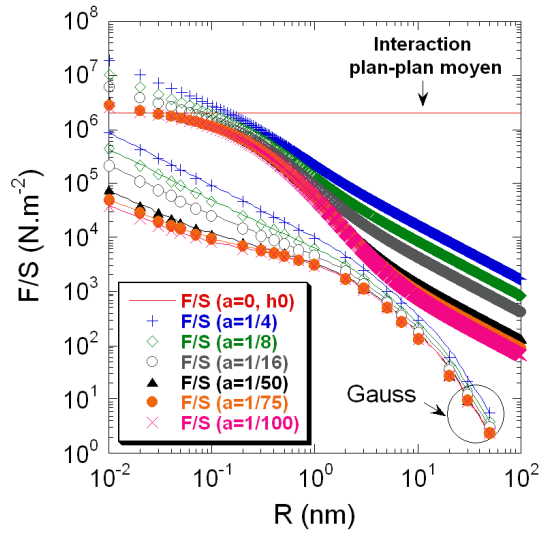


FIG. 2.9 : Comparaison des deux modèles.

le premier modèle (voir figure 2.9). Ceci s'explique très bien puisque dans le deuxième cas, cela revient à éloigner une grande partie des pics de la surface et seuls les plus grands interagissent fortement avec la surface. Ce qui est encourageant car dans le cas de surfaces réelles, seuls les pics les plus grands sont en contact, si l'on considère le contact d'une surface rugueuse avec un plan. D'autre part, on voit que l'influence de la densité surfacique diminue pour les grandes valeurs de R (à partir de 1 nm). En conclusion, au vu de ces résultats, nous pouvons dire que

la rugosification est un bon moyen pour diminuer fortement les forces d'adhésion ayant pour origine les interactions de van der Waals. Cependant, ce ne sont que des modèles relativement simplistes et il est nécessaire de corroborer ces résultats avec l'expérience. Toutefois, nous avons quand même quelques informations intéressantes :

- Il n'est pas nécessaire d'atteindre de grandes hauteurs de pics pour diminuer fortement la force d'adhésion. Cela veut dire qu'une petite rugosité d'une dizaine de *nm* devrait suffire.
- D'autre part, il est préférable de disperser au maximum les pics sur la surface. En effet la densité surfacique joue un rôle important. L'idéal serait d'avoir des pics étroits et espacés sur la surface.

Cependant, il faut pondérer ces résultats car ils ne prennent pas en compte la condensation capillaire. Or nous sommes dans des ordres de grandeur où elle joue inévitablement un rôle (voir figure 1.3).

2.2.4 Influence de la condensation capillaire

Nous avons vu dans le chapitre 1 page 11 qu'au deçà d'une distance critique de séparation entre deux surfaces solide, l'eau présente sous forme gazeuse se condense pour former un pont liquide entre ces deux surface. Ce phénomène est appelé la condensation capillaire, il dépend du taux d'humidité, de la distance de séparation des surfaces et de leur hydrophilie. Si l'on se place dans le cas d'un contact entre deux surfaces solides dans l'air et non plus dans un milieu liquide, il faut tenir compte de ce phénomène. En particulier dans le cas d'un contact entre deux surfaces rugueuses. Calculons l'impact de la condensation capillaire sur la force d'adhésion dans le modèle que nous venons de décrire. Si l'on considère seulement le contact entre une demi-sphère rayon R et le plan, la force capillaire est égale à [34] :

$$F_{cap} \approx \frac{4\pi R \gamma_L \cos\theta}{1 + D/d} \quad (2.9)$$

Avec :

- γ_L : tension de surface du liquide (ici l'eau),
- θ : l'angle de contact de l'eau sur le solide,
- R : rayon de la demi sphère,
- D : distance entre la sphère et le plan,
- d : hauteur du ménisque de liquide.

Les pics de la surface rugueuse sont assimilés à des demi-sphères et leurs hauteurs varient aléatoirement suivant une gaussienne. Pour un contact entre une demi-sphère et le plan, la distance de séparation est égale à h et la hauteur du ménisque d est approximativement égale à $d \approx -2r_K \cos\theta$ (cf. [34]). Dans ce cas, force introduite par la condensation capillaire est égale à :

$$F_{cap} = \frac{8\pi r_K R \gamma_L \cos\theta}{2r_K - h} \quad (2.10)$$

Pour les autres pics qui ne sont pas en contact direct avec la surface, seuls ceux qui sont à une distance inférieure à $-2r_K$ participent à la force due à la condensation capillaire. L'équation 2.8

s'écrit alors :

$$F_{adh}(R) = F_{plan}(R) + \rho(R)F_{cap}(R) + \rho(R) \int_0^{h+R} g(z)F_{sph}(z)dz \quad (2.11)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} F_{plan}(R) &= \frac{A}{6\pi(h+R)^3} \\ F_{cap}(R) &= \int_0^{h-2r_K} \left(\frac{8\pi r_K R \gamma_L \cos\theta}{2r_K - h} \right) \exp \left[-\frac{(z-\frac{R}{2})^2}{2w^2} \right] dz \\ F_{sph}(z) &= \frac{Az}{6(h+R-z)^2} \\ g(z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi w^2}} \exp \left[-\frac{(z-\frac{R}{2})^2}{2w^2} \right] \end{cases} \quad (2.12)$$

L'expression que nous venons d'écrire n'est pas rigoureusement exacte car nous n'avons plus un système composé de deux solides en contact dans un milieu ambiant mais dans deux milieux : l'eau et l'air. Dans ce cas, la force d'interaction entre les plans moyens ne s'écrit plus de façon aussi simple. Il en est de même de l'interaction entre les demi-sphères et la surface [34, 76]. Il faudrait reprendre le calcul de ces forces d'interactions dans la configuration d'un film d'eau condensé sur les surfaces, mais ce n'est pas l'objet de ce paragraphe. Je tenais simplement à préciser que la condensation capillaire n'était pas à négliger dans les phénomènes d'adhésion ; ceci lorsque le microsystème est à l'air en cours d'utilisation ou bien au moment de la phase de libération après séchage. L'impact de la condensation capillaire sur les forces d'adhésion dans le cas de surfaces rugueuses en contact va être d'autant plus important que la hauteur des pics est de l'ordre de grandeur du rayon de Kelvin r_K [77, 78]. Il faut rappeler également qu'elle n'intervient que pour des surfaces hydrophiles. Un moyen simple de s'en affranchir est de rendre les surfaces hydrophobes. Enfin, pour savoir si la rugosification est bénéfique ou non pour la stiction, seule l'expérience nous permettra de répondre.

2.3 Les résultats de la littérature

Certains auteurs ont étudié l'influence de la rugosité sur l'adhésion des surfaces solides, en particulier dans le cas de la *stiction* des microsystèmes. L'article de W. M. van Spengen et al. [24] propose une synthèse des phénomènes physiques responsables du collage et notamment l'impact de la rugosité sur l'adhésion. La figure 2.10 est tirée de cet article. Des études expérimentales ont permis de mesurer la diminution de l'énergie d'adhésion en fonction de la rugosité [20, 40, 62, 66, 74, 78–83] pour différentes situations. Notamment l'influence de la rugosité sur les forces d'adhésion dans le cas de la contamination particulaire (qui est également de l'adhésion entre deux solides) [35, 84]. En effet, la forme réelle des particules est assez éloignée de la sphère. Que ce soient les calculs de simulation [37, 85] ou les études expérimentales [35], toutes montrent que les forces de van der Waals diminuent fortement avec la rugosité (dans le cas d'un contact entre une particule rugueuse et un plan). L'influence de la rugosité sur l'adhésion a également été étudiée dans le cas du scellement de substrat (*wafer bonding*)¹⁰ [81, 82]. Les conclusions sont dans tous les cas identiques et en accord avec les prévisions théoriques présentées ci-dessus. L'utilisation de la rugosité pour diminuer l'adhésion des microsystèmes lors de la phase de libération a également fait l'objet d'un certain nombre de publications ; principalement pour les microsystèmes en polysilicium [79, 86–89] mais aussi sur substrat SOI [90]. Nous détaillerons cela dans le chapitre sur l'état de l'art des solutions mises en œuvre pour limiter la stiction.

¹⁰Collage entre deux tranches de silicium ou entre un morceau et une tranche pour la fabrication de substrat (SOI par exemple) ou de microsystèmes encapsulés.

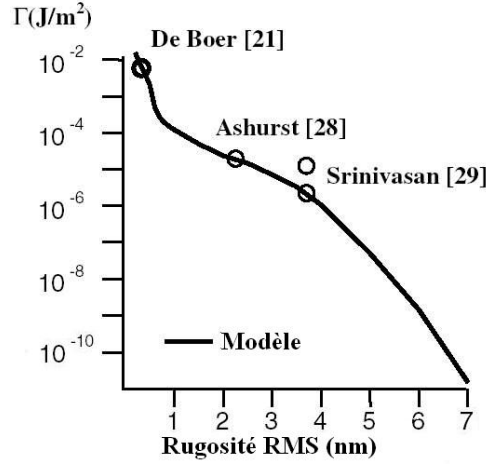


FIG. 2.10 : Énergie d'adhésion en fonction de la rugosité : théorie et valeurs expérimentales dans la littérature.

2.4 Conclusions

En conclusion, le calcul de l'évolution des forces d'adhésion en fonction de la rugosité à partir d'un modèle simple a montré que celles-ci diminuent fortement avec la rugosité. Il suffit de pics uniformément répartis sur les surfaces en contact de quelques dizaines de *nm* de hauteurs pour réduire de plusieurs décades les forces de van der Waals. Ce résultat théorique est confirmé par un grand nombre de résultats expérimentaux de la littérature. Cependant, ces résultats ont été obtenus dans des situations diverses et s'ils permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la rugosité nécessaire, ils ne permettent en aucun cas de trancher. D'autre part, l'étude théorique complète n'a pas été faite en tenant compte des forces dues à la condensation capillaire. Ces forces peuvent être relativement importantes [31]. Il est clair que l'augmentation de la rugosité va augmenter le phénomène de condensation capillaire. Seule l'expérience peut nous permettre de trancher quant au niveau de rugosité nécessaire et suffisant pour réduire le phénomène de stiction. Enfin, nous avons considéré le contact entre une surface rugueuse et une surface plane. Cependant dans le cas des microsystemes, cette situation risque d'être difficile à obtenir puisque l'on ne peut appliquer un traitement de rugosification qu'après le retrait de la couche sacrificielle. Or, il est délicat de connaître parfaitement la surface réelle de contact dans ce cas. Ceci renforce le fait que seule l'expérience nous permettra de trancher la question.

3

Solutions technologiques pour la réduction de la *stiction* : état de l'art

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'ensemble des phénomènes responsables du collage des microstructures, que ce soit lors de la phase de libération ou en cours d'utilisation. Nous avons ainsi identifié un certain nombre de paramètres et de facteurs qu'il est nécessaire d'ajuster pour réduire le phénomène de stiction. Nous nous proposons dans ce chapitre de faire un état de l'art des solutions technologiques employées afin de réduire le collage des microstructures. Ces solutions seront discutées quant à leur efficacité ainsi que leur pertinence pour des applications industrielles.

Sommaire

3.1 Solutions humides	35
3.1.1 Diminution de la tension de surface du liquide	36
3.1.2 Séchage par fluide supercritique	37
3.1.3 Séchage par sublimation	39
3.2 Gravure en phase gazeuse	39
3.3 Modifications morphologiques	42
3.3.1 Minimisation de la surface de contact par le <i>design</i>	42
3.3.2 Utilisation de supports	43
3.3.3 Rugosification de la surface	44
3.4 Modification de l'énergie de surface	45
3.4.1 Dépôt de couches par voie humide : <i>Self assembled monolayer (SAM)</i>	46
3.4.2 Dépôt de couches par voie gazeuse	49
3.5 Bilan et conclusion	50

3.1 Solutions humides

Les procédés humides sont de loin les plus utilisés pour effectuer la phase de libération des microsystèmes, mais ils présentent l'énorme inconvénient d'introduire une forte contrainte capillaire lors du séchage (voir chapitre 1 page 11). Cependant ils ont de nombreux avantages pour l'étape de gravure et de nettoyage après gravure. En effet, la gravure humide est relativement facile à mettre en œuvre, elle permet de graver des couches sous les structures même dans des endroits confinés avec une vitesse de gravure importante. L'autre avantage concerne la possibilité de *processer* un grand nombre de substrats en même temps (jusqu'à 25). C'est donc d'un point

de vue industriel la voie la plus intéressante et la plus utilisée. Afin de pallier au phénomène capillaire, plusieurs solutions sont proposées dans la littérature dont certaines sont utilisées en production.

3.1.1 Diminution de la tension de surface du liquide

Le premier type de solution consiste à diminuer la contrainte capillaire par une réduction de la tension de surface du dernier liquide vu par les substrats avant le séchage. En effet, la force capillaire est directement proportionnelle à la tension de surface (voir équation 1.4 page 13). Le tableau 3.1 [19, 91, 92] donne les tensions de surfaces de certains liquides à température ambiante. La méthode la plus couramment utilisée consiste à passer successivement le substrat dans un ou

	Eau	Acétone	Éthanol	Méthanol	Isopropanol	Pentane
Tension de surface γ_{LV} (10^{-3} N.m^{-1})	73,05	28,50	25,71	25,54	21,70	13,72

TAB. 3.1 : Tension de surface de différents liquides à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$).

plusieurs bains de liquide ayant une tension de surface de plus en plus faible [18, 27, 93, 94]. Le séchage final se fait alors par simple évaporation du dernier liquide. Cette évaporation ainsi que les bains utilisés peuvent être chauffés afin de réduire encore la tension de surface¹¹. Cependant,

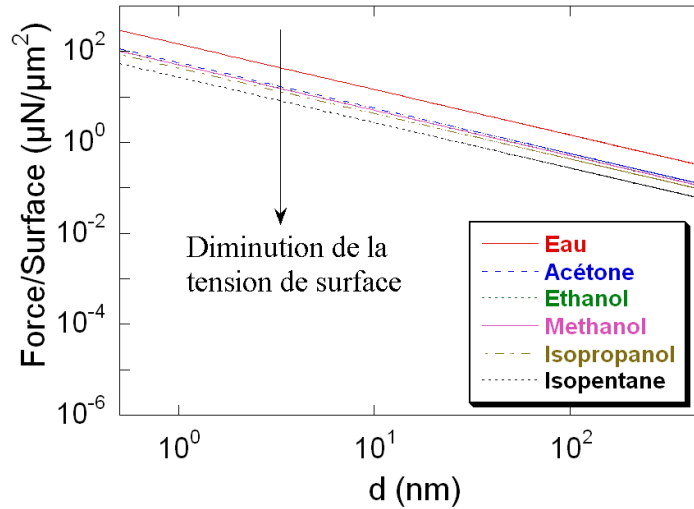


FIG. 3.1 : Influence de la tension de surface du liquide sur la force capillaire.

la diminution de la tension de surface ne réduit la force capillaire que de façon minime par rapport aux autres forces. La figure 3.1 montre la diminution de la contrainte capillaire en fonction du liquide pour deux plans parallèles séparés d'une distance d . Si l'on compare cette courbe à celle de la figure 1.7 page 18, on voit que la diminution n'est pas si importante que cela. Finalement la contrainte capillaire reste la plus importante en comparaison des autres forces (électrostatiques,

¹¹La tension de surface diminue en fonction de la température comme [91, 95] : $\gamma_{LV} \cong a_{LV} - b_{LV}T$, avec a_{LV} et b_{LV} constantes qui dépendent du couple liquide/vapeur.

van der Waals, etc...), ce sont aussi celles qui agissent à grande distance contrairement aux autres.

3.1.2 Séchage par fluide supercritique

Un moyen plus radical de réduire, voire supprimer la contrainte capillaire, est d'utiliser les propriétés des fluides supercritiques. L'état supercritique est un état de la matière qui se situe dans le diagramme de Clapeyron au dessus du point critique (voir figure 3.2). Le point critique est défini par la température critique T_c et la pression critique P_c . Au-delà de ce point, c'est-à-dire à une pression supérieure à la pression critique et à une température supérieure à la température critique, une seule phase existe. Le fluide se trouve dans un pseudo état dit "supercritique". Ce pseudo état supercritique est monophasique, intermédiaire entre les états liquides et gaz. Ce qui est intéressant pour le séchage c'est que dans cet état la tension de surface du fluide est nulle. D'autre part, le passage, de l'état liquide vers l'état supercritique ainsi que de l'état supercritique vers l'état gazeux se fait sans changement de phase. Ainsi le séchage par contournement du point critique se fait sans évaporation car il n'existe pas de discontinuité au passage de l'état liquide ou de l'état vapeur à l'état supercritique [96, 97]. Le séchage par fluide supercritique se fait de

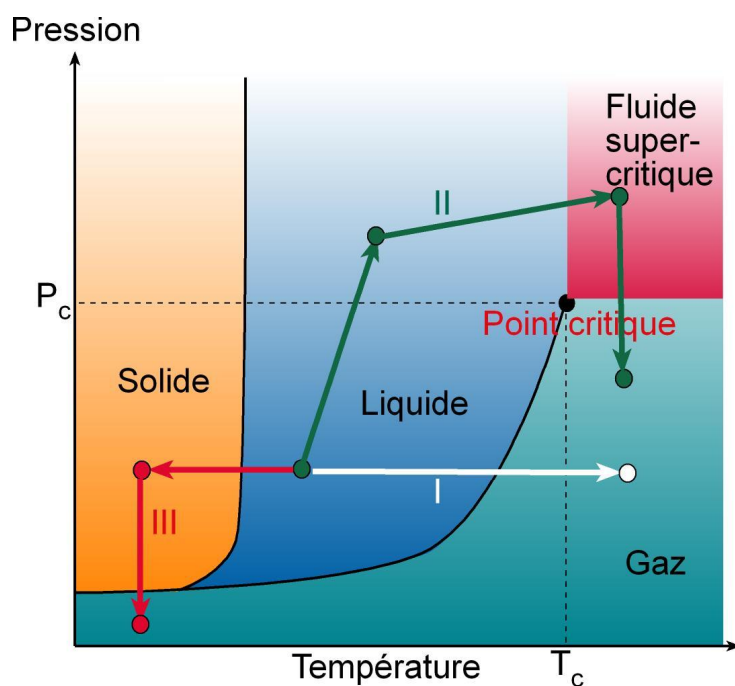


FIG. 3.2 : Diagramme de phase représentant le chemin utilisé pour différentes méthodes de séchage : par évaporation (I), par contournement du point critique (II) et par sublimation (freeze drying) (III).

la façon suivante (chemin II sur la figure 3.2) : la première étape consiste en une augmentation de la pression et de la température jusqu'à dépasser le point critique ($P > P_c$ et $T > T_c$). Cette étape est suivie d'une réduction de la pression à température constante afin de passer de l'état supercritique à l'état gazeux. Le contournement du point critique permet de passer de l'état liquide à l'état gazeux sans changement de phase, les contraintes capillaires sont donc nulles dans ce cas. Le fluide le plus utilisé pour cette application est le CO_2 car il présente un point critique relativement bas par rapport à d'autres fluides. Le tableau 3.2 donne les coordonnées

du point critique de plusieurs corps purs (*[98] et †[99]). Cette méthode de séchage a été

	CO ₂ *	H ₂ O*	Méthanol†	Acétone†
T_c (°C)	31,1	374	240	235
P_c (MPa)	7,38	22,1	7,99	4,7

TAB. 3.2 : Points critiques de différents fluides.

initialement développée pour des applications telles que la préparation des aérogels [99–103] et autres matériaux poreux extrêmement fragiles et sensibles aux phénomènes capillaires. Par exemple, le séchage du silicium poreux a fait l'objet d'un grand nombre de travaux [100, 101, 104–106]. Cette méthode connaît depuis quelques années un fort développement pour le séchage des microsystèmes [18, 44, 94, 98, 107–109], des résines [108, 110, 111] et des nanostructures [112, 113]. Au vu des températures et pressions critiques des corps purs du tableau 3.2, on comprend que l'on ne peut envisager un contournement du point critique avec un autre produit que le CO₂ et a fortiori avec l'eau. Déjà, avec le CO₂, il faut monter à des températures et des pressions relativement fortes, ce qui imposent quelques contraintes techniques et un matériel lourd. Pour pouvoir effectuer le séchage par CO₂ supercritique, il faut d'abord chasser l'eau en la remplaçant par du CO₂ liquide. Ceci se fait par une étape de dilution de l'eau dans un solvant (généralement de l'IPA, du méthanol ou de l'acétone). Ce solvant est ensuite remplacé par du CO₂ liquide par une série de dilutions successives en injectant du CO₂ liquide dans l'enceinte. Ceci entraîne une grande consommation de produit. Le passage par un solvant est obligatoire car l'eau et le CO₂ ne sont pas miscibles en phase supercritique et le séchage ne peut se faire s'il reste des traces d'eau dans le fluide. Il faut remarquer que même si le séchage par contournement du point critique supprime les contraintes capillaires, il peut aussi créer des contraintes mécaniques, notamment celles liées aux dilatations thermiques [102]. Dans le cas de structures extrêmement fragiles, cela peut poser problème. D'un point de vue industriel, les équipements de séchage par fluide supercritique sont encore coûteux et ne permettent pas de traiter un grand nombre de substrats de grande taille. Actuellement, les appareils proposés traitent environ 6 tranches de 100 mm par cycle¹². D'autre part, le temps de *process* est relativement long pour deux raisons ; premièrement à cause de la phase de remplacement du solvant par le CO₂ liquide qui nécessite plusieurs purges ; deuxièmement, la montée en température est longue à cause de la forte inertie thermique de l'enceinte qui doit tenir les hautes pressions. Généralement un procédé standard de séchage par CO₂ supercritique dure environ 1/2 heure. D'autre part, il faut noter que le CO₂ supercritique ne fait que le séchage et non la gravure de la couche sacrificielle¹³. Ceci implique l'utilisation d'un procédé de gravure en phase humide, suivi d'un rinçage et pour finir une préparation des substrats dans un solvant (IPA, acétone ou éthanol) avant de pouvoir faire le séchage. D'un point de vue industriel, cela ne permet pas d'effectuer la totalité du procédé de libération. Ce procédé présente surtout des contraintes techniques importantes. Notamment pour le transfert des substrats sans démouillage du bac (ou b cher) de rinçage vers l'enceinte du s cheur supercritique. Celui-ci ne peut se faire que manuellement car les substrats doivent être transférés horizontalement. Le corollaire de tout ceci est un coût de fonctionnement très élevé. Ce choix technologique est souvent retenu en laboratoire (petit volume de production) ou pour des microsystèmes   très forte valeur ajoutée (ce qui n'est pas le cas de beaucoup d'entre eux).

¹²Voir le site de la société Emitech <http://www.emitech.demon.co.uk>

¹³Dans le cas d'une couche sacrificielle en résine ou en polymère, il est possible d'effectuer la phase de libération complète par CO₂ supercritique puisque celui-ci a un fort pouvoir de solvant pour les polymères [114], je n'ai cependant pas trouvé de publications sur ce sujet.

3.1.3 Séchage par sublimation

Pour supprimer le passage par l'évaporation du liquide pour sécher, une autre voie est possible : la sublimation. Le procédé de séchage par sublimation (chemin III sur la figure 3.2) consiste à solidifier le liquide par une diminution de la température (qui peut se faire à pression constante), suivi d'un abaissement de la pression à température constante afin de passer de l'état solide à l'état vapeur directement. Ce phénomène est appelé sublimation. Pour que cela soit possible, il faut que la descente en température soit suffisante pour dépasser le point triple de changement de phase. Il faut ensuite abaisser suffisamment la pression pour obtenir la sublimation. C'est là qu'est la première difficulté. En effet, en fonction des liquides, il faut parfois descendre assez bas en température pour obtenir la solidification et en pression pour obtenir la sublimation. L'autre difficulté réside dans le changement de volume du corps lors de la solidification. En effet, cette variation de volume peut créer des contraintes mécaniques fatales aux microstructures. Ce paramètre interdit bien entendu l'utilisation de l'eau pour le séchage par sublimation. Comme pour le séchage par contournement du point critique, cette technique a été étudiée pour sécher les aérogels [99, 101, 102] et le silicium poreux [115, 116]. Elle est également utilisée dans la préparation de micro-organismes fragiles pour les observations au microscope électronique à balayage [117–121]. Pour les applications microsystemes, peu d'études ont été publiées à ce sujet. La principale est celle de C. J. Kim [94] qui a comparé cette méthode de séchage aux deux précédentes : par contournement du point critique et par évaporation de différents liquides. Pour le séchage par sublimation, il a utilisé du t-butyl alcool et du p-dichlorobenzène après être passé dans du méthanol ; le séchage par contournement du point critique avec du CO_2 et celui par évaporation ont été fait avec de l'EDI et du méthanol respectivement. Les avantages de cette technique sont identiques au séchage par fluide supercritique. Les résultats obtenus par C. J. Kim et al. [94] montrent une même efficacité pour ces deux types de séchage. Malheureusement, les inconvénients du séchage par sublimation sont aussi du même ordre que pour le séchage par fluide supercritique puisqu'il nécessite de descendre en température et en pression. En effet, le matériel nécessaire est là aussi relativement lourd (enceinte hermétique et système de pompage et de chauffage). Ces contraintes technologiques limitent la taille des échantillons pour des raisons d'uniformité. Surtout, il nécessite un temps de process qui peut être également très long en fonction du fluide choisi : la seule phase de sublimation dure 10 min. avec le t-butyl alcool et 3 heures avec le p-dichlorobenzène pour un échantillon ne mesurant qu'un cm^2 [94]. D'autre part, ce procédé est extrêmement sensible à l'humidité ambiante et nécessite une atmosphère contrôlée. Un inconvénient majeur concerne les produits utilisés en particulier le p-dichlorobenzène qui sont extrêmement toxiques [122]. En conclusion, on voit que ce procédé, même s'il présente l'avantage de supprimer les effets capillaires en partie responsables de la stiction, ne peut en aucun cas être utilisé pour une application industrielle. Il n'y a d'ailleurs quasiment pas de développement de cette technique pour les applications microsystemes à l'heure actuelle.

3.2 Gravure en phase gazeuse

Un autre moyen de s'affranchir de la contrainte capillaire consiste à ne pas utiliser de liquide mais une phase gazeuse pour effectuer la libération. Le principe est simple : la couche sacrificielle est attaquée par un gaz ou un plasma. Dans ce cas, plusieurs difficultés apparaissent. Tout d'abord, en fonction de la nature de la couche sacrificielle, il n'existe pas forcément de phase gazeuse adéquate. C'est le cas par exemple de certains métaux, semiconducteurs [123, 124] ou polymères. Dans le cas d'une gravure par plasma, la forme géométrique des structures est

importante. En effet, la gravure par plasma est très directionnelle [9, 123, 125] et pour libérer des microstructures par ce procédé, il faut aménager des ouvertures. Ce qui n'est pas toujours possible [126]. Il existe cependant des configurations où la gravure sèche est possible. C'est le cas des couches sacrificielles d'oxyde qui se gravent avec des gaz fluorés (HF^{14} ou NH_4F^{15}) [127]. Cette technologie connaît actuellement un fort engouement. Il existe actuellement 3 machines sur le marché :

1. HF-SAT1 proposé par Semitool,
2. Excalibure de FSI,
3. MEMS-CET de Primaxx.

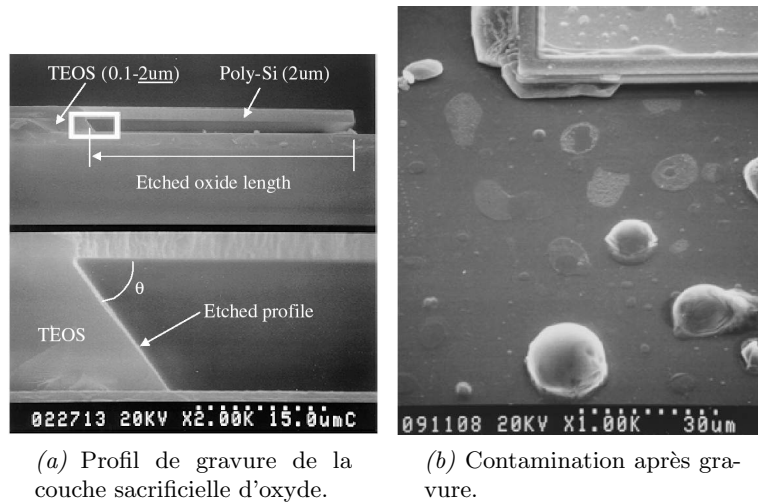


FIG. 3.3 : Exemple de problèmes rencontrés avec la gravure par HF gazeux.

Cependant, cette méthode possède un certain nombre d'inconvénients : Le premier concerne la vitesse de gravure qui est extrêmement faible par rapport à la gravure en phase liquide [128, 129]. Par exemple la vitesse de gravure d'un oxyde thermique (type TEOS) est de 3300 nm/min . dans du HF liquide à 24,5 % à 25°C , alors qu'elle n'est que de 290 nm/min . en HF vapeur à 35°C . Il faut cependant préciser que ces vitesses de gravure dépendent fortement de la nature de l'oxyde et des conditions expérimentales¹⁶. En général, la vitesse de gravure est environ dix fois plus faible en HF vapeur par rapport au HF liquide. Cette faible vitesse peut-être un avantage si l'on a besoin de bien contrôler l'arrêt de la gravure, mais c'est un gros désavantage si l'on a besoin de graver une grande quantité d'oxyde. Or, c'est le cas de la majorité des microsystèmes à cause des fortes épaisseurs d'oxydes et surtout des grandes dimensions latérales des microstructures. Actuellement, la gravure en phase gazeuse est généralement précédée d'une étape de pré-gravure en milieu liquide afin d'enlever la plus grande partie de la couche sacrificielle, sans toutefois libérer les microstructures. Puis, la faible quantité qu'il reste à graver est enlevée en phase gazeuse. Cette procédure présente l'avantage de minimiser au maximum le temps de process, cependant il faut bien contrôler la gravure humide afin de s'arrêter avant la libération.

Le deuxième inconvénient concerne l'uniformité de gravure par le HF gazeux. La figure 3.3(a) [127] montre une coupe d'une membrane en polysilicium en partie soutenue par de l'oxyde

¹⁴Acide fluorhydrique

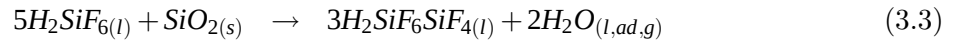
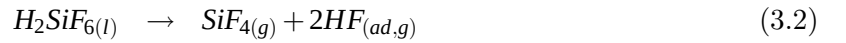
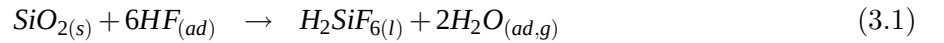
¹⁵Fluorure d'ammonium

¹⁶Pour plus de détails, se reporter à la publication de A. Witvrouw [129].

thermique (TEOS) gravé par HF vapeur. On voit que le profil de gravure n'est pas homogène et présente un angle. Par conséquent, la vitesse de gravure varie suivant l'épaisseur de la couche. Cela vient d'une non-homogénéité ou des contraintes internes de celle-ci. Cette variation de vitesse de gravure s'observe aussi pour la gravure humide mais de façon beaucoup moins marquée. Pour remédier à cela, il faut s'assurer de l'homogénéité de la couche ainsi que de l'élimination des contraintes internes avant gravure.

Le troisième inconvénient est illustré par la figure 3.3(b) qui montre des résidus de gravures qui sont relativement importants. Cette pollution peut avoir plusieurs origines : soit une mauvaise préparation du substrat avant gravure de la couche sacrificielle, soit une contamination due au procédé lui-même. La première se corrige facilement par une amélioration des nettoyages préalables. Par contre, la contamination apportée par la gravure HF est beaucoup plus problématique. Il est bien entendu proscrit d'appliquer un procédé de nettoyage par voie humide. Tout l'intérêt d'un procédé *sec* serait perdu. Ce type de contamination provient des réactions entre le HF gazeux et les matériaux présents à la surface, que se soient les couches ou les résines de masquage.

Enfin, le dernier inconvénient est inhérent au procédé chimique. En effet, les réactions mises en jeu dans la gravure du SiO_2 par le HF gazeux sont [130, 131] :



On voit que l'eau est un sous produit de réaction qui peut passer en phase liquide par condensation capillaire dans les endroits confinés et créer des problèmes de collage. C'est à cause de cela que généralement les procédés se font par purges successives afin de limiter l'accumulation d'eau sous forme vapeur et risquer une condensation. D'autre part, les autres sous-produits tels que H_2SiF_6 et SiF_4 peuvent réagir avec d'autres composants présents sur le substrat et générer des particules telle que le montre la figure 3.3(b). Ces particules sont composées de SiO_xN_y [124] et sont relativement difficiles à enlever [132]. Enfin, on voit que le HF est également un sous produit de la réaction et que ce procédé de gravure est très contaminant en espèces fluorées. La présence de HF sur la surface après libération pose un problème, car bien souvent l'étape suivante est une encapsulation ou une métallisation. Ces procédés se font dans des fours et le dégazage de ces produits fluorés lors de ces étapes est problématique. Une des solutions proposées par les fabricants de machine de gravure HF, consiste à diluer le HF dans une atmosphère composée d'azote et d'alcool (méthanol ou l'IPA¹⁷) et d'effectuer des purges successives au cours du procédé [133]. La gravure se fait ainsi avec une succession de mises en pression de gaz et purges successives afin d'éviter l'accumulation des sous produits de réaction mais aussi de limiter la condensation d'eau. Actuellement, les machines proposées sur le marché ne sont pas encore complètement matures car elles présentent de fortes disparités dans leur fonctionnement et surtout les fabricants n'ont pas encore réglé les problèmes de contamination dont nous venons de parler. D'autre part, comme pour les machines de CO_2 supercritique, elles ne peuvent accueillir qu'un nombre limité de tranches (environs 4 actuellement) et le temps de cycle reste long à cause des faibles vitesses de gravure. En conclusion, ce type de technologie n'est pas encore mature et ne présente pas encore les critères nécessaires pour une production industrielle.

¹⁷Isopropanol alcool.

3.3 Modifications morphologiques

Une autre solution, mais qui se situe plus en amont, consiste à travailler sur la morphologie du microsystème afin de limiter les surfaces susceptibles d'entrer en contact lors de la phase de libération ou bien même en cours d'utilisation. Deux voies sont possibles : travailler sur le design ou bien utiliser des astuces technologiques lors du procédé de fabrication.

3.3.1 Minimisation de la surface de contact par le *design*

Afin de minimiser les surfaces pouvant entrer en contact et ainsi réduire le phénomène de stiction, plusieurs équipes ont utilisé des *cales* [18, 134–138]. Ce sont des protubérances, par exemple au bout d'une poutre, qui vont toucher en premier la surface opposée lors du séchage ou en cours d'utilisation. Ainsi, la surface de contact est réduite et donc les forces d'adhésion aussi. La figure 3.4 montre un exemple de modification morphologique [18]. Cette technique est également utilisée pour la fabrication de micromiroirs en polysilicium comme le montre la figure 3.5 [138].

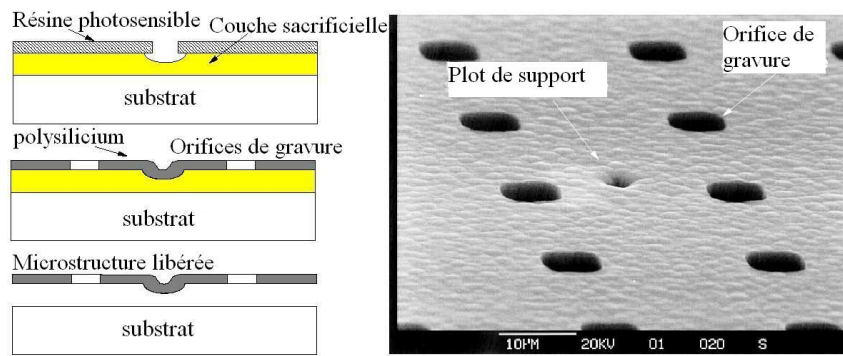


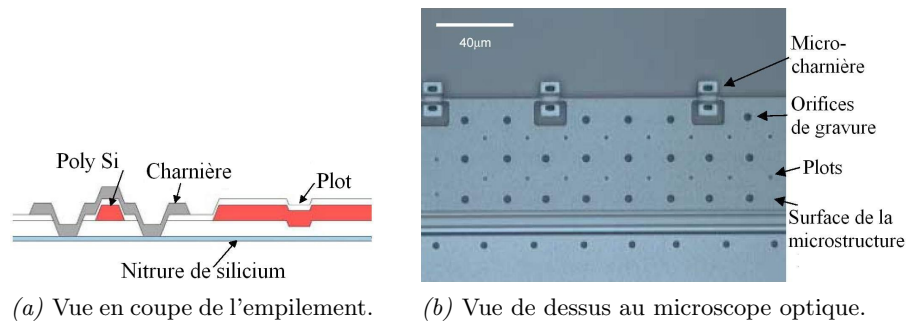
FIG. 3.4 : Exemple de modification morphologique servant à limiter la surface d'adhésion.

Un autre exemple est donné dans l'article de L. L. Mercado et al. [137] qui traite des "switches RF"¹⁸. Afin d'éviter le collage, l'empilement des couches est fait de telle sorte qu'il limite les contraintes internes mais qu'il joue aussi sur la raideur mécanique de la structure. D'autre part, une poutre supplémentaire est placée entre le contacteur et le substrat. Cette poutre, par une action électromécanique, va aider au décollement du contacteur. Cette solution technologique est également employée dans le micromiroir DMD¹⁹ [17]. La figure 3.6 montre la structure de ce micromiroir ainsi qu'une photo MEB de la structure permettant de le décoller [139].

Ce type de solution reste relativement complexe à mettre en œuvre car elle modifie la structure mécanique du microsystème. Il n'est toujours possible d'en modifier la forme. Mais, il est possible de modifier le substrat ou les parois qui entourent la microstructure. Ce type de solution est exploré par différentes équipes. Cela impose de prendre en compte ce paramètre dès la conception du microsystème. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas. Enfin, il faut noter que cette solution joue également en faveur de la réduction du collage en cours d'utilisation (*in-use stiction*), c'est donc une voie prometteuse à ne pas négliger.

¹⁸RF : radio-fréquence

¹⁹Digital Micromirror Devices.

FIG. 3.5 : Utilisation de *cale* dans les miroirs en polysilicium.

3.3.2 Utilisation de supports

La modification morphologique de la microstructure est définitive. Or l'ajout d'une protubérance peut nuire au fonctionnement de celui-ci. Une autre solution technologique consiste à faire cette protubérance dans un matériau qui pourra être enlevé après la gravure de la couche sacrificielle. Ce matériau doit bien sûr résister aux produits utilisés pour le retrait de la couche sacrificielle, mais surtout il doit pouvoir être éliminé ensuite par gravure sèche. La figure 3.7 montre un exemple de cette technique [18, 140]. La microstructure, ici en polysilicium, est composée à sa surface d'un réseau d'ouvertures facilitant la gravure. Un masquage partiel de ces ouvertures, par un dépôt de résine, permet d'en sélectionner un certain nombre. Une gravure partielle de la couche sacrificielle est alors effectuée sans que la microstructure soit libérée. Puis un dépôt de polymère permet de réaliser les cales (le détail des étapes est donné sur la figure 3.7). Le reste de la couche sacrificielle d'oxyde est gravé par voie humide. A ce moment, la rigidité mécanique de la structure est assurée par les colonnes de polymères ce qui évite le collage au cours du séchage. Le polymère est ensuite enlevé par voie gazeuse (ici un plasma de O_2). Cette technique permet d'augmenter la rigidité des microsystèmes et de libérer ainsi des microstructures de grandes tailles et de faibles raideurs verticales. Cependant, cette technique ne peut être utilisée que si l'on peut pratiquer des ouvertures dans la microstructure. Heureusement c'est souvent le cas. Cette technique impose cependant des contraintes technologiques importantes qui sont parfois incompatibles avec l'empilement constitutif du microsystème ou avec les étapes technologiques utilisées.

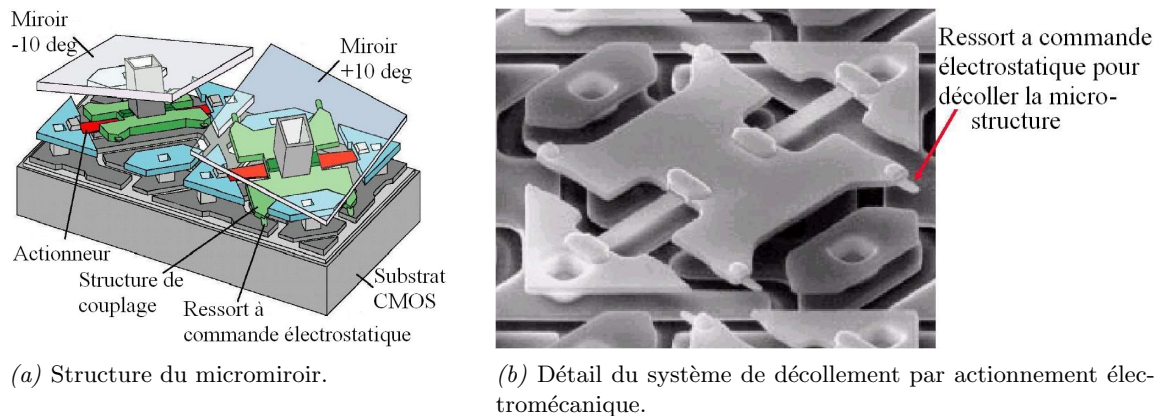


FIG. 3.6 : Technologie utilisée pour décoller le miroir après contact.

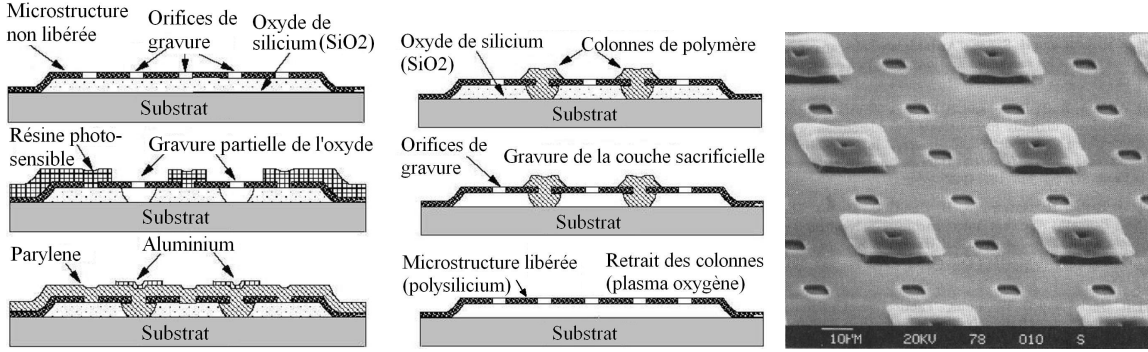


FIG. 3.7 : Étapes technologiques pour la réalisation de supports en polymère pour supprimer la stiction.

3.3.3 Rugosification de la surface

Un autre moyen de réduire la surface de contact est d'augmenter la rugosité des surfaces. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la force d'adhésion diminue avec la rugosité. Il existe dans la littérature un certain nombre de publications qui attestent de cela et qui proposent des solutions permettant de rugosifier les surfaces [61, 64–66, 78, 86, 87, 90, 141–143]. La principale difficulté réside dans le contrôle de la rugosité. En effet, les procédés de rugosification ne peuvent se faire qu'après ou pendant la gravure de la couche sacrificielle et bien sûr avant le séchage. En général, les procédés de dépôt de couches en microélectronique nécessitent des surfaces parfaitement planes afin de garantir l'adhésion des couches. Il est donc difficile de déposer une couche sacrificielle sur un substrat rugueux. C'est pour cela que la rugosification ne peut se faire qu'après ou pendant le retrait de celle-ci. D'autre part, il est souvent important de garder intact le microsystème lui-même. Par exemple dans les applications optiques comme les micromiroirs, la planéité de la surface est primordiale. Dans certaines applications, il ne faut donc pas rugosifier toutes les surfaces du microsystème et du substrat. Une solution consiste à jouer sur la sélectivité de gravure des couches. C'est ce qu'ont fait N. Fujitsuka et J. Sakata [90] avec un substrat de type SOI²⁰. Ils utilisent la sélectivité de gravure du mélange $HF - HNO_3 - CH_3COOH$ en proportion (1 : 3 : 8) sur le silicium en fonction de son dopage (voir figure 3.8) [144]. Les différentes étapes sont décrites sur la figure 3.9(a). La couche active de silicium est gravée par plasma conformément au dessin de la microstructure. La couche sacrificielle d'oxyde est ensuite partiellement gravée de façon à stopper juste avant la libération complète des structures. L'oxyde restant sert ensuite de masque pour la deuxième étape de gravure humide. Celle-ci se fait dans un mélange de $HF - HNO_3 - CH_3COOH$ afin de graver le silicium du substrat et former ainsi des pyramides en dessous des microstructures (cf. figure 3.9(b)). Le substrat SOI est dégénéré avec un fort dopage

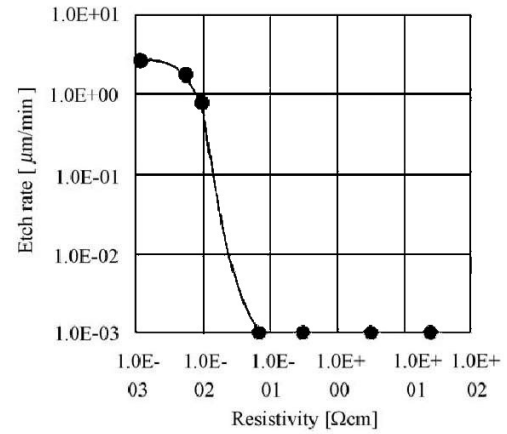


FIG. 3.8 : Sélectivité de gravure du Si en fonction du dopage dans $HF - HNO_3 - CH_3COOH$.

²⁰Silicon on insulator

(ce qui lui donne une faible résistivité). Dans ce cas, la vitesse de gravure du substrat dans le mélange est importante. La couche SOI n'est pas dopée, elle présente donc une forte résistivité et n'est pas attaquée par le produit de gravure comme le montre la courbe de la figure 3.8.

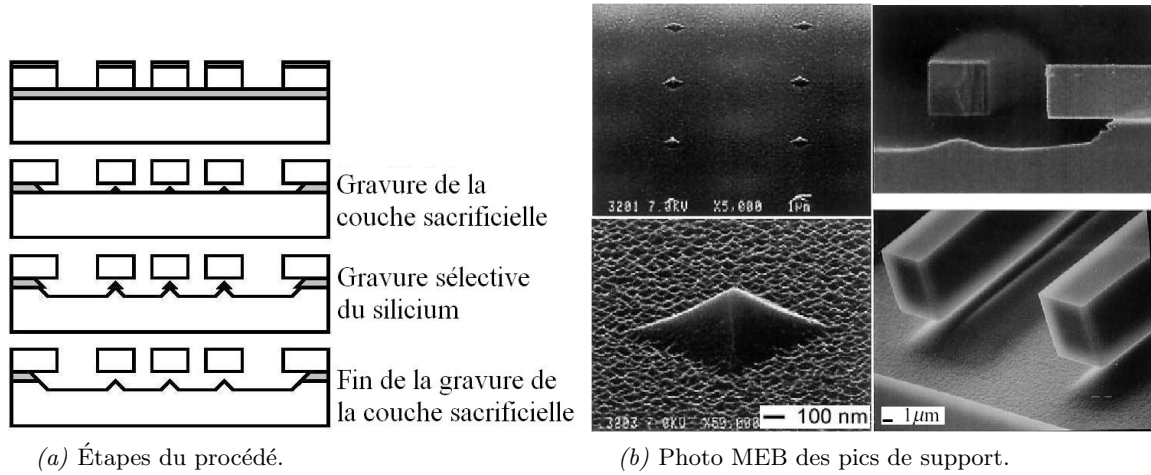


FIG. 3.9 : Procédé de rugosification proposé par N. Fujitsuka.

Ce procédé astucieux permet, comme pour les procédés décrits dans le paragraphe précédent, de réduire la surface de contact et donc l'énergie d'adhésion. Il présente cependant l'avantage de ne pas modifier la morphologie du microsystème. Par contre, il y a deux contraintes importantes :

1. contrôler parfaitement l'arrêt de la gravure de l'oxyde pour laisser un plot de soutien,
2. trouver un couple de matériaux et le produit de gravure pour lesquels il y a une forte sélectivité de gravure.

3.4 Modification de l'énergie de surface

Afin de réduire l'adhésion des surfaces, il est possible de jouer sur leurs énergies à l'aide d'un dépôt. Cette solution permet de minimiser l'énergie d'adhésion par une modification chimique des surfaces susceptibles d'entrer en contact. Elle permet également de rendre ces surfaces hydrophobes et de réduire d'autant la contrainte capillaire. Le phénomène de *stiction* lors de la phase de libération et dans une certaine mesure le collage en cours d'utilisation du système (*in-use stiction*), sont ainsi diminués. Il existe deux voies pour effectuer ces dépôts, la voie humide et la voie gazeuse.

3.4.1 Dépôt de couches par voie humide : *Self assembled monolayer (SAM)*

La voie humide consiste à utiliser les propriétés d'auto-assemblage de certaines molécules. Celles-ci sont constituées d'une tête, qui par réaction chimique, s'accroche à la surface et d'une queue composée d'une longue chaîne carbonée hydrogénée ou fluorée. La figure 3.10 montre la structure de l'une des molécules les plus utilisées pour les technologies silicium l'octadécyltrichlorosilane (OTS). Cette molécule s'accroche sur une surface d'oxyde (SiO_2). La tête trichlorosilane (partie inférieure de la molécule sur la figure 3.10) réagit avec les terminaisons OH de l'oxyde de surface pour former des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ et produire du HCl (voir figure 3.11) [23]. Le dépôt se faisant en phase liquide, la réaction chimique conduit à la formation d'une mono-couche de molécules sur toutes les surfaces d'oxyde. Ce dépôt permet de rendre la surface traitée hydrophobe comme le montre la figure 3.12. L'angle de contact passe de 13° pour une surface d'oxyde à 125° pour la même surface avec un dépôt de n-decyltrichlorosilane (DTS) [145]. Ce dépôt permet également de réduire considérablement l'énergie de surface. Ces deux facteurs réduisent efficacement le collage. Le tableau 3.3 recense les angles de contacts de l'eau et de l'hexadécane, l'énergie de surface ainsi que la stabilité thermique des produits les plus utilisés dans les applications microsystemes. On voit que dans tout les cas l'angle de contact de l'eau est bien supérieur à 90° et que l'énergie de surface est de trois ordres de grandeur inférieurs à celle de l'oxyde.

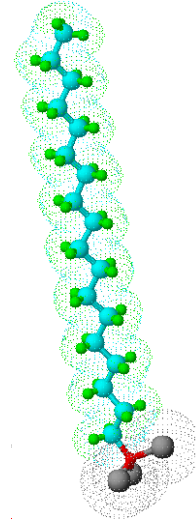


FIG. 3.10 : Représentation en 3 dimensions de la molécule d'octadécyltrichlorosilane (OTS).

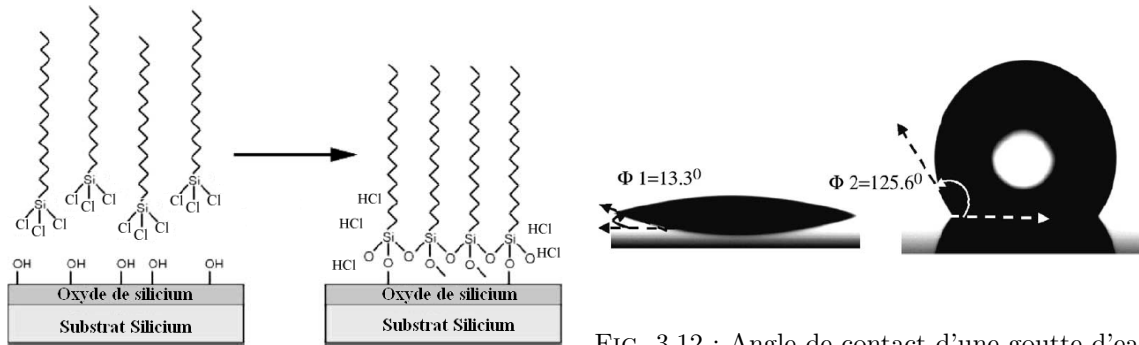


FIG. 3.11 : Principe de dépôt d'OTS sur une surface de SiO_2 .

FIG. 3.12 : Angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface vierge de polysilicium et avec un dépôt de DTS.

Il existe dans la littérature un grand nombre de publications sur le dépôt de SAM pour des applications microsystemes. Étant donné que le dépôt se fait par réaction chimique entre la surface et la molécule, il est nécessaire de trouver le type de molécule adapté au matériau constitutif du microsysteme. Bien sûr, le plus grand nombre d'études portent sur la passivation du silicium (monocristallin ou polycristallin), mais il existe également des travaux similaires pour d'autres types de matériaux. La liste des molécules pour chaque matériau ainsi que les références des articles sont regroupées dans le tableau 3.4. Afin d'être concis, nous n'allons pas détailler ici l'ensemble des procédés permettant d'effectuer le dépôt de chacune des molécules

Traitement de de surface	Angle de contact		Travail d'adhésion (mJ/m ²)	Coefficient de de friction statique	Stabilité thermique à l'air	Références
	eau	hexadecane				
OTS	110°	38°	0,012	0,07	225°C	[56]
FDTs	115°	68°	0,005	0,10	400°C	[146]
DDMS	103°	38°	0,045	0,28	400°C	[56]
Octadecene	104°	35°	0,009	0,05	200°C	[147]
Oxide	0-30°	0-20°	20	1,1	-	[56]
Si-H (HF last)	84-92	-	0,010 - 0,030	-	-	[56]

TAB. 3.3 : Angle de contact de l'eau pour différents dépôts de SAM.

citées dans le tableau 3.4. Prenons comme exemple la molécule d'Octadecyltrichlorosilane (OTS) qui est de loin la plus utilisée. Un descriptif du procédé est donné dans le tableau 3.5 [146]. Pour pouvoir déposer cette molécule sur une surface de silicium, il faut préalablement l'oxyder car elle ne se fixe que sur des liaisons *OH* (voir figure 3.11). Il faut ensuite passer le substrat dans des bains successifs de solvant afin d'enlever toute trace d'eau. En effet, les molécules de ce type sont extrêmement sensibles à l'eau et réagissent immédiatement dès qu'elles en rencontrent quelques traces. Dans ce cas, celles-ci polymérisent et forment des boulettes en encapsulant les micro-gouttes d'eau [148]. C'est pour cela qu'il est important de travailler en atmosphère sèche (sous flux d'azote par exemple) et sans trace d'eau dans le bain lors de l'introduction du produit. Ce traitement de surface présente l'avantage de pouvoir se faire entièrement en phase liquide. Il est donc possible de l'enchaîner juste après la gravure de la couche sacrificielle sans passer par une phase de séchage. D'autre part, après le dépôt, les surfaces sont très hydrophobes (l'angle de contact est bien supérieur à 100°), il n'y a donc pas de précaution particulière à prendre pour les sécher. Il suffit de les sortir de l'eau pour qu'elles se démouillent naturellement. Leur forte hydrophobicité réduit considérablement le collage. Le deuxième avantage concerne la réduction du collage en cours d'utilisation du microsystème. En effet, si l'on est capable de garder ce dépôt intact, la probabilité de collage pendant le fonctionnement diminue.

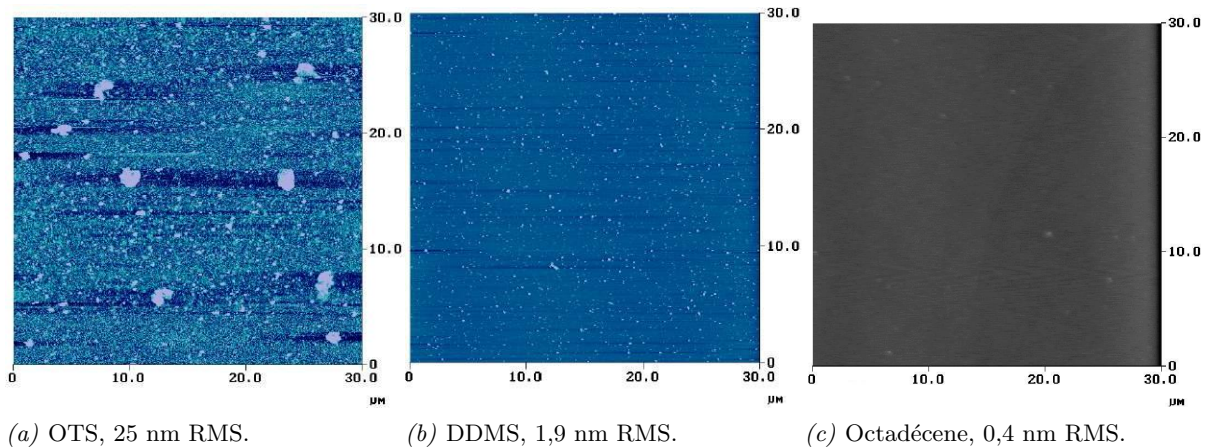


FIG. 3.13 : Images AFM d'une surface de silicium (100) avec dépôt de SAM (l'échelle en z est de 100 nm) et les valeurs de rugosité RMS mesurées.

Matériaux	SAM	Références
SiO ₂	Octadecyltrichlorosilane (OTS)	[146, 149, 150]
	Dichlorodimethylsilane (DDMS)	[149]
	Dialkyldichlorosilane (DDS)	[150]
	Monoalkyldichlorosilane (MDS)	[150]
	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane (FDTS)	[146, 150]
	Dichlorodiethylsilane (DDES)	[151]
	Dichlorodipropylsilane (DDPS)	[151]
	dodecyltrichlorosilane (DTS)	[152]
Si et poly-silicium	3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)	[152]
	1-Octadecene	[147]
	alkylchlorosilanes (RSiCl ₃)	[153]
	alkylsiloxanes [RSiO _x (OH) _y]	[153]
Or	alkylaminosilanes	[153]
	Octadecanethiol	[154]
	Hexamethyldisilanzane (HDMS)	[155]
	Octadichlorosilane	[156, 157]
	N,N-dimethylormamide (DMF)	[158]
	1H,1H,2H,2H-perfluorododecanethiol	[158]
Nitrure de silicium	N,N-dimethylormamide (DMF)	[158]
	1H,1H,2H,2H-perfluorododecanethiol	[158]
Chrome - Or	Hexamethyldisilanzane (HDMS)	[155]
Poly-SiGe	N-Decyltrichlorosilane	[145]
Aluminium	N-Decyltrichlorosilane	[145]

TAB. 3.4 : Molécules servant au dépôt de SAM utilisées dans les MEMS pour différents matériaux.

Étapes procédé		Temps approximatif
Gravure de la couche sacrificielle	HF (49%)	10 min.
Oxydation de surface (nécessaire pour le dépôt d'OTS)	rinçage H ₂ O	10 min.
	oxydation H ₂ O ₂	10 min.
	rinçage H ₂ O	5 min.
Formation de SAM	rinçage IPA	5 min.
	rinçage carbone tetrachloride	10 min.
	rinçage carbone tetrachloride	10 min.
	OTS Mixture	10 min.
	rinçage carbone tetrachloride	10 min.
	rinçage carbone tetrachloride	10 min.
	rinçage IPA	5 min.
Rinçage et séchage →	rinçage IPA	5 min.
	rinçage H ₂ O	5 min.
	Sort l'échantillon de l'eau ←	

TAB. 3.5 : Succession d'étapes permettant le dépôt d'OTS sur silicium.

Malheureusement c'est également le premier inconvénient de cette technique. Généralement les dépôts de SAM ne résistent pas bien aux traitements thermiques [146, 151]. Or, certaines étapes après la libération nécessitent une montée en température bien au delà de celle supportée par ces couches, ce qui limite leur utilisation comme protection contre le collage en cours de fonctionnement. L'autre inconvénient majeur concerne l'état de surface des dépôts obtenus. En effet, certains d'entre eux génèrent des *nodules* à la surface créant ainsi une forte rugosité, comme le montre la figure 3.13. Ces boulettes sont dues à un mauvais contrôle des produits de réaction et notamment à la présence d'eau [148]. Un travail d'optimisation du procédé et (ou) des produits utilisés permet de réduire ces effets. Enfin, l'inconvénient majeur réside dans la complexité des procédés de dépôt. Les contraintes liées à l'utilisation successive de différents bains, du choix des solvants et des molécules précurseurs font que ces procédés ne sont pas encore systématisés pour prévenir le collage. Cependant, il existe encore de nombreux travaux sur ce type de solution car elles restent relativement efficaces notamment pour le collage in-situ si l'on arrive à améliorer leur tenue en température [2, 5, 18, 23, 56, 57, 109, 146–163]. En conclusion, ce type de procédé est à l'heure actuelle une solution de laboratoire et non une solution industrielle, mais pourrait rapidement le devenir.

3.4.2 Dépôt de couches par voie gazeuse

Le dépôt de couches par voie gazeuse est également une des solutions présentées dans la littérature pour diminuer le phénomène de collage. Cette technique ne peut évidemment se faire que si le système est déjà libéré et complètement sec. Elle ne peut donc s'appliquer comme traitement de surface post libération protégeant le microsystème en cours d'utilisation (*in-use stiction*). Le principe est identique à celui des dépôts en phase liquide. L'utilisation d'un matériau polymère permet d'augmenter l'hydrophobicité de la surface et de réduire son énergie. Les polymères utilisés sont généralement des matériaux fluorés [164] qui présentent une forte hydrophobicité et une bonne tenue dans le temps et en température. Quelques unes de ces molécules sont représentées sur la figure 3.14 [162, 165, 166]. Ces matériaux déposés en phase vapeur présentent généralement un meilleur état de surface que lorsqu'ils sont déposés en phase liquide [162]. Cependant, il arrive que le dépôt ne soit pas homogène sur toutes les surfaces, en particulier sur le dessous des microstructures. Or c'est à cet endroit que le problème de collage est le plus critique. Il existe également des travaux sur le dépôt de matériaux en phase gazeuse autres que des polymères. Citons l'exemple d'un dépôt d' Al_2O_3 sur polysilicium par CVD [167]. Toutefois, ce type de dépôt reste relativement confidentiel et réservé à des applications particulières. Il fallait cependant parler de ces techniques car elles peuvent, dans certains cas, permettre de supprimer le collage en cours d'utilisation (*in-use stiction*). Nous ne développerons pas plus ce point car il s'éloigne du sujet de cette thèse : le collage au cours de la phase de libération. En conclusion, le dépôt d'une monocouche de molécules pour rendre une surface hydrophobe est une science

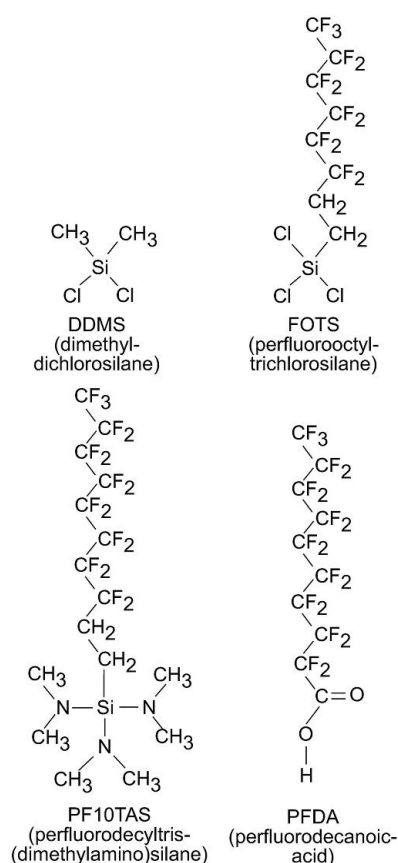


FIG. 3.14 : Quelques molécules déposées en phase gazeuse.

à part entière [168]. Il nécessite de bien étudier les mécanismes de dépôt, la structure chimique des surfaces ainsi que celles de molécules utilisées pour arriver à obtenir un dépôt homogène et stable dans le temps et en température.

3.5 Bilan et conclusion

En conclusion, l'étude bibliographique montre qu'un grand nombre de solutions ont déjà été proposées. Si certaines permettent de réduire considérablement le collage aux cours du séchage, aucune d'entre elles n'est à l'heure actuelle capable de remplir les critères d'une production industrielle. Bien souvent les procédés les plus efficaces sont les moins industriels (CO_2 supercritique, dépôt de SAM, etc...). Ils sont trop longs, trop lourds à mettre en œuvre, peu fiables et surtout ne permettent pas de traiter un nombre important de substrats. La variété des microsystèmes ne permet pas de généraliser l'efficacité d'un procédé qui fonctionne sur une application précise à l'ensemble des applications. D'autre part, bien souvent ils ne traitent qu'une partie du problème de stiction en jouant uniquement sur une des nombreuses causes. Cependant, l'étude bibliographique montre que le domaine semble acquérir une certaine maturité dans le traitement de ce problème. Les solutions visant à réduire la stiction balayent un grand nombre de pistes qui commencent à converger vers des procédés stables et efficaces. A l'heure actuelle, les fabricants de microsystèmes (industriels et laboratoires de recherches) tendent à associer plusieurs des solutions techniques listées dans ce chapitre dans un même procédé. De ce fait, les procédés se complexifient en nombre d'étapes. Cependant, la maturité industrielle n'est pas encore atteinte et bien souvent les solutions efficaces dans le bécher du laboratoire s'avèrent catastrophiques lors du transfert vers l'industrie. L'analyse bibliographique nous a permis de dégager les voies prometteuses pour un procédé industriel. Nous exposerons, dans la partie expérimentale, les choix effectués pour réaliser un procédé de libération permettant de réduire le collage des microstructures tout en répondant aux critères d'une production industrielle.

Deuxième partie

Études expérimentales

Méthodes de caractérisation

Nous avons vu précédemment que les phénomènes responsables du collage des microstructures lors de la phase de libération sont dus à des forces de surface. L'étude bibliographique a montré qu'un grand nombre de travaux portent sur ce sujet afin de diminuer voire supprimer ce phénomène d'adhésion. Cependant, la complexité des phénomènes mis en jeu rend difficile la mesure de ces forces. S'il existe un grand nombre d'observations de leur impact sur les microstructures, il n'en est pas de même de leur mesure directe. Nous présenterons dans ce chapitre les outils et méthodes utilisés pour la mesure de ces forces. Tout d'abord, le microscope à force atomique nous a permis d'établir avec précision la topologie des surfaces, indispensable dans l'étude de l'impact de la rugosité sur l'adhésion. Nous présenterons ensuite les deux voies explorées pour mesurer les forces d'adhésion entre deux surfaces de silicium : d'une part avec un appareil de mesure des forces de surface, d'autre part avec des microstructures tests beaucoup plus proches de l'application microsystème.

Sommaire

4.1	Microscope à force atomique	53
4.1.1	Fonctionnement	53
4.1.2	Mesure des forces par AFM : discussion	55
4.1.3	Mesure de la rugosité par AFM	56
4.2	Appareil de mesure de forces de surface	60
4.2.1	Principe	60
4.2.2	Description	62
4.3	Microstructures test	64
4.3.1	Principes et description	64
4.3.2	Conception et dessin du masque	65
4.3.3	Réalisation des substrats tests	68
4.4	Conclusion	69

4.1 Microscope à force atomique

4.1.1 Fonctionnement

Le microscope à force atomique (AFM) a été développé initialement par G. Binnig et al. [169, 170] afin de visualiser des surfaces à l'échelle atomique.

Le principe est le suivant : une sonde, formée d'une pointe se terminant par quelques atomes, est placée sur un levier (voir figure 4.1) [171, 172]. Si l'on approche suffisamment cette sonde de la surface, les atomes constitutifs de la surface et de l'extrémité de la pointe vont interagir fortement. Ces forces d'interactions dépendent au premier ordre de la distance de séparation entre la pointe et la surface²¹. Lorsque la pointe est éloignée de la surface, les forces sont attractives (van der Waals, électrostatique, ...). A courte distance, elles deviennent répulsives. La pointe est placée au bout d'un levier qui se déforme lorsque celle-ci est soumise à une force attractive ou répulsive. La déflexion ainsi que la torsion du levier sont mesurées à l'aide d'un laser et un système de détection à 4 photo-diodes. Le principe est décrit sur la figure 4.3 [173]. L'échantillon est placé sous la pointe (3), le porte échantillon est solidaire d'une céramique piézoélectrique (en bas à droite de la figure) qui permet le balayage de l'échantillon ainsi que l'ajustement en hauteur. Un faisceau laser (1) est transmis au moyen d'un prisme afin de venir frapper l'extrémité libre de la poutre supportant la pointe (3). Le faisceau réfléchi par la pointe est dévié par un miroir (4) vers un pavé de 4 photo-diodes (5) qui détectent le déplacement du faisceau. L'ajustement en z de la position de l'échantillon est également géré par la déformation du piézo. L'asservissement de cette déformation avec le signal des photodiodes garantit le maintien de la distance entre la pointe et la surface.

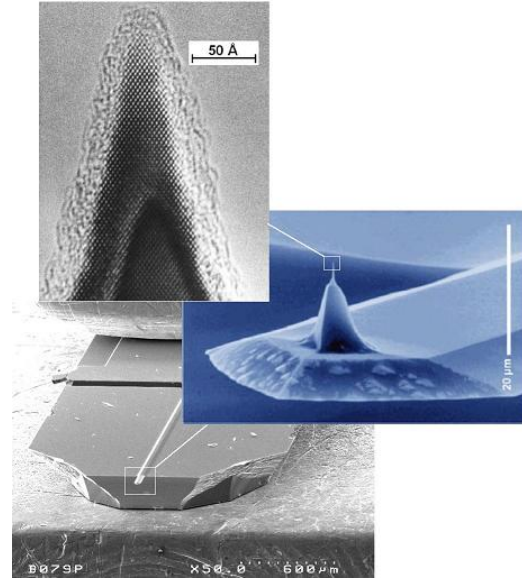


FIG. 4.1 : Vues à différentes échelles d'une pointe AFM.

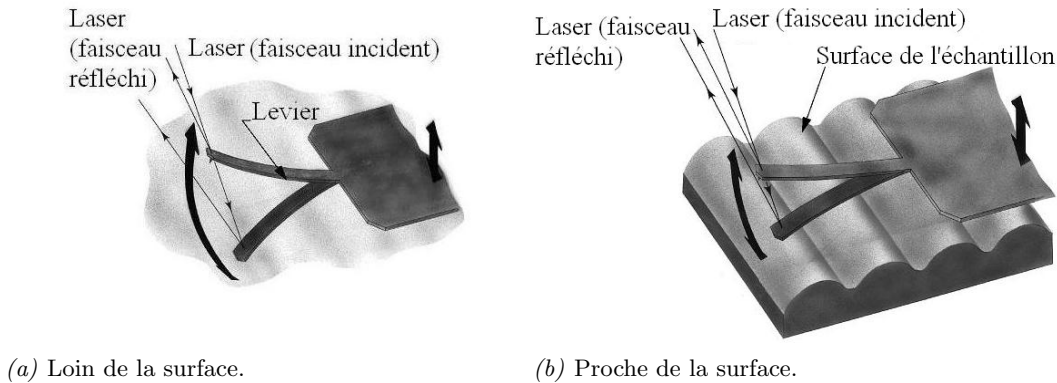


FIG. 4.2 : Le mode *tapping*.

Pour faire une imagerie par AFM il existe principalement deux modes : le mode contact et le mode *tapping*. Le mode contact est issu des premiers développements. La pointe est mise en contact avec la surface, puis lors du balayage, le système maintient le contact par un ajustement de la distance entre l'échantillon et la pointe. L'intégration de ces ajustements sur l'ensemble du balayage forme une image de la surface (voir figure 4.3(a)). Ce mode est utilisé dans les

²¹L'interaction dépend également de la forme de la pointe, de sa nature et de celle de la surface, de la topologie de la surface et bien sur de l'environnement dans lequel se trouve le système.

petites dimensions et permet de *voir* les atomes²². Afin de visualiser des surfaces un peu plus grandes et possédant des topologies plus perturbées, un deuxième mode a été développé : le mode tapping (voir figure 4.2) [174]. Il consiste à faire vibrer la pointe à une certaine fréquence loin de la surface (f_0). Lorsque l'on approche la pointe de la surface, les forces d'interactions vont modifier la fréquence du système pointe - surface. Le maintien de la fréquence f_0 oblige la poutre à modifier sa position moyenne par rapport à la surface ce qui se traduit par une déflexion. La topologie de la surface correspond à la déflexion totale de la poutre soustraite de l'amplitude de la vibration qui lui est imposée. Ce mode permet d'imager la surface sans contact avec celle-ci. Ce qui est parfois très utile si l'on veut préserver la surface, mais rend l'acquisition très sensible à l'environnement (La couche d'eau à la surface des échantillons entraîne des effets de capillarité qui perturbent les forces d'interactions.)

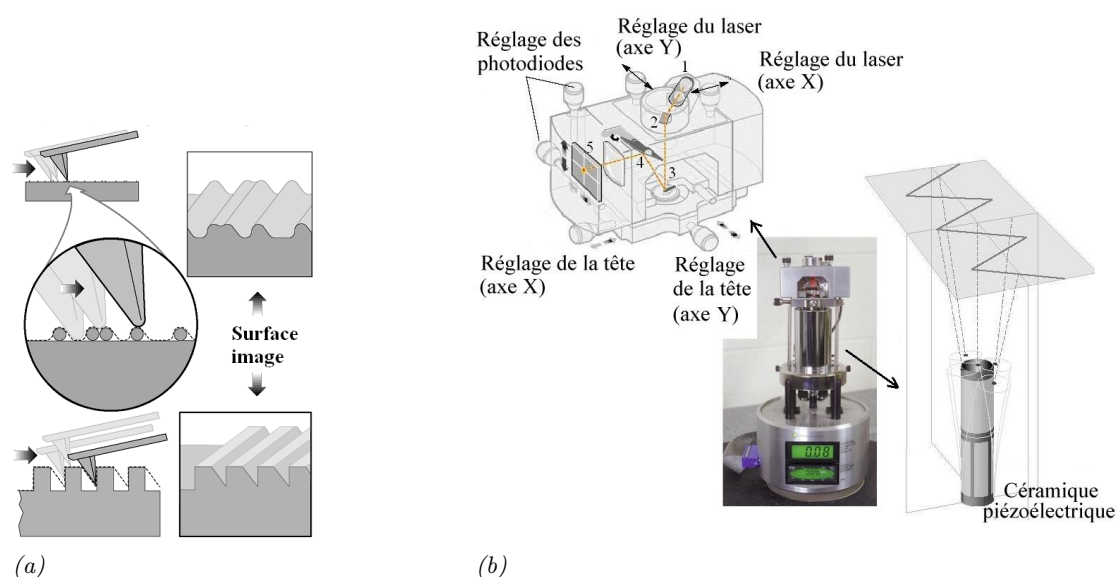


FIG. 4.3 : Principe de fonctionnement de l'AFM.

L'AFM a été développé pour l'imagerie et reste très utilisé pour cette application. Cependant, sa capacité à mesurer les forces d'interactions à l'échelle manométrique et son aptitude à manipuler des objets de taille nanométrique en font un outil extrêmement prisé dans beaucoup de domaines [171]. Citons pêle-mêle quelques exemples : la mesure des propriétés mécaniques locales dans les polymères [175], la mesure des forces d'interactions entre une particule et un substrat [176–178], l'imagerie de bio-molécules [179], la mesure du profil de dopant dans les semi-conducteurs [180, 181], la manipulation d'atomes et de nano-objets [182–184], la nanolithographie [185], etc...

4.1.2 Mesure des forces par AFM : discussion

Dans le cas qui nous intéresse, à savoir la mesure des forces d'adhésion entre deux surfaces solides, l'AFM peut sembler un outil performant puisque son principe de fonctionnement est basé sur la mesure des forces à l'échelle locale. En effet, on trouve dans la littérature un grand nombre de travaux sur l'utilisation de l'AFM pour la mesure des forces d'adhésion [35, 56, 176–178, 186].

²²En fait on ne voit pas réellement les atomes mais uniquement le contraste des forces d'interactions entre la pointe et les atomes, ce qui n'est pas tout à fait la même chose.

Il existe deux techniques en fonction de ce que l'on cherche à mesurer. La première méthode consiste à effectuer avec une pointe standard une courbe d'approche retrait [56, 186] comme le montre la figure 4.4. Elle permet de mesurer les forces d'adhésion entre la pointe et la surface. Cette méthode n'est que qualitative et non quantitative car l'énergie d'adhésion dépend de la forme de la pointe. Or, il n'est pas possible de la connaître exactement. De plus, étant donné que les matériaux utilisés pour faire les pointes sont limités (silicium, nitrure de silicium, carbure de silicium, diamant, etc...) il n'est pas possible de mesurer l'énergie d'adhésion de n'importe quel couple de matériaux. C'est pour cette raison qu'une deuxième technique a été développée : elle consiste à coller une particule sur le bout de la pointe comme le montre la figure 4.5²³. Le principe de mesure reste le même, elle permet de mesurer les forces d'adhésion entre n'importe quel couple de matériaux. D'autre part, avec des particules sphériques et calibrées, le rayon de courbure est connu, ce qui supprime une inconnue par rapport à la première méthode.

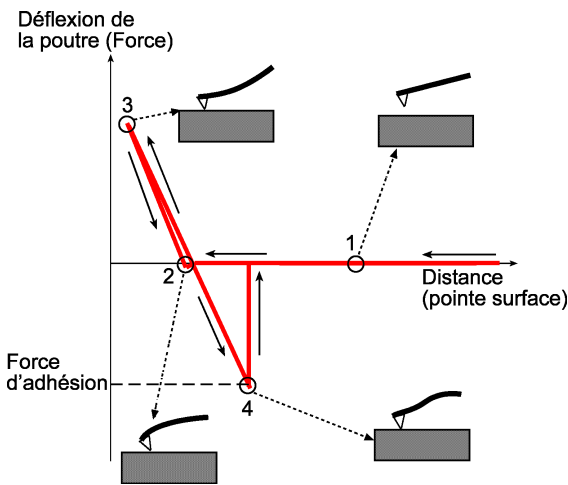


FIG. 4.4 : Courbe de force type obtenue par AFM.

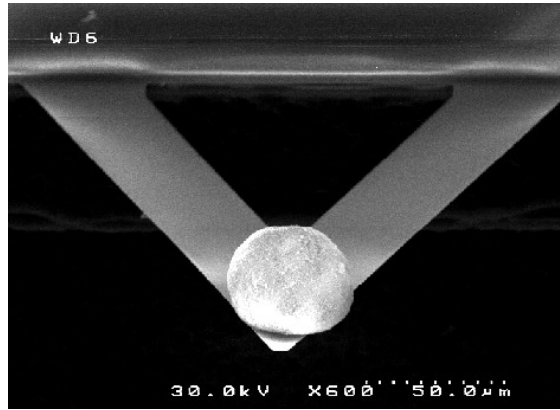


FIG. 4.5 : Particule d'alumine collée sur un levier d'AFM pour la mesure des forces d'adhésion particule-surface.

Cependant, ces méthodes ne peuvent pas répondre à notre problème car elles ne fournissent pas de mesures quantitatives, même dans le cas de la deuxième méthode. En effet ce que l'on mesure c'est la déformation de la poutre et pour mesurer la force, il faut connaître la raideur de la poutre. Cette valeur est relativement difficile à mesurer avec précision, ce qui ne permet pas de faire une réelle mesure de la force d'adhésion.

En conclusion, nous voyons que l'AFM ne peut pas nous permettre de faire une mesure quantitative des forces d'adhésion. D'autre part, les surfaces d'interaction sont extrêmement faibles (quelques nm^2) par rapport aux surfaces qui se collent dans les microsystèmes (plusieurs centaines de μm^2).

4.1.3 Mesure de la rugosité par AFM

Si l'AFM n'est pas un outil adapté pour la mesure des forces d'adhésion dans notre cas, il nous permet cependant d'accéder à la topologie de la surface sur une échelle nanométrique. Nous l'avons donc utilisé principalement pour caractériser la rugosité des surfaces lors de l'étude

²³Courtoisie de Severine Blanc.

expérimentale de l'influence de la rugosité sur l'adhésion. Il nous a également permis de mettre au point les procédés de rugosification du silicium par voie humide. Cet outil est parfaitement adapté à l'analyse de la rugosité à petite échelle car il donne accès à la hauteur de chaque point de la surface par rapport à son plan moyen. A partir des coordonnées de la surface, il est possible de faire un certain nombre de traitements afin de tirer des grandeurs caractéristiques de la rugosité. Le tableau 4.1 résume les principales données permettant de caractériser la rugosité d'une surface. L'ouvrage de Y. Zhao et al. [187] donne une description détaillée de ces grandeurs ainsi que la manière de les calculer. D'autre part, les logiciels fournis avec les AFM que nous avons utilisés sont dotés de routines permettant de calculer la plupart de ces grandeurs [173, 174].

Paramètre	Expression	Définition
Répartition des hauteurs de pics	$P(z)$	Probabilité de trouver la surface entre z et $z + dz$. Dépend du type de surface.
Rugosité RMS	$w = \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} (z - \bar{z})^2 P(z) dz}$	Valeur moyenne des hauteurs de pics par rapport au plan moyen.
Skewness	$\gamma_3 = \frac{1}{w^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - \bar{z})^3 p(z) dz$	Définit la dissymétrie de la fonction $p(z)$.
Kurtosis	$\gamma_4 = \frac{1}{w^4} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - \bar{z})^4 p(z) dz$	Définit la forme du pic de la fonction $p(z)$.
Fonction d'autocorrélation	$\langle R(r) \rangle_L = \frac{1}{\langle w \rangle_L^2} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} h(x) h(x+r) dx$	$0 < R(r) < 1$
Fonction de densité spectrale	$DSP = TTF[w^2 R(r)]$	$[DSP1D] = m^3$ $[DSP2D] = m^4$
Longueur d'autocorrélation	ξ	Se mesure à partir de la DSP.
Dimension fractale	α	Se mesure à partir de la DSP.
Isotropie	(pas de grandeur définie)	Se mesure à partir de la TTF 2D de la surface.

TAB. 4.1 : Résumé des grandeurs caractérisant la rugosité.

Visualisation de la surface

La première chose que l'on fait consiste à visualiser l'image en 3 dimensions de la surface, ce qui permet de différencier le type de rugosité et la forme des pics (ou des trous). Cependant, il faut bien faire attention de comparer des images de même dimension et dont les paramètres d'acquisition sont identiques. Il faut également tenir compte des phénomènes de convolution entre la pointe et la surface (voir figure 4.3(a)) qui induisent une déformation de la surface imagée par rapport à la surface réelle.

Répartition des hauteurs de pic

La représentation de la fonction $P(z)$ ²⁴ permet de connaître la répartition des hauteurs de pics sur la surface. Plusieurs paramètres permettent d'affiner cette analyse. Tout d'abord, la rugosité RMS²⁵ qui donne la valeur moyenne des hauteurs de pics sur l'ensemble de la surface. Cette grandeur, très utilisée, ne donne qu'une information partielle car deux surfaces complètement différentes peuvent avoir la même rugosité RMS. Deux grandeurs plus intéressantes sont le *skewness* (γ_3) qui mesure la symétrie de la fonction $P(z)$ et le *Kurtosis* (γ_4) qui caractérise la forme du pic de $P(z)$ (voir figure 4.6).

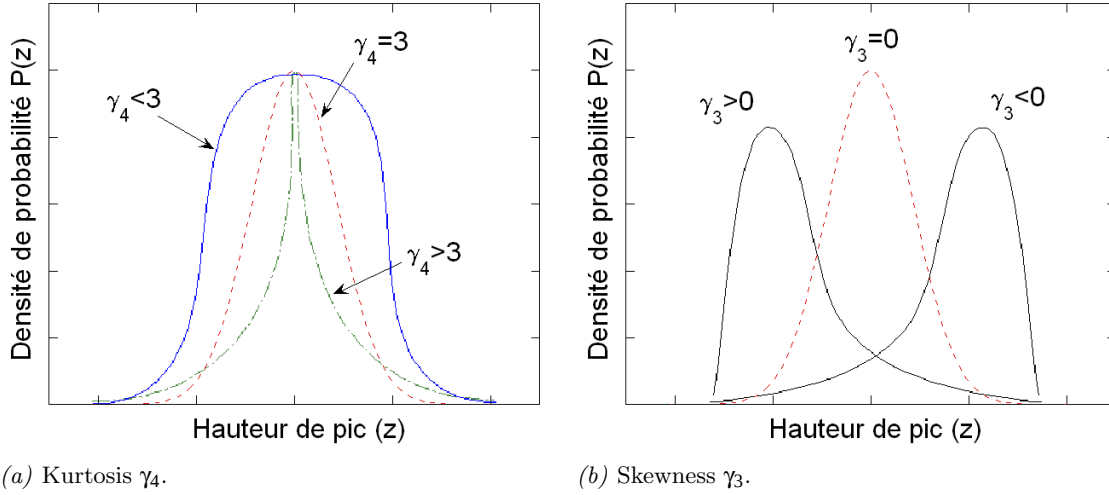


FIG. 4.6 : Répartition des hauteurs de pics : déviation par rapport au modèle gaussien.

Fonction de densité spectrale de puissance

La fonction de densité spectrale de puissance (DSP ou PSD en anglais) se calcule à partir de la transformée de Fourier (TTF) de la fonction $P(z)$. Elle peut se calculer en 1 dimension lorsque l'on travaille sur les profils ou bien en deux dimensions pour les surfaces. Comme le montre la figure 4.7, la représentation de la densité spectrale de puissance en fonction de la fréquence spatiale permet d'accéder facilement à trois grandeurs caractéristiques de la topologie de surface [187, 188] :

- La longueur d'autocorrélation ξ qui est l'inverse de la fréquence de coupure de la fonction de densité spectrale. C'est une dimension caractéristique à partir de laquelle la rugosité prend de l'importance. C'est à dire qu'il faut que la dimension caractéristique de l'objet entrant en contact avec la surface soit supérieure à cette grandeur

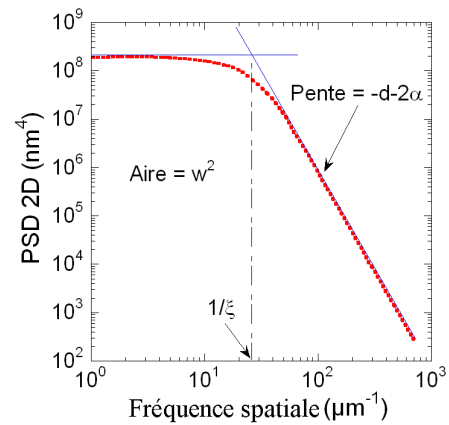


FIG. 4.7 : Fonction de densité spectrale de puissance, courbe type.

²⁴ $P(z)$ est la probabilité de trouver un pic entre z et $z + dz$ en fonction de l'altitude z par rapport au plan moyen de la surface

²⁵Root Mean Square

pour qu'il subisse l'effet de la rugosité. Dans le cas contraire, c'est comme si la surface était plane.

- La dimension fractale α reflète la fractalité de la surface [63, 189]. Cette grandeur caractérise s'il y a plusieurs niveaux de rugosité en fonction de l'échelle et si ces niveaux sont corrélés entre-eux. Il peut arriver que la partie linéaire de la courbe présente plusieurs pentes différentes [190].
- La rugosité RMS w : qui est égale à la racine carrée de l'aire sous la courbe.

Le spectre en fréquence est limité par la taille de l'image (pour les basses fréquences) et la taille de l'échantillonnage (pour les hautes fréquences). Il est souvent nécessaire de faire des images AFM de la même surface à différentes échelles pour balayer un spectre suffisamment large et atteindre ainsi les deux régimes de part et d'autre de la longueur d'autocorrélation. Les courbes expérimentales divergent de la courbe théorique présentée sur la figure 4.7 dans les hautes fréquences lorsque l'on approche de la taille critique de la pointe, ainsi que dans les basses fréquences à cause des déformations introduites par la courbure des céramiques piézoélectriques lors du balayage de l'échantillon.

Transformée de Fourier en 2 dimensions

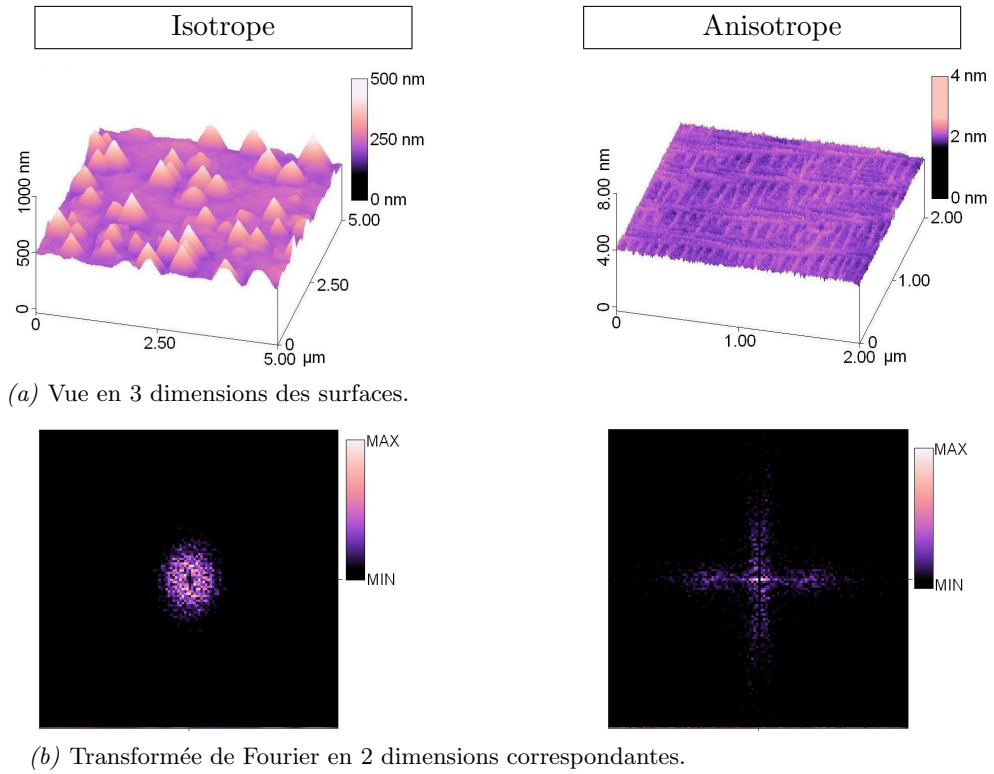


FIG. 4.8 : Visualisation d'une surface isotrope et anisotrope ainsi que de leurs transformées de Fourier en 2 dimensions correspondantes.

La transformée de Fourier en 2 dimensions de la surface permet de savoir si la rugosité est isotrope ou anisotrope. Cette information est importante pour l'analyse de la rugosité. Si la surface est anisotrope, les grandeurs précédemment définies (ξ , α et w) dépendent de la direction choisie pour l'acquisition. La figure 4.8 montre une surface isotrope et une surface anisotrope ainsi que leurs transformées de Fourier en 2 dimensions correspondantes. La première présente une

répartition homogène suivant toutes les directions (voir figure 4.8(b)) ce qui est caractéristique d'une surface isotrope. La deuxième est bien anisotrope puisque sa transformée de Fourier (figure 4.8(b)) présente deux directions privilégiées, ce que l'on retrouve dans l'image topologique de la surface.

Synthèse et précautions à prendre

Le tableau 4.1 propose une synthèse des paramètres nécessaires pour une bonne caractérisation de la rugosité à l'aide de l'AFM. La majorité de ces grandeurs sont accessibles directement par les logiciels de traitement des images AFM, ce qui nous a permis de travailler efficacement. Cependant, il faut faire une remarque quant aux précautions à prendre lors de l'exploitation des images AFM. Si l'on veut pouvoir exploiter correctement les informations données par l'AFM, il est nécessaire de travailler avec des paramètres d'acquisition toujours identiques. Or ce n'est pas toujours possible car la pointe de l'AFM s'use au cours de l'acquisition. D'autre part, les images brutes délivrées par l'appareil nécessitent une remise à plat afin d'une part supprimer la courbure artificielle introduite par la déformation des céramiques piézoélectriques lors du balayage et d'autre part corriger le défaut d'horizontalité de l'échantillon. Cette courbure est d'autant plus marquée que la taille des images est grande. Les traitements de remise à plat fournis avec les logiciels d'acquisition ne sont pas toujours optimaux et il faut bien faire attention à ce que l'on fait. Il faut trouver un compromis. C'est aussi pour cette raison qu'il est indispensable de travailler avec plusieurs tailles d'images de la même zone. Toutes ces subtilités, liées au fonctionnement de l'AFM, sont importantes pour une bonne interprétation des mesures.

4.2 Appareil de mesure de forces de surface

Nous avons vu que l'AFM n'est pas adapté dans notre cas à la mesure des forces d'adhésion responsables du collage des microsystèmes. Il existe un autre moyen de mesurer ces forces : à l'aide d'un appareil à force de surface (SFA). Ce type d'appareil permet de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces. Après avoir décrit le principe de fonctionnement, nous présenterons l'appareil utilisé pour mesurer les forces d'adhésion entre deux surfaces de silicium.

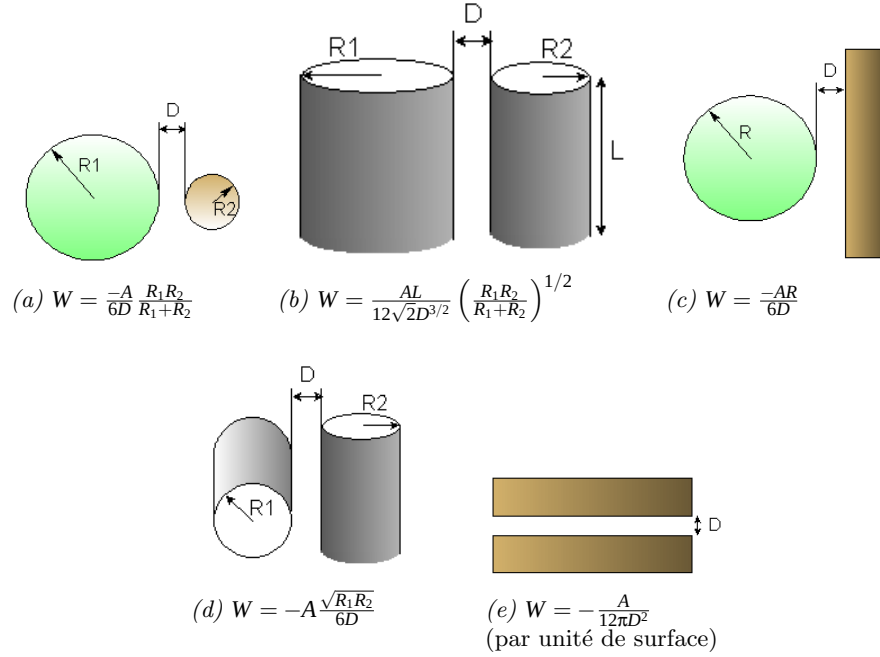
4.2.1 Principe

Les appareils à force de surface sont basés sur l'approximation de Derjaguin [31, 34]. Elle permet de relier le profil de force $F(D)$ entre deux surfaces courbes à l'énergie d'interaction libre par unité de surface $W(D)$ qui existe entre deux surfaces planes dans la limite où la courbure des surfaces est grande devant la portée des interactions [34, 43]. Dans le cas de deux sphères de rayon R_1 et R_2 séparées d'une distance D , la force $F(D)$ s'écrit :

$$F(D)_{\text{sphère}} = 2\pi RW(D) \quad (4.1)$$

De la même façon, l'approximation de Derjaguin permet de relier la force d'interaction $F(D)$ entre une sphère et un plan et entre deux cylindres croisés, à celle entre deux plans séparés d'une distance D , comme le montre la figure 4.9 [34].

Pour une machine de force de surface, la mesure de la force d'interaction $F(D)$ est directement proportionnelle à l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux surfaces planes. Nous voyons que cette force est directement proportionnelle au rayon de courbure R des surfaces. Ainsi, même si la raideur des machines de force est beaucoup plus importante que celle des AFM, l'utilisation de grands rayons de courbure permet de compenser la perte de sensibilité due


 FIG. 4.9 : Énergie d'interaction en fonction de la géométrie du contact (A constante de Hamaker).

à la raideur. D'autre part, la mesure intègre les interactions sur une zone latérale importante²⁶. Si l'on travaille à l'équilibre thermodynamique, on obtient ainsi une information indépendante de l'échelle latérale de mesure. Ce résultat est connu sous le nom d'*approximation de Derjaguin*.

Le principe des machines à force de surface (SFA) consiste donc à approcher deux surfaces solides, dont au moins une des deux est courbe, à une vitesse suffisamment faible pour rester à l'équilibre thermodynamique et en contrôlant parfaitement la distance de séparation entre les surfaces. La mesure de la distance de séparation D , ainsi que des forces d'interaction entre les surfaces se fait par différentes méthodes. Les premiers appareils ont été développés par D. Tabor et R. H. S. Wintherton [191], ainsi que par D. Tabor et J. Israëlchvili [34, 192, 193], permettant de mesurer l'interaction entre deux surfaces courbes de mica lisses à l'échelle atomique, dans l'air ou dans le vide pour des distances de séparation atteignant 1000 nm. (voir figure 4.10). Les feuilles de mica sont collées sur des cylindres de verre de rayon de courbure parfaitement contrôlé. Ces techniques ont ensuite été adaptées pour pouvoir travailler en milieu liquide. Par la suite, plusieurs modifications ont permis de travailler avec d'autres types de surfaces, tel que le dépôt de matériaux sur les lames de mica qui deviennent alors de simples supports. La distance entre les surfaces est mesurée par une méthode optique (voir figure 4.10) : un faisceau laser traverse la cavité formée par les deux lames de mica. La distance de séparation est mesurée avec une précision de 0,1 nm par une méthode d'interférométrie appelée *méthode des franges d'égale ordre chromatique* décrite par J. Israëlchvili [193]. Ce principe de mesure n'est possible que si les substrats sont transparents ce qui limite considérablement les possibilités sur ce type de machine. Le déplacement des surfaces se fait par un système multiple de vis micrométriques et de déplacement par éléments piézoélectriques. Le premier système permet un rapprochement grossier avant de passer le relais au second qui permet de contrôler plus finement le déplacement

²⁶Dans notre cas, en utilisant une configuration sphère-plan, le contact se fait sur une zone d'environ $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

des surfaces. La mesure de la force $F(D)$ se fait en imposant à la céramique piézoélectrique une déformation, ce qui conduit à une variation de la distance entre les surfaces. Elle entraîne ainsi une variation de la force $F(D)$ tel que : $F(D) = F(D_0) + k(\Delta D_P - \Delta D_S)$. Avec k la raideur étalonnée du ressort supportant les cylindres, ΔD_S la variation de la distance entre les surfaces, $\Delta D_P = D - D_0$ la dilatation de la céramique piézoélectrique et $F(D_0)$ la force d'interaction à la distance D_0 .

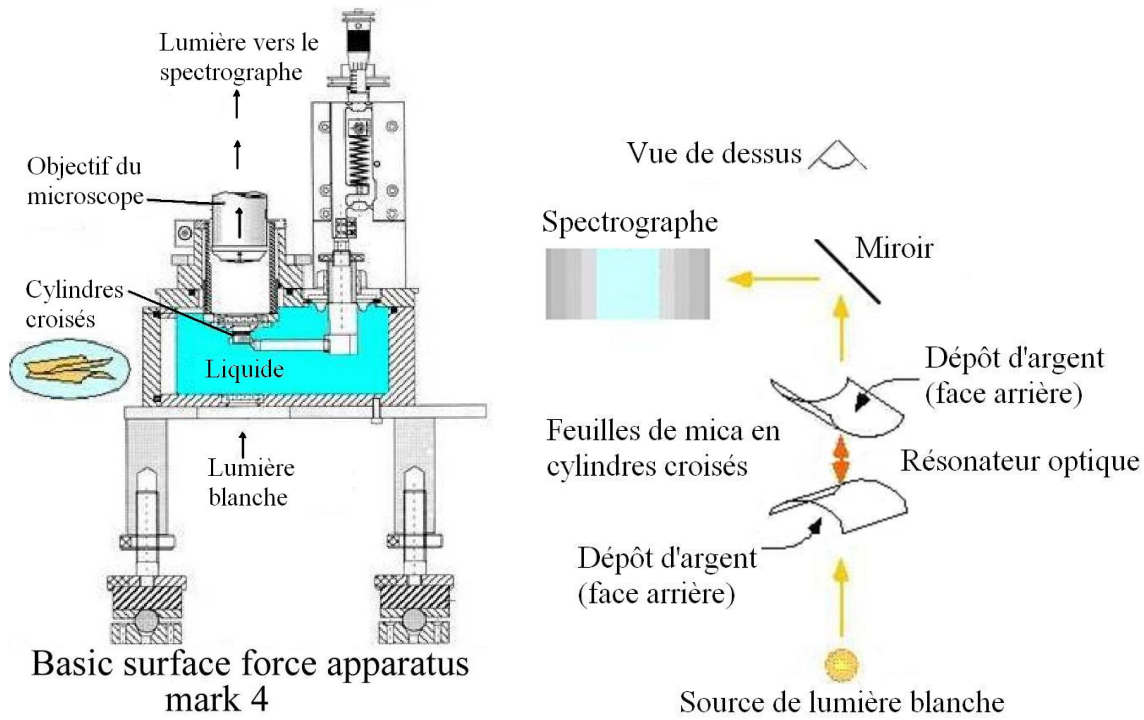


FIG. 4.10 : Machine de force à lames de mica du type Mark IV.

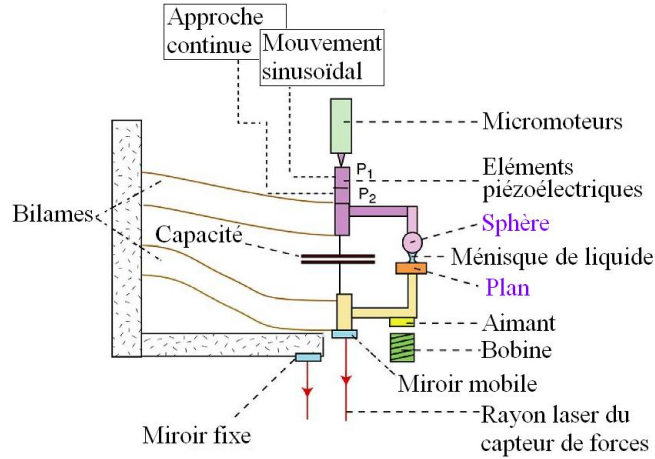
Dans notre cas, nous voulons mesurer les forces qui s'exercent entre deux surfaces de silicium monocristallin. Ce type de machine n'est pas adapté car elle ne fonctionne qu'avec des lames de micas et que la mesure de la distance nécessite des substrats transparents. Nous avons donc utilisé un autre type de machine de force utilisant une méthode de mesure de la distance par capacité, ce qui permet d'utiliser des substrats massifs sans contraintes optiques. Cette machine a été développée par F. Restagno au cours de sa thèse [31]. Elle est basée sur la machine de force développée à l'École Centrale de Lyon par A. Tonck, J. L. Loubet et J. M. George [194, 195] et présente les avantages suivants :

- une grande raideur pour éviter les instabilités mécaniques,
- la possibilité d'utiliser des substrats solides opaques,
- d'effectuer des mesures dynamiques,
- et de travailler en présence d'un milieu liquide.

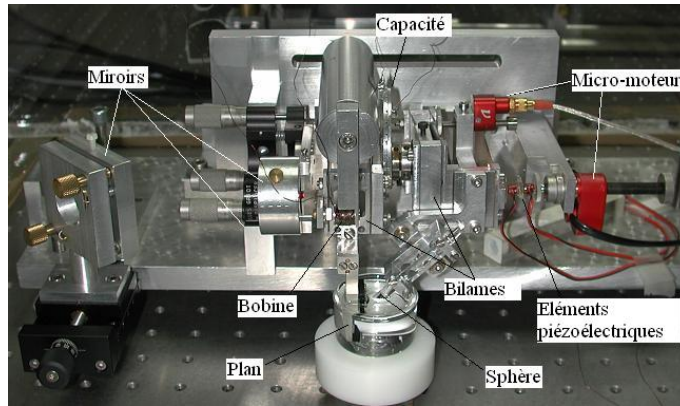
4.2.2 Description

La figure 4.11 donne le schéma de principe ainsi qu'une photographie de l'appareil de mesure de force de surface (DSFA : Dynamic Surface Force Apparatus) que nous avons utilisé. La photo présente le cas d'un contact verre-silicium en configuration sphère plan. Chaque support

d'échantillon est solidaire d'un système de bilames L_1 et L_2 qui assure une translation parfaite des surfaces. Le mouvement relatif des surfaces est obtenu par trois dispositifs en série. Le premier est un micromoteur (vis piézoélectrique Newfocus - 8321 Newfocus MIRA actuator²⁷) qui permet d'approcher les surfaces à un ou deux microns avec un pas de 40 nm. Ensuite, une première céramique piézoélectrique permet une approche des surfaces à vitesse variable (entre 0,01 et 10 nm.s^{-1}) sur une course de 5 μm . Enfin, une seconde céramique permet d'imposer une vibration sinusoïdale de faible amplitude à la sphère afin d'accéder à la fonction de transfert mécanique de l'ensemble constitué des deux surfaces et du milieu interstitiel.



(a) Schéma de principe.



(b) Vue générale de la machine.

FIG. 4.11 : Machine de force du LPMCN de Lyon.

La distance relative entre les deux surfaces est mesurée par un système capacitif à air formé de deux lames métalliques circulaires de rayon $3 \cdot 10^{-2}$ m. La mesure de la distance se fait à l'aide d'un oscillateur de type Clapp dont la fréquence dépend de la capacité. Chacune des surfaces du condensateur est solidaire d'un porte échantillon (voir figure 4.11(a)), la variation de la capacité est donc proportionnelle à la distance de séparation des deux substrats. La résolution de ce système est de 0,05 nm. Une description plus détaillée est donnée dans les articles de F. Restagno et al. [196, 197] ainsi que dans sa thèse [31]. Cette méthode de mesure de la distance de séparation des surfaces permet d'utiliser des substrats massifs et non-transparents puisqu'elle

²⁷New Focus Inc. www.newfocus.com/

se situe à l'extérieur du contact.

Nous avons vu comment le déplacement est imposé à la sphère. Lors du rapprochement des deux surfaces, la force d'interaction va entraîner un déplacement du plan. La mesure de la déformation élastique du bilame L_1 solidaire du plan permet de remonter à la force d'interaction, puisque la raideur de L_1 est connue. La mesure de la déflexion de L_1 par rapport à un point fixe du bâti se fait à l'aide d'un interféromètre de Normaski.

Un système de bobine couplée à un aimant permet de rajouter une force connue au capteur de force. L'aimant est solidaire de L_1 et la bobine du bâti. Il est possible d'imposer une rampe de force et ainsi enregistrer la réponse du capteur de déplacement. La précision est de l'ordre de 0,1 nm. Ce système permet de calibrer le capteur de force avec une grande précision.

En conclusion, cet appareil permet de mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces solides dans une configuration sphère-plan avec des matériaux massifs et pas nécessairement transparents. D'autre part, la mesure peut se faire à l'air ou en milieu liquide. Ces deux caractéristiques sont très intéressantes pour nous car elles offrent la possibilité de faire une mesure directe des forces d'adhésion dans le cas d'un contact entre deux surfaces de silicium monocristallin. Enfin, la mesure de force d'adhésion se fait sur une surface de contact comparable à celle rencontrée dans les microsystèmes. Enfin, elle offre la possibilité de mesurer les forces d'adhésion en milieu liquide. Ce qui en fait un outil adapté à l'étude des forces d'adhésion mises en jeu lors du collage des microsystèmes. Cependant nous verrons au chapitre 6 que l'utilisation de cet appareil pose un certain nombre de contraintes rendant difficile la mesure. Nous présenterons également dans ce chapitre, les modifications que nous avons dû apporter aux supports d'échantillon pour pouvoir effectuer ces mesures.

4.3 Microstructures test

La machine de force (DSFA) décrite dans le paragraphe précédent nous permet de faire une mesure directe des forces d'adhésion qui s'exercent entre deux surfaces solides et de remonter ainsi à l'énergie de surface γ_s . Cependant, cette technique ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes mis en jeux lors de la libération et pouvant conduire à la *stiction*. Afin de mieux rendre compte de ces phénomènes, nous avons utilisé la méthode proposée par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu [26, 27, 59] pour étudier l'adhésion des microstructures lors de la phase de libération.

4.3.1 Principes et description

Cette méthode consiste à fabriquer des microstructures suivant les mêmes procédés que les microsystèmes et dont les caractéristiques géométriques sont relativement simples. Ce peut être des poutres de section rectangulaire constante, simplement ou doublement encastées, ou bien des membranes carrées ou circulaires. Avec des géométries aussi simples, la raideur mécanique ainsi que les déformations sont faciles à calculer et à modéliser. Afin de balayer une large plage de raideur, il suffit de faire varier une dimension et de maintenir les autres constantes. Ainsi les jauges de mesures sont constituées d'une série de poutres d'épaisseur et de largeur constantes, mais de longueur variable. Lorsque ces microstructures sont soumises à un procédé de libération, les

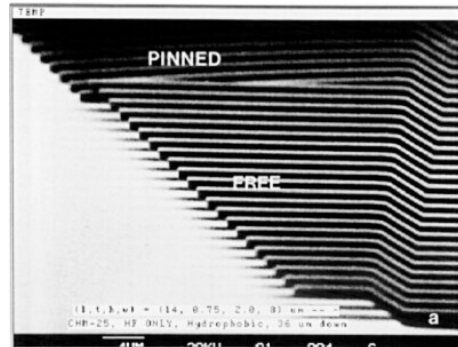


FIG. 4.12 : Microstructure test composée d'une série de poutres simplement encastées et de longueur variable.

poutres dépassant une longueur critique l_c collent car leur raideur est trop faible. La mesure de ce seuil de collage en fonction des paramètres géométriques permet de remonter à l'énergie d'adhésion [26, 27]. Afin d'être sûr d'avoir des poutres qui se collent et d'autres qui ne se collent pas (sinon la mesure n'est pas possible), il est indispensable de balayer une grande plage de raideur et donc de longueur de poutre. Si l'on veut également une bonne précision de mesure, il faut utiliser un pas de variation de longueur suffisamment faible par rapport à la dispersion des mesures. La figure 4.12 montre une photo MEB d'une cellule utilisée par C. H. Mastrangelo composée d'une série de poutres de section constante et de longueur variable. Ces poutres sont fabriquées dans une couche active en polysilicium, soutenue par une couche sacrificielle d'oxyde. On peut voir clairement sur la photo qu'à partir d'une certaine longueur, les poutres sont collées sur le substrat. La technique consiste donc à mesurer l_c , ce qui s'obtient par une observation au microscope.

4.3.2 Conception et dessin du masque

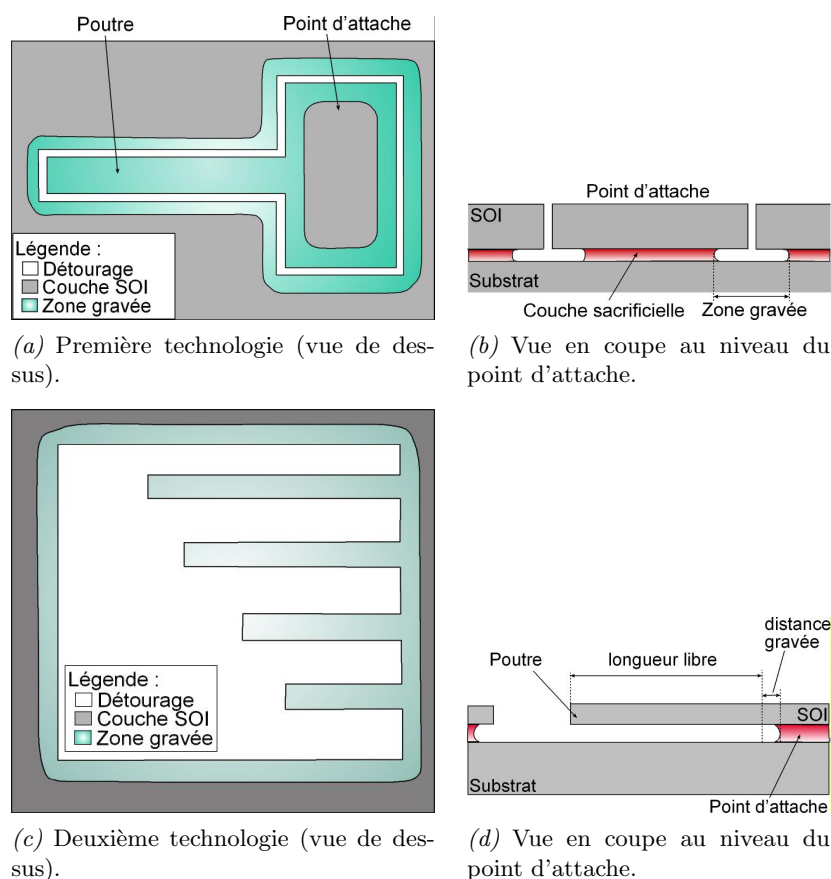


FIG. 4.13 : Point d'attache des poutres après gravure de la couche sacrificielle.

Nous avons donc réalisé un masque contenant un certain nombre de microstructures permettant de qualifier le collage lors de la phase de libération. Pour simplifier au maximum l'influence de la géométrie sur le collage, nous avons choisi de réaliser uniquement des poutres simplement et doublement encastrees. Nous n'avons pas réalisé de microstructures en forme de membrane

circulaire ou rectangulaire car ce masque a été conçu pour une utilisation sur substrat SOI²⁸. Or avec ce type de substrat, il est nécessaire de prévoir des points d'attache qui nous empêchent de réaliser de façon simple ces structures membranaires, beaucoup plus faciles à réaliser avec des techniques de *surfaces*. Nous avons fait le choix de travailler avec des substrats SOI pour plusieurs raisons. Tout d'abord, parce que c'est la situation la plus délicate en matière de stiction. En effet, les surfaces en regard après retrait de la couche sacrificielle sont quasiment planes à l'échelle atomique. D'autre part, ces deux surfaces sont en silicium monocristallin. Elles présentent donc une grande énergie de surface et ont une forte tendance à coller, contrairement aux dépôts de silicium polycristallin qui sont relativement rugueux et pour qui le phénomène d'adhésion est légèrement réduit. D'autre part, les substrats SOI présentent l'avantage d'avoir des contraintes internes dans la couche active composée de silicium monocristallin beaucoup plus faibles que pour des couches déposées. Ce qui fait que le comportement mécanique des microstructures est simplifié ; c'est d'ailleurs pour cela qu'ils sont utilisés pour certains micro-systèmes (accéléromètre, gyroscope, etc...) malgré leur coût élevé. Dans notre étude, l'usage de substrats SOI permet de s'affranchir des contraintes internes, ce qui réduit le nombre de paramètres.

Cependant, l'utilisation de substrat SOI impose des contraintes quant au dessin du masque : il faut prévoir des points d'attache pour les microstructures. Une des solutions utilisées consiste à sur-dimensionner le point d'attache par rapport à la largeur de la poutre de façon à garder, après gravure de la couche sacrificielle, suffisamment d'oxyde sous le point d'attache (voir figures 4.13(a) et 4.13(b)). Cette solution est utilisée pour isoler électriquement les microstructures entre-elles, lorsque l'on a besoin de relier ces structures à des contacts électriques. Un premier masque a été réalisé avec cette technique. Cependant, elle présente l'énorme défaut d'être extrêmement sensible à la sur-gravure. En effet, si la gravure est mal contrôlée, il arrive que les microstructures se détachent du substrat. Or, lors des premiers essais de libération utilisant ce masque, nous avons effectivement observé de tels détachements de poutres. Ceci est très gênant, car les poutres ainsi décollées viennent généralement se recoller n'importe où sur la surface de la tranche détruisant ainsi la possibilité de mesure. Nous avons donc modifié le dessin des structures de façon à les rendre solidaires de la couche SOI comme le montre les figures 4.13(c) et 4.13(d). Dans ce cas, les poutres ne peuvent pas se détacher, même en cas de sur-gravure importante.

Les caractéristiques des deux principaux types de microstructures dessinées sur le masque sont données dans le tableau 4.2. Nous ne parlerons ici que des poutres simplement et doublement encastrées. Même si le masque comporte d'autres microstructures plus complexes, elles ne seront pas décrites ici pour deux raisons : elles ne nous ont pas permis d'aboutir à des résultats probants, mais aussi pour des raisons de confidentialité. Comme le montre le tableau 4.2, chaque cellule se compose d'une série de poutres de largeur constante et de longueur variable. Nous avons utilisé quatre largeurs différentes pour chaque type de structure. Nous avons également utilisé deux valeurs (3 et 5 μm) pour l'espacement entre les poutres (gap). Par conséquent, chaque cellule de largeur identique est doublée. C'est un choix technologique, car nous voulons voir si l'espacement latéral entre les poutres a une influence sur le collage. Nous verrons dans la partie expérimentale que

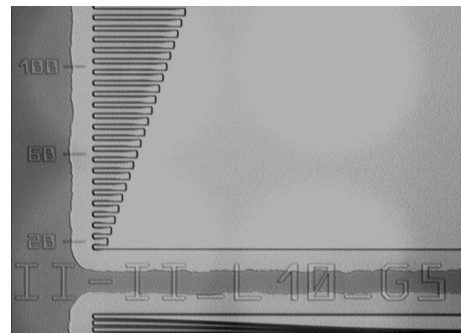


FIG. 4.14 : Vue au microscope du repérage des longueurs de poutre sur une cellule de test.

²⁸Silicon on insulator

c'est le cas.

Type	Longueur initiale (μm)	Longueur finale (μm)	Pas (μm)	Largeur (μm)	Gap (μm)	Raideur verticale ($N.m.$)
Poutre simplement encastrée longueur variable largeur constante	20	1000	5	4	3 et 5	$3,63 \rightarrow 4,54.10^5$
				6		$5,44 \rightarrow 6,80.10^5$
				8		$7,26 \rightarrow 9,07.10^5$
				10		$9,07 \rightarrow 11,3.10^5$
Poutre doublement encastrée longueur variable largeur constante	100	1000	5	2	3 et 5	$87,04 \rightarrow 1,09.10^7$
				4		$174,08 \rightarrow 2,18.10^7$
				6		$261,12 \rightarrow 3,26.10^7$
				8		$348,16 \rightarrow 4,35.10^7$

TAB. 4.2 : Paramètres descriptifs des deux types de microstructures.

D'autre part chaque type de cellule est reproduite avec une rotation de 90° . C'est à dire que sur une puce²⁹, il y a deux cellules identiques perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Ceci permet de voir si l'orientation du substrat (et donc des microstructures) lors du procédé de libération a une influence sur le collage. L'ensemble des microstructures forme une puce d'environ 14 mm par 11 mm . Ainsi, sur une tranche de 100 mm de diamètre, il y a une cinquantaine de puces. Nous avons été limité par la taille maximale de la puce déterminée par la machine de photolithographie utilisée. Cependant, nous avons réussi à placer sur une puce un grand nombre de structures différentes avec des plages de variation assez grandes. Nous pourrions donc faire une mesure statistique des résultats.

N°	Épaisseur SOI (μm)	Épaisseur SiO ₂ (μm)	Résistivité		Dopage	Croissance	Type
			Couche SOI ($\Omega.cm$)	Substrat ($\Omega.cm$)			
1	20	0,5	14-22	14-22	p	CZ	BSOI
2	15	2	14-22	14-22	p	CZ	BSOI
3	20	2	14-22	14-22	p	CZ	BSOI
4	25	3	8-10	14-22	p	CZ	BSOI

TAB. 4.3 : Caractéristiques des substrats SOI utilisés.

Nous avons fait le choix d'un masque à deux niveaux. Le premier niveau comporte uniquement les numéros qui permettent d'identifier les cellules ainsi que le repérage des longueurs de poutres. Comme les plages de variation sont grandes (cf. tableau 4.2), il est indispensable de repérer par des chiffres les longueurs de poutres sur le substrat lui-même pour la caractérisation. La figure 4.14 montre une image prise au microscope optique d'un morceau d'une cellule où l'on distingue sur la gauche le marquage des longueurs. Pourquoi faire deux niveaux ? Simplement parce que l'on ne veut pas que lors du marquage des numéros, la gravure du silicium traverse la totalité de la couche car cela conduirait à une fragilisation des points d'attache des poutres. Ce qui pourrait entraîner un décrochage intempestif des poutres lors de la phase de libération.

²⁹Une puce regroupe l'ensemble des cellules de microstructures. Il y a plusieurs puces sur toute la surface du substrat.

Phénomène que nous voulons justement éviter avec ce nouveau masque et qui était très fréquent avec le premier masque (voir figures 4.13(a) et 4.13(c)).

4.3.3 Réalisation des substrats tests

Épaisseur d'oxyde (h)	Épaisseur de Si (t)	$(h^2t^3)^{1/4}$
0,5	20	6,69
2	15	10,78
2	20	13,37
3	25	19,36

TAB. 4.4 : Plage de variation du paramètre $(h^2t^3)^{1/4}$ pour les substrats SOI.

Niveau masque	Étapes	Paramètres
1	Photolithogravure	Étalement résine
		Insolation (300 mJ)
		Développement
	Gravure sèche du Si	Plasma Épaisseur de gravure : 1200 Å
	Retrait résine	HNO_3 ($T = 120^\circ C$, $t = 120$ min.)
	Nettoyage	Rinçage EDI ($t = 10$ min.)
		Caro ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 1 : 3) ($T = 120^\circ C$, $t = 10$ min.)
	Rinçage	EDI ($t = 10$ min.)
	Séchage	Centrifugation sous N_2 chaud
2	Photolithogravure	Étalement résine
		Insolation (300 mJ)
		Développement
	Gravure sèche du Si	Plasma Épaisseur de gravure : toute la couche de SOI
	Retrait résine	Plasma O_2 HNO_3 + Ultra Son ($T = 120^\circ C$, $t = 10$ min.)
	Rinçage	EDI ($t = 10$ min.)
	Séchage	Centrifugation sous N_2 chaud

TAB. 4.5 : Étapes de fabrication des tranches tests.

Une fois le masque conçu, il faut réaliser les microstructures sur des substrats. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec des substrats SOI possédant des caractéristiques géométriques différentes (voir tableau 4.3). Si l'on se base sur le modèle proposé par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu (voir chapitre 1 page 18), il est nécessaire d'utiliser des substrats différents par l'épaisseur de la couche d'oxyde et celle de silicium. En effet, l'exploitation des résultats se fait en traçant la longueur critique de collage l_c en fonction de $(h^2t^3)^{1/4}$ (cf. figure 1.9). Le tableau 4.4 donne les valeurs de $(h^2t^3)^{1/4}$ en fonction des épaisseurs choisies. Nous avons essayé de choisir des substrats ayant les mêmes caractéristiques (résistivité, orientation cristalline (100), méthode de croissance, etc...). Cependant, pour des raisons de délais, l'approvisionnement s'est fait auprès de trois fournisseurs différents. C'est pour cette raison que les substrats de la série N° 4 ont une

résistivité (celle du substrat) différente de celles des autres. Nous supposons par la suite que cette variation n'influe pas sur les mesures d'adhésion.

Les substrats ont subi les étapes technologiques décrites dans le tableau 4.5. Elles ont été réalisées par la plate-forme technologique du LETI et échappent donc à un contrôle précis de tous les paramètres des procédés. Cependant, nous avons pris le maximum de précautions en effectuant un contrôle du bon déroulement de chaque étape. Ce qui nous a permis de limiter les erreurs et d'avoir des substrats parfaits pour effectuer la phase de libération.

4.4 Conclusion

En conclusion, nous voyons que la mesure des forces d'adhésion entre deux surfaces solides n'est pas facile à réaliser. Pour cela nous avons choisi deux voix indépendantes qui devraient nous permettre d'effectuer cette mesure et ainsi valider les hypothèses choisies pour leur réduction. Les résultats obtenus avec ces deux méthodes seront présentés au chapitre 6.

5

Rugosification du silicium par voie humide

Sommaire

5.1	Motivations	71
5.1.1	Diminution de la surface de contact et des forces d'adhésion	72
5.1.2	Contraintes technologiques	72
5.2	Mécanismes de gravure du silicium	73
5.2.1	Gravure isotrope	73
5.2.2	Gravure anisotrope	74
5.2.3	Gravure par les défauts	75
5.2.4	Conclusion	76
5.3	Préparation des échantillons	76
5.3.1	Découpe	76
5.3.2	Nettoyage	77
5.4	Choix des procédés de rugosification	79
5.4.1	KOH	80
5.4.2	TMAH	81
5.4.3	Secco	81
5.5	Caractérisation de la rugosité par AFM	82
5.5.1	Topologie des surfaces	82
5.5.2	Isotropie de la surface	88
5.5.3	Évolution de la densité spectrale de puissance (DSP)	89
5.5.4	Évolution de la rugosité RMS	90
5.6	Mesure des vitesses de gravure	91
5.7	Conclusion et synthèse.	92

5.1 Motivations

Nous avons vu dans la première partie que la force d'adhésion qui s'exerce entre deux surfaces solides est l'une des forces responsables du collage des microstructures lors de l'étape de libération. Mais aussi que cette force dépend de la nature des surfaces en contact mais surtout de la surface réelle de contact. Dans cette introduction nous donnerons brièvement les objectifs que nous avons fixés. Nous nous sommes limités volontairement à l'étude de la rugosification du silicium car c'est le matériau le plus utilisé dans la fabrication des microsystèmes.

5.1.1 Diminution de la surface de contact et des forces d'adhésion

Nous avons vu dans le chapitre 2 page 25 par un calcul des interactions de van der Waals qu'il était possible de diminuer la force d'adhésion par une augmentation de la rugosité des surfaces. F. Restagno et al. [73] ont mesuré cette diminution de l'adhésion avec la rugosité. La force d'adhésion est donnée par l'expression suivante :

$$F_{adh} = 4\gamma_{eff}^* R^{1/3} E^{*2/3} \frac{F_{max}^{1/3}}{H} \quad (5.1)$$

Avec :

$$\gamma_{eff}^* = \gamma_{SL} \frac{A_R}{A_{app}}$$

$$E^* = \frac{2E}{3(1-\nu^2)}$$

γ_{SL} : tension de surface solide/liquide.

A_R : aire réelle de contact entre les deux solides.

A_{app} : aire apparente du contact.

E : module d'Young du matériau.

ν : module de poisson du matériau.

H : la dureté du matériau.

On voit que la diminution de la surface réelle de contact conduit à une diminution proportionnelle de la force d'adhésion.

L'aire apparente du contact A_{app} est définie par la théorie de Hertz (dans le cas d'un contact sphère/plan), elle dépend de la force appliquée F_{max} , du rayon de courbure au point de contact R et du module d'Young modifié E^* :

$$A_{app} = \pi \left[\frac{F_{max} R}{E^*} \right]^{2/3} \quad (5.2)$$

Par contre le calcul de l'aire réelle de contact A_R est plus délicat. Plusieurs modèles ont été proposés [37, 62–71, 73–75, 80, 81, 187, 189, 198, 199] pour déterminer cette surface à partir de la mesure de la rugosité de la surface. Nous ne rentrerons pas dans le détail de ces modèles ici et nous nous contenterons de mesurer expérimentalement l'influence de la rugosité sur l'adhésion. Nous pouvons remarquer que la mesure de la surface réelle de contact est accessible par la machine de force (voir eq. 5.1).

5.1.2 Contraintes technologiques

Nous avons étudié les mécanismes de gravure du silicium susceptibles de générer une rugosité de façon plus ou moins contrôlée. Cependant, nous nous sommes imposés des limites afin de pouvoir intégrer ces procédés de gravure dans un procédé complet de libération par voie humide. Cette contrainte nous impose de ne regarder que les solutions de gravure humide du silicium. D'autre part, elles doivent pouvoir fournir une rugosité suffisante dans un délai de temps raisonnable compatible avec une industrialisation du procédé. C'est pour cela que nous avons limité le temps de gravure à une quinzaine de minutes.

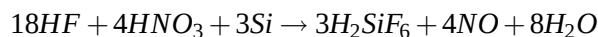
5.2 Mécanismes de gravure du silicium

On distingue principalement deux types de gravure du silicium : soit isotrope c'est à dire ne dépendant pas de l'orientation cristallographique du substrat, soit anisotrope qui conduit à une gravure préférentielle selon certains axes cristallographiques. Ainsi une gravure anisotrope du silicium (1,0,0) en milieu alcalin conduit à l'obtention de pyramides dont les faces sont des plans (1,1,1) (angle de $54,7^\circ$ par rapport à la surface). La taille ainsi que la densité de ces pyramides sur la surface est fonction de la chimie utilisée et de la température (voir [200] pour la gravure KOH). Un article très complet de W. Kern [201] décrit les différentes chimies permettant de graver une majeure partie des semiconducteurs dont, bien sur, le silicium. Ainsi les mécanismes de gravure sont très bien connus depuis bientôt 35 ans.

Cependant l'optimisation des procédés de gravure a principalement porté sur le contrôle de l'homogénéité des vitesses afin de limiter l'augmentation de la rugosité des surfaces après gravure.

5.2.1 Gravure isotrope

La gravure isotrope du silicium est réalisée en combinant les actions simultanées d'un oxydant et de l'acide fluorhydrique (HF). L'oxydant transforme le Si en SiO_2 qui est à son tour dissout par le HF. L'oxydant peut être par exemple de l'acide nitrique (HNO_3) ou de l'eau oxygénée (H_2O_2). Le HF peut être utilisé directement ou contenu dans le BOE³⁰ ($\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$). La solution la plus utilisée dans les microtechnologies est HF/ HNO_3 . La réaction de gravure est donnée par :

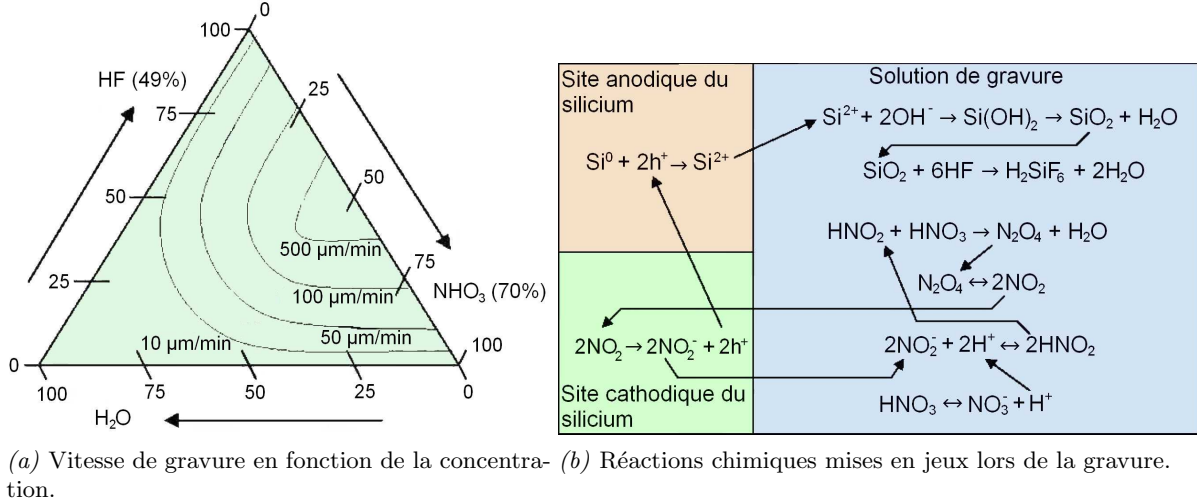


Il faut noter que cette réaction produit le NO sous forme de vapeurs rousses très toxiques (vapeurs nitreuses). La vitesse maximale est atteinte lorsque la réaction est stœchiométrique (18 moles de HF pour 4 de HNO_3) conduisant théoriquement à des vitesses d'attaque du silicium de $28 \mu\text{m.s}^{-1}$. Cependant, en pratique les produits utilisés sont dilués dans l'eau (HNO_3 70% et HF 49%) ce qui abaisse considérablement la cinétique. La réaction est limitée, en pratique, par la diffusion des espèces ce qui explique la grande sensibilité du procédé à l'hydraulique du bain.

Les solutions de gravure qui sont utilisées sont listées ci après [202] :

- HF/ HNO_3 / H_2O (ou HF/ HNO_3 / CH_3COOH) : ce système est très bien décrit dans l'article de W.Kern [201]. Les vitesses de gravure peuvent être extrêmement élevées, jusqu'à $65 \mu\text{m.}$, mais souvent on préfère utiliser des vitesses d'attaque plus faibles afin de mieux contrôler l'homogénéité de gravure. Souvent l'eau est remplacée par de l'acide acétique (CH_3COOH) qui ne modifie apparemment pas les cinétiques de gravure mais permet une plus grande tolérance aux fluctuations de concentration. La figure 5.1 donne le diagramme des vitesses de gravure en fonction des concentrations du mélange ainsi que les réactions mises en jeu [203].
- HF/ H_2O_2 : Permettrait un meilleur contrôle de la gravure.
- HF/ HNO_3 / I_2 : Il existe des solutions d'attaque industrielles utilisant ce mélange.
- HF/ KMnO_4 / CH_3COOH : Pour mémoire car très peu utilisé.

³⁰Buffered Oxide Etch.

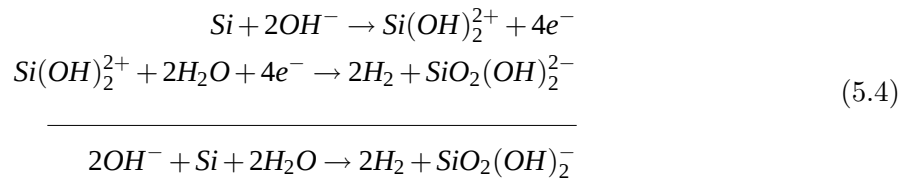

 FIG. 5.1 : Cinétique de gravure du silicium par $HF - HNO_3 - H_2O$.

5.2.2 Gravure anisotrope

Les solutions basiques conduisent à une attaque anisotrope du silicium en favorisant les plans de plus haute densité :

$$V(1,0,0) > V(1,1,0) > V(1,1,1) \quad (5.3)$$

La cinétique de gravure augmente avec la température. Beaucoup de solutions d'attaque ont été étudiées afin d'augmenter la sélectivité suivant les plans cristallins du silicium, mais aussi vis à vis d'autres matériaux (SiO_2 , Si_3N_4 , etc...). Les bases les plus souvent utilisées sont NaOH, KOH, l'hydrazine, l'éthylène diamine et les ammoniums quaternaires tels que : TMAH et choline. La cinétique est majoritairement limitée par la réaction de surface, l'ajout d'autres espèces modératrices, par exemple l'alcool (isopropanol, n-propanol, pyrocatechol,...), peut modifier la sélectivité d'attaque. La réaction chimique de gravure est une réaction d'oxydo-réduction donnée par :



Les solutions de gravures anisotropiques les plus utilisées en microélectronique sont :

- Ethylène Diamine / Pyrocatechol (EDP) [204] : très utilisé avec ou sans pyrocatechol qui permet de multiplier la cinétique par un facteur 3 dû à son caractère complexant. L'inconvénient majeur réside dans le fait que cette solution nécessite un bullage d'azote afin d'éviter son oxydation (dans ce cas la solution devient noire).
- KOH/IPA [205–207] : la vitesse de gravure est de l'ordre de $1\mu m/min$ sur Si (1,0,0) pour un mélange de 50 g de KOH, 100 ml d'IPA et 50 ml de méthanol.
- NaOH : Les concentrations utilisées varient entre 1 et 24%.
- LiOH : Pour mémoire car il n'est plus utilisé.
- NH_4OH [208] : Les vitesses de gravure sont faibles mais il y a une très grande sélectivité entre le Si(1,0,0) et le Si dopé B (8000/1) qui est supérieure aux autres bases (EDP,

KOH, Hydrazine,...). Ce produit est également compatible avec l'aluminium (contacts électriques).

- TMAH [207, 209–211] : tétraméthyl hydroxyde d'ammonium, également compatible avec l'aluminium.
- Choline [212] : (pour mémoire).

5.2.3 Gravure par les défauts

Il existe également toute une famille de solutions qui gravent le silicium à partir des défauts présents à sa surface. Ces défauts peuvent être cristallins (dislocations, lacunes, ...) ou sous forme d'impuretés (principalement métalliques). Ces solutions ont été développées afin de caractériser la qualité du silicium monocristallin lors de sa fabrication. Ce type de gravure produit généralement une forte rugosité, par contre elle présente l'inconvénient de dépendre des défauts du matériau ce qui n'est pas forcément contrôlable. Cependant, certaines de ces solutions présentent des vitesses de gravure différentes en fonction du type et du niveau de dopage, ce qui permet d'avoir une gravure sélective.

Un très bel exemple d'application est donné dans la publication de N. Fujistuka et al. [90] pour la libération de substrat SOI. Pour cela il utilise sur un substrat dégénéré et une couche SOI faiblement dopée, ainsi qu'une solution de gravure ($HF - HNO_3 - CH_3COOH$, 1 : 3 : 8). La vitesse de gravure du Si dans ce mélange dépend fortement du dopage du matériau comme le montre la figure 5.2 [144].

Les deux solutions les plus utilisées pour révéler les défauts du silicium sont :

- Secco [213, 214] :
 - 1 volume de HF (49%),
 - 1 volume de $K_2Cr_2O_7$ (0,15 Mol./eau),
 - 500 g/L de solution.
- Wright [215] :
 - 2 volumes de HF (49%),
 - 2 volumes de CH_3COOH (100%),
 - 1 volume de HNO_3 (69%),
 - 1 volume de CrO_3 (4 Mol./eau), 400 g/L de solution,
 - 2 volumes de $Cu_3(NO_3)_2 + 3H_2O$ (0,14 Mol./eau),
 - 33 g/L de solution.

Elles sont intéressantes car susceptibles de produire une forte rugosité. Ces solutions sont largement utilisées, même par les industriels, pour révéler les défauts du silicium, personne n'est capable d'expliquer de façon détaillée les réactions chimiques mises en jeu. Il y a tout d'abord oxydation du silicium par le HNO_3 puis gravure de l'oxyde par le HF (le mécanisme est décrit dans la figure 5.1(b)). Il est certain également que le Cr et le Cu participent comme catalyseurs de la réaction, de même que les contaminants métalliques présents dans le silicium. Par contre, personne n'a encore apporté d'interprétation des vitesses de gravure observées et des mécanismes préférentiels en fonction des niveaux de contamination, même si certains ont essayé de comprendre les vitesses de gravure par la diffusion des espèces dans les microcavités formées

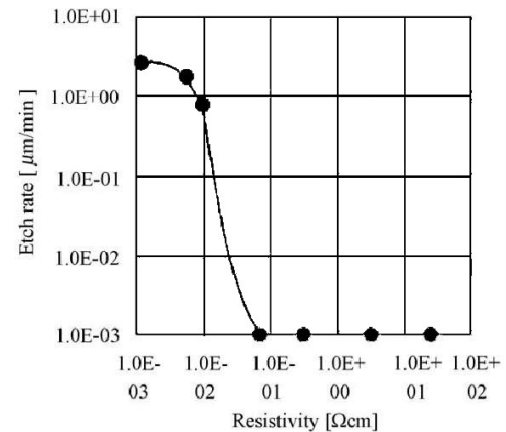


FIG. 5.2 : Variation de la vitesse de gravure du Si en fonction du dopage dans un mélange ($HF - HNO_3 - CH_3COOH$, 1 : 3 : 8).

[216].

Un article très complet de A. R. Clawson [217] référence l'ensemble des procédés de gravure humides et secs des semiconducteurs III-V incluant une ou plusieurs références bibliographiques pour chacun d'entre-eux. Un document indispensable pour retrouver les articles originaux décrivant le comportement des solutions de gravure.

5.2.4 Conclusion

En conclusion, l'étude bibliographique montre qu'il existe un grand nombre de solutions pour graver le silicium par voie humide. En résumé, il existe trois types de gravure qui utilisent :

1. soit un couple oxydant-HF, l'oxydant transforme le Si en SiO_2 qui est ensuite dissout ensuite par le HF,
2. soit une base qui attaque le Si avec une anisotropie plus ou moins marquée,
3. soit une attaque localisée sur les défauts contenus dans le cristal (cristallin ou impuretés métallique) et émergent à la surface.

Cependant, chacun de ces procédés ne conduit pas forcément à une rugosification du silicium au cours de la gravure. Certain d'entre eux ont été justement optimisés de façon à réduire cet effet, considéré comme pénalisant en microélectronique. Nous pouvons donner comme exemple les solutions de gravure anisotropiques (KOH, TMAH) commerciales qui contiennent un certain nombre d'additifs afin de limiter la rugosification. Nous essayerons donc d'utiliser, quant cela est possible, des produits purs ou en réalisant les mélanges nous-mêmes. Dans le paragraphe suivant nous présentons le protocole de préparation des échantillons que nous avons utilisé pour cette étude avant de présenter les résultats obtenus pour différentes solutions de gravure humide.

5.3 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons requiert une attention toute particulière. En effet les procédures de nettoyage appliquées avant l'étape de gravure ne doivent en aucun cas modifier l'état de surface de l'échantillon en terme de rugosité. D'autre part cette étude de la rugosification du silicium par voie humide s'inscrit dans le cadre de la mesure de l'influence de l'état de surface sur les forces d'adhésion. L'appareil de force (DSFA) décrit au chapitre 4 page 62 avec lequel nous allons effectuer ces mesures ne peut accueillir que des échantillons de petites dimensions (15 mm $\times$ 15 mm.). D'autre part, l'analyse de la rugosité par AFM nécessite également des petits échantillons. Nous avons donc validé l'ensemble des procédés sur des morceaux de silicium monocristallin découpés dans une tranche. La découpe préalable permet de s'affranchir d'une source de contamination entre le procédé de rugosification et l'analyse que ce soit à l'AFM ou avec la machine de force. En effet, la découpe ou le clivage des échantillons créent une forte contamination particulière.

5.3.1 Découpe

La découpe du silicium est une opération courante en microélectronique car les tranches sont *processées* entières avec, à leur surface, un grand nombre de circuits intégrés qu'il faut donc séparer. Ceci se fait à l'aide d'une scie diamantée. Cependant, cette étape génère une énorme quantité de particules qui retombent sur la surface. Afin de protéger la surface, nous avons choisi d'y coller un film polymère³¹ avant découpe. Il est constitué d'une couche PVC de 70

³¹Référence : F0710, fiche technique fournie par la société Microworld, www.microworldgroup.com

μm d'épaisseur et d'un adhésif à base d'acrylique de $10\ \mu\text{m}$. Ce film a été spécialement conçu pour une utilisation en microélectronique et est censé ne pas laisser de contaminants à la surface de la tranche. Les données fournies concernent uniquement les contaminants métalliques mais pas les contaminants organiques. L'utilisation de ce film au LETI a montré qu'il laissait des traces organiques à la surface nécessitant, dans notre cas, un nettoyage. Malgré cette protection, le retrait de ce film génère une contamination particulière trop importante pour réaliser des mesures de forces à l'aide du DSFA (voir figure 5.4(a)). En effet, elles ne sont possibles que si le contact entre les deux surfaces est parfaitement propre. L'expérience montre que si une particule de plus de $10\ \text{nm}$ de diamètre se trouve entre les deux surfaces en contact (ce qui représente une surface de contact de $S \cong 100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$), la mesure de la force d'adhésion n'est plus possible³². Une mesure AFM de la surface après le retrait du film sans aucun nettoyage est donnée par la figure 5.4(a). On constate que la surface est très contaminée (plusieurs centaines de particules par μm^2 (voir figure 5.5(a))). Il est donc nécessaire de nettoyer les échantillons après la découpe sans toutefois abîmer la surface. Nous avons donc utilisé les procédés de nettoyages standards de la microélectronique tout en vérifiant à l'aide de l'AFM qu'ils ne modifiaient pas la rugosité de la surface.

5.3.2 Nettoyage

Nous avons donc mis en place une procédure de nettoyage qui n'est pas trop agressive vis à vis de la surface tout en garantissant le retrait des particules. Le nettoyage particulière est une chose bien connue et constamment étudié en microélectronique [37, 84, 218–225] et il existe des chimies spécialement adaptées à cela [219, 226, 227]. Mais nous ne les avons pas utilisées car elles sont faites pour des contaminations particulières initiales assez faibles, ce qui n'est pas notre cas.

En terme de nettoyage, il existe pour chaque type de contaminant un (ou des) procédé(s) de nettoyage spécifique. Dans notre cas, avant une gravure du silicium, il faut enlever les contaminants organiques avant de pouvoir enlever l'oxyde natif. En effet, les composés organiques ne sont pas attaqués par le HF et les produits de gravure du silicium. Dans ce cas, ils créent des zones de micromasquages gênantes pour le bon déroulement de la gravure du silicium. Pour cela nous utilisons un CARO qui se compose d'un mélange de H_2SO_4 (à 98%) et de H_2O_2 (à 30%) en proportion 3 : 1 en volume. On se reportera à l'ouvrage de M. Pourbaix [228] donnant les réactions de dissociation de l'acide H_2SO_4 dans l'eau H_2O . Les proportions choisies correspondent à la réaction la plus exothermique avec une température avoisinant les $180\ ^\circ\text{C}$ [221]. Sur silicium, le CARO génère un oxyde chimique d'une épaisseur maximale de $0,8\ \text{nm}$. Il permet également le retrait des métaux grâce à son caractère très acide. Il est toutefois moins efficace pour cela que les procédés à base de HCl et de HF . Il permet également d'enlever un certain nombre de particules : par oxydation des particules organiques et par gravure pour les autres puisqu'il attaque le SiO_2 à une vitesse $\approx 0,01\ \text{nm./min.}$ (pour un CARO 3/1 à $140\ ^\circ\text{C}$). En conclusion, nous voyons que l'utilisation de la procédure CARO permet un bon retrait des contaminants organiques mais aussi particuliers et protège la surface de silicium par la croissance d'une faible couche d'oxyde ($\approx 8\ \text{\AA}$).

Les procédés de gravure du silicium ne peuvent pas fonctionner si la surface du substrat est recouverte d'oxyde. Il faut donc l'enlever. Pour cela l'échantillon est plongé dans un bain de HF. Cela permet d'enlever la couche d'oxyde tout en effectuant un retrait des particules par gravure de la couche sous-jacente. Puisque l'on est en milieu acide, l'efficacité en est augmentée

³²Communication personnelle d'Élisabeth Charlaix responsable du DSFA.

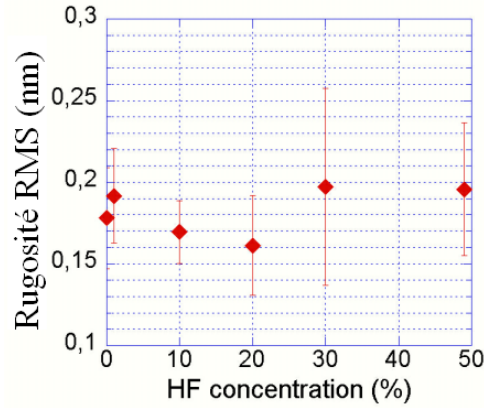


FIG. 5.3 : Mesure de la rugosité RMS du silicium après nettoyage CARO et gravure HF pour différentes concentrations.

[84, 225, 227, 229]. Or, il est nécessaire de vérifier que cette étape ne modifie pas l'état de surface de l'échantillon. Par ailleurs, des études ont montré que la concentration de HF pouvait jouer un rôle dans la rugosification de la surface [230]. Cependant cette étude porte sur des temps de gravure extrêmement longs (plusieurs heures). Dans notre cas, le temps de gravure est faible (quelques secondes) car la couche d'oxyde à graver n'excède pas $0,8 \text{ nm}$. Afin de vérifier cela, nous avons effectué une mesure de la rugosité RMS par AFM en fonction du pourcentage de HF. La courbe 5.3 montre les résultats obtenus. Nous voyons qu'il n'y a pas d'influence de la concentration sur la rugosité et que les échantillons après nettoyage présentent une rugosité RMS moyenne de $0,16 \text{ nm}$, qui correspond aux spécificités énoncées par le fabricant des substrats de silicium. Les méthodes de polissage mécano chimique utilisées pour polir la surface des tranches de silicium ne sont pas capables de descendre en dessous de cette valeur qui est déjà extrêmement faible.

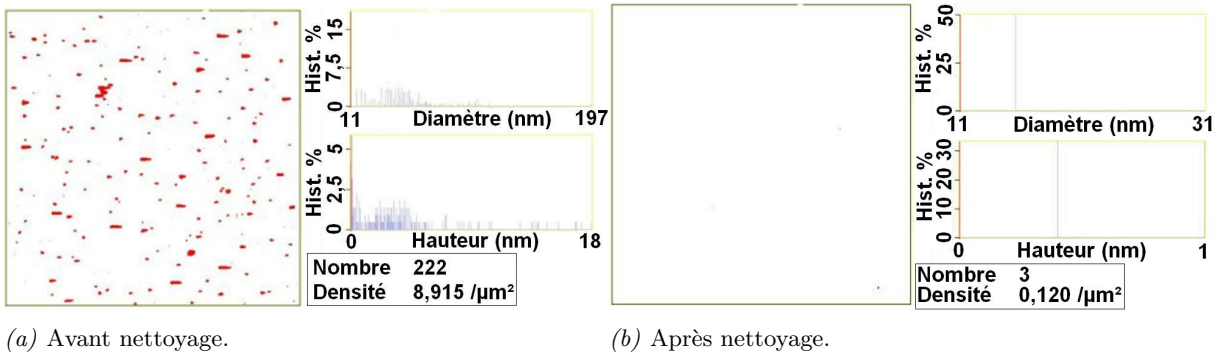


FIG. 5.4 : Mesures AFM de la contamination particulaire.

Nous voyons sur la figure 5.4 que le nettoyage est efficace puisque nous passons d'un nombre de particules moyen de 500 sur la zone avant nettoyage à 6,5 après nettoyage sur la zone analysée (soit $25 \mu\text{m}^2$). En terme de densité de particules par μm^2 , la contamination tombe à $0,261 \text{ part}/\mu\text{m}^2$. D'autre part, le diamètre moyen des particules restantes ne change pas : environ 20 nm . Cependant, il faut relativiser ce résultat car les mesures AFM ne sont pas forcément fiables pour l'évaluation du diamètre des particules (voir figure 4.3 page 55). Les particules présentes

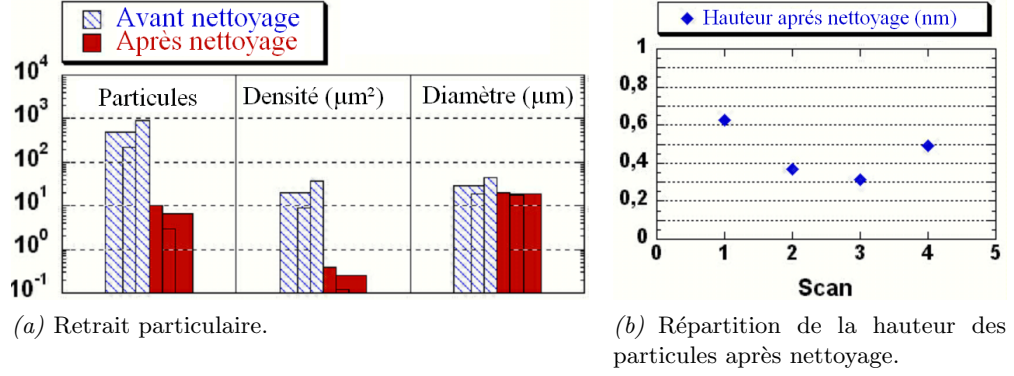


FIG. 5.5 : Efficacité du nettoyage des échantillons de silicium vierge mesurée à l'AFM.

à la surface sont en réalité plus petites ³³. Par contre, si l'on regarde la hauteur des particules (voir figure 5.5) on s'aperçoit qu'après nettoyage elle varie entre 0,316 nm. et 0,627 nm.

En conclusion, nous pouvons dire que la procédure de nettoyage est efficace puisqu'elle présente une contamination particulaire bien en dessous du niveau critique exigé par le DSFA (pas de particule de plus de 10 nm sur une surface de $100 \times 100 \mu m^2$). La valeur moyenne du nombre de particules et de leur hauteur après nettoyage est :

$$\bar{N}_{part} = 0,261 \text{ part}/\mu m^2, \overline{\text{Hauteur}} = 0,45 \text{ nm.} \quad (5.5)$$

La procédure utilisée pour préparer et nettoyer les échantillons est résumée dans le tableau 5.1.

Étapes	Procédé
Découpe	Protection de la face avant par un film polymère. Découpe à la scie diamantée de carrés de 15 mm/15 mm.
Nettoyage + Retrait oxyde	Retrait manuel du film polymère (le retrait en milieu liquide, acétone par exemple, conduirait à une contamination particulaire plus importante). Nettoyage CARO ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 3/1), $t = 10 \text{ min.}$, $T = 120 \text{ }^\circ C$. Rinçage EDI par débordement, $t = 10 \text{ min.}$, $T \approx 20 \text{ }^\circ C$. Gravure HF 49%, $t = 2 \text{ min.}$, $T \approx 20 \text{ }^\circ C$.
Séchage	<i>HF last</i> , pas de rinçage ni de séchage après la gravure HF. Simplement un retrait lent des substrats du bain de HF. Le séchage est garanti par l'hydrophobicité de la surface.

TAB. 5.1 : Procédé de préparation des échantillons.

5.4 Choix des procédés de rugosification

Nous l'avons vu précédemment, il existe un certain nombre de solutions de gravure du Si, certaines étant basées sur des mécanismes concurrentiels : oxydation du Si et gravure du SiO_2 (solution à base d'un oxydant et de HF) ; d'autres sur une gravure directe du Si (bases : KOH, TMAH, etc...). En microélectronique, les procédés de gravure ont été optimisés afin d'améliorer l'homogénéité de gravure, or nous voulons le contraire. Nous avons donc cherché les paramètres

³³La mesure rigoureuse de la taille des particules par AFM ne peut se faire qu'avec une déconvolution de l'image et de la forme de la pointe [187, 188, 231].

process de différents bains de gravure pour lesquels une forte rugosité était observée. Nous avons testé trois solutions connues pour créer une forte rugosité :

1. le KOH qui crée des défauts sous forme de pyramides [200, 207, 232] ;
2. le TMAH qui devrait être plus homogène que le KOH et qui produit une rugosité semblable également sous forme de pyramides [207, 232–236] ;
3. le Secco [213] qui effectue une gravure préférentielle des défauts présents à la surface du silicium (dislocations et impuretés métalliques) ;

Le choix des paramètres (température, concentration, temps) a été fait à partir de l'étude bibliographique sur les mécanismes de gravure du Si. Ils sont résumés dans le tableau 5.2.

Produit	Concentration	Température	Dilution
KOH (solide)	30% (masse)	20 °C	EDI
TMAH (commercial)	15% (liquide)	20 °C	EDI
Secco (fabrication maison)	100% (liquide)	20 °C	non

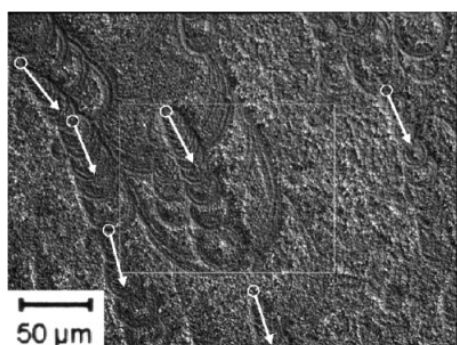
TAB. 5.2 : Procédés testés pour la rugosification du silicium.

Afin de limiter les disparités liées au substrat et de comparer les différents traitements, l'ensemble des échantillons utilisés provient de la même tranche de silicium de 200 mm de diamètre, d'orientation cristalline (100), dopée P avec une résistivité comprise entre 14 et 22 $\Omega.cm$. Le retrait des contaminants organiques, particuliers et de l'oxyde natif a été fait suivant la procédure de préparation des échantillons décrite précédemment (voir tableau 5.1).

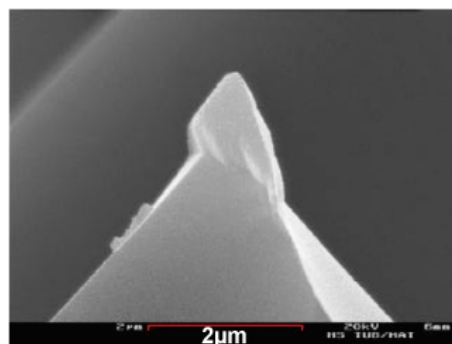
5.4.1 KOH

Nous nous sommes basés sur les observations de H. Shröder et al. [200] afin de déterminer les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir un maximum de rugosité lors de la gravure du Si par le KOH. Ils ont montré que la densité des défauts, équivalant à une forte rugosité, augmentait lorsque la concentration de KOH diminuait. L'apparition de pyramides lors de la gravure par KOH est inhérente aux mécanismes de gravure.

En effet, la gravure du Si par le KOH produit de l'hydrogène (H_2) qui forme des micro-bulles s'accrochant à la surface. Elles ont été observées en temps réel au microscope par A. S. Louro et al. [237]. Les bulles croissent avant de se détacher. Leur apparition empêche localement la gravure par micro-masquages créant ainsi un départ de pyramide (gravure anisotrope) (voir figure 5.6(a)). Bien entendu, la fréquence d'apparition de ces bulles, leur vitesse de croissance ainsi que leur taille critique avant détachement dépendent de la concentration de KOH, de la température du bain et de son agitation. De ce fait, la rugosification va dépendre des mouvements de liquide responsables du déplacement des bulles [238]. Le KOH comme le TMAH sont utilisés dans les applications photovoltaïques pour rugosifier le silicium et augmenter ainsi son absorption de la lumière [226]. Pour obtenir une forte rugosité, il est également utilisé à faible concentration, mais à température élevée (≈ 80 °C). Cependant dans les applications photovoltaïques, il n'y a pas de limitation sur l'épaisseur de silicium gravée contrairement à notre cas. En définitive, pour obtenir une forte rugosité, il faut travailler à faible concentration, avec un bain statique pour laisser les bulles accrochées à la surface et à faible température pour que la vitesse de gravure et le détachement des bulles soient lents. Il existe également d'autres sources de micro-masquages



(a) Rugosité engendrée par la croissance des bulles d'hydrogène ($0,25 \text{ g.g}^{-1} \text{ KOH/H}_2\text{O}$, 60°C).



(b) Micro-masque de résine au sommet d'une pyramide.

FIG. 5.6 : Mécanismes responsables de l'apparition de pyramides lors de la gravure du KOH.

qui dépendent de paramètres externes à la réaction tels que la contamination particulière ou organique. Par exemple, des résidus de résine après stripping³⁴ peuvent jouer ce rôle (voir figure 5.6(b)). Il en est de même pour des particules. Dans notre cas, la procédure de nettoyage utilisée (voir tableau 5.1) est suffisamment efficace pour s'affranchir de ces deux cas. On peut noter que l'ajout d'IPA réduit la rugosification alors que l'ajout d'ultrason peut soit augmenter la rugosité [232] soit la diminuer [239].

5.4.2 TMAH

Il existe également de nombreuses études concernant la rugosité produite lors de la gravure du silicium par TMAH [207, 209, 234, 236, 240, 241]. La majorité de ces études porte sur la diminution de cette rugosité comme pour le KOH. De la même façon que pour le KOH, il a été observé que la formation des pyramides était d'autant plus importante que la concentration et la température étaient faibles [207, 234]. L'ajout d'IPA [207] permet de réduire considérablement la formation des pyramides. Nous avons donc choisi de travailler sans ajout d'IPA avec une concentration relativement faible. De la même façon, nous préférons travailler à température ambiante pour limiter les cinétiques de gravure et augmenter ainsi les disparités.

5.4.3 Secco

Le choix des paramètres pour le Secco ne se pose qu'en terme de concentration du mélange initial par rapport à l'eau. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 5.2.3 page 75, le mélange se compose de [213, 214] :

- 1 volume de HF (49%),
- 1 volume de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,15 Mol./eau), 500 g/L de solution.

Nous avons choisi de travailler sans dilution afin que les cinétiques de gravure soient les plus rapides au niveau des défauts. En effet pour une forte dilution, la rugosification risque d'être moins importante. Malheureusement, l'étude bibliographique ne nous a pas permis de trouver les conditions pour lesquelles la rugosification était maximum avec le Secco. Cependant, nous avons travaillé à température ambiante afin de limiter la cinétique de gravure, mais à concentration

³⁴Étape technologique qui consiste à retirer la résine servant de masque lors des procédés de gravure ou de dépôt.

élevée afin de garantir une bonne rugosification. Il est important d'utiliser le mélange au moins 24H00 après préparation.

5.5 Caractérisation de la rugosité par AFM

La caractérisation de l'état de surface après gravure est réalisée à l'aide d'un AFM Digital Instrument Nanoscope 3000 Multimod en mode *tapping*. Chaque échantillon est analysé à plusieurs endroits en effectuant une succession d'images de taille croissante variant de 256 nm . à $14\text{ }\mu\text{m}$. de la même zone. Les résultats sont moyennés sur toutes ces mesures.

5.5.1 Topologie des surfaces

KOH

Tout d'abord, nous observons bien une rugosité sous forme pyramides aléatoirement répartis (cf. figure 5.7) dont la hauteur moyenne augmente linéairement en fonction du temps de gravure pour atteindre environ 300 nm . au bout de 15 minutes (cf. figure 5.8). La figure 5.9 montre l'évolution de la surface du silicium lors de la gravure dans le KOH. L'apparition de pyramides semble ne se produire qu'au bout de 5 minutes. Il est possible qu'avant cela, la profondeur de gravure ne soit pas assez importante pour les distinguer. Par la suite, la hauteur ainsi que la densité de ces pyramides ne cessent d'augmenter comme le montrent les figures 5.9(c), 5.9(d), 5.9(e) et 5.9(f).

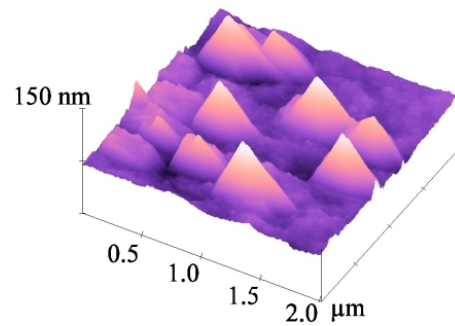


FIG. 5.7 : Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure KOH.

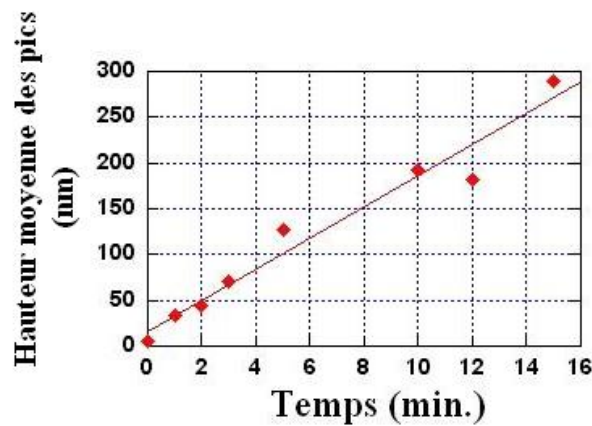


FIG. 5.8 : Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le KOH.

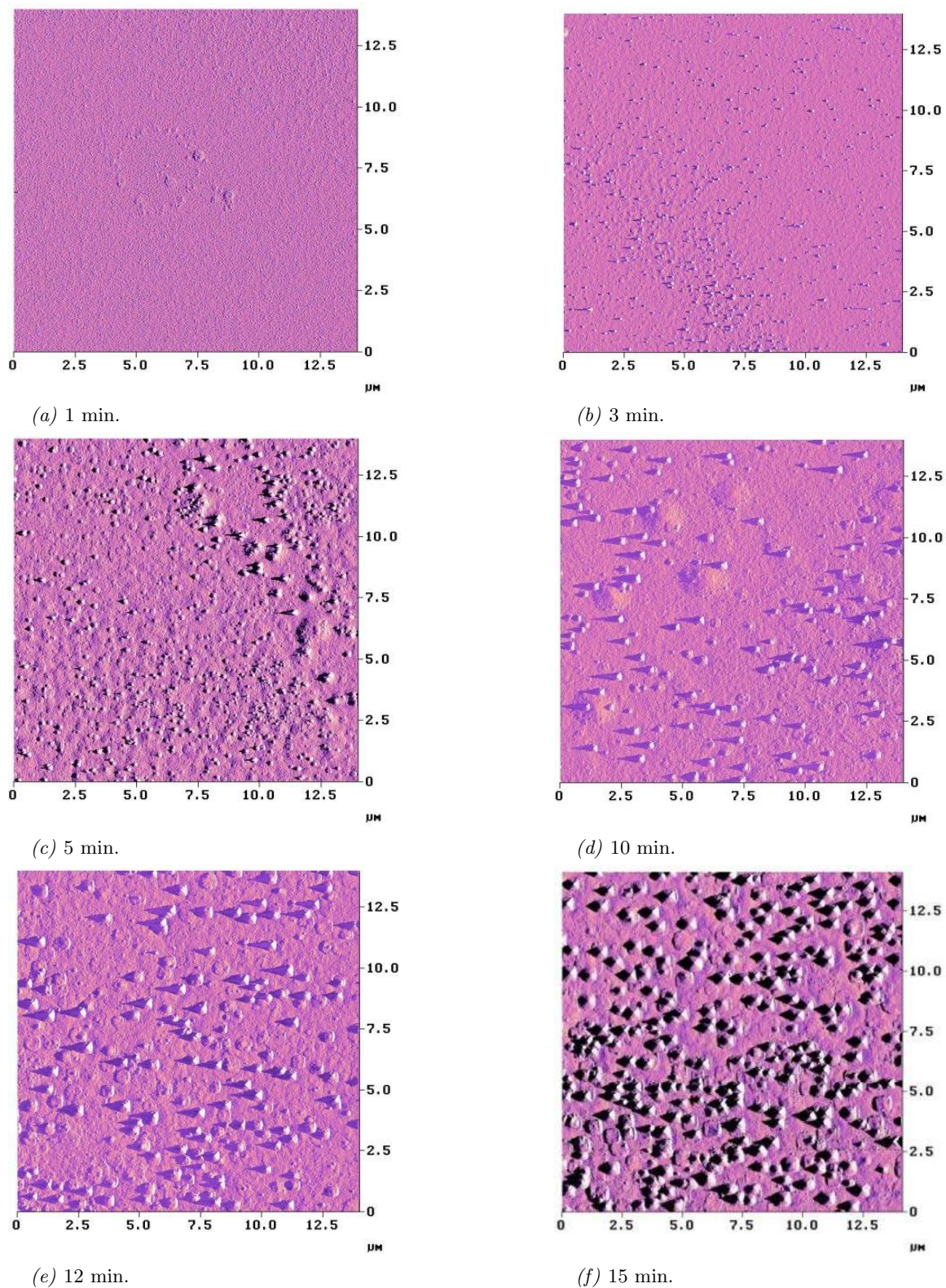


FIG. 5.9 : Évolution de la rugosité avec le KOH 30%.

TMAH

Contrairement à la gravure KOH, nous ne voyons pas apparaître de pyramides au cours de la gravure comme le montre la figure 5.12. Ceci semble être en contradiction avec les résultats de la littérature. Cependant, il faut remarquer que nous travaillons à température ambiante alors que dans la littérature le TMAH est utilisé à 80 °C, ce qui peut expliquer cette différence. La rugosité se présente plutôt sous forme de pics de faible largeur, il semblerait que l'attaque du silicium soit beaucoup plus homogène qu'avec le KOH. Ces pics ne présentent pas du tout des facettes comme avec le KOH. D'autre part, leur hauteur et donc la rugosité RMS est beaucoup plus faible que pour le KOH comme le montre la figure 5.11. Du point de vue de l'analyse morphologique, nous n'obtenons donc pas du tout la rugosité espérée comme pour le KOH. Outre la température, cela peut également provenir du produit lui-même puisque nous avons utilisé du TMAH commercial et nous ne savons pas s'il contient ou non des additifs pour limiter la rugosification.

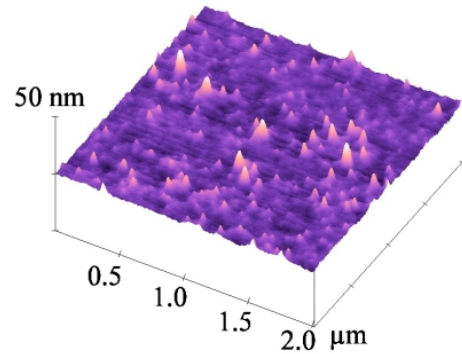


FIG. 5.10 : Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure TMAH.

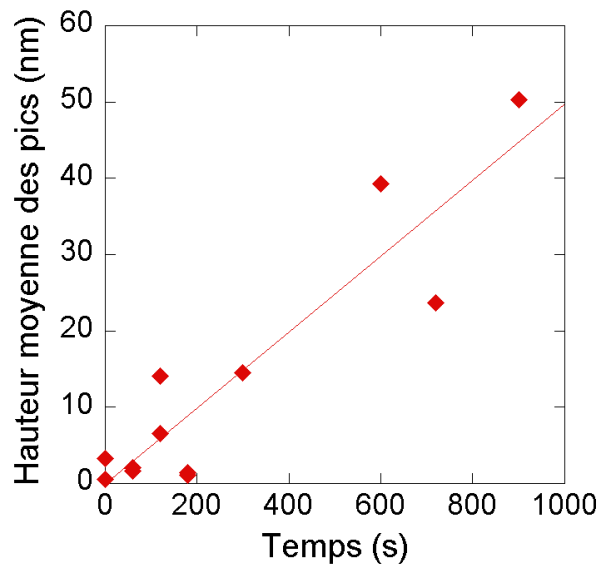


FIG. 5.11 : Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le TMAH.

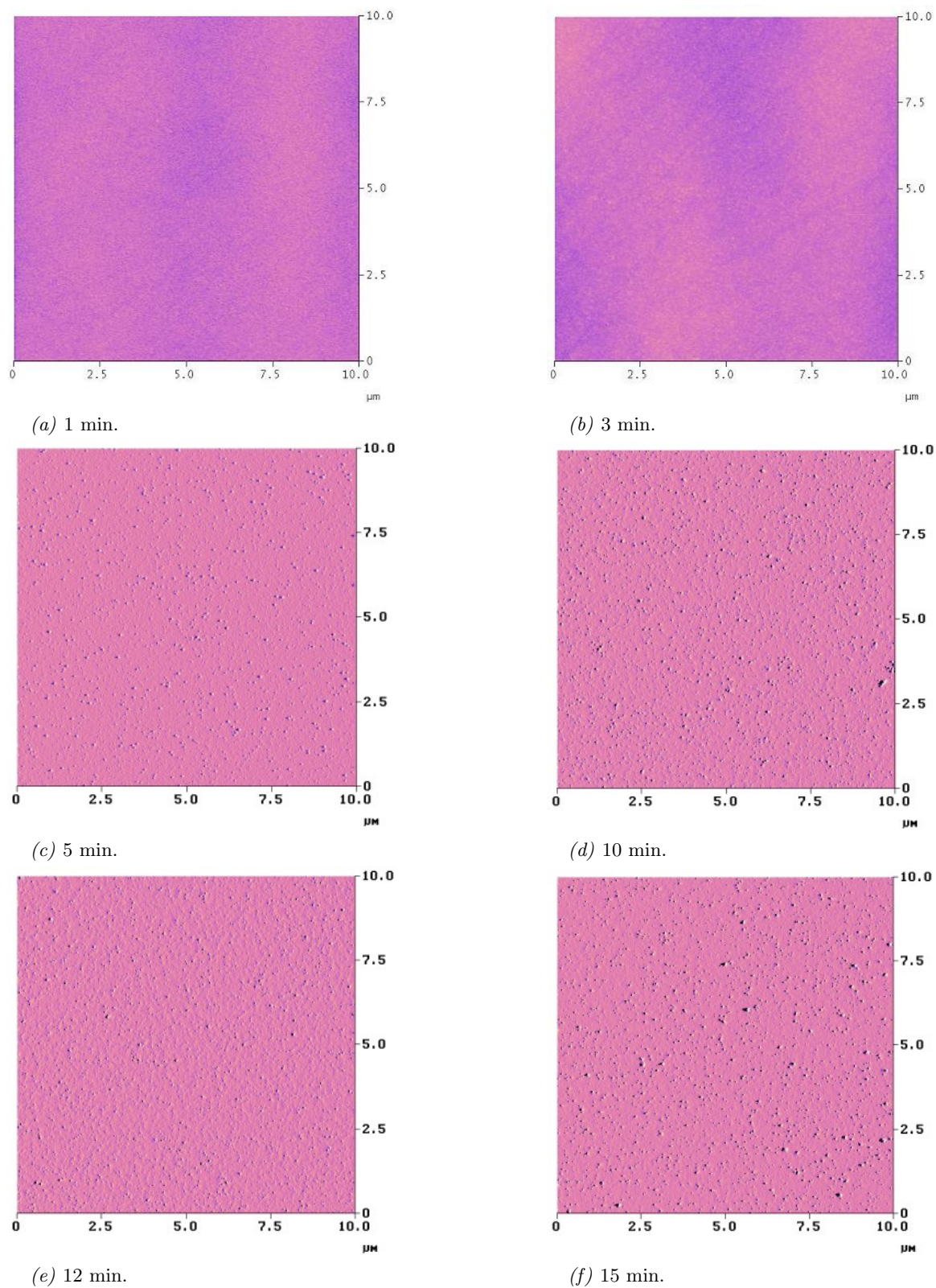


FIG. 5.12 : Évolution de la rugosité avec le TMAH 15%.

Secco

Comme le montre la figure 5.13 la rugosité obtenue avec le Secco est très différente. Elle apparaît sous forme de trous plus ou moins circulaires d'une dizaine de nm. de diamètre et de profondeur (voir figure 5.15), répartis aléatoirement à la surface de l'échantillon. Autour de ces trous, la surface présente une rugosité aléatoire sous forme de petits pics de 2 à 3 nm. de hauteur. La figure 5.16 montre l'évolution de la rugosité en fonction du temps de gravure. Ce n'est qu'au bout de 5 minutes de gravure qu'apparaissent ces trous. Ceci montre bien les mécanismes de gravure du Secco qui grave le silicium préférentiellement qu'au niveau des défauts. Il semble donc que les trous observés soit autant de défauts présents à la surface. Cependant, nous voyons que leur densité augmente en fonction du temps de gravure mais pas leur taille.

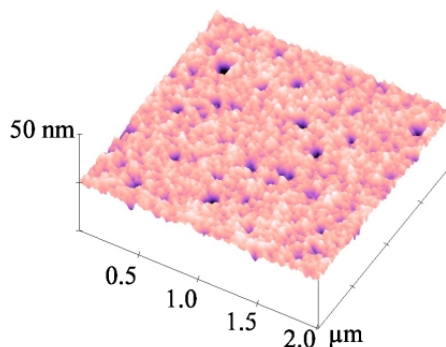


FIG. 5.13 : Rugosité du Si (100) observée à l'AFM après 10 min. de gravure Secco.

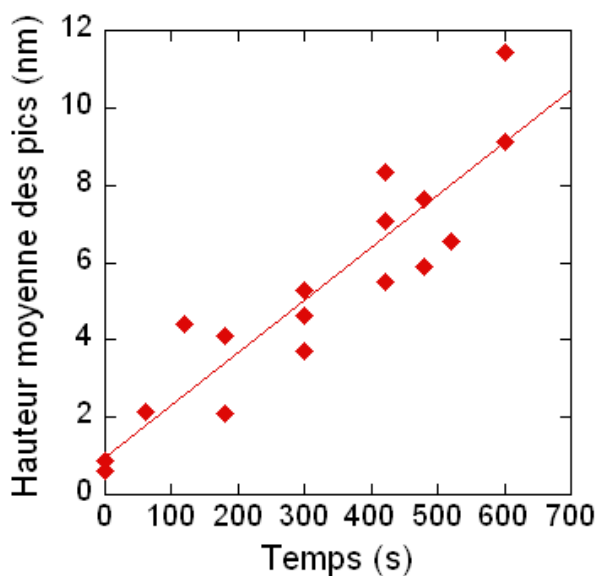


FIG. 5.14 : Évolution de la hauteur maximale des pics en fonction du temps de gravure dans le TMAH.

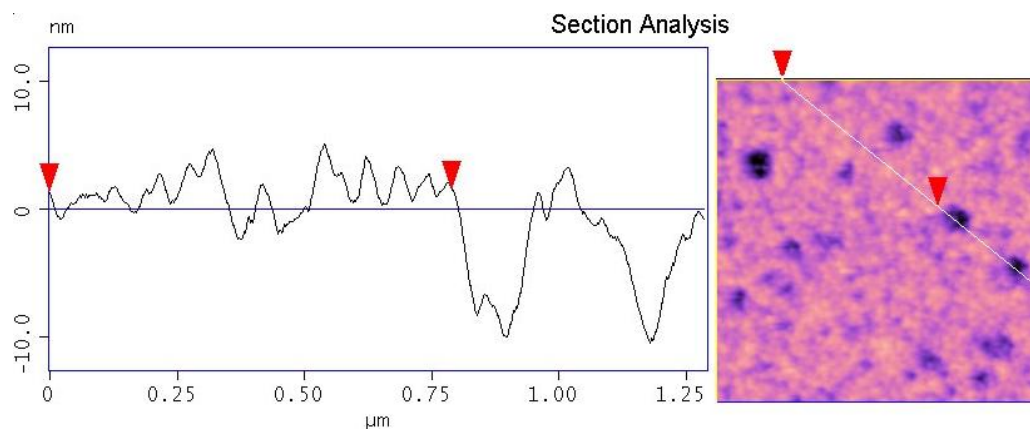


FIG. 5.15 : Profil montrant la profondeur des trous obtenus avec le Secco.

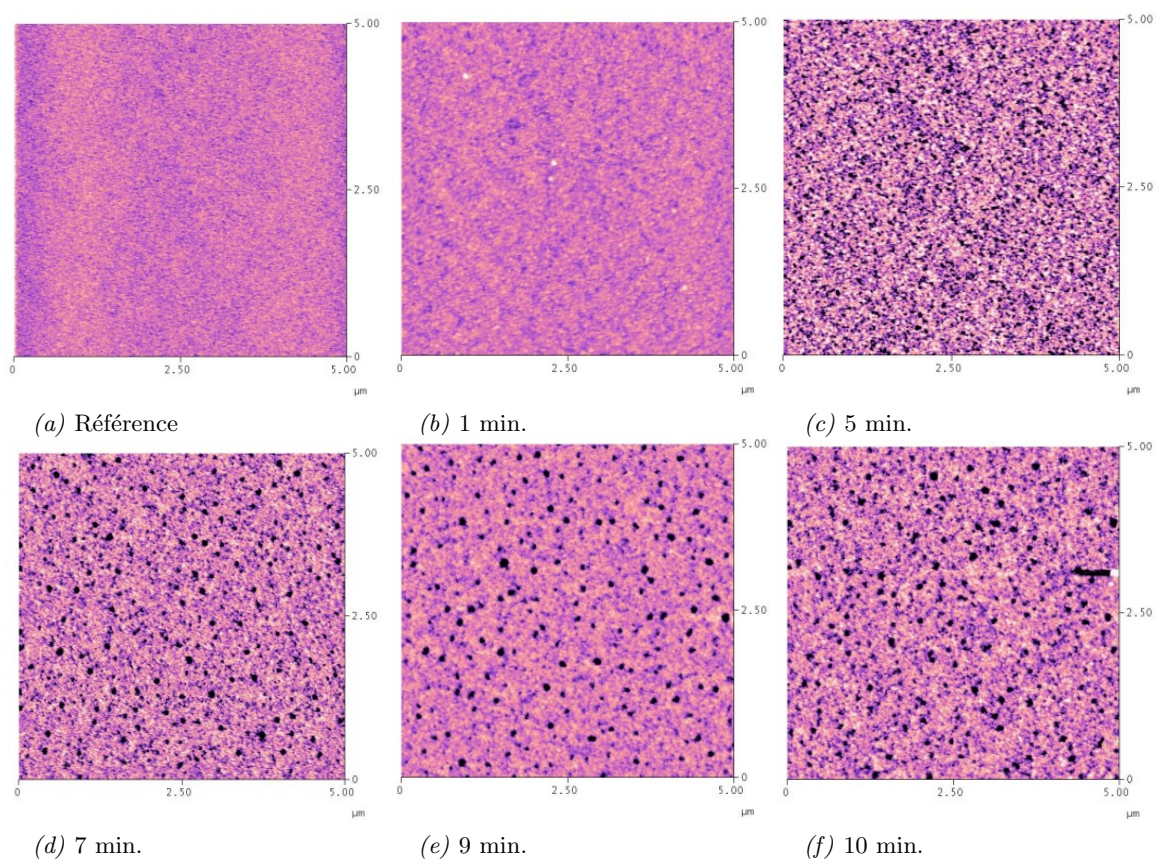


FIG. 5.16 : Évolution de la rugosité avec le Secco.

5.5.2 Isotropie de la surface

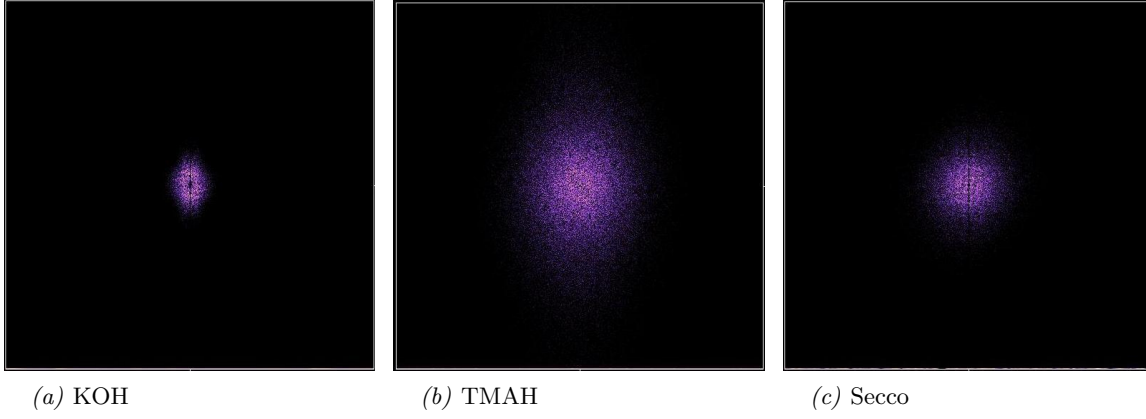


FIG. 5.17 : Transformée de Fourier en 2 dimensions de la surface de silicium (100) après 10 minutes de gravure.

La figure 5.17 montre la transformée de Fourier en deux dimensions de la surface du silicium après 10 minutes de gravure dans les trois solutions testées. Nous voyons que dans tous les cas la rugosité est isotrope. Il y a une faible anisotropie dans le cas du KOH mais cela peut provenir de l'acquisition. En effet, la pointe utilisée dans l'AFM pour analyser la surface après gravure KOH est elle même anisotrope. Elle présente un angle différent pour les deux facettes de la pyramide dans le sens du balayage (voir fig. 4.1).

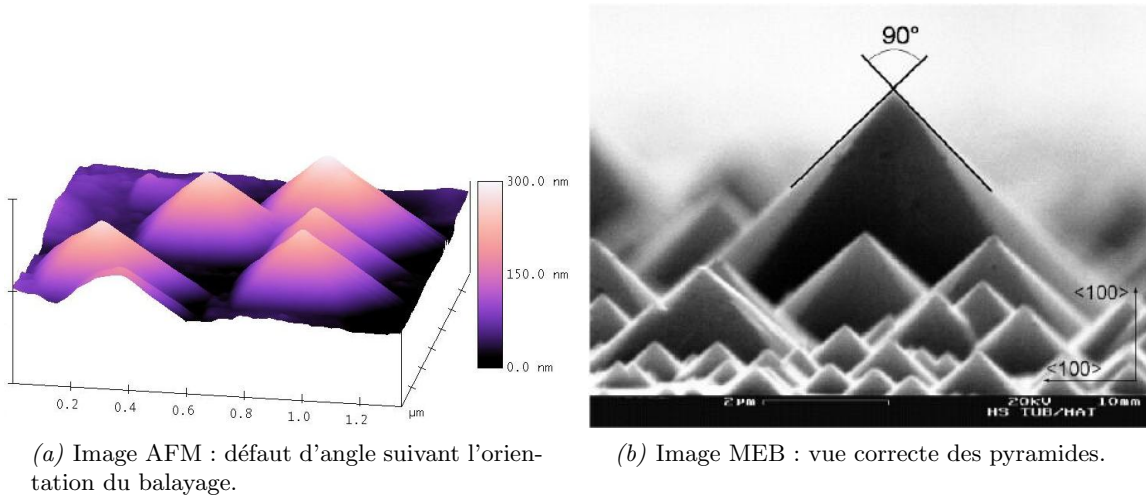


FIG. 5.18 : Pyramides formées lors de la gravure KOH.

Par conséquent, comme la surface observée à l'AFM est une convolution de la surface réelle et celle de la pointe (voir figure 4.3(a) page 55), l'anisotropie mesurée n'est pas celle de la surface mais celle de la pointe. D'autre part, la gravure KOH attaque préférentiellement les plans les moins denses, il ne reste donc plus que le plan dense (111). Comme la surface est orientée (100) l'angle au sommet des pyramides est forcément de 45° [200, 242] (voir figure 5.18).

5.5.3 Évolution de la densité spectrale de puissance (DSP)

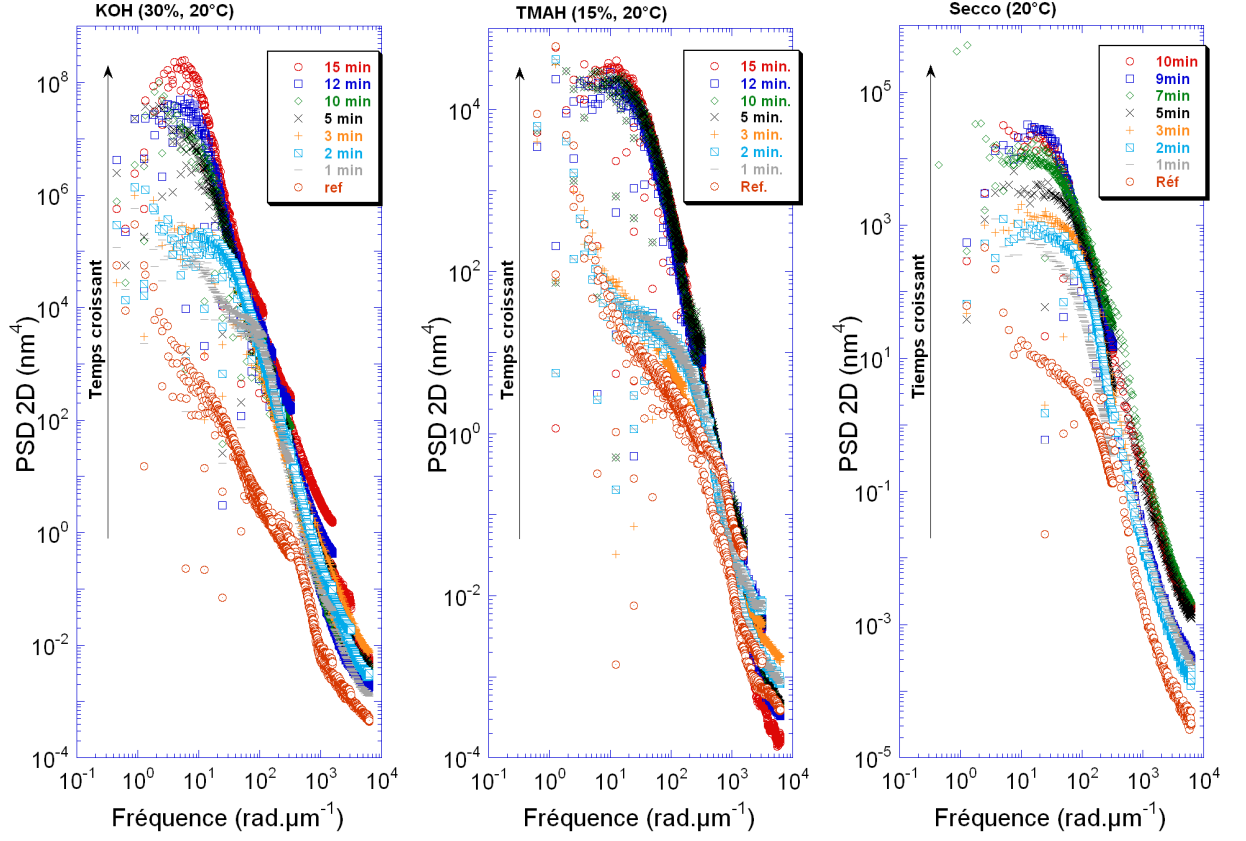


FIG. 5.19 : Évolution de la DSP 2D en fonction du temps.

L'analyse de la transformée de Fourier en 2 dimensions a montré que la rugosité obtenue avec les trois procédés de gravure était isotrope (voir figure 5.17). Par conséquent l'analyse de la densité spectrale de puissance (PSD) peut se faire en deux dimensions. La figure 5.19 donne l'évolution de la PSD pour chacun des trois procédés de rugosification.

On peut voir que la partie linéaire des DSP reste quasiment identique au cours de la gravure pour les trois procédés de gravure après un temps de stabilisation de 5 minutes environ. La pente (D_S) est différente de celle de l'échantillon de référence. Elle se stabilise autour de 2 pour le TMAH et le KOH avec de légères fluctuations. Cela montre que ces surfaces ne sont pas fractales. Alors que pour le Secco, la stabilisation se fait vers 2,3. La surface a donc une dimension fractale (dimension supérieure à 2). Dans le cas du KOH et du TMAH, le type de texture s'établit très rapidement, puisque la dimension ne varie plus au bout de 2 minutes de gravure. Dans le cas du Secco, ce n'est qu'au bout de 7 minutes. En ce qui concerne la longueur d'autocorrélation, son évolution est beaucoup moins chaotique pour les trois procédés. Après une croissance rapide, elle se stabilise au bout de 5 minutes pour le TMAH et le KOH et au bout de 8 minutes pour le Secco. Comme pour la rugosité RMS (voir paragraphe suivant), la longueur d'autocorrélation pour le TMAH et le Secco évolue de façon similaire. Alors que celle du KOH est nettement supérieure.

D'autre part, on observe une augmentation régulière du maximum atteint par la DSP pour chacun des procédés jusqu'à environ 5 minutes de gravure pour le KOH et le TMAH et 7

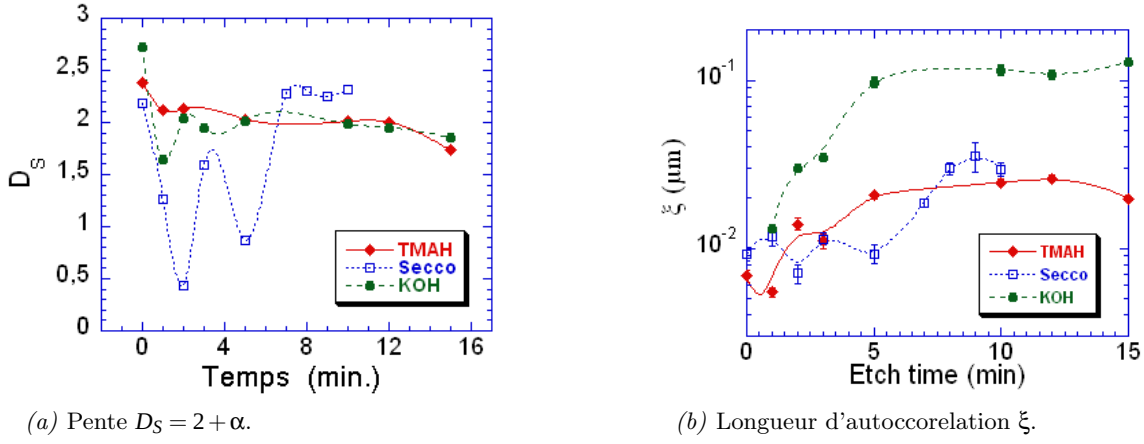


FIG. 5.20 : Évolution des paramètres de rugosité.

minutes pour le Secco. Ensuite, la DSP se stabilise. Ce résultat confirme bien l'évolution de la morphologie des surfaces observées sur les figures 5.9, 5.12 et 5.16.

En conclusion, l'étude des DSP souligne les différences entre les trois procédés de gravure. Elle montre également qu'il faut entre 5 et 7 minutes pour que la morphologie de la rugosité soit établie. Enfin, l'évolution de la longueur d'autocorrélation montre que le procédé le plus efficace pour minimiser la surface de contact devrait être le KOH.

5.5.4 Évolution de la rugosité RMS

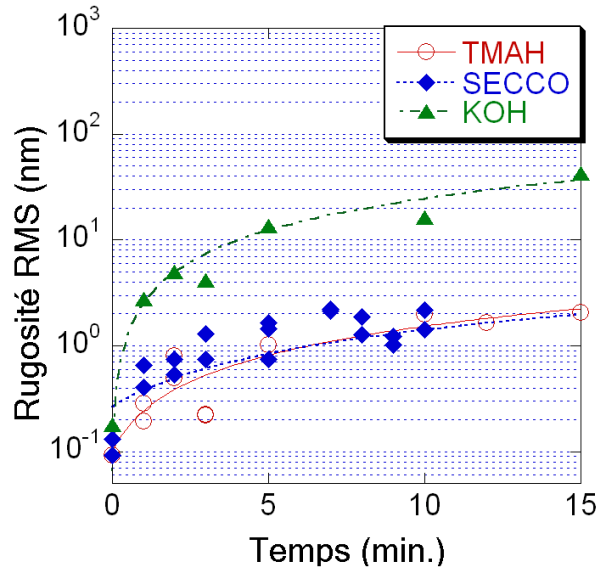


FIG. 5.21 : Évolution de la rugosité RMS en fonction du temps.

La figure 5.21 donne l'évolution de la rugosité RMS en fonction du temps gravure pour les trois procédés testés. Nous voyons qu'elle augmente linéairement en fonction du temps dans la plage de temps mesurée. Cependant, la rugosité obtenue avec le KOH est beaucoup plus

importante qu'avec le TMAH et le Secco. En effet, la rugosité RMS au bout de 10 minutes de gravure est proche de 20 nm. pour le KOH, alors qu'elle n'est que de 2 nm pour le TMAH et le Secco. Si l'on ne tient compte que de la valeur de la rugosité RMS, nous pouvons dire que le procédé le plus efficace est le KOH. Cependant, il faut relativiser ces mesures par rapport à l'épaisseur de silicium gravé.

5.6 Mesure des vitesses de gravure

Pour bien comparer les procédés de rugosification, il est nécessaire de connaître les vitesses de gravure de chacun d'eux. En effet, l'efficacité d'un procédé peut se définir comme le rapport entre la rugosité obtenue et l'épaisseur de silicium enlevé. Le plus efficace étant celui qui a le rapport le plus élevé. D'autre part il est important de connaître l'épaisseur de silicium qui sera enlevé par un procédé de gravure afin d'intégrer cette perte de matière soit dans la conception du microsysteme soit dans le traitement des résultats obtenus. Pour accéder à cette information, nous avons mesuré les vitesses de gravure de chacun des procédés.

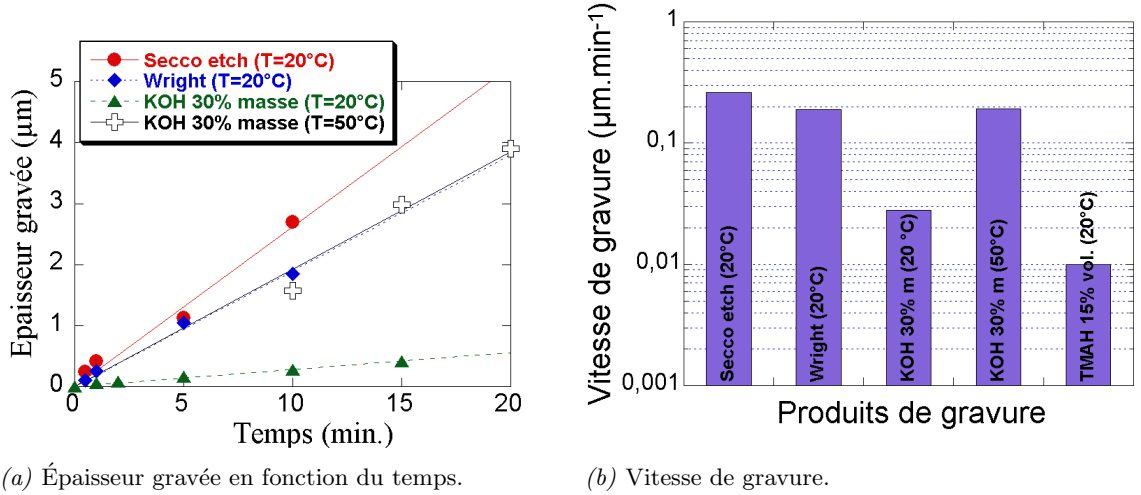


FIG. 5.22 : Mesures de la vitesse de gravure du Si (100) par différentes solutions.

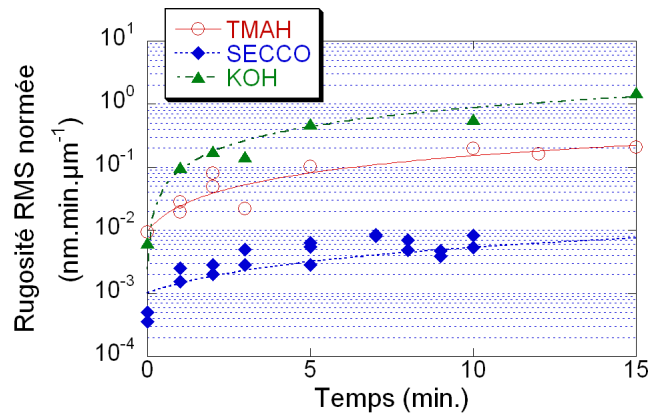


FIG. 5.23 : Comparaison du rapport rugosité (RMS)/vitesse de gravure pour les solutions testées.

Pour cela, nous avons utilisé des substrats de silicium identiques aux précédents sur lesquels une moitié de tranche est masquée par un oxyde. La tranche est ensuite plongée dans le bain de gravure. Après quoi l'oxyde est enlevé. A l'aide d'un profilomètre la différence d'épaisseur entre les deux moitiés de tranche est mesurée. L'opération est répétée plusieurs fois pour différents temps de gravure. La figure 5.22 donne l'épaisseur gravée en fonction du temps pour les différents procédés testés. La vitesse de gravure dans le TMAH à température ambiante n'a pas pu être mesurée, nous avons donc pris la valeur donnée dans la littérature [235, 243].

Dans ce cas si l'on représente l'évolution de la rugosité RMS divisée par l'épaisseur gravée en fonction du temps (voir figure 5.23), il apparaît que le procédé le plus efficace est le TMAH, ensuite vient le KOH et enfin le Secco. C'est normal, puisque la vitesse de gravure du silicium dans le TMAH à 20 °C est extrêmement faible par rapport au KOH et au Secco (inférieure de plus d'un ordre de grandeur).

5.7 Conclusion et synthèse.

En conclusion, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir différents types de rugosité par gravure humide du silicium : sous forme de pyramides, de pics ou bien de trous. Chacune de ces morphologies de surface devrait avoir un impact différent sur l'adhésion. D'autre part nous voyons qu'il est possible de contrôler la hauteur moyenne des pics par le temps de gravure. Cependant, il faut attendre un peu plus de 5 minutes pour que l'état de surface soit homogène et stabilisé en terme de rugosité. Par conséquent, nous pourrions travailler sur des temps de rugosification de l'ordre de 10 minutes. Avec les procédés testés, il est donc possible de balayer une grande plage de rugosité. Enfin, si l'on compare les rugosités obtenues aux résultats théoriques du chapitre 2, page 25, il ne devrait pas être nécessaire de rugosifier beaucoup pour que les forces d'adhésion diminuent fortement.

Enfin, nous n'avons pas présenté ici tous les procédés explorés pour rugosifier le silicium mais uniquement ceux qui nous ont permis d'obtenir des résultats probants. Cependant, il existe encore un grand nombre de procédés à explorer pour rugosifier le silicium par voie humide (voir paragraphe 5.2 page 73) en utilisant d'autres mélanges de produits et (ou) en faisant varier les concentrations et la température du bain. C'est le cas par exemple du TMAH et du KOH, pour lesquels il faudrait travailler à beaucoup plus faible concentration pour augmenter encore la rugosité. Cependant cela nécessiterait des temps de gravure beaucoup plus longs, ce qui peut être gênant pour un procédé industriel. Une autre possibilité serait de travailler à température plus élevée, mais nous n'étions pas équipés pour cela. Il reste donc beaucoup de travail pour optimiser la rugosification du silicium par voie humide.

Mesure des forces d'adhésion

Nous avons vu dans les chapitres précédents les mécanismes responsables de l'adhésion des microstructures lors de la phase de libération. Par un calcul théorique, nous avons montré que cette énergie d'adhésion pouvait être réduite par une augmentation de la rugosité des surfaces. Puis nous avons présenté trois méthodes permettant d'augmenter la rugosité du silicium par une gravure humide. Si l'on veut réduire la stiction, il faut pouvoir mesurer les forces d'adhésion. Pour cela nous avons utilisé les deux méthodes décrites dans le chapitre précédent. Nous présenterons dans un premier temps les résultats expérimentaux obtenus avec le Dynamic Surface Force Apparatus (DSFA). Puis dans un deuxième temps, l'étude de la stiction à l'aide des microstructures tests en s'attachant tout d'abord à mesurer l'influence de la tension de surface du liquide puis celle de la rugosité sur le collage.

Sommaire

6.1	Mesures macroscopiques à l'aide du DSFA	93
6.1.1	Réalisation d'un barreau de silicium monocristallin à extrémité sphérique	94
6.1.2	Conception des supports d'échantillon	95
6.1.3	Protocole expérimental	97
6.1.4	Résultats	99
6.1.5	Discussion	103
6.1.6	Perspectives : contact en cylindres croisés	105
6.2	Mesure microscopique à l'aide de microstructures	107
6.2.1	Effet de la tension de surface du liquide	107
6.2.2	Effet de la rugosité	114
6.3	Conclusions	117

6.1 Mesures macroscopiques à l'aide du DSFA

Pour effectuer la mesure des forces d'adhésion avec le DSFA, nous avons besoin d'une surface courbe en contact avec une surface plane. Ces deux surfaces doivent être en silicium monocristallin.

6.1.1 Réalisation d'un barreau de silicium monocristallin à extrémité sphérique

Alors qu'il est très facile d'obtenir un plan de silicium monocristallin ayant une rugosité de l'ordre des dimensions atomiques (voir chapitre 5 page 76), il n'en est pas de même pour une surface courbe. Évidemment, ce type d'échantillon en silicium monocristallin n'existe pas. Nous avons donc entrepris de fabriquer une portion de sphère dont la rugosité de surface soit égale à celle des plans de silicium. Pour que cet échantillon puisse se monter sur la machine de force, il doit avoir la forme d'un barreau, dont la longueur doit être suffisante pour permettre le rapprochement manuel de la sphère à quelques centaines de microns du plan. Cinq barreaux ont été carottés dans un lingot de silicium monocristallin. La longueur maximale obtenue a été de 5 cm. de long. Pour des longueurs supérieures, les barreaux se brisent lors du carottage. Le diamètre des barreaux est de 6 mm. Concernant l'état de surface de la portion de sphère, l'objectif est d'atteindre une rugosité égale à celle des tranches de silicium ($\approx 0,16 \text{ nm RMS}$) obtenue par des méthodes de polissage mécano-chimique (CMP³⁵). En appliquant les mêmes méthodes, il devrait être possible, a priori, d'obtenir le même état de surface pour l'extrémité courbe du barreau. La longueur totale tombe alors à 4 cm comme le montre la figure 6.1. Il était important d'obtenir une surface courbe avec un petit rayon de courbure afin de s'assurer d'un bon contact entre le plan et la sphère. Le polissage a été fait manuellement en utilisant les mêmes produits que pour la CMP jusqu'à l'obtention d'une surface de qualité miroir sans rayures apparentes. Même si à l'œil la surface semble parfaite, elle ne l'est pas au microscope optique comme le montre la figure 6.2. Il reste un certain nombre de rayures que nous ne sommes pas arrivés à enlever. Cette rugosité est trop importante pour espérer faire des mesures avec le DSFA. D'autre part nous avons effectué des mesures AFM de la surface polie (voir figure 6.3) afin de voir la rugosité à faible échelle. Nous voyons que la surface est très contaminée en particules. Les *rayures* observées à l'AFM sont dues à un défaut de l'équipement puisqu'elles se retrouvent comme parasites sur l'image en amplitude (voir figure 6.3(b)). Les particules sont visibles sur les deux images, elles sont donc bien présentes. Cette forte contamination, mais aussi la présence de telles rayures, s'explique par le fait que le polissage n'a pas été fait en environnement ultra-propre. Si nous voulons atteindre un bon niveau de polissage, il faut polir l'échantillon en salle blanche avec des outils appropriés.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à diminuer cette rugosité à un niveau acceptable pour le DSFA. Par ailleurs, le temps nous a manqué pour optimiser le polissage jusqu'à obtenir une surface de faible rugosité. Enfin, vu la difficulté de fabrication de ces barreaux de silicium et du polissage, nous avons abandonné cette voie. Cependant, comme nous avons réussi à obtenir une surface plane de silicium avec une rugosité égale à la rugosité atomique, nous avons décidé d'effectuer les mesures d'adhésion avec un barreau en verre fondu et un plan de silicium.



(a) Vue d'ensemble.



(b) Surface polie.

FIG. 6.1 : Photos d'un barreau de silicium.

³⁵Chemical Mechanical Polishing.

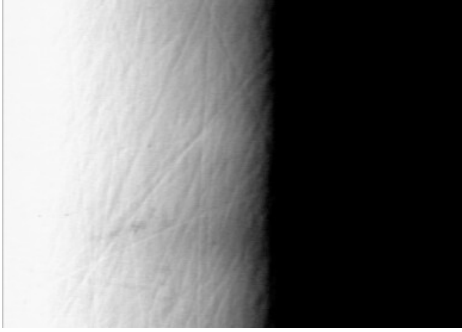


FIG. 6.2 : Vue au microscope optique de la surface polie (grossissement $\times 100$).

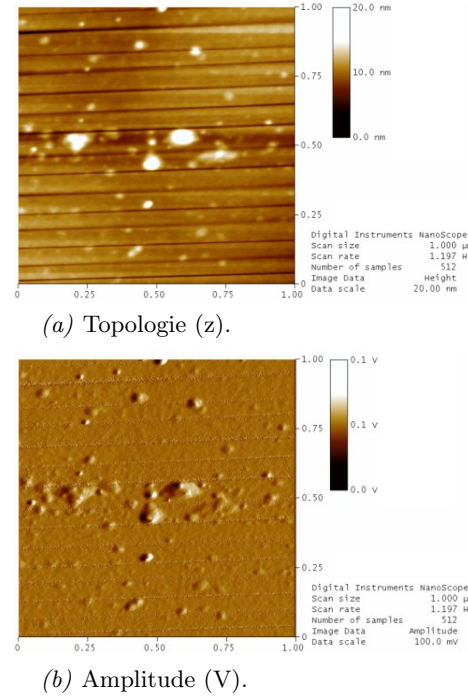


FIG. 6.3 : Mesure AFM de l'état de surface du barreau après polissage.

6.1.2 Conception des supports d'échantillon

Le DSFA est un appareil de laboratoire entièrement développé par l'équipe d'Élisabeth Charlaix et les thésards successifs travaillant sur cette machine. Cette machine présente donc l'énorme avantage d'être facilement modifiable afin de s'adapter à notre mesure. Nous avons donc travaillé en étroite collaboration avec l'équipe en charge du DSFA³⁶ afin de concevoir les pièces nécessaires. La réalisation des supports d'échantillon n'est pas une chose anodine. En effet, pour que la machine fonctionne au mieux, le matériau constitutif des pièces doit être à la fois le plus léger possible tout en étant le plus raide possible. Ceci vient du principe de la mesure (voir section 4.2 page 60 et [31]). Par conséquent, le matériau doit avoir le rapport E/ρ le plus élevé possible (E le module d'Young et ρ la masse volumique). D'autre part, la morphologie de la pièce doit être dessinée de façon à remplir les conditions précédentes tout en minimisant le volume de matière utilisé. Enfin, il est préférable que les supports d'échantillon soient en une seule partie afin de minimiser les raideurs parasites liées aux assemblages. Il faut également tenir compte de la dilatation thermique du matériau. En effet l'enceinte contenant le DSFA n'est pas contrôlée thermiquement et les temps d'expériences sont relativement longs comme nous le verrons dans la description du protocole expérimental. En conséquence, nous avons porté notre choix sur un alliage d'aluminium fabriqué par Pechiney dont les spécificités sont données dans le tableau 6.1.

L'ensemble des pièces a été dessiné et fabriqué par Serge Giroud de l'atelier mécanique du DTS³⁷. Son expertise nous a été précieuse pour concevoir ces supports d'échantillon, dont la

³⁶Élisabeth Charlaix, Cécile Cottin-Bizonne, Michel Monchanin et Audrey Steinberger, LPMCN, Université Lyon 1.

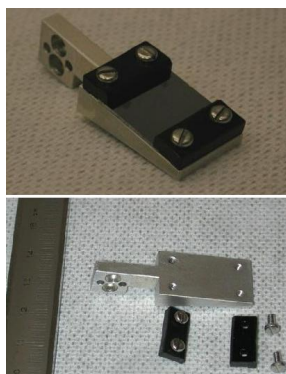
³⁷Département des Technologies Silicium, CEA-LETI Grenoble.

Désignation	Masse volumique (g/cm^3)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.^{\circ}C^{-1}$)	Dilatation thermique ($\times 10^{-6}.^{\circ}C^{-1}$)	Module d'Young (MPa)
7075	2,80	140	23	72 000

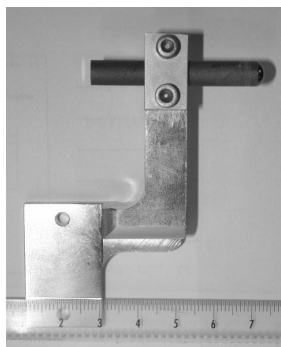
TAB. 6.1 : Caractéristiques de l'alliage d'aluminium utilisé pour la fabrication des supports d'échantillon.

figure 6.4 montre les photos.

Le barreau de silicium est maintenu au moyen d'un mors serré par deux vis (voir figure 6.4). Ce système permet de régler rapidement la position du barreau. Ce paramètre est important car l'installation des échantillons sur la machine doit se faire le plus rapidement possible afin de limiter la contamination. D'autre part, il a été dimensionné de façon à garantir une bonne fixation. Le barreau ne doit pas bouger lors de l'expérience. En ce qui concerne l'échantillon de silicium plan, nous avons opté pour une fixation au moyen de deux mors en plastique afin de minimiser la formation de particules de silicium qui sont générées avec des mors en métal. Or nous avons vu que les particules rendent la mesure impossible. Le plastique choisi répond aux mêmes critères que le métal à savoir un fort rapport E/ρ (voir tableau 6.2). Le support a été dimensionné pour accepter des échantillons de 1 cm^2 .



(a) Pour le plan de silicium.



(b) Pour le barreau de silicium.

FIG. 6.4 : Photographie des supports d'échantillon fabriqués pour le DSFA.

Matériau	POM
Température d'utilisation maximale	140°C
Température d'utilisation en continu	-40°C à 110°C
Module d'élasticité	Flexion 31 000 $kg.cm^{-2}$ Traction 32 000 $kg.cm^{-2}$
Résistance à la traction	705 $kg.cm^{-2}$
Allongement à la rupture	40 %
Masse volumique	$1,42.10^{-3}\text{ kg.cm}^{-3}$

TAB. 6.2 : Caractéristiques mécaniques et thermiques du polymère utilisé pour les mors.

6.1.3 Protocole expérimental

Préparation des échantillons

Nous avons donc travaillé dans une configuration sphère-plan pour l'étude de l'adhésion avec le DSFA. La première étape consiste à préparer les échantillons. En ce qui concerne l'échantillon plan de silicium, la procédure de nettoyage est identique à celle décrite dans le chapitre 5 page 76, puisque nous avons pu vérifier que ce procédé garantit l'obtention d'une surface non contaminée en particule et de faible rugosité (0,16 nm. RMS) (voir figure 5.3 page 78). L'échantillon est préparé en salle blanche au LETI et les procédés de nettoyage se font dans du matériel conditionné de façon à supprimer toute source éventuelle de contamination. Une fois l'échantillon nettoyé, il est monté sur le porte échantillon, comme le montre la figure 6.4 puis l'ensemble est placé dans une boîte et emballé sous vide. La boîte, ainsi que les pièces du support d'échantillon sont nettoyées également en salle blanche suivant la procédure :

1. 10 minutes dans de l'IPA³⁸ (VLSI³⁹) avec ultrasons.
2. 10 minutes de rinçage EDI⁴⁰ ultra-pure.
3. 10 minutes dans de l'IPA avec ultrasons.
4. 10 minutes dans de l'IPA avec ultrasons, avec changement de bain.
5. le séchage se fait par évaporation

Le tout est immédiatement transporté sur Lyon où se trouve la machine de force. Il est important que le délai entre la préparation de l'échantillon et la mesure soit le plus court possible afin d'effectuer les mesures avant la croissance de l'oxyde natif du silicium (≈ 1 jours 1/2 à l'air [244–246])⁴¹. La préparation décrite ci dessus se fait donc tôt le matin pour pouvoir installer l'échantillon sur la machine en fin de matinée.

La préparation du barreau de verre se fait en même temps par l'équipe de Lyon. Le barreau est découpé à la longueur voulue. Une boule est formée à une de ses extrémités par flambage. La tension de surface du verre fondu garantit l'obtention d'une surface avec une rugosité très faible (< 1 nm. RMS) lors du refroidissement. Le barreau subit ensuite la procédure de nettoyage suivante :

1. Un premier nettoyage dans un mélange d'eau dé-ionisée ultrapure (EDI) et d'un savon (Micro 90), avec ultrasons, pendant 30 minutes, à 60 °C.
2. Un rinçage à l'EDI pendant 5 minutes.
3. Un deuxième nettoyage, identique au premier.
4. Un rinçage à l'EDI pendant 5 minutes.
5. Un rinçage dans l'IPA pendant 5 minutes.
6. Enfin, un séchage par simple évaporation.

L'EDI utilisée est produite par un dispositif Millipore Direct-Q TM.3. équipé d'un filtre à 0,22 μm . Sa résistivité est de 18,5 $M\Omega\cdot\text{cm}$. L'ensemble de ces opérations est faite dans une hotte à flux laminaire filtré afin de réduire les risques de contamination. Malheureusement, le LPMCEN ne possède pas encore de salle blanche ce qui rend la préparation des échantillons délicate. D'autre part, la zone de nettoyage étant éloignée de la machine de force, il faut donc faire le transport des

³⁸Isopropanol.

³⁹Very Large System Integration, norme définissant le niveau de contamination.

⁴⁰Eau dé-ionisée

⁴¹Une fois plongé dans le dodécane, la vitesse de croissance de l'oxyde n'est pas connu mais doit être quasiment nulle vu l'absence d'eau dans celui-ci.

éléments dans une boîte. La boîte et les outils nécessaires au montage des supports d'échantillon sont également nettoyés.

Les supports d'échantillon sont ensuite montés sur la machine qui se trouve dans un environnement propre. Elle est confinée dans un caisson fermé et connecté à un flux d'air filtré qui permet de maintenir l'environnement propre en particules (voir figure 6.5). Il est toutefois coupé lors des mesures car il crée trop de perturbations. La machine et l'instrumentation optique sont montées sur une table antivibration. L'ensemble se trouve dans une pièce fermée hermétiquement avec des règles d'utilisation strictes, semblables à celles pratiquées en salle blanche.

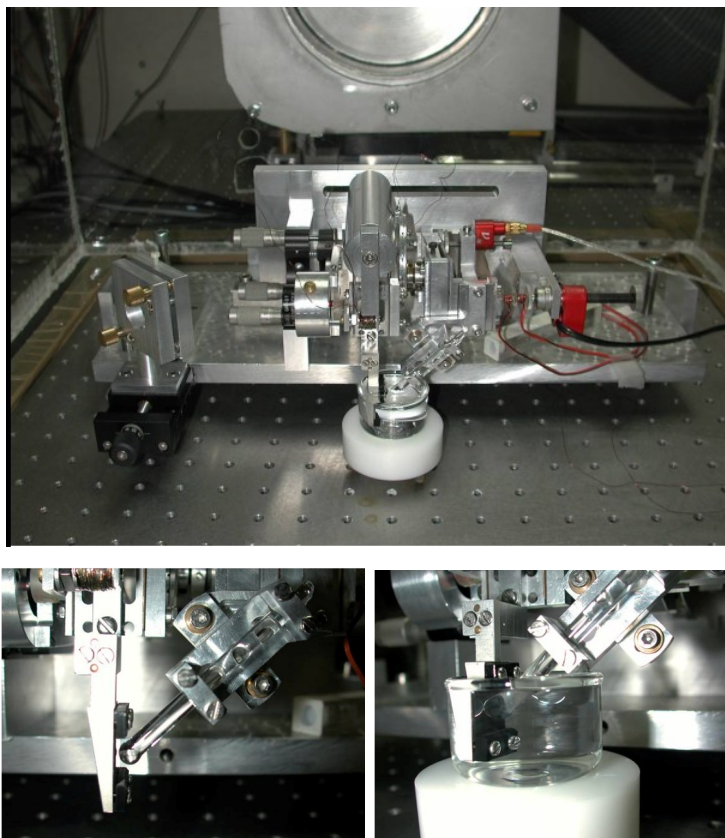


FIG. 6.5 : Photos du DSFA avec un contact sphère-plan verre-Si installé.

Une fois les échantillons installés, un premier rapprochement manuel des surfaces à une centaine de microns est effectué. L'expérience se fait en immersion afin de mesurer les forces d'adhésion en milieu liquide. L'échantillon de silicium, son support et l'extrémité sphérique du barreau sont immergés dans un bécher contenant du dodécane (voir la figure 6.5). Nous avons utilisé du dodécane car il faut un produit non volatil compte tenu du temps nécessaire aux mesures (plusieurs jours). D'autre par, nous utilisons un alcane car son comportement vis à vis de l'adhésion devrait se rapprocher de celui des produits utilisés pour le séchage des microsystemes : IPA, acétone, pentane, etc... (cf. chapitre 3 page 35). Nous l'utilisons également parce que son comportement en machine de force est très bien connu de l'équipe du LPMCEN. Une fois les échantillons installés, il faut que l'appareil se stabilise thermiquement et mécaniquement. Cette stabilisation prend plusieurs heures (entre 6H00 et 10H00).

Une fois l'appareillage stabilisé, il faut approcher les surfaces jusqu'au contact. Cette approche se fait avec une vitesse de plusieurs centaines d'Å.s⁻¹, ce qui est "rapide" par rapport

à la vitesse utilisée pour mesurer l'adhésion ($< 10 \text{ Å.s}^{-1}$). Lorsque le contact est détecté par une augmentation brusque de la force d'interaction, on éloigne les surfaces. Trouver le contact permet ensuite de gérer les vitesses d'approche de façon à ce que le temps nécessaire à chaque mesure soit le plus court possible. La mesure se fait donc par une première approche rapide ($\approx 100 \text{ Å.s}^{-1}$) des deux surfaces. Juste avant le contact, la vitesse est réduite à un maximum de 10 Å.s^{-1} afin de bien observer l'adhésion s'il y en a. Une fois le contact établi, on laisse les surfaces sous charge normale afin d'être sûr de chasser la totalité du liquide. Cette charge se mesure à l'intensité de la force de compression mesurée. Puis on immobilise les deux surfaces dans le contact quelques minutes. Le retrait se fait à la même vitesse. S'il y a de l'adhésion, on observe une courbe de force caractéristique qui présente un hystérésis. En effet, une force négative (d'attraction) est observée lors du retrait des surfaces ce qui fait que la courbe d'avancée et de retrait ne se superposent pas comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Cette première expérience est ensuite rapidement dépouillée afin de savoir si le contact est *propre* et si l'on peut travailler avec. Si c'est le cas, une série d'aller retour est effectuée en faisant varier la vitesse, la charge normale ainsi que le temps de contact ; ceci afin d'exploiter au maximum l'expérience. Une fois ces mesures effectuées, le système est calibré afin de mesurer les raideurs parasites et la dérive. Ces deux mesures sont indispensables pour extraire la courbe de force en fonction de la distance de séparation. Pour cela, les surfaces sont éloignées à l'infini⁴². Dans ces conditions, on reproduit l'expérience d'avancée et de retrait afin de mesurer la réponse du système. Ceci permet de mesurer les raideurs parasites. Quant à la mesure de la dérive, elle se fait après chaque mesure d'adhésion en laissant le système statique (sans excitation des céramiques piézoélectriques) et en mesurant optiquement le déplacement. Cette calibration est très importante car elle permet de remonter à la mesure réelle de la force d'adhésion. Mais pour que l'exploitation soit possible, la dérive impose de limiter le temps des expériences à quelques jours. Par conséquent, l'exploitation d'un contact n'excède pas une semaine.

La description détaillée du protocole expérimental permet de se rendre compte de la difficulté de ces mesures. Les constantes de temps incompressibles pour la mise au point et la réalisation des expériences font que nous n'avons pu faire que quelques mesures. Nous avons cependant pu obtenir quelques résultats que nous allons maintenant présenter.

6.1.4 Résultats

Première série de mesures

La première série de mesures n'a pas permis d'observer d'adhésion entre les surfaces de silicium et de verre. Cet échec n'était pas dû à une surface contaminée en particules puisque par ailleurs nous avons fait une mesure hydrodynamique correcte qui a permis de montrer que la vitesse de glissement⁴³ du dodécane sur le silicium était nulle (voir figure 6.6). Pourquoi n'avons-nous pas mesuré d'adhésion ?

Les vitesses d'approche et de retrait utilisées pour cette mesure sont de 10 Å.s^{-1} et le temps de contact de 5 minutes. Ces paramètres expérimentaux sont ceux habituellement utilisés pour un contact verre/verre. Nous avons émis l'hypothèse que ces vitesses étaient trop importantes et que le temps de contact était trop court pour observer de l'adhésion. Afin de vérifier cela, nous avons mesuré l'angle de contact du dodécane sur une surface de silicium ayant subi la même préparation de surface (voir chapitre 5 page 76). Les valeurs obtenues sont de 4° pour l'angle d'avancée et $\cong 0^\circ$ pour l'angle de recul. Le dodécane est donc parfaitement mouillant sur

⁴²à une distance telle qu'il n'y a plus d'interaction entre les deux surfaces.

⁴³Pour en savoir plus sur l'étude de la vitesse de glissement à l'échelle nanométrique voir [41, 247]

silicium.

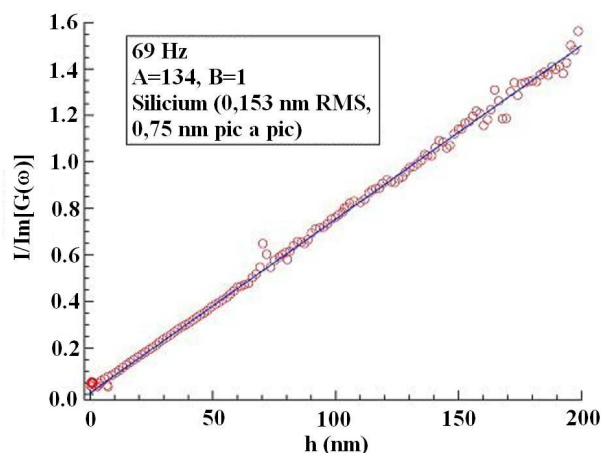


FIG. 6.6 : Mesure de la vitesse hydrodynamique en fonction de la distance entre les surfaces.

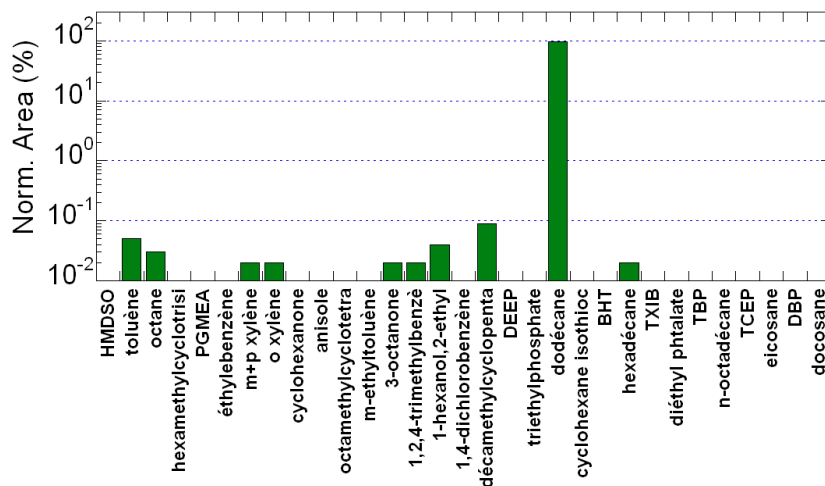


FIG. 6.7 : Mesure de la contamination du silicium par le dodécane.

D'autre part, nous avons mesuré la contamination organique d'un échantillon de silicium ayant passé 24H dans du dodécane. Cette mesure a été faite par TD-GCMS⁴⁴. La figure 6.7 montre que la surface de silicium contient une très forte proportion de dodécane. Les autres composés proviennent des impuretés contenues dans le produit utilisé. Ce qui correspond à une densité d'atome de carbone par unité de surface de : $4,03.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, soit un empilement de plusieurs couches atomiques de dodécane. Cette mesure confirme le fait que le dodécane a une grande affinité avec la surface de silicium. Par conséquent, il est "difficile" de le chasser pour établir le contact. Dans cette expérience, nous avons simplement écrasé les dernières couches de molécules de dodécane entre les surfaces sans les chasser. Pour pouvoir mesurer l'adhésion, il

⁴⁴Thermo Desorbition Gaz Chromatography Mass Spectroscopy.

faut diminuer la vitesse d'approche et augmenter le temps de contact. Pour plus de sûreté, nous pouvons également augmenter la charge de contact.

Deuxième série de mesures

Expérience N°	Type	Vitesse d'ap- proche ($\text{\AA.s}^{-1}$)	Vitesse de re- trait ($\text{\AA.s}^{-1}$)	Durée du contact (min.)	Remarques
1	hydrodynamique	-	-	-	panne d'ordina- teur !
2	hydrodynamique	5	5	-	-
3	calibration	-	-	-	$V_{\min} = -6,986V$, $V_{\max} = 7,5034V$
4	adhésion	2	1	15	-
5	adhésion	2	2	5	-
6	adhésion	5	2	0	-
7	adhésion	2	2	50	-
8	adhésion	2	2	10	2 aller-retours, avec 2 contacts de 10 min.
9	calibration	-	-	-	-
10	adhésion	50	50	0	-

TAB. 6.3 : Paramètres expérimentaux utilisés lors de la deuxième série de mesure d'adhésion.

Au vu de ces résultats, nous avons effectué une deuxième série de mesures en modifiant les paramètres expérimentaux. Nous avons diminué les vitesses d'approche et de retrait jusqu'à $1 \text{\AA.s}^{-1}$ ⁴⁵. Nous avons également augmenté la charge et le temps de contact. Ainsi, nous espérons chasser le dodécane de l'espace entre les deux surfaces afin de leur permettre d'interagir et de mesurer la force d'adhésion. Les paramètres expérimentaux utilisés sont présentés dans le tableau 6.3.

Nous avons commencé comme pour la première série par une mesure hydrodynamique (N° 1 et 2). Cette mesure intéresse plus particulièrement l'équipe du LPMCN [41] avec qui nous collaborons pour ces expériences. Elle nous permet de savoir si le contact est propre, c'est à dire non contaminé en particules. Le résultat de cette mesure conditionne la poursuite de l'expérience. Nous avons pu constater que le contact était bon. Après une calibration (N° 3), nous avons poursuivi par des mesures d'adhésion. Nous avons mesuré de l'adhésion seulement pour les expériences N° 5, 7 et 8. Lorsque le temps de contact est nul, il n'y a pas d'adhésion (expériences N° 6 et 10). Ceci confirme les observations de la première série de mesures : il faut laisser les surfaces en contact un certain temps afin que les molécules de dodécane s'échappent de l'espace entre les deux surfaces solides et permettent l'établissement d'un contact solide-solide pour observer de l'adhésion. Nous observons ici la compétition des interactions entre les deux surfaces solides et entre le silicium et le dodécane. Les courbes donnant l'évolution de la force en fonction de la distance de séparation des surfaces sont représentées sur la figure 6.8 pour les expériences N° 5, 7 et 8.

Nous pouvons voir sur la figure 6.8 que la force d'adhésion mesurée est extrêmement faible. Elle varie entre 0,5 et $1 \mu N$. La figure 6.9 donne la variation de la force d'adhésion en fonction de la force maximale appliquée et du temps de contact. La figure 6.9(a) montre qu'il faut charger

⁴⁵Remarque : c'est la vitesse minimale accessible par l'appareil. Au deçà, le déplacement n'est plus continu à cause de la discrétisation de la commande délivrée par la carte numérique/analogique qui commande le déplacement des céramiques piézoélectriques.

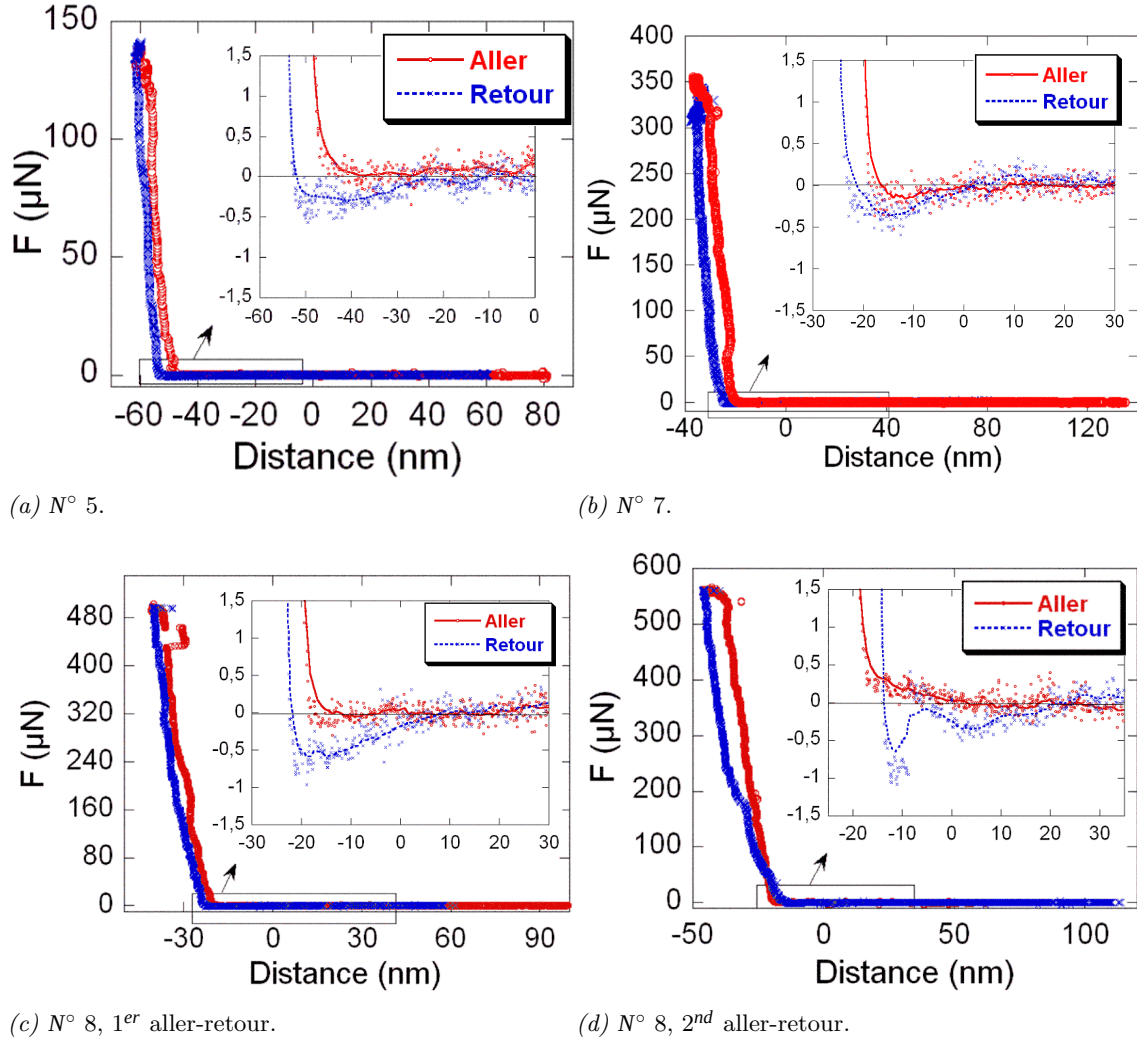


FIG. 6.8 : Courbes de force entre silicium et verre dans du dodécane.

suffisamment le contact pour que l'adhésion soit franche. En dessous de $500 \mu\text{N}$, la force appliquée pour mettre en contact les surfaces ne semble pas suffisante pour établir une réelle adhésion. Ceci confirme l'interprétation faite lors de la première série de mesure. Par contre, le temps de mise au contact n'est pas le facteur prédominant dans la mesure de l'adhésion par rapport à la charge appliquée, comme le montre la figure 6.9(a). Quelque soit le temps de contact, 5 ou 50 minutes, la force d'adhésion mesurée est la même tant que la force appliquée est inférieure à $500 \mu\text{N}$ (cf. figure 6.9(b)).

D'autre part, sur la figure 6.8(d) nous observons un effet d'amortissement de la force sur la courbe de retrait. Cet amortissement peut s'expliquer par une restructuration des premières couches de dodécane sur les surfaces solides entraînant une relaxation des forces. Malheureusement, le nombre de mesures ainsi que leurs sensibilités sont trop faibles pour confirmer cette hypothèse. Cependant, au vu des résultats, il est clair que l'interaction du dodécane avec le silicium joue un rôle important dans la mesure de l'adhésion comme pour d'autre systèmes [248]. Celle-ci ne peut se faire que si l'on appuie suffisamment fort pour que le contact entre les deux surfaces de silicium s'établisse.

Enfin les courbes de la figure 6.8 montrent que nous sommes aux limites de la machine de force puisque le bruit est très important. Il faudrait diminuer le bruit si l'on veut mesurer plus précisément ces forces.

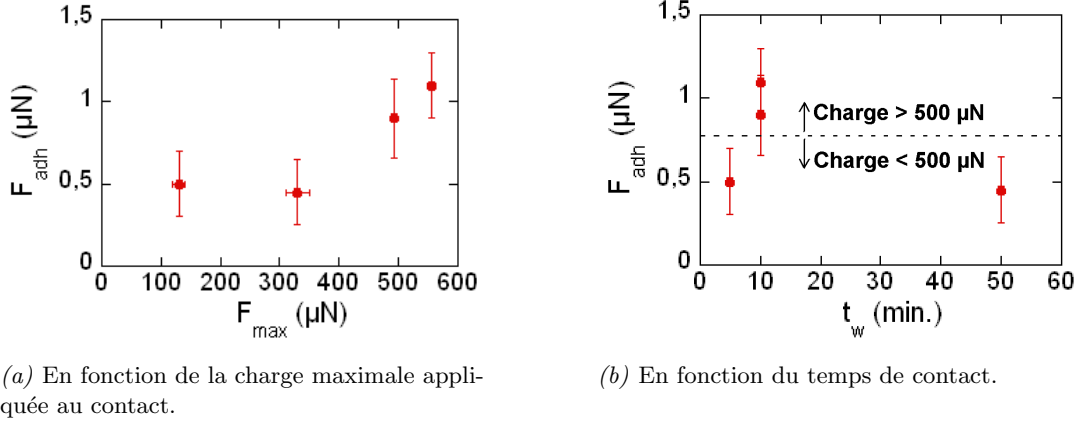


FIG. 6.9 : Évolution de la force d'adhésion.

6.1.5 Discussion

Les mesures à l'aide du DSFA ont montré que la force d'adhésion entre une surface de silicium et de verre dans du dodécane est extrêmement faible. Afin de valider ce résultat, calculons la valeur de la force théorique attendue. Nous avons vu dans le chapitre 1 de la partie I (page 14) que la force d'adhésion F_{adh} est directement proportionnelle à la tension de surface solide-liquide γ_{SL} .

$$F_{adh} = 3\pi\gamma_{SL}R \quad (6.1)$$

Avec :

- R : rayon de courbure de la sphère,
- γ_{SL} : tension de surface solide-liquide.

Or la tension de surface est reliée à la constante de Hamaker A par la relation suivante [34] :

$$\gamma \approx \frac{A}{24\pi D_0^2} \quad (6.2)$$

Avec :

- A : constante de Hamaker,
- D_0 : distance entre les deux surfaces, dans notre cas égale à la distance de Lennard-Jonnes soit 0,165 nm.

Par conséquent, pour calculer la force d'adhésion, il suffit de calculer la constante de Hamaker. Pour cela nous utilisons l'expression donnée par J. Israëlachvili [34] et exprimée à partir de la théorie de Lifshitz :

$$A_{Total} = A_{v=0} + A_{v>0}$$

$$\approx \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \}} \quad (6.3)$$

Les indices 1, 2 et 3 correspondent aux trois milieux qui interagissent : dans notre cas, les deux solides (silicium et verre) et le liquide (dodécane). Dans le cas de deux matériaux identiques, la relation se simplifie :

$$A = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (6.4)$$

Pour effectuer le calcul, il nous faut connaître la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n) et la fréquence d'adsorption (ν_e) de chaque milieu. Ces valeurs sont données dans le tableau 6.4 (d'après [91] sauf ^(*) [248], les valeurs ^(a) sont estimées.). Le rayon de courbure de la sphère de verre utilisée vaut :

$$R = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$$

Média	Constante diélectrique ϵ	Indice de réfraction n	Fréquence d'absorption ν_e (10^{15}s^{-1})
n-dodécane	2,01	1,411	3
n-pentane	1,84	1,349	3
eau	80	1,333	3
quartz	3,8	1,448	3,2
Si	11,8	3,42	≈ 3 ^(a)
SiO ₂ ^(*)	3,8-5,4	1,46	3,1
verre (pyrex)	4,7	1,47	≈ 3 ^(a)

TAB. 6.4 : Constantes physiques pour le calcul de la constante de Hamaker.

A l'aide des relations (6.1), (6.2) et (6.3), nous pouvons calculer la force d'adhésion théorique pour différents solides en contact dans différents milieux. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 6.5. Si l'on compare ces valeurs à celles mesurées avec le DSFA, on remarque une forte différence. En effet, la force mesurée est de l'ordre de $1 \mu\text{N}$ alors que la force attendue est de $173,5 \mu\text{N}$. Cependant, si l'on suppose que le calcul théorique est exact, la mesure de force obtenue avec le DSFA correspondrait à un contact entre deux surfaces d'oxydes plongées dans du dodécane. Cela voudrait dire que la surface de l'échantillon plan s'est oxydée avant la mesure. Cette hypothèse ne semble pas crédible étant donné le procédé de préparation de la surface qui se termine par une gravure HF sans rinçage. D'autre part, l'échantillon est plongé dans le dodécane pendant toute la durée de l'expérience. Il paraît difficile que la surface de silicium puisse s'oxyder dans le dodécane. Par contre, cette faible valeur de la force d'adhésion peut s'expliquer par le fait

Media	SiO ₂ /SiO ₂ (μN)	Si/SiO ₂ (μN)	Si/Si (μN)	Si/verre (μN)
Water	57	403,7	4350	420
Dodecane	9,3	150	4067	173,5
Pentane	32,6	343,1	4292	361,1
Air	47,3	1635,1	5530	1613,7

TAB. 6.5 : Forces d'adhésion théoriques (modèle JKR) dans le cas d'un contact sphère-plan.

que l'on ne chasse pas les dernières couches moléculaires de pentane lors de la mise en contact. Il est fort possible, vu la grande affinité entre la surface de silicium et le dodécane, que ce dernier diminue fortement l'adhésion par un écrantage des surfaces solides. D'autre part il faut tenir compte du fait que le calcul théorique ne donne qu'un ordre de grandeur de la force d'adhésion puisque l'expression de la constante de Hamaker n'est qu'une approximation [34].

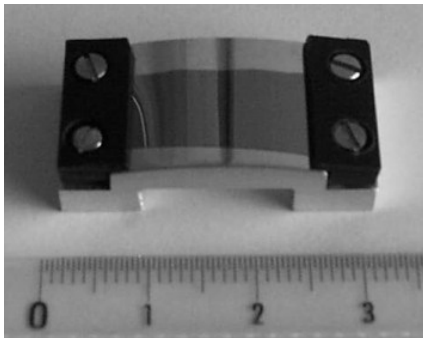
En conclusion, les mesures de force à l'aide du DSFA ont permis de voir que la force d'adhésion entre une surface de silicium et une surface de verre plongée dans du dodécane est beaucoup plus faible que la valeur théorique attendue (voir tableau 6.5). Ceci s'explique par une forte affinité entre le dodécane et le silicium qui rend difficile l'établissement d'un réel contact entre les deux solides. Il est également possible que la rugosité de l'échantillon soit encore trop importante et ne favorise pas le retrait complet du dodécane entre les deux surfaces lors de leur mise en contact. Cependant l'interprétation fine de l'influence de ce liquide sur l'adhésion nécessite des mesures plus approfondies. Nous pouvons remarquer que ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par V. Subramanian [248] quant à la diminution des forces d'adhésion entre deux surfaces de mica dû à l'adsorption de longues chaînes carbonées. Par contre, nous ne pouvons pas effectuer une mesure de l'impact de la rugosité sur la force d'adhésion dans cette configuration car nous sommes à la limite de détection de l'appareillage. D'autre part, nous avons mesuré l'adhésion entre une surface de silicium et une surface de verre. Dans cette configuration l'adhésion est plus faible que celle d'un contact silicium-silicium si l'on se réfère au calcul théorique (voir tableau 6.5). Toutefois, si l'on veut diminuer l'adhésion et donc la stiction, il est préférable d'utiliser un alcane afin de minimiser l'énergie d'adhésion.

6.1.6 Perspectives : contact en cylindres croisés

L'utilisation du DSFA dans la configuration d'un contact sphère-plan pour la mesure des forces d'adhésion pose finalement deux problèmes :

1. L'impossibilité d'effectuer la mesure avec deux surfaces de silicium monocristallin. Ce point est important si l'on veut relier ces mesures au cas qui nous intéresse à savoir le collage des microsystèmes fabriqués sur substrat silicium.
2. Le deuxième problème concerne l'amplitude des forces mesurées. Nous avons vu que ces valeurs sont à la limite de la sensibilité de l'appareil. Dans ces conditions, il est impossible d'entamer l'étude de l'influence de la rugosité sur les forces d'adhésion. En effet, nous nous attendons à une diminution de la force d'adhésion en fonction de la rugosité. Comme nous nous trouvons juste au dessus de la limite inférieure de détection de l'appareil, nous ne pouvons mener cette étude.

Par conséquent, il faut changer de stratégie afin de répondre à ces deux problèmes. En ce qui concerne l'augmentation de la sensibilité, nous pourrions par exemple travailler à l'air puisque dans ce cas les interactions sont plus fortes (voir tableau 6.5). Cependant, nous nous éloignerions du cas qui nous intéresse à savoir l'adhésion entre deux surfaces de silicium en milieu liquide. Il faut garder à l'esprit que nous travaillons sur une étape technologique de la fabrication des microsystèmes qui se déroule en milieu liquide. D'autre part, la mesure à l'air est plus délicate car le DSFA est alors extrêmement sensible aux variations environnementales (variation du taux d'humidité, de la température, de la circulation d'air, etc. ...). Nous n'avons donc pas fait ce choix. Nous avons vu que la force d'adhésion est directement proportionnelle au rayon de courbure de la surface de contact (voir l'équation 4.1 page 60, chapitre 4.2). L'augmentation de celui-ci est donc un moyen relativement simple pour améliorer la sensibilité du DSFA. C'est d'ailleurs la configuration normale du SFA (voir chapitre 4 page 60).



(a) Vu de dessus.



(b) Vu de profil.

FIG. 6.10 : Photos des échantillons minces de silicium sur leurs supports pour la mesure en cylindres croisés.

Nous avons donc décidé de travailler dans une configuration en cylindres croisés. Ce qui permet d'une part d'augmenter la sensibilité de la mesure par une augmentation du rayon de courbure des surfaces, d'autre part de travailler avec deux surfaces de silicium. En effet, il est possible d'amincir des substrats de silicium monocristallin jusqu'à une épaisseur suffisamment faible pour les courber. Il suffit de placer ces substrats fins sur des supports d'échantillon de rayon de courbure contrôlé pour obtenir une surface courbe de silicium.

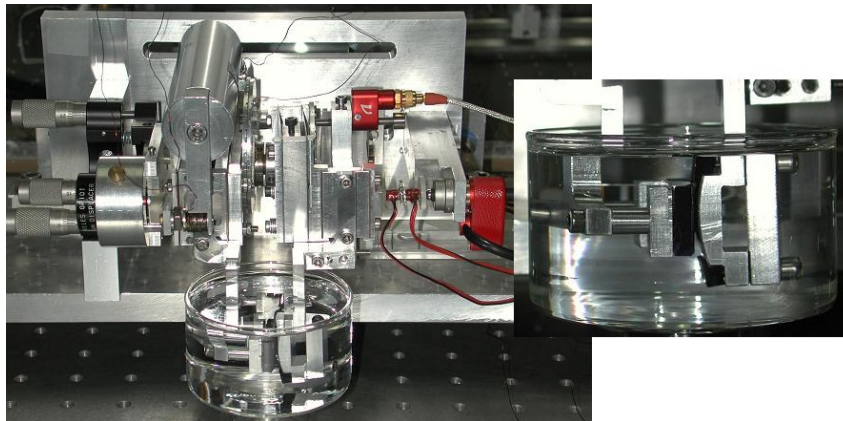


FIG. 6.11 : Photos du DSFA lors d'une mesure en cylindres croisés avec deux surfaces de silicium plongées dans du dodécane.

De tels substrats sont proposés dans le commerce⁴⁶ jusqu'à $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cependant les techniques d'amincissement utilisent une gravure humide qui rugosifie beaucoup trop la surface des substrats pour notre étude. Nous avons donc mis en place une procédure de fabrication de ces échantillons en collaboration avec le LTFC⁴⁷. Cette procédure ne sera pas décrite pour des raisons de confidentialité. Elle nous a permis d'obtenir des substrats de silicium monocristallin d'une épaisseur d'environ $60\ \mu\text{m}$. L'amincissement se fait par la face arrière tout en protégeant la face avant. Ce qui permet de conserver l'excellent état de surface du silicium monocristallin indispensable pour une mesure au DSFA. La figure 6.10 montre un échantillon de silicium aminci

⁴⁶www.compart-tech.co.uk/siliconwafers.html

⁴⁷Laboratoire de Transfert de Films et Circuits du CEA Leti Grenoble.

à 60 μm placé sur un porte-substrat avec un rayon de courbure de 42 mm. Ces supports d'échantillon peuvent accueillir des substrats rectangulaires de 2 cm. par 1 cm. (voir figure 6.10). La figure 6.11 montre une photo du DSFA en situation de mesure dans une configuration cylindres croisés avec deux échantillons de silicium amincis plongés dans du dodécane.

Nous avons effectué un premier essai malheureusement infructueux. La contamination particulaire trop importante des échantillons semble être la raison de cet échec. Il reste à améliorer la procédure de préparation des échantillons de manière à réduire cette contamination. Nous avons toutefois pu vérifier à l'AFM que la faible rugosité des tranches de silicium, à savoir 0,16 nm. RMS, était conservée.

6.2 Mesure microscopique à l'aide de microstructures

A l'aide des microstructures tests décrites au chapitre 4 (page 64) nous avons étudié l'influence de la tension de surface du dernier liquide vu par les substrats sur l'adhésion. Nous avons également mis en œuvre deux des procédés de rugosification étudiés au chapitre 5 (page 71) afin de mesurer l'impact de la rugosité sur l'adhésion.

6.2.1 Effet de la tension de surface du liquide

Nous avons vu dans la première partie de cette thèse que la force capillaire est l'une des principales causes du collage des microstructures lors de la phase de libération par voie humide. Cette force est directement proportionnelle à la tension de surface du dernier liquide vu par les substrats avant séchage, lorsque celui-ci se fait par évaporation. Afin de quantifier cet effet, nous avons appliqué aux substrats test (voir chapitre 4, page 68) trois séchages différents : par évaporation de l'eau, de l'IPA et enfin du pentane. Pour cela nous avons fait subir à trois séries, composées chacune des quatre types de substrat SOI dont nous disposons, le protocole décrit dans le tableau 6.6.

Protocole expérimental

Étape	Procédé	Paramètres
Préparation	Nettoyage	CARO ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 3/1), $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10\text{ min.}$
	Rinçage	Débordement d'EDI à $18,5\text{ L.min.}^{-1}$, $t = 10\text{ min.}$
Libération	Gravure de la couche sacrificielle	$\text{HF } 49\%$, $t = 10\text{ min.}$, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.
	Arrêt de la gravure	Piston d'EDI à $18,5\text{ L.min.}^{-1}$, $t = 2\text{ min.}$
	Rinçage	Débordement d'EDI à $18,5\text{ L.min.}^{-1}$, $t = 10\text{ min.}$
		Rinçage IPA, le volume est remplacé 3× par dilution, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.
		Rinçage pentane, le volume est remplacé 3× par dilution, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

⇒

Séchage
Évaporation de l'EDI
Évaporation de l'IPA
Évaporation du pentane

TAB. 6.6 : Protocole expérimental.

Nous avons fait en sorte d'éviter le démouillage des substrats entre chaque étape. En effet, une fois les microstructures libérées, le fait de sortir les substrats de la phase liquide peut entraîner le collage des microstructures. C'est pourquoi la gravure et le rinçage sont effectués dans le même bac. Une fois le rinçage terminé, une première série de substrats est sortie de l'eau manuellement et séchée en position horizontale par simple évaporation. Nous avons fait tous les transferts de substrats horizontalement afin de ne pas démouiller leur surface. Le reste des substrats est transféré dans un bain d'IPA. Il est renouvelé trois fois sans que les substrats sortent de la phase liquide de telle sorte qu'il ne reste plus que de l'IPA. Une deuxième série de substrats est alors sortie de l'IPA et séchée en position horizontale. Il reste alors dans le b cher une série de substrats. L'IPA est alors remplacée par du pentane en effectuant trois dilutions successives de façon à ce qu'il ne reste plus que du pentane. Enfin la dernière série est sortie de la même façon et séchée par évaporation.

Résultats

L'exploitation des résultats se fait en mesurant pour chaque type de cellules test la longueur critique L_C à partir de laquelle les poutres se collent. Cette mesure se fait à l'aide d'un microscope optique infrarouge à transmission. La figure 6.12 montre un exemple de ce que l'on observe au microscope. Les poutres libres apparaissent de couleur gris uniforme, tandis que celles qui sont collées présentent un dégradé. Ce dégradé est dû aux interférences créées par le coin d'air que forme la poutre collée sur le substrat.

L'exploitation des résultats se fait en utilisant la méthode proposée par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu décrite au chapitre 1 page 18. Ils ont défini deux nombres sans dimension N_{EC} et N_P (voir les tableaux 1.1 page 23 et 1.2 page 23). Soit, dans le cas d'une série de poutres simplement encastrées :

$$N_{EC} = \frac{2Eh^2t^3}{9\gamma_l \cos\theta_c l^4 (1+t/w)} \quad (6.5)$$

$$N_P = \frac{3Eh^2t^3}{8\gamma_s l^4} \quad (6.6)$$

Avec :

- E : le module d'Young,
- h : l'épaisseur des poutres ( gal à l'épaisseur supérieur de la couche SOI),
- t : la distance de séparation entre la poutre et le substrat en l'absence de déformations ( gal à l'épaisseur de la couche sacrificielle),
- w : la largeur des poutres,
- l : la longueur de la poutre,
- γ_l : la tension de surface du liquide,
- θ_c : l'angle de contact du liquide sur le solide,
- γ_s : la tension de surface su solide.

Les nombres N_{EC} et N_P sont égaux à 1 lorsque $l = L_C$, avec L_C la longueur critique à partir de

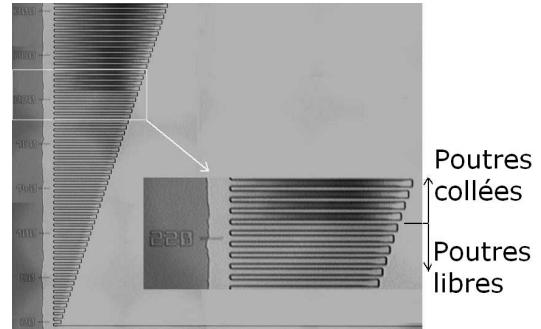


FIG. 6.12 : Vu au microscope infrarouge à transmission d'une cellule test après libération.

laquelle les poutres se collent. Dans ce cas, les équations 6.5 et 6.6 s'écrivent :

$$L_C = \left[\frac{2E}{9\gamma_l \cos\theta_c} \right]^{1/4} \left(\frac{h^2 t^3}{(1+t/w)} \right)^{1/4} \quad (6.7)$$

$$L_C = \left[\frac{3E}{8\gamma_s} \right]^{1/4} (h^2 t^3)^{1/4} \quad (6.8)$$

Posons :

$$P_{EC} = \left[\frac{h^2 t^3}{(1+t/w)} \right]^{1/4} \quad (6.9)$$

$$P_P = (h^2 t^3)^{1/4} \quad (6.10)$$

L'équation 6.9 montre que le tracé de L_C en fonction de P_{EC} donne une droite dont le coefficient directeur dépend uniquement de paramètres physiques indépendants de la géométrie : $\left[\frac{2E}{9\gamma_l \cos\theta_c} \right]^{1/4}$. De la même façon, à partir de l'équation 6.8, le tracé de L_C en fonction de P_P donne

une droite de coefficient directeur : $\left[\frac{3E}{8\gamma_s} \right]^{1/4}$. Ces courbes sont représentées sur la figure 6.13 pour les trois séries de substrats séchés par évaporation de l'EDI, de l'IPA et du pentane. Nous voyons sur la figure 6.13 que nous n'obtenons pas des droites comme il est prévu dans le modèle de C.H. Mastrangelo et C. H. Hsu. Les cellules tests sont composées de 4 séries de poutres de largeur constante et de longueur variable. Chacune de ces séries a une largeur différente. Pour une largeur donnée, nous obtenons bien des droites, mais pas si l'on considère toutes les largeurs.

Comment peut-on expliquer cela ? Nous constatons, par une observation des substrats au microscope, que les poutres ne sont pas seulement collées sur le substrat, mais aussi entre-elles. Nous avons donc deux types de collage : vertical (entre la poutre et le substrat) et latéral (entre deux poutres voisines) comme le montre la figure 6.14. Dans ce cas, nous ne pouvons plus appliquer le modèle tel quel puisqu'il ne prend en compte que le collage vertical.

Nous proposons donc une modification du modèle de C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu. En première approximation, nous pouvons considérer que les déformations latérales et verticales sont régies par les mêmes équations si l'on suppose que le comportement élastique du matériau est identique dans les deux directions. Ceci n'est pas parfaitement vrai, mais les différences de module d'Young sont trop faibles pour que leurs effets soient visibles comme nous allons le voir. Dans ce cas, nous pouvons définir les mêmes critères N_{EC} et N_P dans les deux directions en tournant géométriquement le problème de 90° . L'équivalence entre les paramètres géométriques est donnée dans le tableau 6.7. Avec :

- t : épaisseur de l'espace entre la poutre et le substrat (égale à l'épaisseur de la couche d'oxyde),
- h : épaisseur de la poutre (égale à l'épaisseur de la couche de silicium),
- g : distance de séparation entre deux poutres consécutives (3 ou 5 μm).

Vertical		Latéral
h	$\Leftrightarrow$	g
t		w
w		t

TAB. 6.7 : Équivalence des paramètres géométriques entre le collage vertical et latéral.

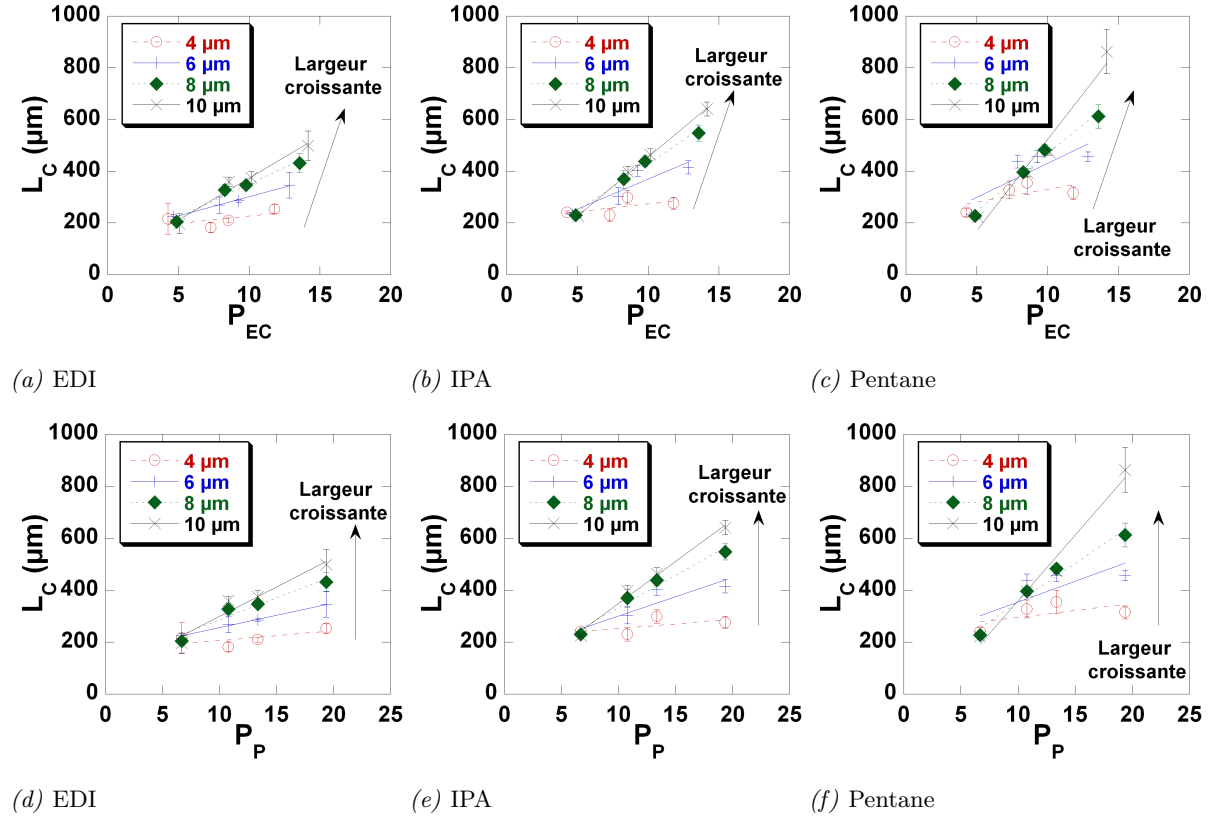


FIG. 6.13 : Représentation de la longueur critique L_C en fonction de P_{EC} et P_P et de la largeur des poutres.

Dans ce cas, les paramètres latéraux et verticaux s'écrivent :

$$P_{EC,V} = \left[\frac{h^2 t^3}{(1 + t/w)} \right]^{1/4} \quad (6.11)$$

$$P_{P,V} = (h^2 t^3)^{1/4} \quad (6.12)$$

$$P_{EC,L} = \left[\frac{g^2 w^3}{(1 + w/t)} \right]^{1/4} \quad (6.13)$$

$$P_{P,L} = (g^2 w^3)^{1/4} \quad (6.14)$$

Le collage latéral et vertical sont deux phénomènes liés. Nous définissons les paramètres mixtes $P_{EC,M}$ et $P_{P,M}$ tels que :

$$P_{EC,M} = \frac{P_{EC,V} \times P_{EC,L}}{P_{EC,V} + P_{EC,L}} \quad (6.15)$$

$$P_{P,M} = \frac{P_{P,V} \times P_{P,L}}{P_{P,V} + P_{P,L}} \quad (6.16)$$

Comme le montre la figure 6.15, le tracé de la longueur critique L_C en fonction de $P_{EC,M}$ et de $P_{P,M}$ donne dans ce cas deux droites. Nous avons donc bien linéarisé le modèle. Les coefficients

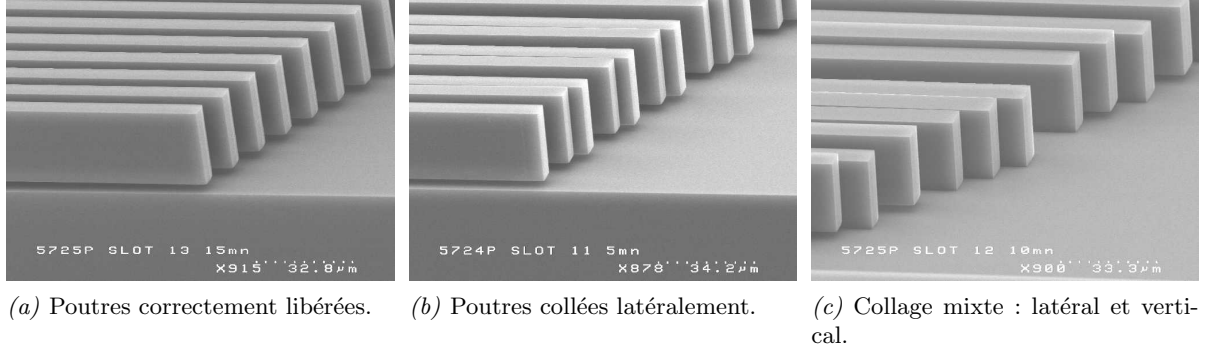


FIG. 6.14 : Photo MEB des différentes situations observées.

directeurs sont maintenant égaux à :

$$\alpha_{EC} = \frac{1}{2} \left[\frac{2E}{9\gamma_L \cos\theta_c} \right]^{1/4} \quad (6.17)$$

$$\alpha_P = \frac{1}{2} \left[\frac{3E}{8\gamma_S} \right]^{1/4} \quad (6.18)$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ provient de la définition des paramètres mixtes. Afin de valider leur définition, calculons à partir des courbes expérimentales les valeurs de γ_L et γ_S . Le module d'Young du silicium choisi est de 170 GPa. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.8. On peut voir que les valeurs expérimentales de γ_L correspondent bien avec celles de la littérature [91]. Par contre, les valeurs expérimentales de γ_S ne correspondent pas à la valeur attendue (voir tableau 6.8 et la figure 6.16) et surtout elles varient en fonction du liquide utilisé dans les mêmes proportions que leur tension de surface γ_L . Or dans le modèle proposé par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu, la représentation de L_C en fonction de P_P ne devrait pas dépendre du liquide utilisé mais uniquement du matériau. L'expérience montre donc que γ_L intervient dans l'expression du critère d'adhésion N_P . Si l'on regarde de plus près le calcul mené par C.H. Mastrangelo et C. H. Hsu [27], on constate que l'énergie de surface solide-liquide a été en partie négligée pour le calcul de N_P (voir chapitre 1 page 23). Expérimentalement, cette approximation n'est pas valable. Si l'on prend en compte γ_{SL} l'expression de l'énergie U_{SL} s'écrit (voir l'équation 1.36 page 24) :

$$U_{SL} = -2\gamma_L w \cos\theta(x_L - x_S) + \gamma_{SL} w(x_L - x_S) \quad (6.19)$$

Dans ce cas, ce n'est plus la tension de surface solide γ_S qui intervient dans l'expression du critère d'adhésion N_P (voir équation 6.6), mais la tension de surface γ_{SL} . Ce qui explique que la pente de la courbe $P_{(m,P)}(L_d)$ varie en fonction de la nature du liquide.

Pour calculer la tension de surface γ_S à partir des données expérimentales, il faut connaître la relation entre γ_{SL} , γ_S et γ_L . Les modèles semi-empiriques [19] donnent comme relation :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L} \quad (6.20)$$

Avec Φ une constante égale à 1 dans certain cas. De façon plus générale, la relation précédente s'écrit :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2f(\sqrt{\gamma_S}, \sqrt{\gamma_L}) \quad (6.21)$$

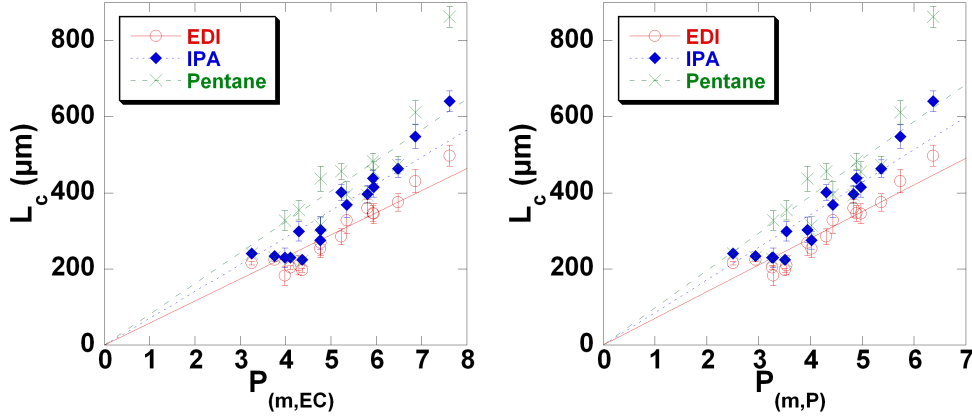


FIG. 6.15 : Longueur critique L_C en fonction des paramètres mixtes pour les trois séchages.

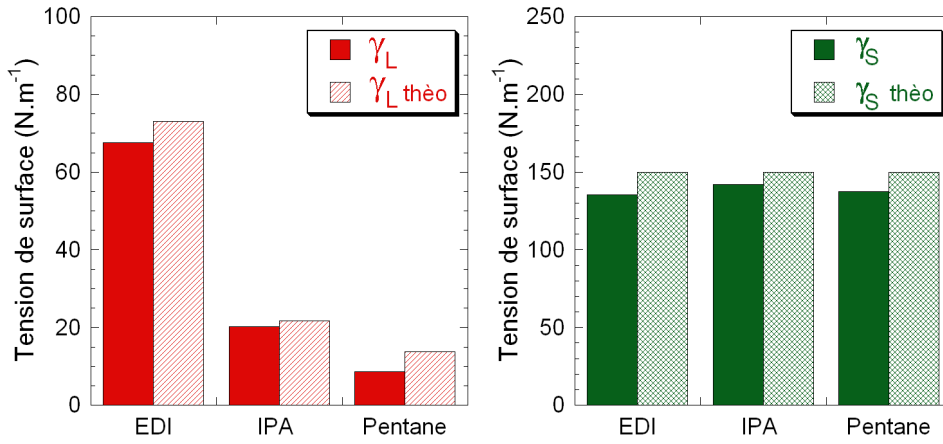


FIG. 6.16 : Comparaison entre les tensions de surface mesurées et théoriques.

Dans notre cas, en appliquant la relation 6.22, nous obtenons une valeur de γ_S constante pour les trois types de séchage.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2f(\sqrt{\gamma_S}, \sqrt{\gamma_L}) \quad (6.22)$$

$$\text{Avec : } f(\sqrt{\gamma_S}, \sqrt{\gamma_L}) = \frac{\sqrt{\gamma_S}}{2} (\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L}) \quad (6.23)$$

Cette valeur est égale à :

$$\gamma_S = 138,27 \pm 3,38 \text{ mN.m}^{-1} \quad (6.24)$$

Elle correspond bien à la tension de surface du silicium donnée dans la littérature [19, 34] : $\gamma_S(\text{Si}) \cong 100 \text{ à } 200 \text{ mN.m}^{-1}$.

En conclusion, nous pouvons dire que :

- Nous avons pu mesurer expérimentalement l'influence de la tension de surface du dernier liquide sur le collage des microstructures après libération. L'expérience montre que le collage diminue avec la tension de surface du liquide, ce qui est en accord avec l'étude théorique. Par conséquent l'utilisation d'un liquide de faible tension de surface est favorable à la réduction de la stiction lors de l'étape de libération.

		EDI	IPA	Pentane
Coefficients directeurs	α_{EC}	58,022	70,673	80,811
	α_P	70,302	85,669	98,031
Tensions de surface (10^{-3} N.m^{-1})	γ_L	67,537	20,298	8,646
	γ_S	163,11	73,972	43,143

TAB. 6.8 : Mesure expérimentale des tensions de surface γ_L et γ_S à partir des coefficients directeurs en appliquant le modèle de C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu.

- D'autre part, nous avons montré que l'adhésion dépend fortement de la tension de surface du liquide et pas uniquement de la tension de surface solide, ce qui n'apparaissait pas dans le modèle de C. H. Mastrangelo. Les résultats publiés par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu [26, 27] ont été obtenus uniquement avec un séchage par évaporation d'EDI. Ils n'ont donc pas pu observer l'effet du liquide sur l'adhésion. Ces expériences nous ont permis de montrer cet effet et de le quantifier ; mais aussi de valider les modification du modèle par le fait que nous retrouvons les bonnes valeurs de γ_L pour les trois liquides utilisés avant séchage.
- Enfin, à partir de la méthode proposée par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu, moyennant quelques modifications, nous avons proposé un modèle permettant, à partir des données expérimentale, d'obtenir une valeur constante de la tension de surface pour les trois types de séchage (EDI, IPA et pentane). Par une relation empirique, cette composante constante donne une valeur proche de celle donnée dans la littérature pour la tension de surface solide du silicium γ_S . Cependant, cette mesure de γ_S n'est pas correcte car la méthode proposée par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu se heurte à une objection de principe. En effet, l'adhésion et la contrainte capillaire sont deux phénomènes physiques distincts, il n'est donc pas possible, avec la seule mesure de la longueur critique de collage L_c après évaporation, de mesurer ces deux grandeurs : γ_L et γ_S . Seul le mécanisme prédominant est accessible par cette mesure. Au vu des résultats expérimentaux, la variation du coefficient directeur de $L_c(P_{m,p})$ en fonction du liquide (et donc de γ_L), montre que le phénomène prédominant est la contrainte capillaire. Par conséquent, la méthode proposée par C. H. Mastrangelo que nous avons utilisée, ne permet pas de mesurer la tension de surface solide γ_S . Par contre elle est tout à fait adaptée à l'étude de l'impact de la tension de surface du liquide sur le phénomène de collage.

Si nous voulons mesurer l'énergie d'adhésion et donc la tension de surface solide γ_S avec ces microstructures, il faudrait s'affranchir de la contrainte capillaire. Pour cela, une expérience simple peut être envisagée. Il suffit de libérer ces poutres sans les collées, par exemple par gravure en phase gazeuse qui donne de bon résultats. Puis de venir mettre en contact les poutres et le substrat afin de voir c'elles qui restent collée. Ceci peut se faire en appuyant sur leur extrémité libre à l'aide d'un levier d'AFM de raideur adaptée. Dans ce cas, après retrait du levier AFM, si la poutre reste collée, cela signifie que son énergie de déformation élastique est plus faible que l'énergie d'adhésion entre les deux solides. Si elle se détache c'est que l'énergie d'adhésion n'est pas suffisante. Ainsi, en répétant cette opération sur une série de poutres de raideur variable, il est possible de mesurer l'énergie d'adhésion entre les deux solides et donc la tension de surface solide γ_S .

Il faut remarquer que les modifications apportées au modèle de C. H. Mastrangelo ont été faites uniquement parce que nous avons du collage latéral et vertical. Malgré les approximations faites ainsi que la modification du modèle, nous avons obtenu des résultats conformes à ceux de

la littérature que ce soit pour γ_L ou γ_S . Cette méthode nous permet donc de quantifier l'impact d'un procédé de libération sur la stiction.

6.2.2 Effet de la rugosité

En utilisant la méthode décrite précédemment nous avons étudié l'influence de la rugosité sur l'adhésion des microstructures. Celle-ci devrait diminuer lorsque la rugosité augmente (voir le chapitre 2). Nous avons également présenté au chapitre 5 plusieurs solutions permettant d'obtenir une rugosité plus ou moins contrôlée par gravure humide du silicium. Voyons maintenant les résultats obtenus avec deux procédés de rugosification (KOH et TMAH) sur les microstructures tests. Afin de mener cette étude, nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable, à savoir le séchage par évaporation d'EDI (voir figure 6.15).

Protocole expérimental

Étape	Process	Paramètres	Temps (min.)	
Préparation	Nettoyage	Caro ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 1 : 3), $T = 160\text{ }^{\circ}C$	10	
	Rinçage	EDI, par débordement, $18,5\text{ }L.min^{-1}$, $T = 20\text{ }^{\circ}C$	10	
Libération	Gravure de la couche sacrificielle	HF (49%), $T = 20\text{ }^{\circ}C$	10	
	Arrêt de la gravure et rinçage	EDI, par débordement, $18,5\text{ }L.min^{-1}$, $T = 20\text{ }^{\circ}C$	10	$\Rightarrow 1$ $\Rightarrow 2$
1 $\Rightarrow$ rugosification	Gravure TMAH	TMAH (15%), $T = 20\text{ }^{\circ}C$	5	$\Rightarrow 1.1$
			10	$\Rightarrow 1.2$
			15	$\Rightarrow 1.3$
2 $\Rightarrow$ rugosification	Gravure KOH	KOH (15%), $T = 20\text{ }^{\circ}C$	5	$\Rightarrow 2.1$
			10	$\Rightarrow 2.2$
			15	$\Rightarrow 2.3$
$\Downarrow$				
	Rinçage	EDI, par débordement, $18,5\text{ }L.min^{-1}$, $T = 20\text{ }^{\circ}C$,	10	
	Séchage	Évaporation en position horizontale		

TAB. 6.9 : Protocole expérimental.

Nous avons utilisé les mêmes types de substrats que précédemment. Afin de tester différents temps de gravure pour chacun des deux procédés (KOH et TMAH), 8 séries identiques ont été utilisées, composées chacune des 4 types de substrats dont nous disposons. Nous avons séparé le tout en 2 lots (N° 1 et 2 dans le tableau 6.9) de 4 séries afin d'avoir pour chaque procédé, une série de référence et trois séries ayant subi 5, 10 et 15 minutes de rugosification. Le protocole expérimental est décrit dans le tableau 6.9. Une première phase de nettoyage permet de supprimer la contamination organique susceptible de gêner la gravure de la couche sacrificielle mais aussi le procédé de rugosification. La libération des microstructures se fait de la même façon que précédemment. A l'issue du rinçage, les deux lots sont séparés (1 et 2). Les deux séries de tranches de références (1.0) et (2.0) sont sorties de l'EDI avant l'étape de rugosification et séchées par évaporation en position horizontale. Ensuite, le premier lot (1) subit une gravure

TMAH à 15%. Une série de substrats est prélevée au bout de 5 (1.1), 10 (1.2) et 15 minutes de gravure (1.3). Elles sont ensuite rincées puis séchées par évaporation, toujours en position horizontale. Le deuxième lot (2) subit la même procédure mais avec une gravure KOH à 15%. L'ensemble du procédé de libération se fait à température ambiante.

Résultats

Afin d'exploiter les résultats, il a fallu mesurer l'épaisseur de silicium enlevée lors de la gravure TMAH et KOH. En effet, pour tracer les longueurs critiques L_C en fonction des paramètres $P_{EC,M}$ et $P_{P,M}$ nous avons besoin des paramètres géométriques h , t , g et w . Ceux-ci varient en fonction du temps puisque le TMAH et le KOH gravent le silicium. La mesure de l'épaisseur gravée a été faite à partir des photos MEB d'échantillons clivés. Les vitesses de gravure mesurées sont données dans le tableau 6.10.

	TMAH (15%)	KOH (15%)
Vitesse de gravure ($nm.min.^{-1}$)	12,41	63,45

TAB. 6.10 : Vitesses de gravure lors de la rugosification du silicium (valeurs mesurées).

La figure 6.17 représente l'évolution de la longueur critique L_C en fonction des paramètres mixtes $P_{EC,M}$ et $P_{P,M}$ pour chacun des deux procédés. Nous constatons que contrairement à ce qui est attendu, le collage est plus important pour les substrats rugueux. D'autre part, il n'y a que très peu de différences en fonction du temps de gravure pour un même procédé. Par contre, il y a une nette différence entre le KOH et le TMAH, ce dernier étant légèrement moins favorable au collage.

Comparons ces mesures à la rugosité des substrats (voir figure 6.18(b)) mesurée par AFM sur une fenêtre de $5 \mu m$ de coté. Nous n'avons pas pu mesurer la rugosité sous les microstructures car pour cela, il aurait fallu les décoller. Ce qui est délicat car elle suppose d'arracher les microstructures, de les retourner, puis les coller sur un support avant de faire la mesure à l'AFM. Nous nous sommes contentés, dans un premier temps, de la mesure de la rugosité du substrat au proche voisinage des poutres (voir figure 6.18(a)). Nous supposons que la surface a la même morphologie sur la totalité du substrat en particulier sous les microstructures. La figure 6.18(b) montre l'évolution de la rugosité RMS. en fonction du temps de gravure. La comparaison des figures 6.17 et 6.18(b) montre que la variation de la rugosité correspond bien à la variation de pente observée sur la figure 6.17 puisque la gravure KOH génère une plus forte rugosité que le TMAH. Finalement plus le substrat est rugueux et plus les poutres ont tendance à se coller, ce qui est évidemment contraire à ce que prévoit le calcul théorique (voir chapitre 2). D'autre part, nous constatons que la rugosité obtenue par gravure TMAH augmente régulièrement alors que celle obtenue par KOH croît rapidement dans les 5 premières minutes, après quoi la croissance est beaucoup plus faible. Les variations de pente des courbes de la figure 6.17 sont identiques.

Afin d'expliquer l'augmentation du collage observé avec celle de la rugosité, nous pouvons formuler une hypothèse. Nous avons vu que la contrainte capillaire est la principale force responsable du collage lors du séchage (voir le chapitre 1 page 11). Or cette contrainte est proportionnelle à la tension de surface du liquide γ_L mais aussi au cosinus de l'angle de contact de celui-ci sur le substrat. Or, ce dernier varie énormément en fonction du traitement subi par le silicium. Alors que l'angle de contact de l'eau sur silicium après gravure HF est de 70° , il chute jusqu'à des valeurs inférieures à 10° après une gravure TMAH ou KOH. Le silicium devient dans ce cas hydrophile. Cette diminution de l'angle de contact est principalement due à une augmentation

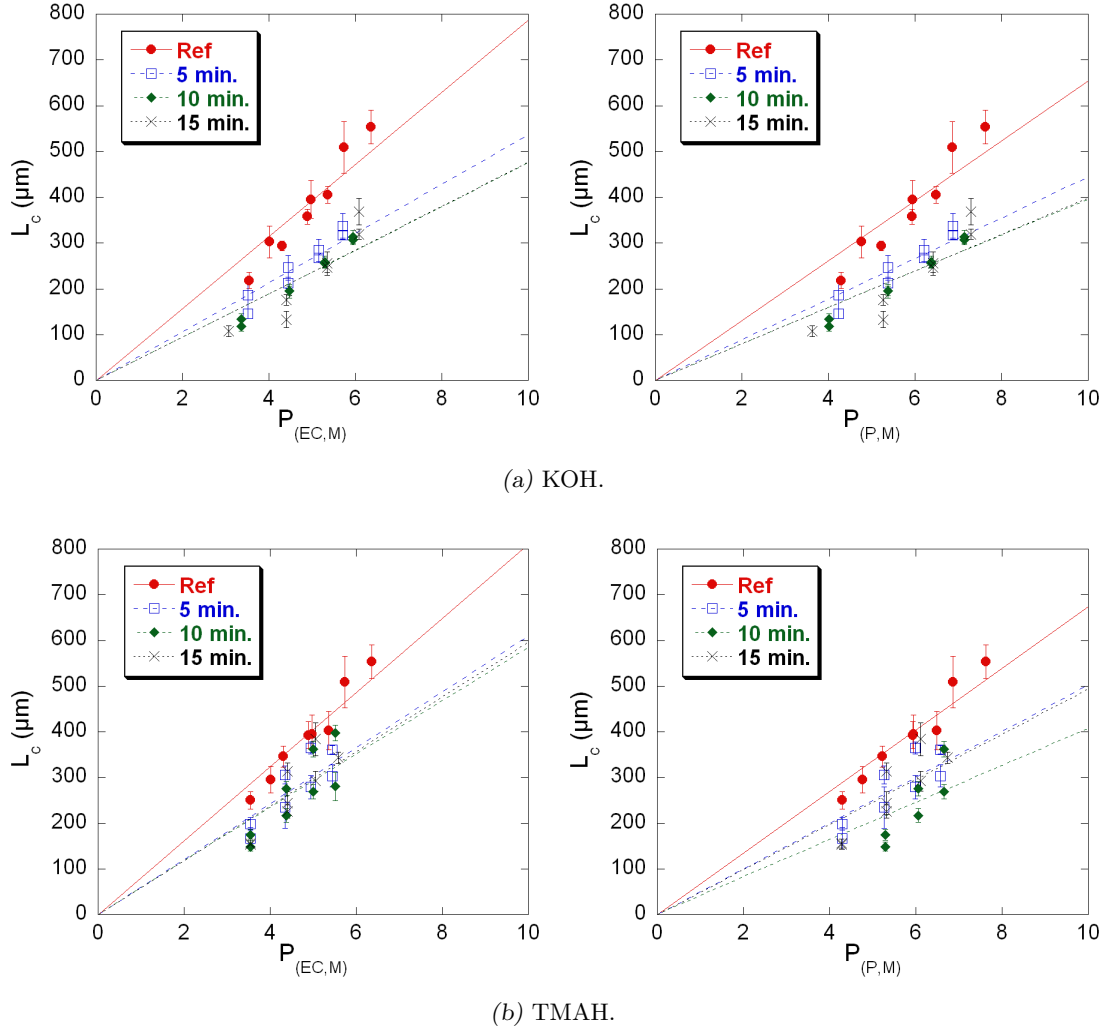


FIG. 6.17 : Longueur critique L_c en fonction des paramètres $P_{EC,M}$ et $P_{P,M}$ pour les deux procédés de rugosification.

de la rugosité. Ce fait est d'ailleurs bien établi dans la littérature [30, 249] ; l'augmentation de la rugosité accentue le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Par conséquent, l'augmentation du collage corrélée à celle de la rugosité pour un séchage par évaporation d'EDI s'explique par un accroissement de l'hydrophilie de la surface. C'est donc une preuve supplémentaire que la force capillaire est le phénomène prédominant dans le collage des microstructures lors de la phase de libération par voie humide par rapport à la force d'adhésion entre les deux surfaces solides. En perspective, si nous voulons mesurer l'impact de la rugosité sur l'adhésion à l'aide des microstructures test, il serait préférable d'étudier le séchage par évaporation d'un liquide mouillant le silicium tel que l'IPA ou le pentane (angle de contact nul). Ceci permettrait de s'affranchir de la variation de l'angle de contact qu'entraîne l'augmentation de la rugosité.

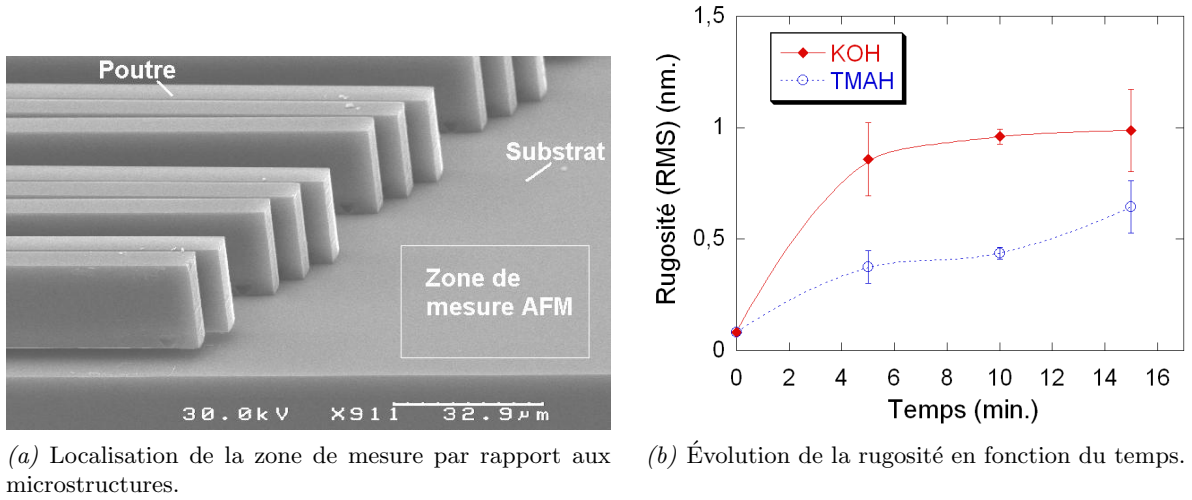


FIG. 6.18 : Mesure de la rugosité par AFM pour les deux procédés testés.

6.3 Conclusions

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer l'impact de la tension de surface du liquide utilisé avant le séchage sur le collage des microstructures. Le phénomène de stiction diminue avec la tension de surface du liquide utilisé avant séchage. Nous avons également montré que l'adhésion entre deux surfaces de silicium était faible lorsque celles-ci sont plongées dans du dodécane et plus généralement dans un alcane. Ceci montre que l'utilisation d'un alcane de faible tension de surface est favorable à la diminution du collage des microstructures lors de la phase de libération. Nous avons vu qu'il reste encore du travail pour améliorer la mesure des forces d'adhésion entre deux surfaces de silicium avec le DSFA. Cette voie reste toutefois très prometteuse et les perspectives de travail sont nombreuses, mais nécessitent beaucoup de temps.

D'autre part, les expériences menées sur les microstructures tests ont permis de valider certaines hypothèses et de montrer la prédominance de la contrainte capillaire dans le phénomène d'adhésion. Les mesures expérimentales ont permis de mettre en exergues les erreurs conceptuelles du modèle proposé par C. H. Mastrangelo et C. H. Hsu sur la mesure de la tension de surface solide γ_s après séchage par évaporation. Il ne permet pas de mesurer la tension de surface solide et donc l'énergie d'adhésion. D'autre part, nous avons vu que ce modèle présentait des approximations quant à l'impact de la tension de surface du liquide γ_L sur l'adhésion solide-solide. Nous avons montré expérimentalement que celle-ci joue un rôle dans l'adhésion des microstructures et pas seulement lors de la mise en contact. Ceci reflète la complexité des mécanismes mis en jeu et la difficulté à les modéliser. Pour aller plus loin, nous proposons une méthode de mesure de l'énergie d'adhésion utilisant ces mêmes microstructures et un AFM. Toutefois, nous avons montré que le modèle proposé par C. H. Mastrangelo et C.H. Hsu était tout çà fait adapté pour mesurer l'impact du liquide sur le collage des microstructure et pouvait être complété afin de prendre en compte les collages latéraux et verticaux. Ce qui permet de quantifier l'efficacité de n'importe quel procédé de libération en phase humide. Nous verrons par la suite que dans un procédé industriel humide les substrats sont souvent en position verticale, ce qui peut entraîner un collage latéral et vertical des microstructures. Il faut remarquer que le masque test pourrait encore être amélioré afin d'éviter le collage latéral. Ceci permettrait de réduire considérablement la dispersion des mesures. Cependant, c'est un bon outil pour tester les procédés de libération en phase humide puisque l'expérience a validé les modifications apportées au modèle de C. H.

Mastrangelo.

Enfin, l'étude de l'impact de la rugosité sur l'adhésion n'a pas pu être menée à terme et nécessite des expériences complémentaires. Nous avons constaté que les rugosités obtenues sur les substrats tests divergent fortement de celles obtenues sur les substrats vierges. D'autre part, comme il est difficile de mesurer la rugosité des zones d'adhésion, nous n'avons aucune certitude quant à la rugosité réelle de ces zones qui peut être différente du reste du substrat. Il nous faut donc encore travailler sur les procédés de rugosification ainsi que sur la caractérisation de cette rugosité.

Troisième partie

Application industrielle

Mise en œuvre d'un procédé de libération industriel

Les résultats expérimentaux présentés précédemment ont permis d'étudier les mécanismes responsables du collage des microstructures lors de la phase de libération. Nous allons maintenant présenter dans une première partie les choix faits pour la réalisation d'un prototype industriel permettant d'effectuer cette étape en phase liquide tout en minimisant le phénomène de stiction. Nous présenterons ensuite les premiers résultats de qualification du prototype qui nous ont permis de valider les choix de mise en œuvre du procédé de libération. Nous présenterons également le travail effectué pour la mesure et la maîtrise de la contamination sur silicium indispensable à l'industrialisation du procédé.

Sommaire

7.1	Choix du procédé de libération	121
7.1.1	Motivations	121
7.1.2	Fonctionnalités du bac CSR	122
7.1.3	Description du procédé	123
7.2	Description du prototype	126
7.3	Qualification du prototype	128
7.3.1	Étape de gravure	128
7.3.2	Efficacité du procédé complet de libération	131
7.3.3	Mesure de la contamination	132

7.1 Choix du procédé de libération

7.1.1 Motivations

L'étude bibliographique présentée dans la première partie a montré qu'il existait un certain nombre de solutions permettant de réaliser l'étape de libération. Cependant, la majorité d'entre-elles ne répond pas aux exigences d'une production industrielle. Nous nous sommes donc attachés à concevoir un équipement permettant de réaliser le procédé complet de libération (gravure de la couche sacrificielle, le rinçage et le séchage des substrats) et qui puisse répondre au cahier des charges suivant :

1. Avoir une grande efficacité lors de la libération (mesuré en pourcentage de microstructures collées) ;

2. traiter un nombre important de substrats en même temps ;
3. traiter des substrats de grande taille (jusqu'à 200 mm. de diamètre⁴⁸) ;
4. réaliser la libération en un temps inférieur à 1 heure⁴⁹ ;
5. maîtriser la contamination. L'équipement doit respecter les critères en matière de contamination, indispensables à tout procédé de la microélectronique.

Nous avons donc choisi d'effectuer le procédé de libération en phase liquide car cela permet de répondre à la plupart des critères cités ci-dessus. En effet, l'utilisation d'un procédé humide (en opposition aux procédés secs) permet d'avoir des cinétiques de gravure de la couche sacrificielle 100 fois plus importantes qu'avec un procédé en phase gazeuse. D'autre part, le rinçage après gravure est souvent indispensable et ne peut se faire qu'en phase liquide. Nous avons également vu que pour minimiser la stiction, des traitements de surface pouvaient être nécessaires (dépôt de SAM, rugosification, etc ...). Ces traitements, effectués entre la gravure de la couche sacrificielle et le séchage, sont en phase liquide. Enfin, les procédés humides ont un coût de mise en œuvre plus faible que les procédés secs (gravure en phase vapeur, séchage par fluide supercritique, etc...). Ce paramètre est à prendre en compte pour un appareil industriel. Cependant, nous avons vu que la contrainte capillaire était la principale force responsable du collage. Il faut donc valider expérimentalement ce choix. Afin de limiter les effets de la force capillaire, il faut éviter de sortir les substrats de la phase liquide pendant tout le procédé de libération jusqu'au séchage. D'autre part, il faut utiliser un liquide de tension de surface la plus faible possible. Nous avons donc mis au point un procédé permettant de respecter ces deux contraintes tout en répondant aux contraintes d'un équipement industriel. Pour développer ce procédé et réaliser l'équipement, nous nous sommes basés sur un bac de rinçage développé par la société VACO Microtechnologies en collaboration avec le CEA appelé : bac CSR ⁵⁰ [250, 251].

7.1.2 Fonctionnalités du bac CSR

Nous allons rapidement décrire les fonctionnalités du bac de rinçage CSR car c'est à partir de ce bac que nous avons pu concevoir l'équipement intégrant le procédé de libération. Le rinçage des tranches de silicium en microélectronique se fait avec de l'eau dé-ionisée (EDI). Les procédés standards utilisent soit un débordement d'EDI (rinçage Over Flow), soit des vidanges et remplissages par spray successifs (Quick Dump Rinse). Ils consomment de grandes quantités d'EDI sans que celle-ci soit utilisée de façon optimale. La réduction de la consommation de produits chimiques est un souci constant dans le domaine des nettoyages en microélectronique [252–255]. Le rinçage n'échappe pas à cette règle, le CSR a donc été développé afin de répondre à ces deux points :

1. diminuer la consommation d'EDI,
2. augmenter l'efficacité du rinçage.

Son fonctionnement est basé sur l'augmentation de la diffusion des espèces chimiques au cours du rinçage. Pour cela, il fonctionne en deux temps (voir figure 7.1) :

1. Une première phase de *recirculation* (voir figure 7.1(a)). La forme du bac ainsi que le système d'injection de l'EDI sont fait de telle sorte que la circulation de l'EDI à l'intérieur

⁴⁸Il existe principalement 3 tailles de substrat de silicium : 100, 150 et 200 mm utilisés pour la fabrication des microsystèmes. Cependant, les substrats 200 mm restent encore peu utilisés par rapport aux deux autres tailles.

⁴⁹Il faut relativiser ce temps car l'étape de gravure de la couche sacrificielle peut, dans certain cas, être beaucoup plus long (plusieurs heures). Nous avons mis une limitation de temps sur la base d'une gravure de la couche sacrificielle de 10 à 15 minutes.

⁵⁰Circle Stream Rinser.

du bac, lors de la phase dite de *recirculation*, se fait de haut en bas au niveau de la surface des substrats. Cette circulation est générée par un réseau de buses placées latéralement au fond du bac. Le débit d'injection est de 3 L.min^{-1} .

2. Une deuxième phase, appelée *piston* (voir figure 7.1(b)), permet de remplacer l'eau usée contenue dans le bac par de l'eau propre. Pour cela un flux ascendant (ou effet piston hydraulique) est créé par l'envoi d'EDI à l'aide d'un réseau de buses d'injections situé au fond du bac. Ce système permet de pousser l'eau sale qui est évacuée par la goulotte de débordement située tout autour du bac. Le débit d'injection utilisé pour cette phase est de $18,5 \text{ L.min}^{-1}$

Ces deux étapes constituent un cycle qui est répété plusieurs fois au cours du rinçage. Nous ne détaillerons pas plus son fonctionnement, qui est détaillé dans les publications suivantes [250, 251]. Ce qu'il faut retenir c'est qu'il permet de chasser l'eau polluée du bac (fin de la phase de recirculation) et de la remplacer par de l'EDI sans que les substrats ne sortent de la phase liquide, l'EDI étant remplacé par la solution de gravure (HF dilué). Ceci est très intéressant pour l'étape de libération. En effet, nous pouvons envisager d'enchaîner l'étape de gravure et l'étape de rinçage sans avoir sortir les substrats de la phase liquide. Contrairement aux autres procédés, au lieu de transporter les substrats d'un bain de chimie à l'autre, ce sont les liquides qui se succèdent dans le même bac sans que les substrats soient démouillés. Si l'on utilise un liquide de faible tension de surface pour le séchage, nous pouvons également effectuer l'étape de séchage dans le même bac. Ainsi les substrats restent dans la phase liquide tout au long du procédé de libération.

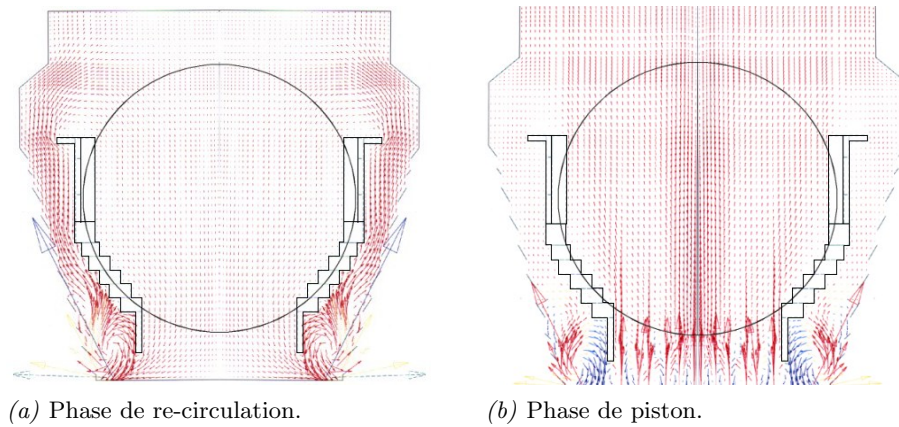


FIG. 7.1 : Simulation des flux d'EDI dans le bac CSR (vue en coupe).

L'autre avantage de ce bac est que l'eau polluée est évacuée par débordement lors de l'effet piston. Nous pouvons donc envisager de faire évacuer le produit de gravure et l'eau de rinçage par la goulotte de débordement et de récupérer les différents liquides par un système de vannes sélectives. Car lors de l'effet piston, il n'y a pas de mélange entre l'eau polluée et l'EDI injectée. Si c'est également le cas entre le HF et l'EDI, nous pourrions faire une récupération sélective des deux produits au niveau de la goulotte de débordement.

7.1.3 Description du procédé

La figure 7.2 donne une description schématique des différentes étapes du procédé de libération [256]. Le procédé, tel qu'il est présenté, permet de répondre aux critères définis précédem-

ment. Nous allons détailler chacune des étapes. Nous verrons dans le paragraphe suivant leur mise en œuvre dans la description du prototype.

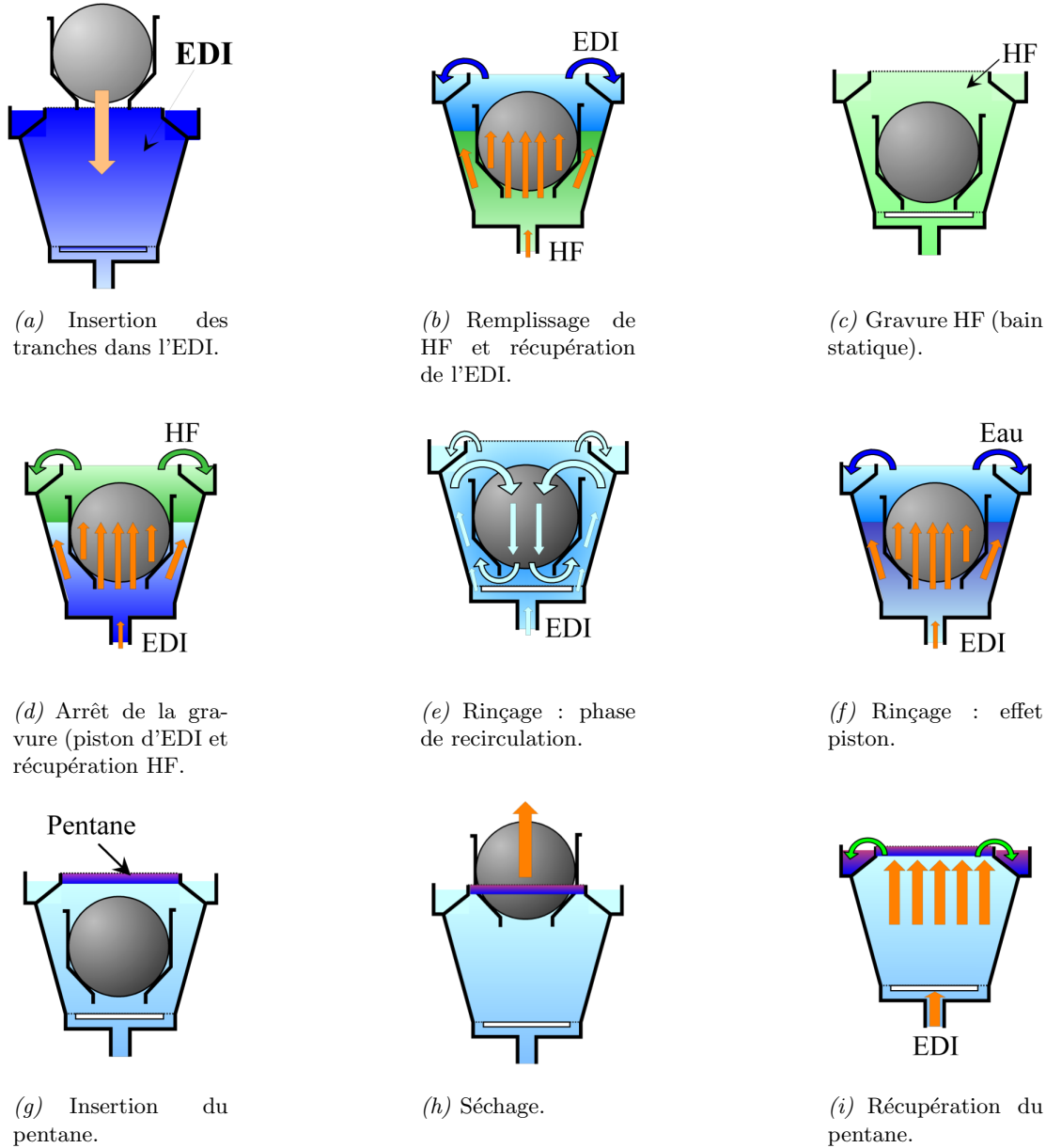


FIG. 7.2 : Mise en œuvre du procédé de libération des microstructures.

Gravure de la couche sacrificielle

L'étape de gravure de la couche sacrificielle est représentée sur les figures 7.2(a), 7.2(b) et 7.2(c). Initialement le bac est rempli d'EDI lors de l'insertion du panier contenant les substrats à libérer. La gravure proprement dite de la couche sacrificielle d'oxyde commence par l'injection de HF par le réseau de buses situé en partie inférieure du bac (figure 7.2(b)). Cette injection de HF se fait de façon à créer un effet piston hydraulique. L'EDI est alors évacuée vers la

goulotte de débordement afin d'être récupérée. Une fois le bac rempli de HF, le bain est laissé statique pendant le temps nécessaire à la gravure de la couche sacrificielle. Ce temps dépend de la concentration et de la température du HF, de la nature de l'oxyde et de l'épaisseur à graver. Une fois ce temps écoulé, l'arrêt de la gravure se fait par un piston d'EDI (figure 7.2(c)). Il est important d'utiliser le même débit pour le piston de HF et d'EDI afin de garantir l'homogénéité de la gravure, afin que tous les points de la surface des tranches passent exactement le même temps dans le HF.

Il faut remarquer que le bon déroulement de la gravure n'est possible que si l'effet piston fonctionne correctement. Nous verrons par la suite que c'est le cas.

Rinçage

Le rinçage se fait de la même façon que pour un rinçage avec le CSR, à savoir une succession de cycles composés d'une recirculation (figures 7.2(f)) et d'un effet piston (figures 7.2(f)). Les débits utilisés sont de 3 L.min^{-1} pour la phase de recirculation et de $18,5 \text{ L.min}^{-1}$ pour l'effet piston. Le cycle est répété 3 fois avec des temps différents pour chaque phase de manière à ce que la durée totale du rinçage soit de 10 minutes. Une description détaillée du fonctionnement du CSR et de l'étape de rinçage est donnée dans l'article [251].

Séchage

Le séchage des substrats se fait par l'insertion à la surface du bain d'une couche de pentane (figure 7.2(g)). Les substrats sont ensuite sortis du bain d'EDI en passant à travers cette couche (figure 7.2(h)). Étant donné que le pentane et l'eau ne sont pas miscibles et que le pentane présente une forte affinité avec le silicium; l'eau va être chassée par le pentane lors du passage des substrats. D'autre part le pentane a une tension de surface beaucoup plus faible que celle de l'eau. Nous avons vu expérimentalement qu'un séchage par évaporation du pentane permet de réduire le collage des microstructures (voir chapitre 6 page 107). Nous faisons ici la même chose, mais sans dilution successive de liquides pour finir par le pentane. Ceci permet de réduire considérablement la consommation des produits. Le passage des substrats à travers la couche de pentane peut se faire soit par une vidange lente du bac, soit à l'aide d'un bras de robot. Une fois les substrats séchés, le pentane est récupéré par débordement grâce à l'envoi d'un piston d'EDI (voir figure 7.2(i)).

Possibilités d'ajout d'étapes process

Le fait que le bac permette d'effectuer l'effet piston hydraulique nous conduit à penser qu'il est possible d'ajouter des étapes dans le procédé. Par exemple, une étape de rugosification ou de dépôt de SAM (voir chapitre 5.4 et 3.4) par voie liquide. Ces étapes ne peuvent se faire qu'en phase liquide, si l'on ne veut pas de démouillage des substrats. D'autre part, il faut pouvoir reproduire l'effet piston obtenu avec de l'eau pour les autres liquides (bain de gravure pour la rugosification, solvants pour le dépôt de SAM). Enfin, la compatibilité entre tous ces produits peut poser des problèmes, ainsi que la contamination qu'ils engendrent puisque nous travaillons toujours dans le même bac. Il y a donc des contraintes technologiques à l'ajout d'une étape supplémentaire. Cependant, elles ne semblent pas insurmontables, en tout cas pour l'étape de rugosification. Nous ne sommes toutefois pas allés jusque là.

7.2 Description du prototype

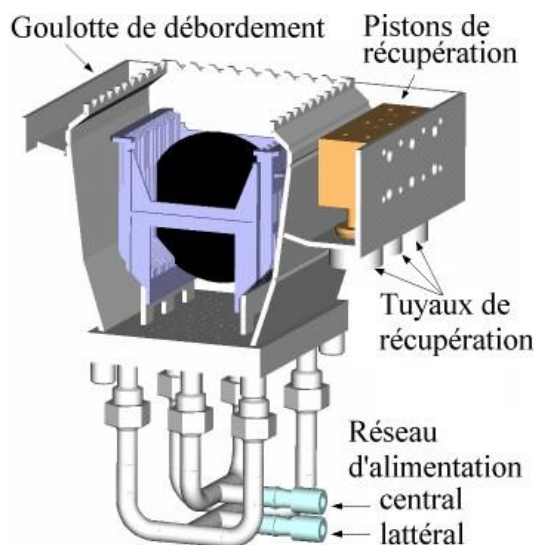


FIG. 7.3 : Vue en 3 dimensions du bac permettant d'effectuer le procédé de libération.

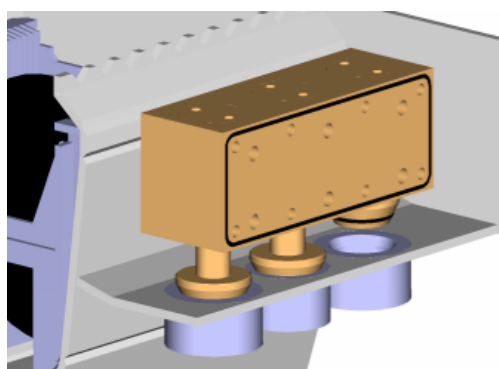


FIG. 7.4 : Vue détaillée des vannes de récupération.

Nous avons réalisé deux prototypes, un au LETI et un dans la salle blanche de la société VACO Microtechnologies. Chacun de ces prototypes a permis de valider certains choix technologiques. Cependant, ils sont à l'heure actuelle en cours de finition. Toutes les fonctionnalités ne sont pas encore intégrées. Par souci de clarté, nous présenterons ici, sans distinction, l'ensemble des fonctions réalisées sur les deux prototypes ainsi que celles qu'il reste à intégrer en précisant leur degré d'avancement.

La figure 7.3 donne une vue en coupe du bac utilisé pour la réalisation du procédé. Nous avons fait le choix d'un bac 8 pouces pour le prototype du LETI afin de pouvoir travailler avec différentes tailles de substrats. Le prototype du LETI est intégré dans une paillasse de chimie, l'autre se rapproche plus d'une machine autonome. Nous pouvons voir en partie inférieure du bac les deux circuits d'alimentation qui permettent d'injecter l'eau pour l'effet piston (circuit central et latéral) et pour la recirculation (circuit latéral uniquement). Chacun des deux réseaux est équipé d'une vanne afin de contrôler le débit d'alimentation. Pour l'instant, nous n'avons mis en œuvre que le système d'injection d'EDI et pas celui de HF qui doit permettre de réaliser l'étape de la figure 7.2(b). Le système d'injection et le circuit de récupération du HF sont encore à l'état de conception. Le remplissage du bac en HF a donc été fait manuellement. Un schéma de principe du réseau de HF est donné sur la figure 7.5(a).

Tout autour du bac se trouve la goulotte de débordement qui permet de récupérer les liquides. La récupération des liquides se fait par un système de 3 vannes reliées à 3 circuits de récupération. L'ouverture successive de ces trois vannes permet de récupérer indépendamment le HF, l'EDI et le pentane. La figure 7.4 donne une vue détaillée des vannes de récupération. Elles fonctionnent par air comprimé et sont commandées par un automate.

Le système d'insertion du pentane est représenté sur la figure 7.5(b). Il se compose d'un réservoir contenant le pentane préalablement filtré. L'injection se fait par une légère surpression

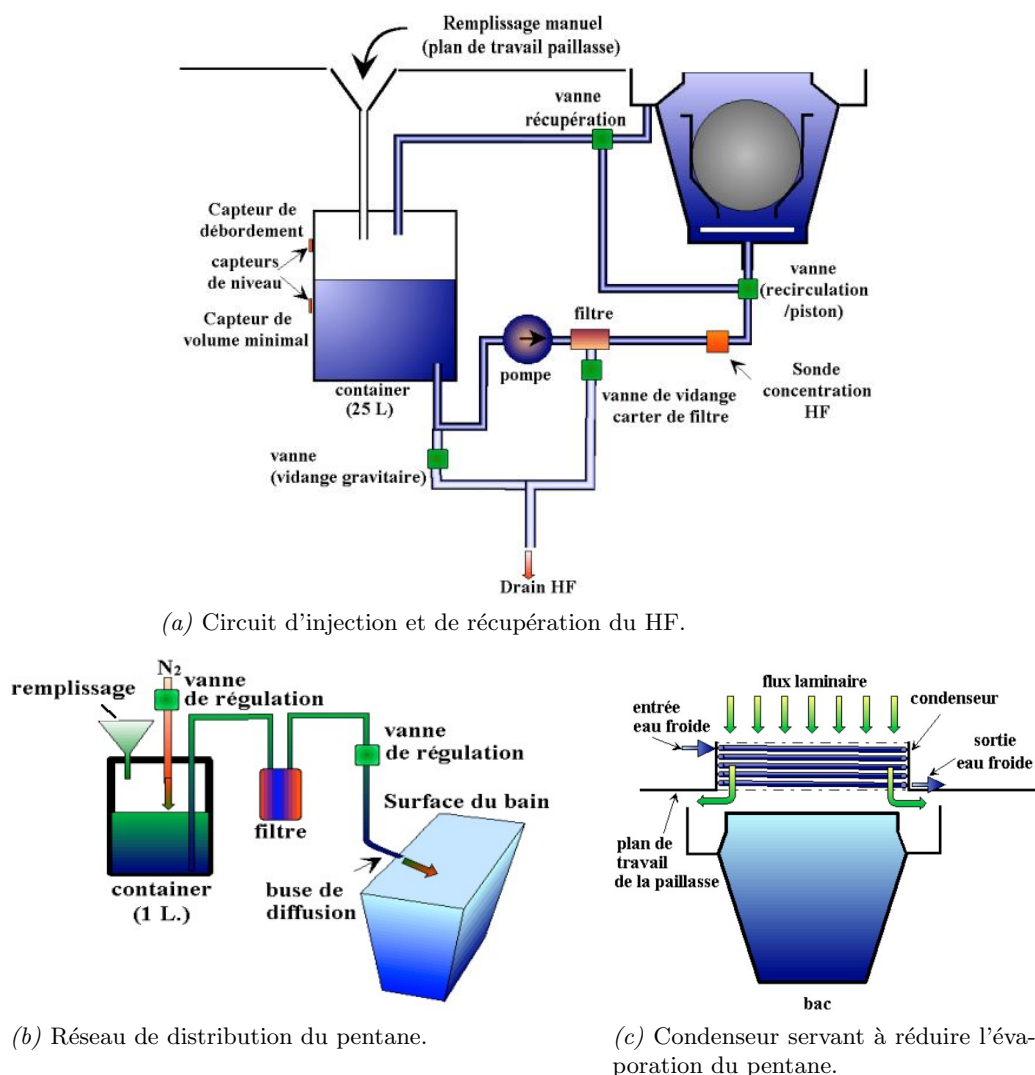


FIG. 7.5 : Schéma des modules externes au bac.

d'azote dans le réservoir. Le pentane repasse par un filtre à $0,1 \mu\text{m}$ avant d'arriver à la surface du bain. Le système d'injection se compose d'un simple tube. Il n'est pas nécessaire d'utiliser une injection particulière. En effet, le pentane n'est pas miscible dans l'eau, il est également moins dense [91] ; il forme donc spontanément un film à la surface. D'autre part, une faible quantité de pentane suffit pour obtenir un film homogène puisque celui-ci s'étale spontanément sur l'eau [257]. Il en faut cependant suffisamment pour recouvrir la totalité du bain et sur une épaisseur de 5 à 10 mm. Soit quelques centilitres pour un bac 8 pouces, ce qui est très peu en comparaison du volume de ce bac (18,5 L). Pour que le mécanisme de séchage se fasse correctement, il faut que la couche de pentane reste bien homogène. La vitesse de sortie doit donc être relativement faible, de l'ordre du mm.s^{-1} . Une vitesse trop rapide conduirait à une rupture du ménisque et donc de la couche de pentane. Il faut également que l'évaporation du pentane soit maîtrisée durant le séchage. Le pentane est un produit très volatil et le bac est sous flux laminaire afin de protéger l'utilisateur des vapeurs des produits chimiques, ce qui augmente l'évaporation du pentane. Nous avons donc ajouté au dessus du bac un condenseur afin de limiter l'évaporation du pentane (voir figure 7.5(b)). Il est formé d'une spirale dans laquelle circule de l'eau réfrigérée.

Des mesures de la vitesse d'évaporation ont permis de dimensionner le condenseur et de valider son efficacité.

L'insertion et le retrait des substrats dans le bac se font manuellement sur le prototype du Leti. Dans ce cas, le séchage se fait par vidange lente du bac. Cette solution n'est pas optimale car la vitesse diminue au cours de la vidange puisqu'elle se fait par simple gravité. D'autre part lors de la vidange, le pentane s'éloigne du condenseur se qui augmente son évaporation. Il faut alors en utiliser une quantité plus importante. Nous avons donc mis au point un robot permettant d'effectuer le séchage par retrait des substrats du bac. Nous avons vu que la vitesse de retrait des substrat lors du séchage ne doit pas dépasser 1 mm.s^{-1} . D'autre part, l'utilisation de HF et de pentane (produit très inflammable) imposent des contraintes quant au choix du robot. Nous avons donc opté pour un robot à eau permettant d'atteindre de faible vitesse d'ascension et fonctionnant sans électricité. Il a été conçu par le bureau d'étude de la société VACO Microtechnologies. La figure 7.6 en donne un schéma de principe, il fonctionne avec la pression de l'eau. La vitesse se règle à l'aide d'une simple vanne.

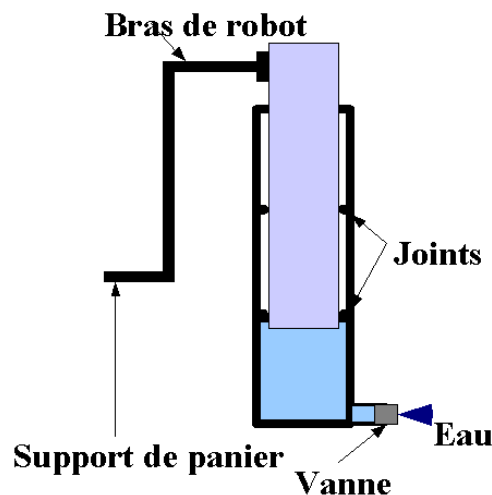


FIG. 7.6 : Schéma de principe du robot utilisé pour le prototype.

L'ensemble des fonctions devra être géré par un automate pour l'application industrielle. Dans le cas des deux prototypes, nous avons mise en œuvre le contrôle des débits d'injection d'EDI, de la vidange du bac, des temps de process de chaque étape et le contrôle de l'ouverture des vannes de récupération. Ceci a permis de valider le fonctionnement global du prototype. Pour le transformer en appareil industriel, il reste encore à installer le contrôle automatique des autres fonctions, valider la récupération du HF et son circuit de retraitement et enfin, valider la récupération et le retraitement du pentane. Mais ce travail relève plus d'une mise en œuvre industrielle que d'un travail de recherche et dépasse largement le cadre de cette thèse.

7.3 Qualification du prototype

Nous venons de donner une description détaillée du prototype permettant la mise en œuvre du procédé de libération. Il faut maintenant vérifier expérimentalement son fonctionnement. Nous présenterons ici les résultats obtenus concernant l'arrêt de la gravure ainsi que l'efficacité de la libération à l'aide des microstructures tests.

7.3.1 Étape de gravure

L'arrêt de la gravure est une phase importante à valider car pour nombre de microsystèmes et en particulier pour ceux qui utilisent des substrats SOI, il faut éviter les sur-gravures. Rappelons que le bac permet d'effectuer l'arrêt de la gravure par l'envoi d'EDI en créant un effet piston du bas vers le haut. Cet effet piston a été validé avec de l'eau, il nous faut le valider maintenant avec un bain de HF poussé par de l'EDI. Il faut vérifier qu'il n'y a pas de mélange entre le HF et l'EDI. Cette validation est importante car elle conditionne d'une part l'arrêt de la gravure, d'autre part la possibilité de récupérer le HF par débordement.

Afin de vérifier cela, nous avons utilisé des substrats de silicium 200 mm recouverts d'une couche d'oxyde thermique (TEOS) de $1\ \mu\text{m}$ d'épais. Ce type d'oxyde (car il en existe plusieurs) est celui utilisé généralement pour les couches sacrificielles. Parmi les 25 tranches vierges, nous en avons placé 4 avec un dépôt d'oxyde en position 1, 10, 15 et 20. Il est important de travailler avec un panier plein afin de se placer dans une situation comparable à la situation réelle. D'autre part, le bac ne fonctionne correctement en terme de flux de liquide que si le panier est plein.

Protocole expérimental

Le protocole expérimental est le suivant :

- CARO ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 3 : 1) à $T = 140^\circ\text{C}$, 10 min ;
- Rinçage CSR :
 - Piston : $18,5\text{L}/\text{min}$, $t = 60\text{ s}$,
 - Recirculation : $3\text{L}/\text{min}$, $t = 90\text{ s}$,
 - Piston : $t = 60\text{ s}$,
 - Recirculation : $t = 180\text{ s}$,
 - Piston : $t = 120\text{ s}$,
 - Recirculation : $t = 145\text{ s}$;
- Séchage par centrifugeuse (Semitool) ;
- Mesure de l'épaisseur d'oxyde par ellipsomètre ;
- Gravure HF (1 %), $t = 300\text{ s}$;
- Arrêt de la gravure : $18,5\text{L}/\text{min}$, $t = 120\text{ s}$;
- Rinçage CSR, cycle standard ;
- Séchage centrifugeuse ;
- Mesure de l'épaisseur d'oxyde.

Avant et après la gravure de l'oxyde, nous avons fait une mesure de son épaisseur à l'ellipsomètre sur 49 points. Cette mesure permet de connaître pour chaque point de la surface l'épaisseur d'oxyde gravée. Pour que cette mesure ait un sens, avant chaque mesure d'épaisseur d'oxyde ainsi que lors de la gravure, on procède à un alignement des substrats dans le panier. Cet alignement se fait par rapport à une encoche présente sur le bord des tranches qui permet de repérer l'orientation cristalline du substrat. D'autre part, nous avons utilisé du HF à 1% afin de ne pas graver la totalité de la couche sans quoi nous n'aurions pas pu effectuer de mesure.

Comme on peut le voir dans le protocole expérimental, les tranches sont plongées directement dans le bain de HF, ce qui correspond à l'étape de la figure 7.2(c). Nous n'avons pas pu valider le remplacement de l'eau par le HF tel qu'il est décrit précédemment (voir figures 7.2(a) et 7.2(b)) car le prototype n'est pas encore équipé du réseau de distribution HF. Nous n'avons donc pu vérifier que le bon fonctionnement de l'arrêt de la gravure.

Résultats

Les résultats obtenus pour les tranches en position 10 et 20 sont représentés sur la figure 7.7. L'axe des x représente l'axe horizontal et l'axe y, l'axe vertical de la tranche. Nous voyons premièrement que les courbes sont identiques. C'est également le cas pour les autres tranches en position 1 et 15, non représentées. Deuxièmement, pour un y donné, l'épaisseur de gravure est constante. Suivant l'axe y, l'épaisseur de gravure suit une courbe croissante. Ces deux observations montrent que l'effet piston se passe correctement et qu'il n'y a pas de mélange entre l'EDI et le HF. En effet, l'axe des x correspond au front de séparation entre les deux liquides. Or, l'épaisseur de gravure est bien constante suivant cet axe (y constant et x variable) comme

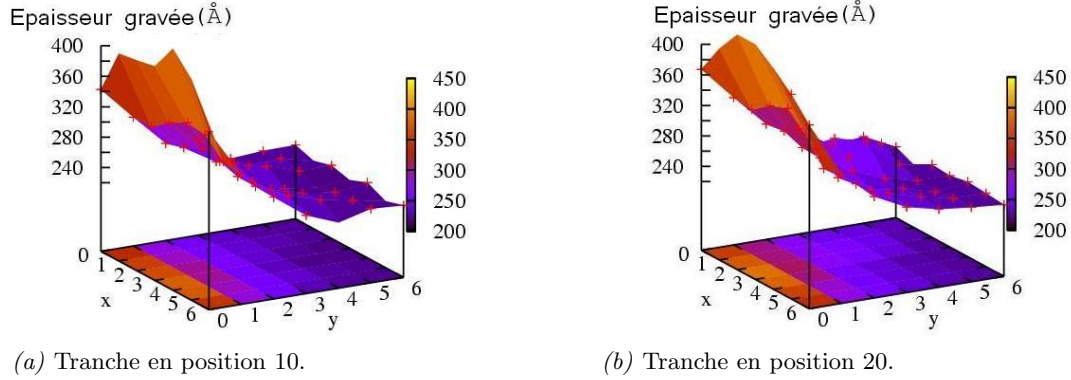


FIG. 7.7 : Mesure de l'épaisseur d'oxyde gravée sur la surface des tranches après arrêt de la gravure par effet piston.

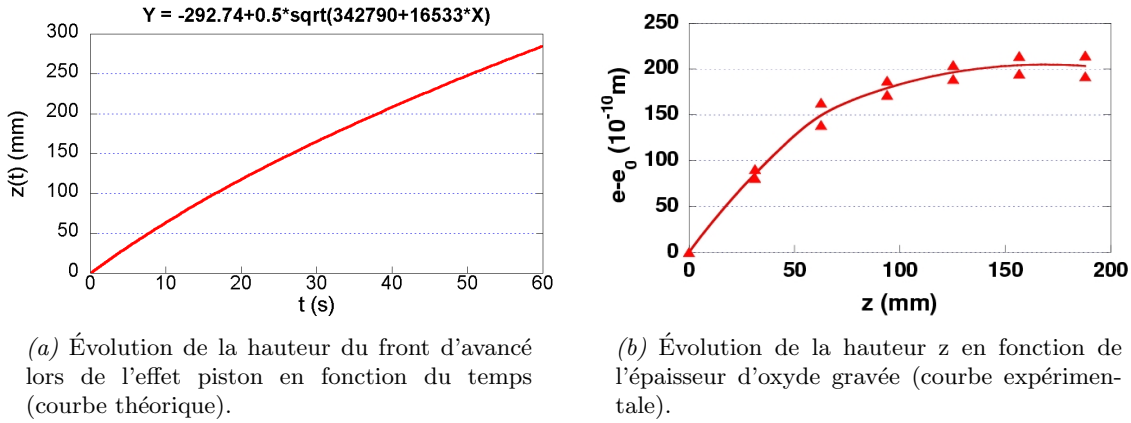


FIG. 7.8 : Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale.

on peut le voir sur les figures 7.7(a) et 7.7(b).

D'autre part l'axe des y correspond à l'avancée du front de séparation des deux liquides au cours de l'effet piston. Si l'on calcule l'évolution de la position du front en fonction du temps lors de l'effet piston (voir figure 7.8), nous constatons qu'il correspond bien à l'épaisseur d'oxyde gravé suivant l'axe des y . Pour effectuer ce calcul, nous avons approximé le bac à un trapèze (voir figure 7.9). Il est normal de trouver de tels profils de gravure (cf. figure 7.7) puisque nous avons plongé les substrats directement dans le bain de HF. L'arrêt de la gravure se faisant par un effet piston d'EDI avec un débit de $18,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, il met un peu moins d'une minute pour chasser tout le HF. La différence d'épaisseur d'oxyde gravé entre le haut et le bas de la tranche est conforme à la vitesse de gravure de l'oxyde par le HF 1% à 20°C , soit $\approx 200 \text{ Å} \cdot \text{min}^{-1}$.

En conclusion, les résultats expérimentaux montrent bien qu'il n'y a pas de mélange entre

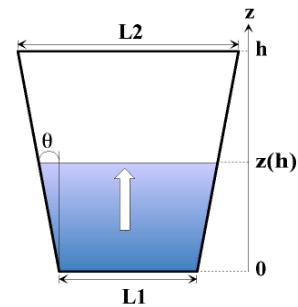


FIG. 7.9 : Caractéristiques géométriques du bac utilisées pour le calcul de la vitesse d'avancée du front.

l'EDI et le HF lors de l'arrêt de la gravure par effet piston. En effet, si c'était le cas, nous n'aurions pas observé une différence d'épaisseur d'oxyde gravée. Le mélange de l'EDI et le HF aurait arrêté progressivement la gravure et l'épaisseur gravée sur l'ensemble de la surface n'aurait pas cette allure spécifique. D'autre part, comme le profil de gravure suivant x est constant et suivant y semblable à la vitesse d'avancée du front de liquide, cela prouve bien que l'arrêt de la gravure se passe bien comme prévu. Par conséquent, nous pourrions récupérer correctement le HF par la goulotte de débordement en synchronisant l'ouverture des vannes correspondant aux différents circuits de récupération, aux débits d'injection d'EDI lors de l'effet piston. Il faut cependant relativiser ce résultat car il est fort possible qu'il y ait une zone de mélange entre le HF et l'EDI lors de l'effet piston. Cette dilution peut suffire à faire chuter très rapidement la gravure et donner les résultats que nous venons de présenter. Nous travaillons actuellement sur le sujet au sein de la société VACO Microtechnologies afin de déterminer plus précisément ce qui se passe à l'interface des deux liquides (HF et EDI) lors de l'effet piston.

7.3.2 Efficacité du procédé complet de libération

Nous avons vu au chapitre précédent une méthode permettant de qualifier l'étape de libération à l'aide de microstructures tests sur substrat SOI (voir chapitre 6 page 107). Afin d'étudier l'efficacité du séchage, nous avons appliqué la même procédure que lors de l'étude de l'influence de la tension de surface du liquide sur le collage présenté au chapitre 6. L'objectif étant de situer le procédé de libération par rapport à un procédé utilisant plusieurs bains différents, en procédant par dilutions successives. Pour cela, après une étape de nettoyage par CARO suivie d'un rinçage, les substrats ont subi le procédé de libération décrit au paragraphe 7.1.3. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7.10 en comparaison de ceux obtenus avec un séchage par évaporation, qui donnent la longueur critique à partir de laquelle les poutres collent L_c en fonction des nombres sans dimensions $P_{m,EC}$ et $P_{m,P}$. $P_{m,EC}$ correspond au critère de mise en contact des microstructure lors du séchage et $P_{m,P}$ correspond au critère d'adhésion après évaporation.

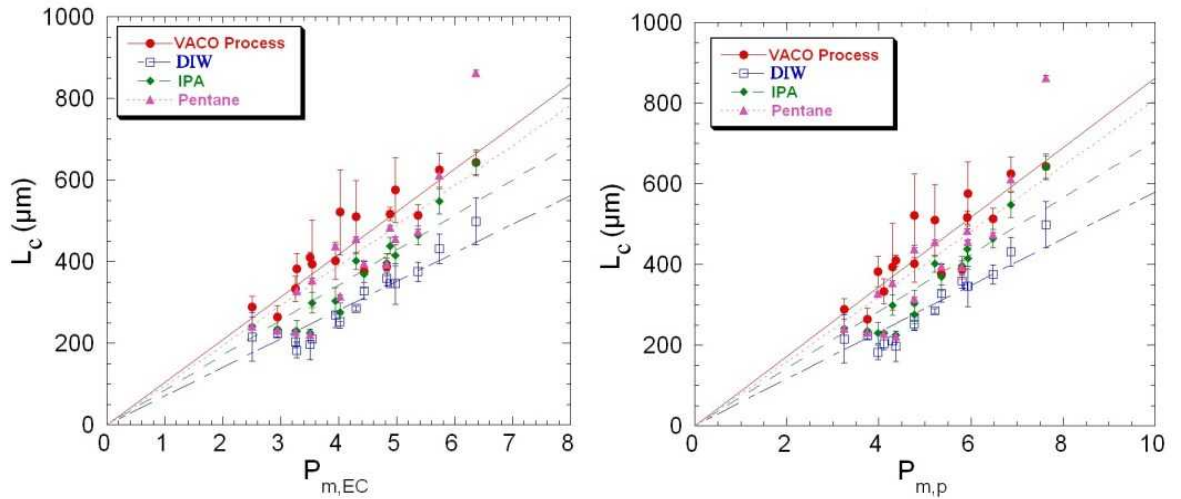


FIG. 7.10 : Comparaison de l'efficacité du nouveau procédé de libération au séchage par évaporation.

Les figures 7.10(a) et 7.10(b) montrent que le procédé de libération est plus efficace qu'un simple séchage par évaporation de pentane. En effet, le collage est moins important que pour les trois séchages par évaporation. Cela valide les choix technologiques, à savoir : supprimer le

passage d'interfaces liquide-air entre les étapes et utiliser le pentane comme dernier liquide vu par les substrats. Le fait que les courbes obtenues avec le procédé soient au-dessus de celles obtenues avec le séchage par évaporation du pentane, montrent qu'il n'est pas nécessaire passer par un bain de pentane. Une simple couche de quelques mm d'épaisseur suffit à sécher les substrats aussi efficacement. Ces résultats prouvent que le séchage se fait bien par le pentane et non par l'EDI. Elle est donc bien chassée et remplacée par le pentane. Cependant, il faut bien faire attention à ce que la couche de pentane reste intacte pendant toute la durée du séchage.

En conclusion, les expériences ont permis de valider les choix technologiques qui ont conduit à l'élaboration de ce procédé de libération. Nous avons pu montrer expérimentalement qu'il était plus efficace qu'un procédé utilisant une dilution successive de liquide suivie d'un séchage par évaporation. Le procédé permet donc de réduire le nombre d'étapes, la durée de la phase de libération et surtout la consommation de produits chimiques. Enfin, il permet de réduire efficacement le collage des microstructures.

7.3.3 Mesure de la contamination

Étiquette	
H_2O	0.100%
Residue after evaporation	10 ppm
Acidity (CH_3COOH)	20 ppm
Hydrocarbure aromatique (C_6H_6)	50 ppm
S total	50 ppm

Certificat d'analyse (MERCK)	
Purity (GC)	min 99.0%
Identity (IR)	conforms
Colour	max 10 Hazen
Acidity	max 0.0002 meq/g
Matter discoloured by H_2SO_4	max 10 Hazen
Sulfur compounds (as S)	max 0.005%
Evaporation residue	max 0.001%
Water	max 0.01%
Al (Aluminium)	max 0.00005 %
B (Boron)	max 0.000002 %
Ba (Barium)	max 0.00001 %
Ca (Calcium)	max 0.00005 %
Cd (Cadmium)	max 0.000005 %
Co (Cobalt)	max 0.000002 %
Cr (Chromium)	max 0.000002 %
Cu (Copper)	max 0.000002 %
Fe (Iron)	max 0.00001 %
Mg (Magnesium)	max 0.00001 %
Mn (Manganese)	max 0.000002 %
Ni (Nickel)	max 0.000002 %
Pb (Lead)	max 0.00001 %
Sn (Tin)	max 0.00001 %
ZN (Zinc)	max 0.00001 %

TAB. 7.1 : Niveaux de contamination donnés par le fabricant pour du n-pentane Merck Normapure®.

Le contrôle de la contamination est extrêmement important pour un appareil industriel, celui-ci doit répondre à des normes strictes (normes SEMI) imposant les niveaux de contami-

nation maximales acceptables pour chacun des trois contaminants : particulaire, organique et métallique. Ces niveaux sont référencés par la norme SEMI pour la microélectronique. Par contre pour les microsystèmes, il n'existe pas encore de norme, on peut simplement dire que les niveaux sont légèrement au dessus de ceux de la microélectronique mais ils tendent à les rejoindre. Ces mesures sont d'autant plus indispensables que nous ne disposons pas d'un produit de qualité microélectronique. En effet, le pentane n'est pas encore utilisé dans ce domaine, les fabricants ne le proposent donc pas avec un grade VLSI ou ULSI comme pour l'IPA ou le HF. Le tableau 7.1 donne les niveaux des contaminants du pentane que nous utilisons lorsque nous le recevons. Ces valeurs sont données par le fabricant. Nous n'avons par contre aucune donnée sur le niveau de la contamination particulaire.

Particulaire

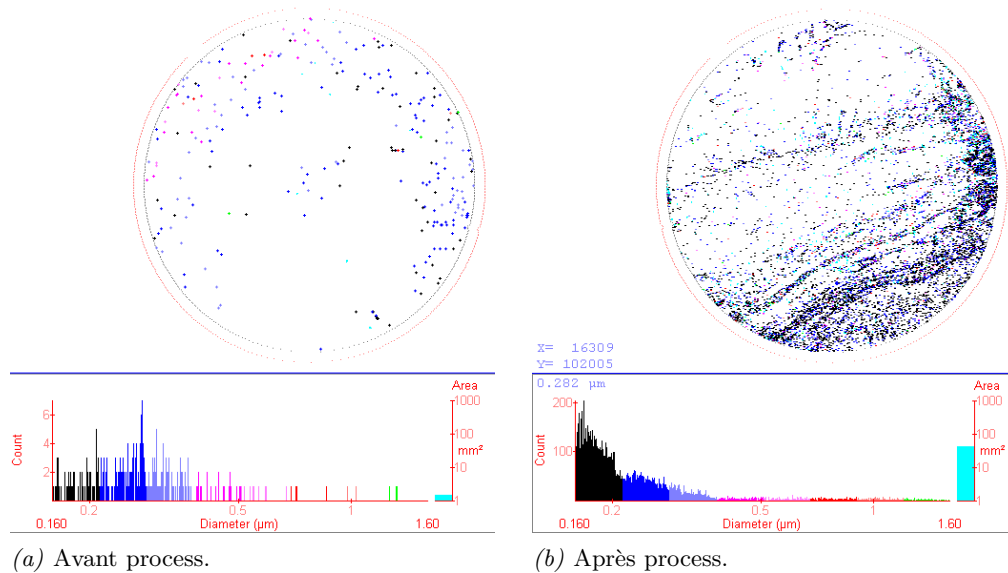


FIG. 7.11 : Contamination particulaire sur Si *HF last* avant filtration.

La mesure de la contamination particulaire apporté par le procédé a été faite de la façon suivante. Une série de 25 tranches vierges ont subi un nettoyage CARO, suivi d'un rinçage et d'un séchage par centrifugation. La contamination particulaire présente à la surface des tranches placées en position 1, 5 10, 15 et 25 a été mesurée à l'aide d'un "surf scan" de marque Tencor⁵¹ [227, 258]. Cet appareil mesure par diffraction d'un faisceau laser, la répartition en taille des particules se trouvant à la surface d'une tranche de silicium. Les tranches sont ensuite soumises à un procédé complet de libération tel qu'il est décrit au paragraphe 7.1.3. Enfin une deuxième mesure de la contamination particulaire permet de quantifier l'apport en particules du procédé. Les résultats sont présentés sur la figure 7.11. Nous constatons que le procédé est extrêmement contaminant. Les niveaux atteints ne sont pas du tout acceptables pour l'application visée. Afin de s'assurer que la contamination observée provient bien du pentane, nous avons reproduit la même expérience mais sans pentane. Dans ce cas, le séchage se fait par simple retrait des substrats de l'eau. Nous constatons, sur la figure 7.12, que cette fois la contamination particulaire diminue. Cela s'explique par le fait que la gravure de l'oxyde natif par le HF équivaut à un nettoyage

⁵¹www.kla-tencor.com

particulaire [229]. En conclusion, la contamination particulaire est bien due au pentane.

Afin de s'en assurer, nous avons effectué une mesure du nombre de particules contenues dans le pentane à l'aide d'un compteur de particule dans les liquides. Son fonctionnement est basé sur le même principe que le *surf scan* : la mesure de la diffraction d'un faisceau laser par les particules. Les résultats sont donnés sur la figure 7.13(a). Nous avons également fait une mesure comparative de la contamination particulaire contenue dans de l'IPA SULSI (le plus pur dont nous disposons). On voit clairement que le niveau de contamination particulaire du pentane est extrêmement élevé par rapport à celui de l'IPA. C'est donc bien la source de contamination.

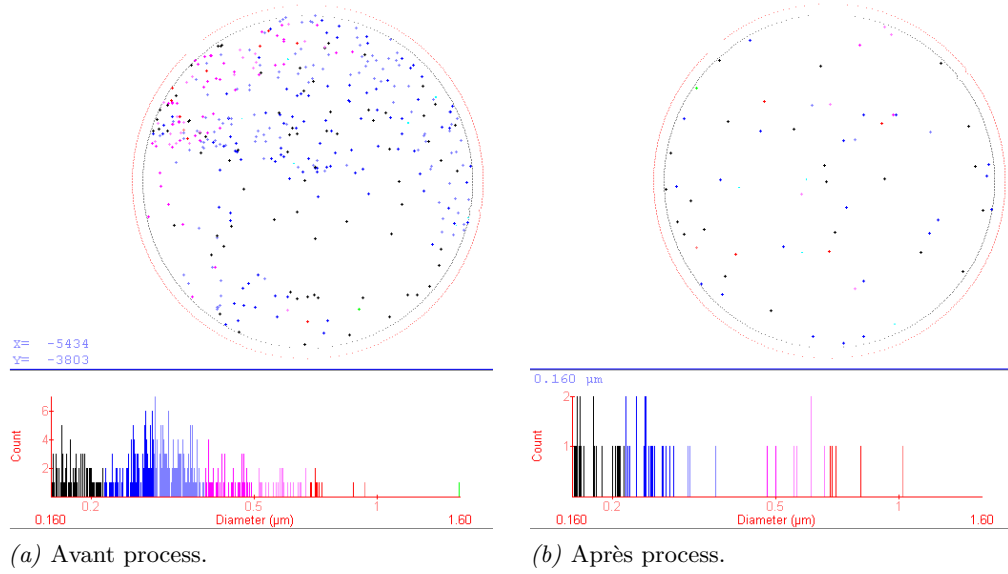


FIG. 7.12 : Contamination particulaire sur Si *HF last* sans pentane.

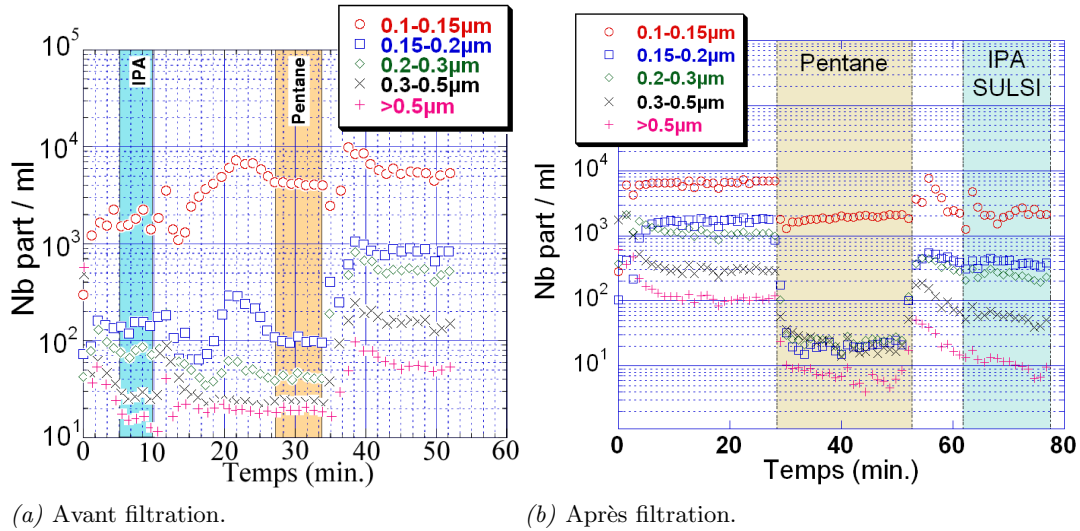


FIG. 7.13 : Mesure de la contamination particulaire présente dans le pentane (Normapure Merk®).

Nous avons donc mis en place une station de filtration du pentane afin de réduire son niveau

de particules. Elle se compose d'un filtre à particule de marque Mycrolis⁵² pour une taille de $0,1\ \mu\text{m}$, d'une pompe PFD2 AstiPureTM ⁵³ non contaminante en particule et d'une cuve en inox. Le liquide est recirculé pendant 2H00 afin de passer un grand nombre de fois dans le filtre. Le temps de filtration nous a été communiqué par le fabricant du filtre. Afin de vérifier la qualité du filtrage, nous avons mesuré la contamination particulaire après filtration. La figure 7.13(b) montre qu'elle est extrêmement efficace, puisque nous obtenons des niveaux inférieurs à ceux de l'IPA (SULSI). Le tableau 7.2 regroupe les valeurs mesurées avant et après filtration en comparaisons à celles de l'IPA (SULSI).

Taille des particules (μm)			0,1 – 0,15	0,15 – 0,2	0,2 – 0,3	0,3 – 0,5	> 0,5
Avant filtration	Pentane (Normapur Merck)	(part./ml)	4100	100	45	29	17
Après filtration	Pentane	(part./ml)	2000	20	25	18	7
Référence	IPA SULSI	(part./ml)	2000	350	200	50	10

TAB. 7.2 : Mesure de la contamination particulaire du pentane (Normapure Merck[®]) avant et après filtration.

Nous avons mesuré sur tranche de silicium la contamination particulaire qu'apporte le pentane une fois filtré. Le résultat est cette fois bien meilleur comme le montre la figure 7.14. Nous pouvons dire que la filtration du pentane est efficace puisqu'elle permet de supprimer la contamination sur tranche. Les résultats obtenus sont équivalents à ceux obtenus sans pentane (figures 7.14 et 7.12)

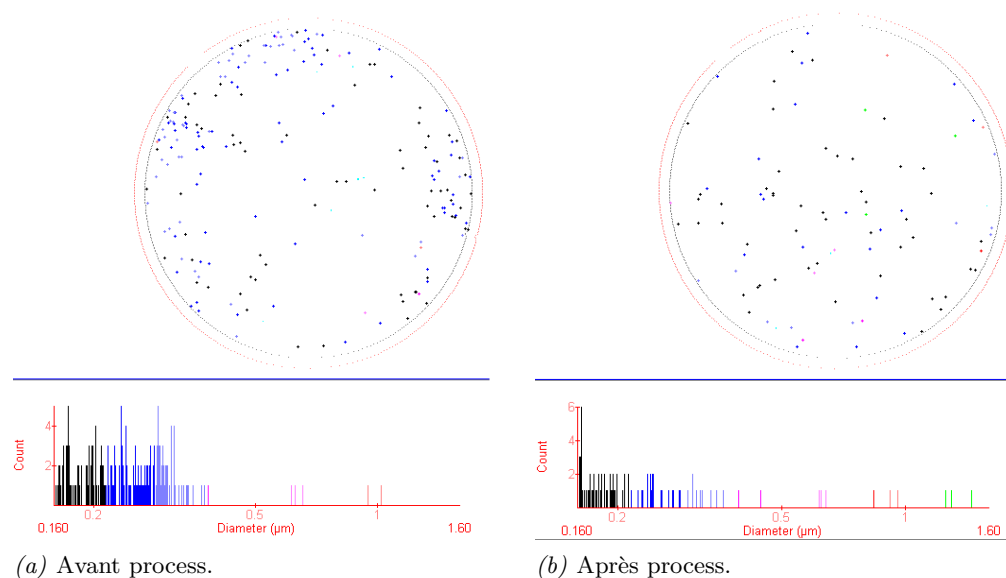


FIG. 7.14 : Mesure de la contamination particulaire sur tranche de silicium apportée par le pentane filtré.

En conclusion, nous avons vu que la contamination particulaire du pentane disponible actuellement dans le commerce est beaucoup trop importante pour une utilisation tel quel. Il est donc indispensable de le filtrer pour l'utiliser lors du séchage des microsystèmes. Nous avons montré

⁵²www.mycrolis.com

⁵³www.microelectronics.saint-gobain.com

que par filtration, il était possible de réduire la contamination particulaire du pentane à des niveaux acceptables. Nous avons également montré qu'une fois filtré, le pentane ne contamine plus la tranche lors d'un séchage après gravure HF.

Organique

L'analyse de la contamination organique apportée par le pentane après gravure HF a été faite de la façon suivante : les tranches de silicium ont subi un nettoyage CARO ($H_2SO_4 + H_2O_2$, 3 : 1 à 160 °C, pendant 10 min.) afin d'éliminer la contamination organique initiale éventuellement présente sur les tranches. Elles subissent ensuite une gravure HF 49% pendant 2 minutes. Elles sont ensuite rincées à l'EDI pendant 10 minutes par un cycle CSR standard dans le bac process. La première série de tranches est séchée par vidange lente du bac sans pentane. C'est la série de référence. La deuxième série subit un séchage au pentane. La contamination organique est analysée par TD-GCMS⁵⁴. Afin de bien identifier la provenance de la contamination mesurée, un échantillon de pentane liquide a également été analysé.

	Référence	Séchage pentane
Contamination globale ⁵⁵ (μg équivalent $n-C_{16}$)	0,08	0,59 dont 0,08 de n-pentane ⁵⁶

TAB. 7.3 : Mesure par TD-GCMS de la contamination organique apportée par le pentane sur une tranche de Si 200 mm.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.3. La mesure de la contamination organique globale présente sur les plaques considérées est obtenue par la prise en compte de l'ensemble des aires de pics détectés par ionisation de flamme et en considérant le n-hexadécane ($n-C_{16}$) comme étalon (cf. tableau 7.3). Ainsi, la quantité d'impuretés organiques présentes dans le n-pentane utilisé pour le séchage a été mesurée à 70 ppb. (masse eq. $n-C_{16}$ / masse de n-pentane). D'autre part, une identification par spectrométrie de masse des principaux composés détectés sur les plaques et dans le n-pentane utilisé pour le séchage est donnée dans le tableau 7.4 et les figures 7.15.

Nous voyons sur la figure 7.15 que la contamination apportée par le pentane se compose d'hydrocarbures lourds peu volatile (n-alcanes C_{12} à C_{18} , limonène,...). Ces résultats indiquent que l'utilisation de n-pentane dans le procédé de séchage conduit à une contamination organique globale d'une plaque HF last significative. Cette contamination est du même ordre de grandeur que celle observée sur des plaques conservées durant 7 jours dans des boîtes de stockages en salle blanche. Elle est relativement inférieure (d'un facteur 1 à 4) à celle obtenue dans le cas de plaques exposées en salle blanche durant quelques heures. S'agissant de la nature des principaux composés détectés sur la plaque séchée au n-pentane, on note la présence d'hydrocarbures peu volatils (n-alcanes C_{12} à C_{18} , limonène,...) qui ont été mesurés à l'état de trace dans le n-pentane utilisé. L'origine de ces contaminants est confirmée par le fait qu'ils n'ont pas été retrouvés sur la plaque référence, séchée sans n-pentane. Par contre, on remarquera l'absence de composés présents sur la plaque référence (p-benzoquinone, styrène, méthylstyrène) probablement apportés par l'EDI et retirés par le n-pentane.

En conclusion, nous pouvons dire que la contamination organique apportée par le pentane reste faible mais non négligeable. Cependant, elle reste inférieure à la contamination apportée par

⁵⁴Thermo desorption + chromatographie par spectroscopie de masse.

⁵⁵Résultat corrigé du blanc de chambre IMS.

⁵⁶Notre méthode analytique est mal adaptée aux composés très volatils (résultat à un facteur 5 près).

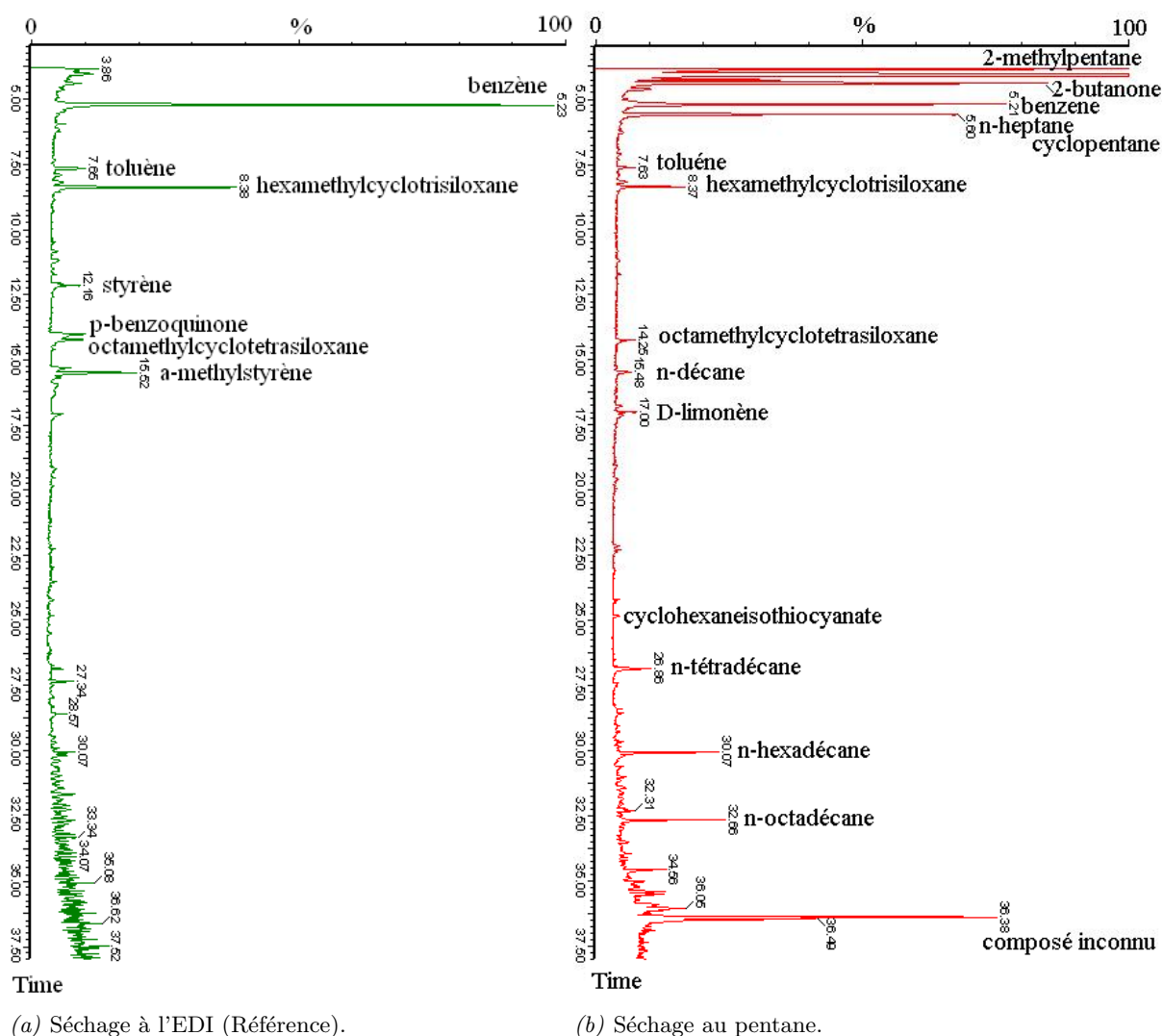


FIG. 7.15 : Mesure de la contamination organique apportée par le pentane sur Si après gravure HF.

le stockage de tranches dans une boîte en salle blanche pendant quelques heures. Nous pouvons donc considérer que la contamination apportée par le pentane est négligeable pour l'application visée : le séchage des microsystèmes.

Métallique

Lorsque l'on regarde les niveaux de contamination métallique garantis par le fabricant (voir tableau 7.1), tout laisse à croire que la contamination métallique apportée par le pentane risque d'être importante. Afin de la quantifier, nous avons utilisé le même protocole expérimental que précédemment. La contamination a été mesurée à l'aide d'un TXRF⁵⁷. Les résultats sont présentés sur la figure 7.16.

Nous voyons que les niveaux de contamination sont relativement faibles. Ils sont légèrement supérieurs à ceux obtenus pour la tranche de référence. Ils sont toutefois au-dessus des limites de détection de l'appareil, mais restent tout à fait acceptables pour les microsystèmes. Il est

⁵⁷Total X-ray Reflection Fluorescence.

Temps de rétention (min.)	N-pentane filtré	Référence séchage EDI	Plaque Si séchage pentane
-			n-pentane
3.87	2-méthylpentane		
4.09	cyclopentane		
4.39	2-butanone		2-butanone
5.21	benzène	benzène	benzène
5.6	n-heptane		
7.63	toluene	toluene	toluene
8.37	Hexaméthyl cyclotrisiloxane	Hexaméthyl cyclotrisiloxane	Hexaméthyl cyclotrisiloxane
8.84			1,4-dioxane, 2,5-diméthyl
12.1		o-xylène	
12.16		styrène	
14.01		p-benzoquinone	
14.25	Octaméthyl cyclotétrasiloxane	Octaméthyl cyclotétrasiloxane	Octaméthyl cyclotétrasiloxane
15.52		a-méthylstyrène	
15.6			1-propanol,2-(1-méthylethoxy)-
15.48	n-décane		
17.0	1-hexanol,2-éthyl	1-hexanol,2-éthyl	1-hexanol,2-éthyl
17.13	D-limonène		D-limonène
22.30	n-dodécane		n-dodécane
24.22	Cyclohexane isothiocyanate		Cyclohexane isothiocyanate
26.74	1-tétradécène		1-tétradécène
26.86	n-tétradécane		n-tétradécane
30.07	n-hexadécane		n-hexadécane
32.66	n-octadécane		n-octadécane
36.38	Composé inconnu		

TAB. 7.4 : Principaux composés organiques détectés.

surprenant d'obtenir des niveaux aussi faibles au vu des caractéristiques données par le fabricant, qui sont toutefois des niveaux maximums garantis. En conclusion, le pentane n'apporte pas de contamination métallique gênante pour les microsystèmes.

Conclusion

En conclusion, les mesures de contamination ont montré qu'il est nécessaire de filtrer les particules contenues dans le pentane. Par contre, en ce qui concerne la contamination métallique et organique, elle semble suffisamment faible. Cependant, nous avons fait les mesures sur des tranches de silicium vierge et non sur des tranches avec des microsystèmes. Cependant, certaines observations au microscope optique ainsi qu'au MEB montrent une contamination à la surface des substrats comme le montre la figure 7.17. Ces observations ne sont cependant pas reproductibles et nous n'avons pas identifié la source de cette contamination. Il est possible que les niveaux de contamination du pentane varient d'une bouteille à l'autre. Nous avons constaté qu'elles apparaissent dans des zones bien particulières des microstructures (dans les cavités et préférentiellement dans les coins). Elles sont sûrement dues soit à un défaut de séchage lors de l'évaporation du pentane, soit à un piégeage de goutte d'eau entre le pentane et le substrat concentrant ainsi la contamination. Il reste toutefois encore du travail afin de vérifier ces hypothèses.

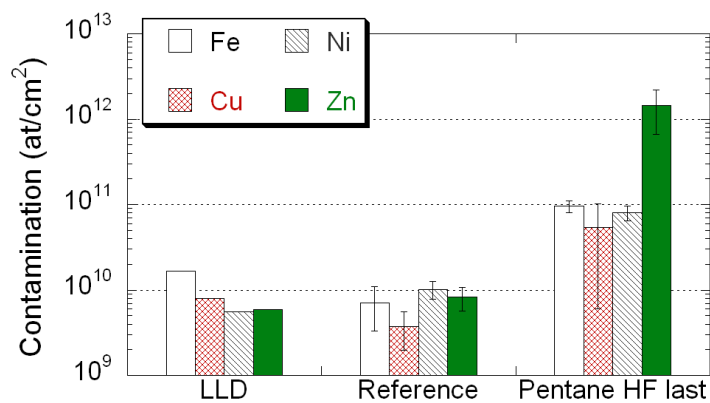


FIG. 7.16 : Mesure par TXRF de la contamination métallique apportée par le séchage au pentane du Si HF last.

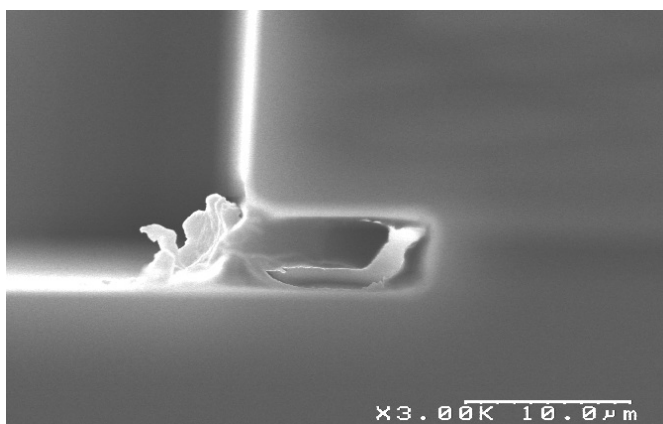


FIG. 7.17 : Photo MEB de contaminants organiques laissés par le pentane sur microstructures.

Conclusions et perspectives

Ce travail porte sur l'étude du collage des microstructures lors de la phase de libération qui est un problème majeur dans la fabrication des microsystèmes puisque c'est un frein important à leurs développements. La recherche de solutions technologiques permettant de réduire, voir supprimer ce problème, nous a conduit à établir un bilan des phénomènes physiques et chimiques responsable du collage des microstructures lors de la phase de libération. La morphologie des microsystèmes, les matériaux constitutifs ainsi que les technologies utilisées pour leurs fabrications sont autant de paramètres entrant en compte. Ils rendent les microsystèmes extrêmement sensibles aux forces de surface : la force capillaire, d'adhésion entre solides (van der Waals), électrostatiques, etc... La complexité des phénomènes mis en jeu rend délicat la compréhension des mécanismes d'adhésion. Nous avons cependant pu montrer que la contrainte d'origine capillaire était prédominante dans le collage des microstructures lors de l'étape de libération et que la nature du liquide utilisé juste avant le séchage avait une forte influence sur le collage même après évaporation complète de celui-ci.

L'étude bibliographique montre que de nombreuses solutions ont déjà été explorées. Cependant, aucune d'entre elles ne résout réellement le problème d'un point de vue industriel. La plupart sont des solutions de laboratoire restent encore immatures pour une industrialisation. Cette thèse s'inscrivant dans une recherche industrielle, nous avons cherché à concevoir un équipement permettant d'effectuer l'étape de libération sans collage.

Afin de diminuer les forces responsables du collage des microstructures, nous avons exploré deux voies. La première consiste en une diminution de la surface réelle de contact par une augmentation de la rugosité des surfaces. Ceci afin de diminuer la force d'adhésion qui s'exerce entre les deux surfaces solides en contacts. Pour cela nous avons exploré plusieurs solutions de gravure humide du silicium permettant d'obtenir une rugosité plus ou moins contrôlée. Nous avons ensuite appliqué deux des procédés de rugosification étudiés à des microstructures tests afin de mesurer l'impact de la rugosité sur l'adhésion. Nous avons constaté que dans le cas d'un séchage par évaporation d'eau, l'adhésion augmente avec la rugosité. Ceci s'explique par une augmentation de la mouillabilité et a permis de confirmer la prédominance des phénomènes capillaires dans l'adhésion des microstructures.

La deuxième voie explorée concerne l'influence de la tension de surface du liquide utilisé avant séchage. Nous avons pu montrer expérimentalement que le collage diminuait avec la tension de surface du liquide. Ce qui est en parfait accord avec les modèles théoriques. Cette étude a également permis de clarifier l'impact de la tension de surface du liquide sur les mécanismes d'adhésion. Nous avons aussi montré l'invalidité du modèle proposé par C. H. Mastrangelo pour la mesure de la tension de surface solide γ_s après séchage par évaporation et proposé ainsi une expérience original avec ces microstructures utilisant un levier d'AFM qui devrait nous permettre de faire une mesure direct, comme avec le DSFA, de l'énergie d'adhésion entre la microstructure et le substrat.

Nous avons également entamé une étude plus fondamentale des forces d'adhésion entre surfaces de silicium en milieu liquide à l'aide d'un appareil a mesure de force (DSFA). Cet outil nous a permis de montrer que dans un liquide de type alcane que l'adhésion était relativement faible entre une surface de silicium et une d'oxyde. Le temps nous à manqué pour mesurer l'adhésion entre deux surfaces de silicium vu la difficulté de mise au point des expériences. Mais nous avons mis en place une procédure expérimentale qui devrait permettre dans l'avenir d'effectuer une mesure directe des forces d'adhésion entre deux surfaces de silicium monocristallin.

Toutes ces expériences ont permis la mise au point d'un procédé de libération pouvant répondre aux exigences industrielles. Nous avons ainsi réalisé un prototype préindustriel dont les premiers tests ont permis de valider les choix technologiques. Nous nous sommes également attachés à réduire le plus possible la consommation des produits chimiques. Il reste maintenant

à mettre au point et valider les différentes fonctions de cet appareil. Les premiers résultats obtenus sur des microstructures de silicium montrent que l'efficacité du procédé est supérieure à d'autres procédés. Nous avons ainsi obtenu d'excellents résultats avec ce nouveau procédé, tout en consommant moins de produit et dans un temps plus court que les procédés actuellement utilisés.

Quelles sont les perspectives et les voies qu'il reste à explorer ? Elles sont nombreuses. Tout d'abord la mesure des forces d'adhésion ainsi que l'influence de la rugosité des surfaces sur celles-ci doit être poursuivie avec le DSFA. C'est un outil extrêmement performant qui devrait permettre de mesurer les forces d'adhésion et ainsi comprendre les mécanismes mis en jeu. Il faut également coupler ces mesures avec celles effectuées sur des microstructures tests. Nous n'avons pu tester que deux procédés de rugosification, mais nous avons vu qu'il en existe d'autres qu'il faudrait tester. D'autre part, l'influence couplée du liquide et de la rugosité sur l'adhésion n'a pas encore été étudiée. Il reste à reproduire les expériences de rugosification effectuées sur microstructures mais avec un séchage à l'aide d'un liquide de plus faible tension de surface que l'eau et mouillant le silicium afin de s'affranchir de la modification de l'angle de contact par la rugosité des surfaces. Enfin, d'un point de vue industriel, il reste la mise au point de plusieurs fonctions du prototype, l'intégration de la récupération et du retraitement des produits, mais aussi la mise au point complète du procédé.

Enfin, nous avons vu dans l'étude bibliographique qu'il existe beaucoup d'autres voies que nous n'avons pas explorées et qui méritent une étude plus approfondie telle que la fonctionnalisation des surfaces. Cependant, la suppression du collage des microstructures lors de la phase de libération mais aussi au cours de son fonctionnement, ne pourra aboutir que s'il y a une prise de conscience globale du problème. Le domaine manque actuellement d'une vision globale en le réduisant à un défaut lors de l'étape de libération. Or il faut en tenir compte dès la conception du microsystème ainsi que tout au long de sa fabrication jusqu'à la phase de libération. Il faut donc prendre en considération l'ensemble de la filière de fabrication pour pouvoir résoudre le problème du collage des microstructures que ce soit lors de l'étape de libération ou lors de son utilisation.

Il reste donc encore beaucoup de choses à faire, comme l'atteste la persistance du problème et le nombre de publications sur le sujet, c'est un sujet en pleine effervescence.

Bibliographie

- [1] T. Ebefors, J. U. Mattsson, E. Kälvesten, and G. Stemme. A robust micro conveyor realized by arrayed polyamide joint actuators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(3) :337–349, September 2000.
- [2] Z. Rymuza. Control tribological and mechanical properties of mems surfaces. part 1 : critical review. *Microsystem Technologies*, 5 :173–180, 1999.
- [3] A. Tuantranont, V. M. Bright, L. A. Liew, W. Zhang, and Y. C. Lee. Smart phase-only micromirror array fabricated by standard cmos process. In *Proceeding of the 2000 IEEE International conference on microelectromechanical systems (MEMS 2000)*, pages 455–460, 23-27 January 2000. mems.colorado.edu/c1.res.pub/.
- [4] R. Sawada, E. Higurashi, and T. Ito. Integrated microlaser displacement sensor. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 :286–290, April 2002.
- [5] M. Gad el Hak. *The MEMS Handbook*. CRC Press, January 2002.
- [6] S. A. Tadigadapa and N. Najafi. Developments in microelectromechanical systems (MEMS) : A manufacturing perspective. *Transactions of the ASME*, 125 :816–823, November 2003. <http://www.mems-issys.com/pdf/issystech12.pdf>.
- [7] S. Raud. Microsystèmes : Les dernières initiatives universitaires aux états-Unis. Technical report, Ambassade de France aux États-Unis. Mission pour la science et la technologie. Consulat Général de San-Francisco, Consulat Général de France, 530 Bush Street. San Francisco, CA, 94108, 1999. www.france-science.org.
- [8] T. Ebefors. *Polyimide V-Groove joints for three-dimensional silicon transducers - exemplified through a 3-D turbulent gas flow sensor and micro-robotic devices*. PhD thesis, Computer Science - Electrical Engineering - Engineering Physics (DEF), Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2000. ISBN 91-7170-568-6, <http://www.lib.kth.se/Sammanfattningar/ebefors000526.pdf>.
- [9] F. Ayazi and K. Najafi. High aspect-ratio combined poly and single-crystal silicon (HARPSS) MEMS technology. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(3) :288–294, septembre 2000.
- [10] T. Debski, W. Barth, I. W. Rangelow, S. Biehl, P. Grabiec, I. I. Bekh, A. E. Lushkin, L. G. Ilchenko, V. V. Ilchenko, I. Kostic, P. Hudek, and S. Mitura. Gated field emitter arrays. *Microelectronic Engineering*, 57-58 :813–818, 2001.
- [11] T. Whitted. Designing and fabricating MEMS devices. research.microsoft.com/hardware/docs/MEMS.ppt, June 1998.

- [12] D. A. Koester, R. Mahadevan, B. Hardy, and K. W. Markus. *MUMPs Design Handbook*. Cronos Integrated Microsystems, A JDS Uniphase Compagny 3026 Cornwallis Rd. Reserch Triangle Park, NC 27709, 2001. <http://resonance.uwaterloo.ca/me747/mumps-rules.pdf>.
- [13] T. Abe and M. L. Reed. Control of liquid bridging induced stiction of micromechanical structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 6 :213–216, December 1996.
- [14] Y. H. Jang and Y. K. Kim. Design, fabrication and characterization of an electromagnetically actuated addressable out-of-plane micromirror array for vertical optical source applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(6) :853–863, November 2003.
- [15] K. Fushinobu, L. M. Phinney, Y. Kurosaki, and C. L. Tien. Optimization of laser parameters for ultrashort-pulse laser recovery of stiction-failed microstructures. *Numerical Heat Transfer, Part A (Applications)*, 26(4) :345–357, September 1999.
- [16] V. Kaajakari and A. Lal. Pulsed ultrasonic release and assembly micromachines. In *The 10th Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pages 212–215, 1999.
- [17] S. A. Henck. Lubrification of digital micromirror devices. *Tribology Letters*, 3 :239–247, 1997.
- [18] C. H. Mastrangelo. Suppression of stiction in MEMS. In *1999 Spring MRS Meeting, Boston*, December 1999. www.eecs.umich.edu/chm-group/publications.html.
- [19] A. W. Adamson and A. P. Cast. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley-Interscience, 6 th edition, 1997.
- [20] M. P. De Boer, J. A. Knapp, J. M. Redmond, and T. A. Michalske. Adhesion, adhesion hysteresis and friction in MEMS under controlled humidity ambients. In *Symposium on Microscale Mechanics of Materials and Structures*. ASME IMECE conference, November 1998.
- [21] E. Buks and M. L. Roukes. Stiction, adhesion energy and the Casimir effect in micromechanical systems. *Physical Review Letters B*, 63(3) :033402–1–4, August 2001.
- [22] E. Buks and M. L. Roukes. Metastability and the Casimir effect in micromechanical systems. *Europhysics Lettes*, 54(2) :220226, April 2001.
- [23] R. Maboudian, W. R. Ashurst, and C. Carraro. Tribological challenges in micromechanical systems. *Tribology Letters*, 12(2) :95–100, February 2002.
- [24] W. M. van Spengen, R. Puers, and I. De Wolf. A physical model to predict stiction in MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 :702–713, august 2002.
- [25] C. H. Mastrangelo. Adhesion-related failure mechanisms in micromechanical devices. *Tribology Letters*, 3 :223–238, 1997.
- [26] C. H. Mastrangelo and C. H. Hsu. Mechanical stability and adhesion of microstructures under capillary forces - part 1 : Basic theory. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2(1) :33–43, 1993.

-
- [27] C. H. Mastrangelo and C. H. Hsu. Mechanical stability and adhesion of microstructures under capillary forces - part 2 : Experiments. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2(1) :44–55, 1993.
 - [28] Y. Yee, M. Park, and K. Chun. A sticking model of suspended polysilicon microstructure including residual stress gradient and postrelease temperature. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7(3) :339–344, September 1998.
 - [29] W. M. van Spengen, R. Puers, and I. De Wolf. A physical model to predict stiction in MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 :702–713, 2002.
 - [30] P. G. de Gennes, F. Brochart-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, janvier 2002.
 - [31] F. Restagno. *Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, Laboratoire de Physique, 21 décembre 2000.
 - [32] M. P. De Boer, P. J. Clews, P. K. Smith, and T. A. Michalske. Adhesion of polysilicon beams in controlled humidity ambients. In *Microelectromechanical Structures for Materials Research Symposium*, volume 518, pages 131–136, 1998.
 - [33] U. Srinivasan, D. Liepmann, and R. T. Howe. Microstructure to substrate self-assembly using capillary forces. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(1) :17–24, March 2001.
 - [34] J. Israëlachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, 2nd edition, 1992.
 - [35] K. E. Cooper. *A fundamental and experimental study into the adhesion of micron-scale particles to thin films*. PhD thesis, Arizona State University, 2000.
 - [36] N. Gane, P. F. Pfaelzer, and D. Tabor. Adhesion between clean surfaces at light loads. In *Proceedings of the Royal Society of London*, volume 340 (1623) of *A - Mathematical and Physical Sciences*, pages 495–517, 1974.
 - [37] S. Bhattacharjee, C. H. Ko, and M. Elimelech. DLVO interaction between rough surfaces. *Langmuir*, 14(12) :3365–3375, june 1998.
 - [38] R. W. Carpick, D. F. Ogletree, and M. Salmeron. A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211 : 395–400, 1999.
 - [39] B. Bhushan. *Handbook of micro-nano tribology*. CRC, 2nd edition, 1999.
 - [40] F. Restagno and J. Crassous. Adhesion between weakly rough beads. *Physical Review E*, 65(4) :1–4, 2002.
 - [41] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno, and E. Charlaix. Nanorheology : An investigation of the boundary condition at hydrophobic and hydrophilic interfaces. *The European Physical Journal E*, 9 :47–53, 2002.
 - [42] K. L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.

- [43] B. V. Derjaguin. Untersuchungen über die Reibung un Adhäsion. *Kolloid zeist*, 69 : 155–164, 1934.
- [44] J. M. Bustillo, R. T. Howe, and R. S. Muller. Surface micromachining for microelectromechanical systems. In IEEE, editor, *Proceedings of the IEEE*, volume 86 of 8, pages 1552–1574. IEEE, August 1998.
- [45] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel, and E. J. Mittemeijer. Stress, texture, and microstructure in niobium thin films sputter deposited onto amorphous substrates. *Journal of Applied Physics*, 95(2) :466–476, January 2004.
- [46] H. Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6) :547–596, 1992.
- [47] J. A. Thornton and D. W. Hoffman. Internal stresses in titanium, nickel, molybdenum, and tantalum films deposited by cylindrical magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14(1) :164–168, January 1977.
- [48] H. Windischmann. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1800–1807, September 1987.
- [49] K. H. Muller. Stress and microstructure of sputter-deposited thin films : Molecular dynamics investigations. *Journal of Applied Physics*, 62(5) :1796–1799, September 1987.
- [50] C. W. Low. BSAC, UC Berkeley, unpublished, 2003.
- [51] R. Howe and T. Srinivasan. Introduction to MEMS design - lecture 6 mechanics of materials. www-bsac.eecs.berkeley.edu/projects/ee245/Lectures/lecturepdfs/Lecture6.MEMS.Materials.pdf, 2003.
- [52] A. Tarraf, J. Daleiden, S. Irmer, D. Prasai, and H. Hillmer. Stress investigation of PECVD dielectric layers for advanced optical MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(17) :317–323, january 2004.
- [53] R. P. Dahiya and V. K. Mathur. Space-charge-limited currents in insulators under illumination. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 7(11) :1512–1517, 1974.
- [54] K. A. Peterson, P. Tangyunyong, and A.A. Pimentel. Failure analysis of surface micromachined microengines. In *Materials and Device Characterization in Micromachining Symp*, volume 3512, pages 190–200, 1998.
- [55] N. Tas, T. Sonnenberg, H. Jansen, and R. Legtenberg. Stiction in surface micromachining. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 6 :385–397, 1996.
- [56] M. Houston. *Surface treatments for adhesion reduction in polysilicon micromechanical devices*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1996.
- [57] B. Bhushan. Adhesion and stiction : Mechanisms, measurement techniques and methods for reduction. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 21(6) :2262–2296, nov/dec 2003.
- [58] M. J. Lin and R. Chen. Adhesion criterion of center-anchored circulate plates in microstructures. *Sensors and Actuators - A*, 101 :14–23, 2002.

-
- [59] C. H. Mastrangelo and C. H. Hsu. A simple experimental technique for the measurement of the work of adhesion of microstructure. In *International Workshop on Solid-State Sensors and Actuator (Hilton Head'92)*, pages 208–214, 1992.
 - [60] J. M. Gere and S. P. Timoshenko. *MEchanics of materials*. PWS-Kent Pub. Co, New York, 1984.
 - [61] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, and J. G. E. Gardenier. The surface adhesion parameter : a measure for wafer bondability. In IEEE, editor, *IEEE Micro Electro Mechanical systems Workshop, Orland, florida, USA*, pages 290–295, 17-21 January 1999.
 - [62] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, and J.G.E. Gardeniers. The effect of surface roughness on direct wafer bonding. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 1999.
 - [63] W. Yan and K. Komvopoulos. Contact analysis of elastic-plastic fractal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 84(7) :3437–4024, October 1998.
 - [64] B. Bhushan. Nanoscale tribophysics and tribomechanics. *Wear*, 225(229) :465–492, 1999.
 - [65] N. R. Tas, C. Gui, and M. Ewenspoek. Static friction in elastic adhesive MEMS. contacts, modes and experiment. In *Thirteenth IEEE International Micro Electro Mechanical systems Conference*, volume 00CH36308, pages 1993–1998. IEEE, 23-27 January 2000. Miyazaka, Japan.
 - [66] G. Palasantzas and J. Th. M. De Hosson. Influence of surface roughness on the adhesion of elastic films. *Physical Review E*, 67 :1–6, February 2003.
 - [67] B. N. J. Persson. Elastoplastic contact between randomly rough surfaces. *Physical Review Letters*, 87(11) :1–4, Septembre 2001.
 - [68] G. Palasantzas. Contact area calculation between elastic solids bounded by mound rough surfaces. *Solid State Communications*, 125 :611–615, 2003.
 - [69] F. M. Borodich. Comment on "Elastoplastic contact between randomly rough surfaces". *Physical Review Letters*, 88(6) :1, Februar 2002.
 - [70] S. Deladi, G. Krijnen, N. Tas, and M. Elwenspoek. Three dimensional adhesion model for arbitrary rough surfaces. In Nanotech, editor, *Technical Proceedings of the 2002 International Conference on Computational Nanoscience and Nanotechnology*, volume 2, pages 326–339, 2002.
 - [71] G. Palasantzas. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the k-correlation model. *Physical Review E*, 48(19) :14472–14478, November 1993.
 - [72] A. I. Sviridenok, A. A. Chizhik, and I. F. Sveklo. Microtribological problems of physics and mechanics in smooth surface contact. *Tribology International*, 29(5) :377–384, 1996.
 - [73] F. Restagno, J. Crassous, C. Cottin-Bizonne, and E. Charlaix. Adhesion between weakly rough beads. *Physical Review E*, 65(4) :1–4, 2002.
 - [74] B. N. J. Persson, F. Bucher, and B. Chiaia. Elastic contact between randomly rough surfaces : comparison of theory with numerical results. *Physical Review B*, 65(18) :1–7, 2002.

- [75] G. Palasantzas. Contact area calculation between elastic solids bounded by mound rough surfaces. *Solid State Communication*, 125 :611–615, 2003.
- [76] M. He, A. Szuchmacher-Blum, D. E. Aston, C. Buenviaje, R. M. Overney, and R. Luginbühl. Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts. *Journal of Chemical Physics*, 114(3) :1355–1360, January 2001.
- [77] L. Sirghi. Effect of capillary-condensed water on the dynamic friction force at nanoasperity contacts. *Applied Physics Letters*, 82(21) :3587–3793, May 2003.
- [78] S. Sundararajan and B. Bhushan. Static friction and surface roughness studies of surface micromachined electrostatic micromotors using an atomic force/friction force microscope. *Journal of Vacuum Science Technology A*, 19(4) :1777–1785, July-August 2001.
- [79] M. P. De Boer, J. A. Knapp, and P. J. Clews. Effect of nonotexturing on interfacial adhesion in MEMS. In *International Conference on Fracture*, Decembre 2001.
- [80] S. C. Lee. *Significance of Adhesion Forces and a Means to Reduce Adhesion in Ultra-Low Flying Head Disk Interfaces of Magnetic Storage Hard Disk Drives*. PhD thesis, University of Illinois, 2002.
- [81] N. Miki and S. M. Spearing. Effect of nanoscale surface roughness on the bonding energy of direct-bonded silicon wafers. *Journal of Applied Physics*, 94(10) :6800–6806, November 2003.
- [82] H. Moriceau, O. Rayssac, B. Aspar, and B. Ghyselen. The bondig energy control : an original way to debondable substrates. In ECS, editor, *Proceeding of the 203rd meeting of the electrochemical society*, volume M1 - The seventh International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding Science, Technology, and Applications, page 999, Paris, May 2003.
- [83] C. Cottin-Bizonne, J. L. Barrat, and E. Charlaix L. Bocquet. Low friction flows of liquids at nanopatterned interfaces. arXiv :cond-mat/0304037 v1 2 Apr 2003, April 2003.
- [84] F. Tardif, A. Danel, and O. Raccurt. Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics : theoretical capabilities and limitations. In *6th Symposium Diagnostics and Yield : Advanced Silicon Devices and Technologies for ULSI Era*, June 22-25, Warsaw, Poland, June 2003.
- [85] J. Y. Walz and N. Sun. *Effects of surface roughness on van der Waals and electrostatic contributions to particle-particle interaction and particle adhesion*, volume 7 of *Particles on Surfaces*, pages 151–169. VSP BV, 2002.
- [86] R. L. Alley, P. Mai, K. Komvopoulos, and R. T. Howe. Surface roughness modification of interfacial contacts in polysilicon microstructures. In *Transducers 93*, pages 288–291, 1993.
- [87] Y. Yee, K. Chun, and J. D. Lee. Polysilicon surface modification technique to reduce sticking of microstructures. In *Transducer’ 95*, pages 206–209, 1995.
- [88] C. C. Lee and W. Hsu. Modification on surface roughness by combining dry and wet etching. In SPIE, editor, *Proceedings of the international society for optical engineering*, volume 5116, pages 627–635, 2003.

-
- [89] K. Komvopoulos. Surface texturing and chemical treatment methods for reducing high adhesion forces at micromachine interfaces. In SPIE, editor, *Proceedings of the international society for optical engineering*, volume 3512, pages 106–122. SPIE, 1998.
 - [90] N. Fujitsuka and J. Sakata. A new technique to prevent stiction using silicon selective etching for SOI-MEMS. *Sensors and Actuators*, A-97-98 :716–719, April 2002.
 - [91] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 71 edition, 1991.
 - [92] J. Lee, H. Moon, J. Fowler, T. Schoellhammer, and C. J. Kim. Electrowetting and electrowetting-on-dielectric for microscale liquid handling. *Sensors and Actuators*, A(95) : 259–268, 2002.
 - [93] C. J. Kim. A note on stiction in MEMS. http://www.ee.ucla.edu/~jjudy/classes/ee250a/papers/Kim_Release_Techniques_Notes.pdf, 2001.
 - [94] C. J. Kim, J. Y. Kim, and B. Sridharan. Comparative evaluation of drying techniques for surface-micromachining. *Sensors and Actuators*, A-64(1) :17–26, January 1998.
 - [95] T. S. Sammarco and M. A Burns. Heat-transfer analysis of microfabricated thermocapillary pumping and reaction devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(1) : 42–55, March 2000.
 - [96] G. Lumia. Utilisation du CO₂ supercritique comme solvant de substitution. *Techniques de l'ingénieur*, IN 5 :1–6, août 2002.
 - [97] Y. Fukushima. Application of supercritical fluids. *R&D Review of Toyota CRDL*, 35(1) :1–9, November 1999. http://www.tytlabs.co.jp/office/elibrary/ereview/rev351epdf/e351_057fukusima.pdf.
 - [98] G. T. Mulhern, D. S. Soane, and R. T. Howe. Supercritical carbone dioxide drying of microstructures. In *International Conférence of Solid-State Sensors and Actuators*, pages 296–299, 1993.
 - [99] C. Liang, G. Sha, and S. Guo. Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271 :167–170, 2000.
 - [100] St. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, T. Heinrich, J. Fricke, M. Arntzen, and W. Theiss. Characterization of supercritically dried porous silicon. *Thin Solid Films*, 255 :115–118, 1995.
 - [101] G. W. Scherer. Recent progress in drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 : 363–374, 1992.
 - [102] G. W. Scherer. Stress development during supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145 :33–40, 1992.
 - [103] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, and T. P. Lynch. Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying. *Letters to Nature*, 368 :133–135, 1994.
 - [104] U. Grüning and A. Yelon. Capillary and van der waals forces and mechanical stability of porous silicon. *Thin Solid Films*, 255 :135–138, 1995.

- [105] G. Amato, V. Bullara, N. Brunetto, and L. Boarino. Drying of porous silicon : a raman, electron microscopy, and photoluminescence study. *Thin Solid Films*, 276 :204–207, 1996.
- [106] O. Belmont and D. Bellet. Study of the cracking of highly porous p+ type silicon during drying. *Journal of Applied Physics*, 79(10) :7586–7591, May 1996.
- [107] C. W. Dyck, J. H. Smith, S. L. Miller, E. M. Russick, and C. L. J. Adkins. Supercritical carbon dioxide solvent extraction from surface-micromachined micromechanical structures. In The international Society for Optical Engineering, editor, *SPIE Micromachining and Microfabrication*, volume 2879, pages 225–235, October 1996.
- [108] H. Namatsu. Supercritical drying for water-rinsed resist systems. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 18(6) :3308–3312, November-December 2000.
- [109] R. Maboudian. Surface processes in MEMS technology. *Surfaces Science Reports*, (30) : 207–269, 1998.
- [110] D. L. Gooldfarb, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey. Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 18(6) :3313–3317, November-December 2000.
- [111] H. Namatsu, K. Yamazaki, and K. Kurihara. Supercritical resist dryer. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 18(2) :780–784, March-April 2000.
- [112] H. Namatsu. Supercritical resist drying for isolated nanoline formation. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 19(6) :2709–2712, November-December 2001.
- [113] H. Namatsu, K. Yamazaki, and K. Kurihara. Supercritical drying for nanostructure fabrication without pattern collapse. *Microelectronic Engineering*, 46 :129–132, 1999.
- [114] S. B. Williams, K. E. Laintz, J. C. Barton, and W. D. Spall. Elimination of solvents and waste by using supercritical carbon dioxide in precision cleaning. Technical Report LA-UR-94-3313, Los Alamos National Laboratory, 1994. <http://www.scrub.lanl.gov/pdf/1017.pdf>.
- [115] L. Pavesi and V. Mulloni. Porous silicon. In O. Bisi et al., editor, *Proceedings of the International School of Physics "E. Fermi"*, volume Course XCLI. IOS Press, 1999. <http://science.unitn.it/~semicon/archive1999.htm>.
- [116] G. Amato and N. Brunetto. Porous silicon via freeze drying. *Materials Letters*, (26) : 295–298, April 1996.
- [117] P. Monaghan, N. Perusinghe, and M. Müller. High-pressure freezing for immunocytochemistry. *Journal of Microscopy*, 192(3) :248–258, December 1998.
- [118] H. Louis, J. Lavie, P. Lacolley, D. Daret, J. Bonnet, and J.M. D. Lamazière. Freeze-drying allows double nonradioactive ISH and antigenic labeling. *The Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 48(4) :499–507, 2000. <http://carlos.lbl.gov/RESEARCH/OtherRefs/Louis00.pdf>.
- [119] H. Stein, K. Gatter, and H. Asbahr D.Y. Mason. Use of freeze-dried paraffin-embedded sections for immunohistologic staining with monoclonal antibodies. *Lab Invest*, (52) : 676–683, 1985.

-
- [120] H. Stein, K. Gatter, and H. Asbahr D.Y. Mason. Freeze-dried paraffin-embedded human tissue for antigen labelling with monoclonal antibodies. *Lancet*, (2) :71–73, 1984.
 - [121] P. Meredith, A.M. Donald, and R.S. Payne. Freeze-drying : in situ observations using cryoenvironmental scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of Pharmaceutical Science*, (85) :631–637, 1996.
 - [122] F. Pillière, J. C. Protois, and M. Reynier. 1,4-dichlorobenzène - fiche toxicologique N° 23. <http://www.inrs.fr/>, 1993. Numéro CAS 106-46-7.
 - [123] J. Bhardwaj, H. Ashraf, and A. Mc Quarrie. Dry silicon etching for MEMS. In The Electrochemical Society, editor, *Symposium on Microstructures and Microfabricated Systems, Annual Meeting of the Electrochemical Society*, pages 1–13, May 1997.
 - [124] K. Shimaoka and J. Sakata. A new full-dry processing method for MEMS. *R&D Review of Toyota CRDL*, 37(3) :59–66, 2002. http://www.tytlabs.co.jp/office/library/review/rev373pdf/373_059shimaoka.pdf.
 - [125] R. Kassing and I. W. Rangelow. Etching process for high aspect ratio micro systems technology (HARMST). *Microsystem Technologies*, 3 :20–27, 1996.
 - [126] S. Kuiper, M. de Boer, C. van Rijn, W. Nijdam, G. Krijnen, and M. Elwenspoek. Wet and dry etching techniques for the release of sub-micrometre perforated membranes. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(2) :171–174, June 2000.
 - [127] W. I. Jang, C. A. Choi, M. L. Lee, C. H. Jun, and Y. T. Kim. Fabrication of MEMS devices by using anhydrous hf gas-phase etching with alcoholic vapor. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12(3) :297–306, May 2002.
 - [128] K. R. Williams and R. S. Muller. Etch rates for micromachining processing. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 5(4) :256–269, December 1996.
 - [129] A. Witvrouw, B. Du Bois, P. De Moor, A. Verbist, C. Van Hoof, H. Bender, and K. Baert. A comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal. In SPIE, editor, *Proceedings of Micromachining and microfabrication process technology VI*, volume 4174, pages 130–141. SPIE, September 2000.
 - [130] D. S. Becker and J. W. Butterbaugh. Formation of nano-structures through sacrificial oxyde etching. In *Advanced surface preparation leading in to the nano-area - Semicon Europea*, pages 1–6. FSI, Semicon Europea, 2003.
 - [131] C. R. Helms and B. E. Deal. Mechanisms of the HF/H₂O vapor phase etching of SiO₂. In J. Ruzyllo and R. E. Novak, editors, *Proceedings of the second international symposium on cleaning technology in semiconductor device manufacturing*, volume 92 of 12, pages 267–276. ECS proceedings, 1992.
 - [132] G. Vereecke, M. Schaekers, K. Verstraete, S. Arnauts, M. M. Heyns, , and W. Planteb. Quantitative analysis of trace metals in silicon nitride films by a vapor phase decomposition/solution collection approach. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4) : 1499–1501, 2000.
 - [133] Gas phase MEMS clean etching systems (MEMS-CET). <http://www.primaxxinc.com/products/cet.html>, 2003.

- [134] N. Tas, M. Elwenspoek, and R. Legtenberg. Side-wall spacers for stiction reduction in surface micromachined mechanisms. In *Proceedings of Micromechanics Workshop (MME '96)*, Barcelona, Spain, 21-22 Oct. 1996, number ?, pages 92–95, 1996.
- [135] L. S. Fan. *Integrated micromachinery - Moving Structures in Silicon Chips*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1990.
- [136] W. C. Tang, T.C. H. Nguyen, and R. T. Howe. Laterally driven polysilicon resonant microstructures. In IEEE, editor, *Proceeding of IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop*, page 5359, Salt Lake City, Utah, U.S.A., February 1989. IEEE.
- [137] L. L. Mercado, S. M. Kuo, T. Y. T. Lee, and L. Liu. A mechanical approach to overcome rf mems switch stiction problem. In IEEE, editor, *Electronic Components and Technology Conference*, pages 377–384. IEEE, 2003.
- [138] G. Lin, R. A. Lawton, J. Wellman, and L. Phinney. Minimum dimension dimple analysis. Technical Report 36-02, MEMS Reliability Alliance - Jet Propulsion Laboratory, July 2000. http://nepp.nasa.gov/docuploads/BAA0EBF4-07D3-4CC6-836BEC72D10E9844/JWDimple2_report.pdf.
- [139] M. C. Wu. Case study 2 : Digital Micromirror Devices (DMD). www.ee.ucla.edu/~wu/ee250b/, 2001.
- [140] C. H. Mastrangelo and G. Saloka. A dry-release method based on polymer columns for microstructure fabrication. In IEEE, editor, *Proceeding of IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop*, page 7781, Fort Lauderdale, FL, U.S.A., February 1993. IEEE. <http://www.eecs.umich.edu/chm-group/publications.html>.
- [141] G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, and K. E. Peterson. Bulk micromachining of silicon. In *Proceedins of the IEEE*, volume 86 of 8, pages 1536–1551, August 1998.
- [142] S. Sundararajan and B. Bhushan. Micro/nanotribological studies of polysilicon and SiC films for MEMS applications. *Wear*, 217 :251–261, February 1998.
- [143] Y. Matsumoto, T. Shimada, and M. Ishida. Novel prevention method of stiction using silicon anodization for SOI structure. *Sensors and Actuators - A*, 72(2) :153–159, January 1999.
- [144] H. Muraoka, T. Ohashi, and Y. Sumitomo. Controlled preferential etching technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 120(3) :96C, March 1973.
- [145] S. Pamidighantam, W. Laureyn, C. Rusu, K. Baert, R. Puers, and H.A.C. Tilmans. A wet release process for fabricating slender and compliant suspended micro-mechanical structures. *Sensors and Actuators - A*, 103 :202–212, 2003.
- [146] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe, and R. Maboudian. Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7(2) :252–260, June 1998.
- [147] W. R. Ashurst, C. Yau, C. Carraro, C. Lee, G. J. Kluth, R. T. Howe, and R. Maboubian. Alkene based monolayer films as anti-stiction coatings for polysilicon MEMS. *Sensors and Actuators A*, 91 :238–248, 2001.

-
- [148] B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. A. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. A. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, and G. L. Gulley. The impact of solution agglomeration on deposition of self-assembled monolayer. *Langmuir*, 16 :7742–7751, September 2000.
 - [149] W. R. Ashurt, C. Yau, C. Carraro, R. Maboudian, and M. T. Dugger. Dichlorodimethylsilane as an anti-stiction monolayer for MEMS : A comparison to the octadecyltrichlorosilane self assembled monolayer. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(7) :41–49, March 2001.
 - [150] B. H. Kim, C. H. Oh, K. Chun, T. D. Chung, J. W. Byun, and Y. S. Lee. A new class of surface modifiers for stiction reduction. In IEEE, editor, *Proceedings of the 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS99), Orlando, Florida*, pages 189–193. IEEE, IEEE, 1999.
 - [151] B. H. Kim, T. D. Chung, C. H. Oh, and K. Chun. A new organic modifier for anti-stiction. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(1) :33–40, March 2001.
 - [152] B. J. Kim, G. M. Kim, M. Liebau, J. Huskens, D. N. Reinhout, and J. Brugger. "SAMs meet MEMS" : surface modification with self-assembled monolayers for the dry-demolding of photoplastic mems/nems. In *The 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, pages 106–109. IEEE, IEEE, 2001.
 - [153] A. M. Almanza-Workman, S. Raghavan, P. Deymier, D. J. Monk, and R. Roop. Water dispersible silanes for wettability modification of polysilicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(1) :H6–H11, January 2002.
 - [154] U. Srinivasan, R. T. Howe, and D. Liepmann. Fluidic microassembly using patterned self-assembled monolayers and shape matching. In *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. 1999. Sendai, Japan.*, pages 1170–1173, June 1999.
 - [155] J. Jr. Gau, E. H. Lan, B. Dunn, C. M. Ho, and J. C.S. Woo. A MEMS based amperometric detector for E. Coli bacteria using self-assembled monolayers. *Biosensors & Bioelectronics*, 16 :745–755, 2001. http://ho.seas.ucla.edu/Ho_Publications/2000-2002/MEMS_biosensors.pdf.
 - [156] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, and R. G. Nuzzo. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Journal of American Chemical Society*, 111 :81, 1989.
 - [157] J. Xie, X. Yang, X. Q. Wang, and Y. C. Tai. Surface micromachined leakage proof parylene check valve. In *Technical Digest of the 14th IEEE International Conference on MicroElectroMechanical Systems (MEMS 2001)*, pages 539–542, Interlaken, Switzerland, January 2001. <http://touch.caltech.edu/personnel/grad/junxie/>.
 - [158] J. M. Kim, C. W. Baek, J. H. Park, D. S. Shin, Y. S. Lee, and Y. K. Kim. Continuous anti-stiction coatings using self-assembled monolayers for gold microstructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12(5) :688–695, September 2002.
 - [159] R. Maboudian, W. R. Ashurst, and C. Carraro. Self-assembled monolayers as anti-stiction coating for MEMS : Characteristics and recent developments. *Sensors and Actuators*, A-82 :219–223, 2000.

- [160] R. S. Muller, M. Albin, P. W. Barth, S. B. Crary, D. D. Denton, K. W. Markus, P. McWhorter, R. E. Newnham, and R. S. Payne. *Microelectromechanical Systems Advanced Materials and Fabrication Methods*. National Academy Press, Washington, D.C., 1997. www.nap.edu/openbook/0309059801/html/R1.html.
- [161] S. Kim, G. Y. Choi, A. Ulman, and C. Fleischer. Effect of chemical functionality on adhesion hysteresis. *Langmuir*, 13 :6850–6856, 1997.
- [162] W. R. Ashurst, C. Carraro, and R. Maboudian. Vapor phase anti-stiction coatings for MEMS. In IEEE, editor, *IEEE Transactions on device and materials reliability*, volume 3 of 4, pages 173–178. IEEE, IEEE, December 2003.
- [163] W. R. Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian, and W. Frey. Wafer level anti-stiction coatings with superior thermal stability. In *Proceedings of Solid-State Sensor, Actuator and Microsystems Workshop*, pages 142–145, Hilton Head Island, SC, US, 2002. <http://stiction.cchem.berkeley.edu/papers.html>.
- [164] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura, and O. Takai. Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces. *Langmuir*, 15(22) : 7600–7604, 1999.
- [165] W. R. Ashurst. *Surface engineering for MEMS reliability*. PhD thesis, University of California, Berkley, US, 2003.
- [166] T. M. Mayer, M. P. D. Boer, N. D. Shinn, P. J. Clews, and T. A. Michalske. Chemical vapor deposition of fluoroalkylsilane monolayer films for adhesion control in microelectromechanical systems. *Journal of Vacuum Science and Technology - B*, 18(5) :2433–2440, 2000.
- [167] N. D. Hoivik, J. W. Elam, R. J. Linderman, V. M. Bright, S. M. George, and Y. C. Lee. Atomic layer deposited protective coatings for micro-electromechanical systems. *Sensors and Actuators - A*, (103) :100–108, 2003.
- [168] R. H. Wieringa. *Surface-Grafted Polyglutamate Films with Reaction-Induced Polar Order*. PhD thesis, University of Groningen, Groningen, The Netherlands, December 2000.
- [169] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9) :930–933, March 1986.
- [170] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, and C. F. Quate. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhysic Letters*, 3(12) :1281–1286, 1987.
- [171] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75(3) : 949–978, July 2003.
- [172] R. Marcus, T. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. Orvis, D. Ciarlo, C. Hunt, and J. Trujillo. Formation of silicon tips with 1 nm radius. *Applied Physic Letter*, (56) : 236–238, 1990.
- [173] Veeco. *MultiModeTM SPM Instruction Manual*. Digital Instruments Veeco Metrology Group, version 4.31ce edition, October 1997.

-
- [174] Veeco. *NanoScope Command Reference Manual*. Digital Instruments Veeco Metrology Group, version 4.42 edition, March 1999.
 - [175] M. S. Bischel, M. R. Van Landingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie Jr., and J. M. Schultz. On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene. *Journal of materials science*, 35(1) :221–228, 2000.
 - [176] L. H. G. J. Segeren, F. G. Karssenberg, J. P. Pickering, J. W. A. Van Den Berg, and G. J. Vansco. Adhesion measurements by AFM and surface energy characteristics by IGC of xerographic toner particles under different mechanical and environmental conditions. In K. L. Mittal, editor, *Particles on Surfaces : Detection, Adhesion and Removal*, volume 7, pages 197–217. VSP, 2002.
 - [177] E. Beach, J. Drelich, and R. Han. Measurements of adhesion forces in pharmaceutical powder-polymer systems by atomic force microscopy. In K. L. Mittal, editor, *Particles on Surfaces : Detection, Adhesion and Removal*, volume 7, pages 219–234. VSP, 2002.
 - [178] K. M. Andersson and L. Bergström. DLVO interactions of tungsten oxide and cobalt oxide surfaces measured with the colloidal probe technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(2) :309–315, February 2002.
 - [179] R. B. Best, B. Li, A. Steward, V. Daggett, and J. Clarke. Can non-mechanical proteins withstand force? stretching barnase by atomic force microscopy and molecular dynamics simulation. *Biophysical journal*, 81(4) :2344–2356, October 2001.
 - [180] V. V. Zavyalov, J. S. McMurray, S. D. Stirling, C. C. Williams, and H. Smith. Two dimensional dopant and carrier profiles obtained by scanning capacitance microscopy on an actively biased cross-sectioned metal–oxide–semiconductor field-effect transistor. In *Proceedings of the fifth international workshop on the measurement, characterization, and modeling of ultra-shallow doping profiles in semiconductors*, volume 18 of 1, pages 549–554, Research Triangle Park, North Carolina (USA), 2000. AVS.
 - [181] P. De Wolf, W. Vandervorst, H. Smith, and N. Khalil. Comparison of two-dimensional carrier profiles in metal–oxide– semiconductor field-effect transistor structures obtained with scanning spreading resistance microscopy and inverse modeling. In *Proceedings of the fifth international workshop on the measurement, characterization, and modeling of ultra-shallow doping profiles in semiconductors*, volume 18 of 1, pages 540–544, Research Triangle Park, North Carolina (USA), 2000. AVS.
 - [182] A. A. G. Requicha, S. Meltzer, F. P. Teran Arce, J. H. Makaliwe, H. Siken, S. Hsieh, D. Lewis, B. E. Koel, and M. E. Thompson. Manipulation of nanoscale components with the AFM : Principles and applications. In *Proceedings of the IEEE International Conference on Nanotechnology, Maui, HI*. IEEE, October 28-30 2001. <http://www-lmr.usc.edu/~lmr/html/publications.html>.
 - [183] S. Hsieh, S. Meltzer, C. R. C. Wang, A. A. G. Requicha, M. E. Thompson, and B.E. Koel. Imaging and manipulation of gold nanorods with an atomic force microscope. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(2) :231–234, January 17 2002. <http://www-lmr.usc.edu/~lmr/html/publications.html>.

- [184] S. Decossas, F. Mazen, T. Baron, G. Brémond, and A. Souifi. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication. *Nanotechnology*, (14) :1272–1278, November 2003.
- [185] R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, and M. Holland. Semiconductor quantum point contact fabricated by lithography with an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 71(18) :2689–2691, November 1997.
- [186] M. Enachescu, R. J. A. van den Oetelaar, R. W. Carpick, D. F. Ogletree, C. F. J. Flipse, and M. Salmeron. Atomic force microscopy study of an ideally hard contact : The diamonds (111) / tungsten carbide interface. *Physical Review Letters*, 81(9) :1877–1880, August 1998.
- [187] Y. P. Zhao, G. C. wang, and T. M. Lu. Characterization of amorphous and cristallin rough surfaces - principles and applications. *Experimental Methods in the Physical Science*, 37, 2000.
- [188] B. Hirrien. *Rugosité de surface et d'interface : Méthodes de microscopie de force atomique et réflectivité de rayons-X rasants appliquées aux composants de la micro-électronique et de l'optronique*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, 18 novembre 1997.
- [189] M. A. Costa. *Fractal description of rough surface for haptic display*. PhD thesis, Standford University, December 2000.
- [190] M. Ramonda. *Évolution dynamique de rugosité de surface lors de processus d'érosion et de croissance. Étude par microscopie en champ proche*. PhD thesis, Université de la méditerranée Aix-Marseille II, Faculté des sciences de Luminy, 163 Avenue de Luminy, 13288 Marseille cedex 09, France., 19 mars 1998.
- [191] D. Tabor and R. H. S. Wintherton. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 312(1511) :435–450, 1969.
- [192] J. Israëlachvili and D. Tabor. The measurement of van der Waals dispersion forces in the range of 1.5 to 130 nm. *Proceeding of the Royal Society of London A*, 331 :19–38, 1972.
- [193] J. Israëlachvili. Thin film studies using multiple-beam interferometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(2) :259–272, 1973.
- [194] A. Tonk. *Développement d'un appareil de mesure des forces de surface et de nanoréologie*. PhD thesis, École Centrale de Lyon, 1989.
- [195] A. Tonk, J. M. Georges, and J. L. Loubet. Measurement of intermolecular forces and the rehology of dodecane between alumina surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126(1), 1998.
- [196] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne, and M. Monchanin. A new surface forces apparatus for nanorheology. *Review of Scientific Instruments*, 73(6) :2292–2298, June 2002.
- [197] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, and M. Monchanin. A new capacitive sensor for displacement measurement in a surface force apparatus. arXiv :cond-mat/0102225 13 Feb 2001, Februar 2001.

-
- [198] L. Kogut and K. Komvopoulos. Analysis of interfacial adhesion based on electrical contact resistance measurements. *Journal of Applied Physics*, 94(10) :6386–6390, November 2003.
 - [199] F. Ojeda, R. Cuerno, R. Salvarezza, and L. Vazquez. Dynamics of rough interfaces in chemical vapor deposition : experiments and a model for silica films. *Physical Review Letters*, 84(14) :3125–3128, April 2000.
 - [200] H. Schröder, E. Obermeier, and A. Steckenborn. Micropyramidal hillocks on KOH etched (100) silicon surfaces : formation, prevention and removal. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9(2) :139–145, June 1999.
 - [201] W. Kern. Chemical etching of silicon, germanium, gallium, arsenide and gallium phosphide. *RCA review*, 39 :280–307, 1978.
 - [202] F. Tardif. Gravure du silicium par voie humide. Expertise CEA conseil pour VACO Microtechnologies SCPM/00-403/FT, CEA-LETI, 2000.
 - [203] R. B. Darling. Etching chemistry. www.latech.edu/tech/engr/bme/gale-classes/mems/wetetchingred.pdf, 2001.
 - [204] R. Iosub, C. Moldovan, and M. Modreanu. Silicon membranes fabrication by wet anisotropic etching. *Sensors and Actuators - A*, 99(1-2) :104–111, April 2002.
 - [205] H. Siedel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11) :3612–3626, November 1990.
 - [206] Z. Maktadir and K. Sato. Unstable etching of Si (110) with potassium hydroxide. *Physical Review B*, 64(3) :1–4, June 2001.
 - [207] I. zibel and M. Kramkowska. The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solution. *Sensors and Actuators A*, 93(2) : 138–147, Septembre 2001.
 - [208] U. Schnakenberg, W. Benecke, and B. Löchel. NH₄OH-based etchants for silicon micro-machining. *Sensors and Actuators*, A21-A23 :1031–1035, 1990.
 - [209] U. Schnakenberg, W. Benecke, and P. Lange. TMAHW etchants for silicon micromachining. In *Transducers 91 - International conference on solid state sensors and actuators. Digest of technical papers*, pages 815–818, 1991.
 - [210] Y. Nemirovsky and A. El-Bahar. The non equilibrium band model of silicon in TMAH and in anisotropic electrochemical alkaline etching solution. *Sensors and Actuators - A*, 75 :205–214, 1999.
 - [211] S. Naseh, L. M. Landsberger, M. Paranjape, and M. Kahrizi. Experimental investigations of anisotropic etching of si in tetramethyl ammonium hydroxide. *Canadian Journal of Physics*, 74(1) :S79–84, 1996. Presented at the Seventh Canadian Semiconductor Technology Conference, 14-18 Aug. 1995, Ottawa.
 - [212] M. Asano, T. Cho, and H. Muraoka. Application of choline in semiconductor technology. In *Electrochemical Society Fall Meeting - Extended abstract*, 1976.

- [213] F. Secco d'Aragona. *Journal of the electrochemical society*, 119(7) :948, July 1972.
- [214] F. Secco d'Aragona. Annealing behavior and etching phenomena of microdefects in dislocation-free float-zone silicon. *Physica Status Solidi A*, 7(2) :577–582, October 1971.
- [215] M. Wright-Jenkins. A new preferential etch for defects in silicon crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(5) :757–762, May 1977.
- [216] M. S. Kulkarni, J. Libbert, S. Keltner, and L. Muléstagno. A theoretical and experimental analysis of macrodecoration of defects in monocrystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(2) :G153–G165, 2002.
- [217] A. R. Clawson. Guide to references on III-V semiconductor chemical etching. *Materials Science and Engineering*, 31 :1–438, 2001.
- [218] H. F. Okorn-Smith. Characterization of silicon surface preparation processes for advanced gate dielectrics. *IBM Journal of Research & Development*, 43(3), 1999.
- [219] M. A. Lester. Clean processing a replacement for RCA clean. *Semiconductor International*, April 2001.
- [220] R. A. Novak, W. J. Reightler, R. J. Robey, and R. E. Wildasin. Cleaning of precision components with supercritical carbon dioxide. In US EPA, editor, *Conference Proceedings from the 1993 International CFC and Halon Alternatives Conference*, pages 541–547, Washington D.C., US, 1993. US EPA.
- [221] C. Paillet and F. Tardif. Etude thermique du nettoyage Caro. rapport interne CEA LETI, 1995.
- [222] H. Lin, A. A. Busnaima, and I. I. Suni. Physical modeling of rinsing and cleaning of submicron trenches. In *International Interconnect Technology Conference*, San Francisco CA, June 5-7 2000.
- [223] D. S. Rimai, D. J. Quesnel, and A. A. Busnaina. The adhesion of dry particles in the nanometer to micrometer-size range. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 165 :3–10, 2000.
- [224] H. Takeshi. *Trends in wafer cleaning technology*, pages 437–450. Takeshi Hattori (Ed.) Springer, 1998.
- [225] K. Hiroyuki. *Wet cleaning (part 1) : Removal of particulate contaminants*, pages 451–461. Takeshi Hattori (Ed.) Springer, 1998.
- [226] W. Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 37(6) :1887–1892, June 1990.
- [227] I. Mansart-Constant. *Mécanismes de retrait des contaminations particulaire et métallique sur les substrats de la microélectronique : optimisation des procédés de nettoyage après polissage mecano-chimique*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille II, Faculté des Sciences de Luminy, 2000.
- [228] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibre électrochimique*. Gauthier-Villars, Paris, Gauthier-Villars et cie éditeur edition, 1963.

-
- [229] F. Tardif. Nettoyages par voies humide en micro-électronique. In Hermes Science, editor, *Caractérisation et Nettoyage du silicium : caractérisation physico-chimique et nettoyage par voie humide*, volume Traité EGEM of *Electronique et micro-électronique*, chapter X. Annie Baudrant and François Tardif and Christophe Wyon, hermes science edition, Janvier 2003.
 - [230] S. Verhaverbeke. *Dielectric breakdown in thermally grown oxide layer*. Thèse de doctorat, Université Catholique de Louvain, Katholieke Universiteit Leuven, Faculteit oegepaste wetenschappen, departement elektrotechniek, Afdeling esat - Divisieinsys, Kardinaal Mercierlaan 94 - B-3001 Leuven, België, 1993.
 - [231] J. Aué and J. T. M. De Hosson. Influence of atomic force microscope tip-sample oin-teraction on the study of scaling behavior. *Applied Physics Letters*, 71(10) :1347–1349, September 1997.
 - [232] J. Chen, L. Liu, Z. Li, Z. Tan, Q. Jiang, H. Fang, Y. Xu, and Y. Liu. Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation. *Sensors and Actuators A*, 96(2-3) :152–156, 2002.
 - [233] W. K. Choi, J. T. L. Thong, P. Luo, Y. Bai, C. M. Tan, and C. H. Chua. Formation of pyramids at surface of tmah etched silicon. *Applied Surface Science*, (144-145) :472–475, 1999.
 - [234] J. T. L. Thong, P. Luo, W. K. Choi, and S. C. Tan. Evolution of hillocks during silicon etchning in TMAH. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11 :61–69, 2001.
 - [235] M. J. Declercq, L. Gerzberg, and J. D. Meindl. Optimization of hydrazine-water solu-tion for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(4) :545–552, April 1975.
 - [236] P. H. Chen, H. Y. Peng, C. M. Hsieh, and M. K. Chyu. The characteristic behavior of TMAH water solution for anisotropic etching on both silicon substrate and SiO₂ layer. *Sensors and Actuators A*, 93(2) :132–137, September 2001.
 - [237] A. S Louro and J. R. Senna. Real-time, in-situ microscopic observation of bubbles and roughening in KOH etching of silicon. In *Proceeding of the SPIE Micromachining and Microfabrication conference*, San Francisco, October 2001. SPIE.
 - [238] E. van Veenendaal, K. Sato, M. Shikida, A. J. Nijdam, and J. van Suchtelen. Micro-morphology of single crystalline silicon surfaces during anisotropic wet chemical etching in koh : velocity source forests. *Sensors and Actuators*, A(93) :232–242, 2001.
 - [239] T. Baum and D. J. Schiffrin. AFM trudy of surface finish improvement by ultrasound in the anisotropic etching of Si <100> in KOH for micromachining applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7 :338–342, November 1997.
 - [240] K. Sakaino and S. Adachi. Properties of silicon (111) and (100) surfaces etched in choline solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(9) :G543–G549, 2002.
 - [241] D. Resnik, D. Vrtacnik, U. Aljancic, and S. Amon. Effective roughness reduction of 100 and 311 planes in anisotropic etching of 100 silicon in 5% TMAH. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(1) :26–34, January 2003.

- [242] R. E. Oosterbroek, J. W. E. Berenschot, H. V. Jansen, A. J. Nijdam, G. Pandraud, A. van de Berg, and M. C. Elwenspoek. Etching methodologies in <111>-oriented silicon wafers. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(3) :390–398, septembre 2000.
- [243] E. Steinsland and T. Finstad A. Hanneborg. Etch rates of (100), (111) and (110) single-crystal silicon in TMAH measured in situ by laser reflectance interferometry. *Sensors and Actuators A*, 86 :73–80, 2000.
- [244] M. Börner, S. Landau, S. Metz, and B. O. Kolbesen. Influence of copper on the oxide growth of Si. In B. O. Kolbesen, P. Stallhofer, C. Claeys and F. Tardif, editor, *Crystalline defects and contamination : their impact and control in device manufacturing II*, volume 97-22, pages 338–347. Electrochemical Society, 1997.
- [245] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3) :1272–1281, August 1990.
- [246] M. Morita. Native oxyde films and chemical oxide films. In Takeshi Hattory, editor, *Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers. Secrets of VLSI manufacturing*, pages 543–558. Springer, 1998.
- [247] L. Léger and H. Hervet. Friction à l'interface entre un fluide polymère et un solide. www.spm.cnrs-dir.fr/actions/publications/idp/IP2000/09a.pdf, Septembre 2000.
- [248] V. Subramanian. *Effects of long-chain surfactants, short-chain alcohols and hydrolizable cations on the hydrophobic and hydratation forces*. PhD thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Decembre 1998.
- [249] J. Bico. *Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux*. PhD thesis, Université Paris VI, Octobre 2000.
- [250] F. Tardif, F. De Bourmond, T. Vareine, and V. Oravec. A novel tank concept to save DI water using an internal recirculation flow : "Circle Stream Rinser". In Solid State Phenomena, editor, *Ultra clean Processing of Silicon Surfaces*, volume 76 of 77, pages 191–194, 2001.
- [251] O. Raccurt, F. Tardif, L. Kerber, T. Lardin, and T. Vareine. A novel tank for DI water reduction in MEMS manufacturing. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13 :442–446, may 2003.
- [252] R. Chiarello, R. Parker, and M. Tritapoe. Optimizing wafer rinsing processes to conserve di water. *Micro Magazine : Surface Chemistries*, June 2000.
- [253] A. D. Hebda, K. A. Romero, D. M. Seif, and T. W. Peterson. Fundamentals of upw rinse : analysis of chemical removal from flat and patterned wafer surfaces. In J. Ruzyllo R. E. Novack and T. Hattori, editors, *Cleaning technology in semiconductor device manufacturing VI*, volume 99-36, pages 569–576, 65 South Main St., Pennington, NJ 08534-2839, USA, 2000. The Electrochemical Society.
- [254] T. Nicolosi, M. Olesen, V. George, and T. Patel. Front end of line wet processing for advanced critical cleans. In J. Ruzyllo R. E. Novack and T. Hattori, editors, *Cleaning technology in semiconductor device manufacturing VI*, volume 99-36, pages 165–172, 65 South Main St., Pennington, NJ 08534-2839, USA, 2000. The Electrochemical Society.

-
- [255] K. Romero, D. Seif, A. Hebda, T. Peterson, R. Parker, V. Wells, F. Shadman, and R. Chiallo. In-situ analysis of wafer surface and deep trench rinse. In J. Ruzyllo R. E. Novack and T. Hattori, editors, *Cleaning technology in semiconductor device manufacturing VI*, volume 99-36, pages 577–584, 65 South Main St., Pennington, NJ 08534-2839, USA, 2000. The Electrochemical Society.
- [256] O. Raccurt, F. Arnaud d’Avitaya, E. Charlaix, T. Vareine, and F. Tardif. A new industrial etching and drying process for MEMS to prevent collapse of microstructures. In *Solid State Phenomena, Ultra Clean Processing of Silicon Surface V - 2002 proceedings*, volume 92, pages 73–76, 2003.
- [257] E. Bertrand. *Transitions de mouillage des alcanes sur l’eau : rôle des interactions entre interfaces*. spécialité : physique des liquides, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique Statistique, Septembre 2000.
- [258] F. Tardif. *Étude des procédés de nettoyage des substrats de silicium en microélectronique*. PhD thesis, Université d’Aix-Marseille II, Facultés des sciences de Luminy, décembre 2002.

Index

A

Adhésion.....	71
Analyse de la contamination	
Organique : Thermal Desorption - Gaz	
Chromatography Mass Spectroscopy	
(TD-GCMS).....	136
Particulaire : Surf Scan	133
TXRF :Total X-Ray Reflection Fluro-	
rescence	137

C

CMP : Chemical Mechanical Polishing...	94
--	----

D

Approximation de Derjaguin.....	16, 60
---------------------------------	--------

E

EDI : Eau dé-ionisée	5
----------------------------	---

F

Force capillaire.....	13
-----------------------	----

H

HF : Acide fluorhydrique	5
--------------------------------	---

M

Microsystème	2
MEMS.....	1
MOEMS	1

R

Rapport d'aspect.....	3
-----------------------	---

S

SAM : Self Assembled monolayer.....	46
SFA : Surface force apparatus	60
SOI : Silicon On Insulator (silicon sur iso-	
lant).....	3
Stiction	6

T

Technologies de surface.....	4
------------------------------	---

Technologies massives (bulk)	4
------------------------------------	---

V

van der Waals.....	14
--------------------	----

Liste des publications et brevets

1 Publications

[1] O. RACCURT, F. TARDIF AND E. CHARLAIX, *Contraintes liées au séchage des micro-systèmes : étude du collage*, présenté aux Journées Nationales du Réseau des Doctorants en Microélectronique, Grenoble, France, avril 2002.

[2] O. RACCURT, F. ARNAUD D'AVITAYA, E. CHARLAIX, T. VAREINE AND F. TARDIF, *A New Industrial Etching & Drying Process For MEMS to Prevent Collapse of Microstructures*, présenté a Ultra Clean Processing on Silicon Surface 2002, Louvain, Belgium, septembre 2002. Published in Solid State Phenomena, "UCPSS 2002 proceedings", Vol. 92 (2003), pp 73-76.

[3] O. RACCURT, F. TARDIF, L. KERBER, T. LARDIN AND T. VAREINE, *A novel tank for DI-Water reduction in MEMS manufacturing*, J. Micromech. Microeng., No 13, pp 442-446, mai 2003.

[4] O. RACCURT, F. TARDIF AND F. ARNAUD D'AVITAYA, *Étude de la rugosification du silicium par voie humide. Application au séchage des microsystèmes*, présenté aux Journées Nationales du Réseau des Doctorants en Microélectronique, Toulouse, France, mai 2003.

[5] O. RACCURT, F. TARDIF AND F. ARNAUD D'AVITAYA, *Nano-texturation du Silicium par Gravure Humide : Application au Séchage des Microsystèmes*, présenté au Congrès Générale de la Société Française de Physique, Lyon, juillet 2003.

[6] O. RACCURT, F. TARDIF AND F. ARNAUD D'AVITAYA, *Influence of liquid surface tension on stiction of SOI MEMS*, J. Micromech. Microeng., vol. 14, No. 7, pp 1083-1090, juillet 2004.

[7] F. TARDIF, A. DANIEL AND O. RACCURT, *Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics : theoretical capabilities and limitation*, présenté au 6th Symposium Diagnostics and Yield : Advanced Silicon Devices and Technologies for ULSI Era, Warszawa, Poland, 22-25 juin, 2003.

[8] F. TARDIF, O. RACCURT, J.C. BARBE, F. DE CRECY, P. BESSON AND A. DANIEL, *Mechanical resistance of fine microstructures related to particle cleaning mechanism*, présenté a Electro-Chemical Society meeting, Orlando, Florida, USA, 12-17 octobre, 2003.

2 Brevets

”Dispositif de gravure, de rinçage et de séchage de substrats en atmosphère ultra-propre”,
No : WO 03/054930, dépôt 10 décembre 2002, publié 3 juillet 2003.

”Dispositif de détermination de l’efficacité d’un rinçage par mesure in-situ de la résistivité
de l’eau”, dépôt janvier 2004, (en cours d’acceptation).

Publications

A novel tank for DI water reduction in MEMS manufacturing

O Raccurt¹, F Tardif², L Kerber¹, T Lardin² and T Vareine¹

¹ VACO Microtechnologies, BP 386, 38500 Voiron Cedex, France

² CEA-DRT - LETI/DTS - CEA/GRE, 17 rue des Martyrs, F-38 054 Grenoble Cedex 9, France

Received 20 November 2002, in final form 24 February 2003

Published 27 March 2003

Online at stacks.iop.org/JMM/13/442

Abstract

A new rinsing process is proposed based on the conclusions obtained by simulations. It consists of a combination of piston flows and internal top-to-bottom recycling steps, which decreases the DI water consumption (and associated cost) for the same rinsing efficiency. This novel concept re-using the DI water *in situ* in the rinsing tank is demonstrated using an industrial bath recently proposed on the market.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

In microtechnology manufacturing, DI water used for wafer rinsing accounts, directly and indirectly, for a large part of the total cleaning cost in non-optimized conventional wet benches and represents the major part of the waste volumes. This explains why a large number of studies have already been performed in the past on quick dump rinse, sprays and overflow technologies [1–4]. Recycling and reclaim procedures, which require additional infrastructures, have also been studied [5].

At first a theoretical study of the rinsing is presented. In this paper a new bath approach based on numerical simulations of desorption and diffusion mechanisms of the contamination from wafer surface to DI water during rinsing is proposed. This new concept called circle stream rinser (CSR) can advantageously be applied to both hydrophobic and hydrophilic wafers for two different applications: replacing existing conventional rinsing baths or designing new advanced baths.

Later, experimental results are presented in terms of rinsing efficiency and particle contamination.

2. Simulations

In this study calculations are performed for a batch of 50×200 mm wafers with a $30 \mu\text{m}$ carry-over layer containing HCl from a (1,1,5)SC2. For the simplest investigations, a home-made 1D simulation model using the expression of the boundary layer of diffusion between two parallel plates proposed by Newman [6] is used. For more complex effects,

2D and 3D simulations using the 'TRIO' software (finite elements) are performed. The rinsing kinetics is not the same over the whole wafer surface; the carry-over layer concentration is given here at the worst location (generally at the opposite side from the incoming flow). The ion desorption kinetics from the wafer surface is considered to be fast compared with the diffusion velocities, e.g. OH^- , Cl^- , F^- , H^+ and NH_4^+ .

2.1. Main conclusions for optimizing rinsing processes

- The most obvious improvement for rinsing baths consists of minimizing the water flows which do not circulate between the wafers (up to 80% for conventional baths !). This has to be done by scaling down the bath dimensions and optimizing the hydrodynamics in order to eliminate the recirculation zones. In the calculations which follow, we assume that the whole water flow circulates between the wafers (no leaks outside the wafer carrier).
- As shown in figure 1, the carry-over layer loses 90% of its content very rapidly, and the concentration then follows a conventional negative exponential diffusion regime. For a water flow velocity of 0.01 m s^{-1} , reducing the slot width to half pitch (2.5 mm) achieves a water saving of more than factor 2 due to the simultaneous reduction of the boundary layer of diffusion. Calculations show that at 0.001 m s^{-1} this consumption reduction is about three times less! Nevertheless, reducing the wafer pitch too much presents two limitations: increasing the hydrodynamic resistance between wafers and consecutively the external leaks, and inducing mechanical constraints to avoid wafer contact.

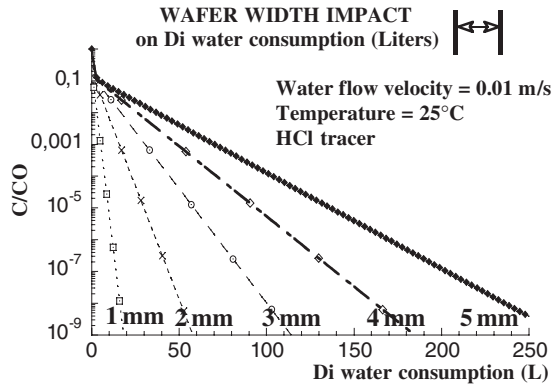


Figure 1. Impact of the wafer pitch on DI water consumption for 50×200 mm wafers. The resistivities are indicated for $C_{\text{HCl}} = 1.5$ M (numerical result).

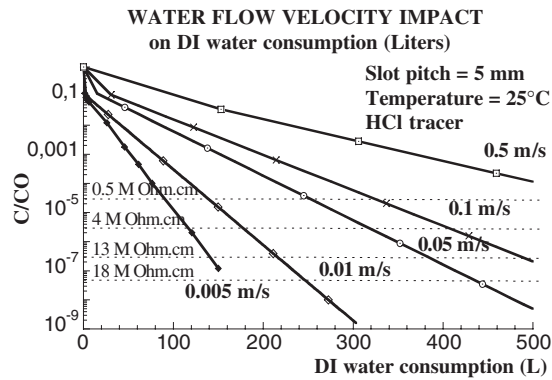


Figure 2. Impact of water flow velocity on DI water consumption for 50×200 mm wafers. The resistivities are indicated for $C_{\text{HCl}} = 1.5$ M (numerical result).

- For chemicals presenting fast desorption kinetics from the wafer surface, a higher temperature enables the DI water consumption to be reduced to very limited extent (diffusion coefficient increase): 10% from 20 to 90 °C.
- Increasing the water flow velocity between the wafers decreases the boundary layer of diffusion and consecutively the rinsing time. Unfortunately, as shown in figure 2, the associated water consumption increases faster than the rinsing efficiency: ‘we have to allow enough time for diffusion’. So, in terms of water consumption, it is not worthwhile increasing the flow velocity.
- As previously experimentally demonstrated by Hiratsuka and Fujikawa [7], a top-to-bottom flow is favourable. This effect is due to the (even small) density difference between the rinsing water and the carry-over layer. The rinsing efficiency is increased when the flow and gravity forces are both acting in the same direction. Simulations clearly demonstrate that this effect is enhanced when the actual flow velocity between two wafers is slow and the chemical density is high. All the main chemicals used in microelectronics, such as HF, HCl, NH_4OH and H_2SO_4 , are heavier than water whatever the temperature may be. Figure 3 shows that for HCl 1.5 M ($d = 1.042$ @ 20 °C) 25% of DI water can be saved for an optimistic 0.01 m s^{-1} top-to-bottom flow. If the flow velocity is reduced to 0.001 m s^{-1} , the consumption reduction can even reach factor 2.5.

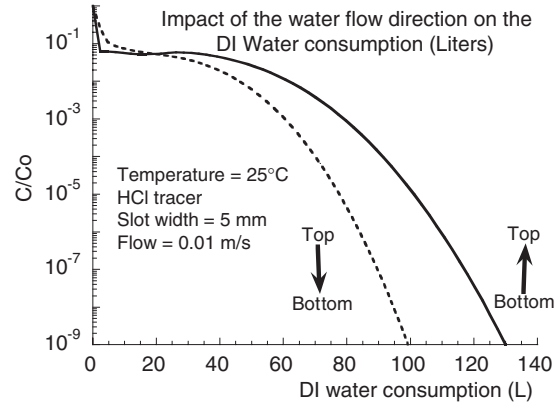


Figure 3. Impact of the water flow direction on DI water consumption for 50×200 mm wafers (3D computation and numerical result).

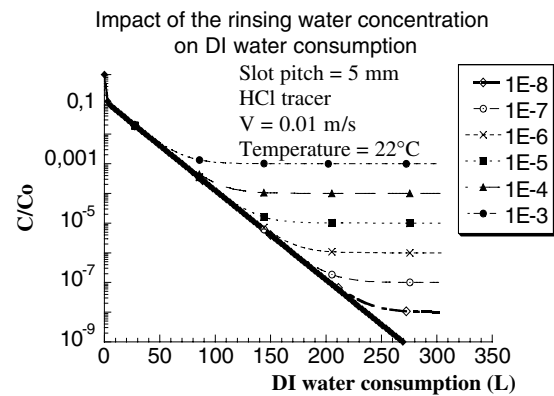


Figure 4. Impact of residual DI water concentration (in C/C_0) for 50×200 mm wafers (numerical result).

- The impact of using DI water with a non-null concentration was simulated as well. As shown in figure 4, the carry-over layer concentration cannot of course drop below that of the rinsing bath. What is more interesting is to note that the rinsing kinetics is affected only when the carry-over layer concentration decreases very close to the bulk water concentration. Finally, using a DI water concentration five times purer than the required carry-over layer concentration does not affect the rinsing time.

2.2. A new rinsing process

The rinsing process proposed here consists of re-circulating the water *in situ* in the bath. Of course the bath concentration increases due to rinsing of the wafers (dilution of the carry-over layer content in the bath volume). Before the carry-over layer concentration reaches five times the equilibrium bath concentration, the water is exchanged by piston flow from the bottom of the bath. Then a new recirculation step can be performed from top to bottom between the wafers to enhance the rinsing kinetics. To minimize the interfacial particle deposition, the wafers see one interface only as in a conventional overflow tank. Thus both hydrophilic and hydrophobic wafers can be addressed with this process. An example of a process constituted by successive recirculations

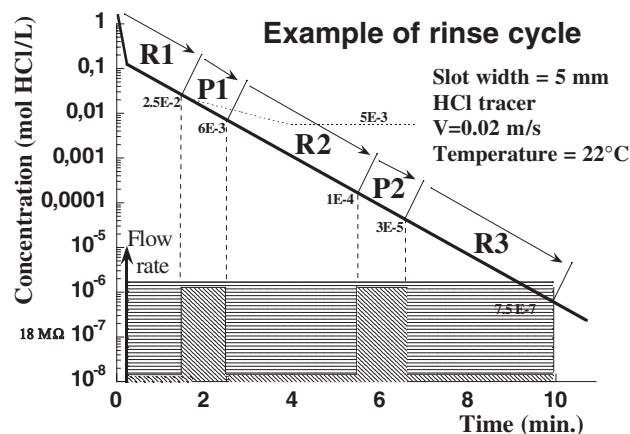


Figure 5. Example of numerical result of rinse cycle. R: recirculation, P: piston (25 wafers, tank: 15.4 l, carry-over layers: 47 ml for wafers and 23 ml for the carrier).



Figure 6. Simulation of water flow velocities during the recirculation cycle.

and piston purges is represented in figure 5. The piston flow represents only about 20% of the total rinsing time for the same theoretical rinsing efficiency.

2.3. The circle stream rinser technology: 'CSR'

Figure 6 gives a schematic of a circle stream rinser (CSR) tank. Recirculation is performed by water jets orientated outside the wafer carrier. This technique consumes a small amount of water (about 1/10 of the piston flow) but does not require a recirculation pump. A diffusion plate is placed at the bottom of the tank to perform the piston flow (replacement of the rinsing water). The water recirculation represented in figure 7(b) shows the good homogeneity of the descending parallel flow computed over the whole wafer surface. When the bath concentration is close to 1/5 of the carry-over layer concentration, a fast piston flow resets the bath concentration close to zero. Taking 30 l min^{-1} and 3 l min^{-1} for the piston and recirculation flow, respectively, the process represented in figure 5 results in a theoretical consumption of 84 l

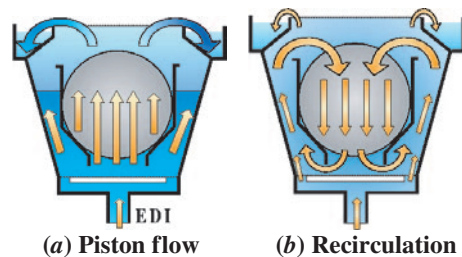


Figure 7. Schematic of the CSR tank.

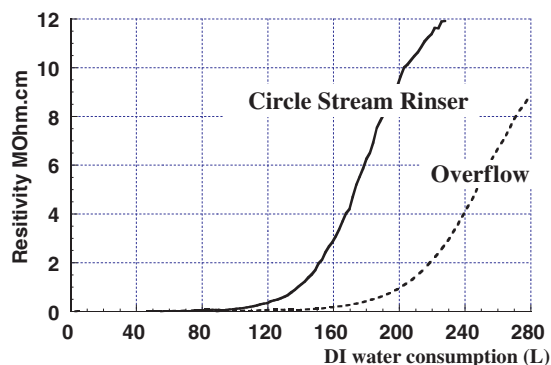


Figure 8. Experimental result of comparison between overflow and CSR tanks in terms of resistivity after a conventional (1, 1, 5)SC2.

instead 300 l in the case of a conventional 25-wafer overflow tank.

3. Experimental results

3.1. Rinsing efficiency

The experimental qualification of the CSR consists of measuring the rinse efficiency after two standard cleaning processes: SC2 and SPM.

3.1.1. After SC2. Figure 8 shows the resistivity results obtained in the case of this new process and in a conventional overflow tank. It can be seen that to achieve the same conductivity, the conventional overflow consumes more than 45% of DI water compared with the new bath concept.

3.1.2. After SPM. Figure 9 shows a comparison between CSR and over-flow rinser at 37 l min^{-1} . The rinsing efficiency is qualified by the surface concentration of sulfur as measured by TXRF versus DI water volume after SPM. The process consists of introduction of 25 silicon wafers in a SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:3) tank during 10 min and to apply the rinse step. For each data point (shown in figure 9), five wafers are extracted from the rinse bath at a constant interval of time. They are dried by a single spin dryer, and the surface contamination is measured by the TXRF. We show in figure 9 that the CSR technology increases the rinse efficiency compared to an overflow and reduces drastically the water consumption: 131.8 l for CSR and 370.5 l for QDR. We show in figure 10 the final sulfur contamination obtained by different standard rinsers after the SPM.

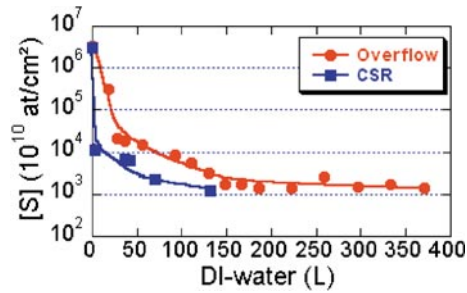


Figure 9. Experimental result of comparison of surface contamination evolution during rinsing step, after SPM as measured by TXRF.

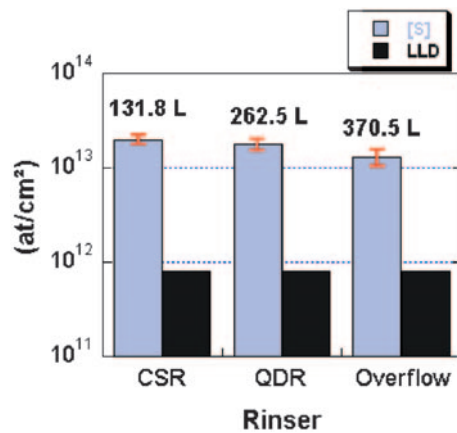


Figure 10. Experimental result of comparison between CSR, QDR and overflow after SPM (10 min process).

In conclusion we see that the different rinsers present the same efficiency after 10 min, but the DI water consumption of CSR is 64% lower than for an overflow. This proves that CSR technology could advantageously replace the traditional first rinse step after SPM to reduce the DI water consumption.

3.1.3. Evolution of surface contamination during rinsing step as measured by K gauge. For the experimental verification of the theoretical model presented at section 2.2, the evolution of surface contamination during the CSR rinse was followed. The experimental procedure consists of contaminating a 200 mm silicon wafer surface by the spin coating method (using 100 ml of K solution at 100 ppm).

Figure 11 shows the relative surface contamination as a function of time during the CSR cycle. The surface contamination decreases in the same way as the theoretical predictions (see figure 5): strong decrease in the first few seconds followed by a constant exponential decrease. However, the first recirculation time could be reduced because the diffusion equilibrium is reached.

3.2. Particle addition

The particle addition during the rinsing process is measured on 200 mm silicon wafers. The protocol consists of measuring the particles on the wafers before and after five consecutive rinses. After rinses the substrates are dried and which adds particles

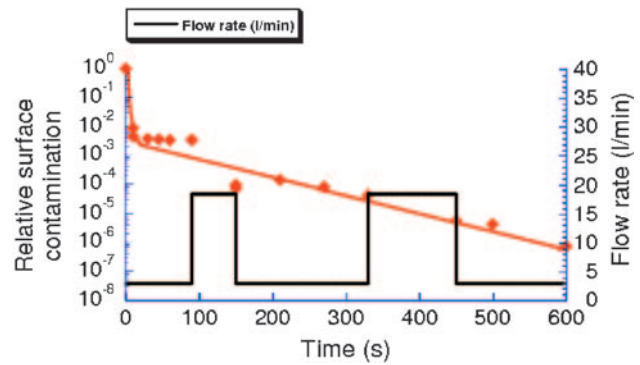


Figure 11. Evolution of surface contamination during rinsing step after KCl surface contamination (K gauge) measured by TXRF (error bars are too small to be represented).

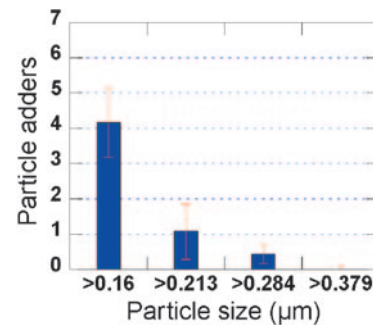


Figure 12. Particle contamination adding by CSR during one rinse (cumulate) for one 200 mm wafer (experimental result).

on the wafer surface. To eliminate the drying contribution, a measurement of this contamination is previously performed before each five rinses. Figure 12 shows the average particle number added during the CSR versus particle size in cumulate mode. Four particles @ 0.16 μm only are added by CSR and no particle is greater than 0.379 μm size.

In conclusion, the particle contamination level brought by CSR is very low compared to the conventional wet process steps for the MEMS application. We can consider that no adders greater than 0.3 μm are deposited. These first numbers are improved continuously to fulfil the microelectronic requirements.

4. Conclusion

Numerical simulations demonstrate that part of the rinsing water can be advantageously re-used in certain conditions without any consequences on the rinsing kinetics. This theoretical conclusion enables a large amount of DI water to be saved (more than factor 3.5). Computations also confirm the advantage of the top-to-bottom rinsing process in term of rinsing efficiency. These two conclusions have been taken into account to design a new concept of rinsing bath re-using part of the DI water *in situ* in the tank. The proposed rinsing process is a combination of pistons and top-to-bottom recycling flows. This concept has been implemented in a new tank technology called 'circle stream rinser' developed by VACO Microtechnology. The experimental results confirm the numerical simulation in terms of DI water consumption

reduction. Furthermore, the particle addition is acceptable for the MEMS applications.

References

- [1] Tonti A 1992 *ECS*
- [2] Rosato J, Walters J, Hall R, Lindquist R, Spearow P and Helms C 1993 *ECS (New Orleans)*
- [3] Hall R *et al* 1996 *Semicond. Int. Rev.* **19** 151–60
- [4] Chiarello R, Parker R and Tripaoe M 2000 *Micro. Rev.* June p 111
- [5] Klusewitz G and McVeigh J 2002 *IEEE/SEMI ASMC*
- [6] Newman J 1991 Conductive diffusion *Electrochemical System* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall)
- [7] Hiratsuka Y and Fujikawa N 1995 *ECS Fall Meeting (Chicago)*

Etude de la rugosification du silicium par voie humide

Application au séchage des microsystèmes

Olivier Raccurt

VACO Microtechnologies,
PO BOX 386, 38 511 Voiron cedex - France.

François Tardif

CEA-DRT-LETI/DTS-CEA/GRE,
17 av. des Martyrs, F-38 054 Grenoble cedex 9 - France.

François Arnaud D'Avitaya,
CRMC2, campus de Luminy, case 913,
13 288 Marseille cedex 9 - France.

E-mail: oraccurt@sorbier.cea.fr

Résumé

Afin de répondre au problème du collage des microsystèmes (MEMS) durant la phase de libération, différentes méthodes chimiques ont été étudiées pour augmenter la rugosité du silicium. En effet, cette dernière a pour conséquence de réduire la surface de contact entre les microstructures et le substrat et donc de diminuer les forces d'adhésion responsables du collage. Trois méthodes de "rugosification" du silicium sont présentées ici ainsi que les résultats obtenus par AFM donnant l'évolution de la rugosité en fonction du temps de gravure.

1. Introduction

Aujourd'hui, un des principaux freins au développement des MEMS est la difficulté de réaliser des microstructures répondant aux caractéristiques mécaniques voulues sans que celles-ci soient endommagées (détruites, collées sur le substrat ou collées entre-elles) lors de l'étape de libération. Cette étape consiste à éliminer des couches sacrificielles soutenant la ou les couches actives dans lesquelles est réalisé le composant [3]. Or les dimensions latérales, relativement grandes, des microstructures (plusieurs centaines de microns contre quelques microns d'épaisseur) nécessitent des concentrations élevées pour obtenir des temps de gravure compatibles avec les exigences industrielles. Cependant l'utilisation d'un liquide pose des problèmes lors du séchage des substrats à cause des forces capillaires qui s'exercent sur les microstructures. Un moyen de réduire ces forces consiste à diminuer la surface de contact entre les microstructures et le substrat.

Ceci peut être réalisé par une augmentation de la rugosité du substrat ("rugosification") et des microstructures. Dans cet article, nous avons analysé l'impact sur la rugosité du silicium (matériau largement utilisé comme substrat dans la fabrication des MEMS) de différentes solutions chimiques.

Ce travail peut sembler paradoxal car l'étude des effets de la gravure humide sur la rugosité des substrats

n'avait jusqu'alors pour but que de limiter celle-ci [5, 1]. Nous avons ici réalisé le travail inverse. Les mesures de rugosité ont été conduites par microscopie à force atomique (AFM).

2 Préparation des échantillons

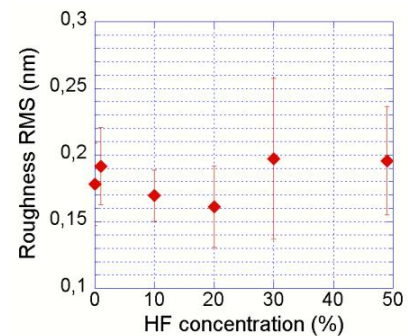


FIG. 1 – : Mesure par AFM de la rugosité en fonction de la concentration du HF.

Nous avons utilisé des échantillons de silicium provenant d'une tranche vierge dont la rugosité de départ était donnée à 0,16 nm RMS. Ces échantillons ont été découpés au moyen d'une scie diamantée en prenant soin de protéger la surface par un film polymère. La procédure de nettoyage que nous avons utilisée pour desoxyder la surface et assurer un bon retrait de la contamination particulière est la suivante :

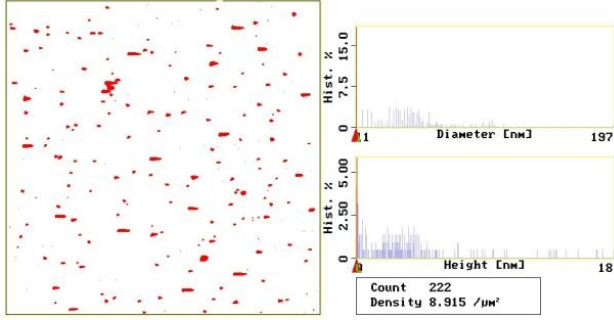
- nettoyage CARO ($H_2SO_4 + H_2O_2:2/3$), à 120°C pendant 10 min.
- rinçage EDI pendant 10 min.
- gravure HF à 49 %, à 20°C et pendant 30 s.

Les mesures en AFM avant et après nettoyage démontrent que la procédure de nettoyage est extrêmement efficace puisqu'il ne reste à la surface, comme on peut le voir sur la figure 2, que 0,26 particules de taille moyenne 0,45 nm par μm^2 .

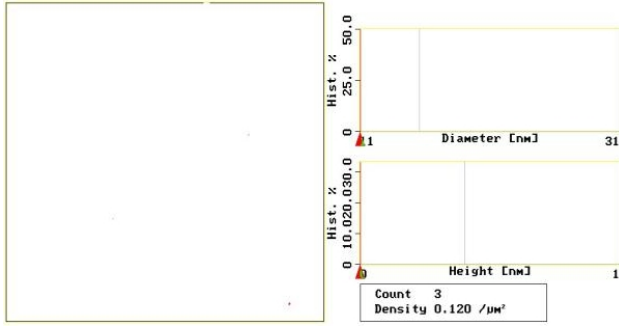
D'autre part, les mesures en AFM effectuées sur des échantillons gravés pendant 30 secondes dans du HF à

différentes concentrations montrent que la rugosité de la surface n'augmente pas et reste à la valeur initialement mesurée de $0,16 \text{ nm RMS}$ (voir fig. 1).

En conclusion, la procédure de préparation des échantillons adoptée permet d'effectuer un nettoyage particulaire efficace sans altérer la rugosité de la surface.



(a) Avant nettoyage



(b) Après nettoyage

FIG. 2 – Mesures AFM de la contamination particulaire.

3 Evaluation de la rugosité obtenue par différentes solutions de gravure

3.1 Gravure KOH

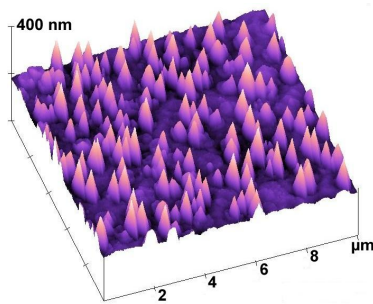


FIG. 3 – Etat de surface du silicium après 15 min. de gravure dans une solution de KOH à 30%.

Le KOH produit une gravure anisotrope du silicium, c'est-à-dire que la vitesse d'attaque du silicium dépend de l'orientation cristalline. Ce type de gravure est, par exemple, utilisé pour la libération des membranes par attaque de la face arrière de la tranche. Une des conséquences néfastes de son utilisation est la génération

d'une rugosité qui se développe sous la forme de pyramides que nous assimilons à des défauts. L'étude des mécanismes responsables de leur formation a été menée par H. Schröder et son équipe [4]. Ils ont montré que la formation de cette morphologie provient d'un masquage partiel de la surface par des bulles d'hydrogène (produit de la réaction chimique de gravure) mais aussi de la présence à la surface de résidus tels que de l'oxyde natif ou des matériaux organiques. Ils ont également remarqué que la densité de ces défauts augmente lorsque la concentration de KOH diminue. A partir de ces résultats, une gravure dans du KOH à une concentration massique de 30 % a été réalisée afin d'étudier la cinétique de "rugosification" du silicium. La figure 3 montre que la rugosité se présente bien sous la forme de pyramides dont la densité augmente avec le temps, comme le montre la figure 4.

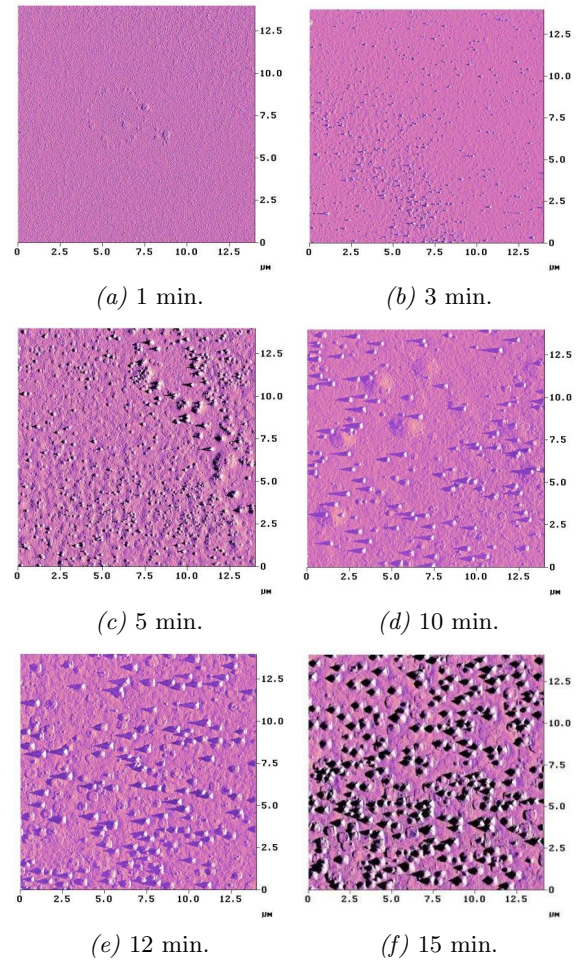


FIG. 4 – Etat de surface du silicium après gravure dans une solution de KOH à 30%, pour différents temps de gravure, mesuré à l'AFM sur une zone de $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$.

3.2 Gravure TMAH

La "rugosification" du silicium par du TMAH (tétraméthyl hydroxyde d'ammonium) a également été

étudiée. Ce produit est souvent utilisé pour la gravure du silicium en remplacement du KOH car il permet d'obtenir une rugosité de surface plus faible. C'est ce qui est vérifié ici en effectuant la même série de mesures qu'avec le KOH, en utilisant une solution à 15% à 20°C. La figure 5 montre l'état de la surface au bout de 15 minutes de gravure. La hauteur des pics, d'environ 5 nm, est beaucoup plus faible que dans le cas précédent.

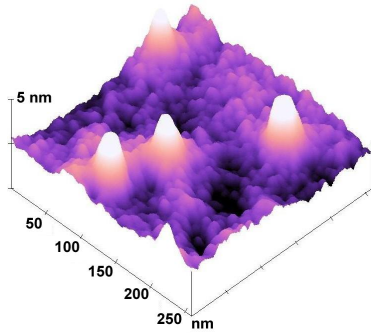


FIG. 5 –: Vue de la surface par AFM d'un échantillon de silicium gravé dans du TMAH à 15% à 20°C.

Cette tendance est confirmée sur la figure 7 qui présente l'évolution de la rugosité lors de la gravure par le TMAH. Cette dernière est beaucoup moins importante qu'avec le KOH à savoir que la rugosité RMS obtenue après 10 minutes de gravure n'est que de 2 nm ce qui est à comparer aux 20 nm obtenus avec le KOH.

3.3 Gravure SECCO

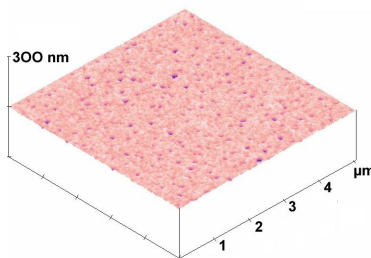


FIG. 6 –: Surface du silicium observée à l'AFM après 9 min. de gravure SECCO.

La solution de gravure SECCO se compose de l'oxydant $K_2Cr_2O_7$ à 0,15 mol.L⁻¹, mélangé à du HF 49% en proportion volumique 1 : 2. Elle est habituellement utilisée pour révéler les défauts du silicium cristallin [2]. Les résultats obtenus en terme de rugosité RMS sont du même ordre de grandeur que pour le TMAH (voir figure 7) puisque la rugosité RMS varie entre 0,16 nm sans gravure à 8 nm au bout de 10 min. Cependant le type de rugosité n'est pas le même qu'avec le TMAH. En effet dès les premières minutes de gravure des trous de forme circulaire d'un diamètre d'une dizaine de nm apparaissent (figure 6).

4 Conclusions

L'étude comparative de trois méthodes de gravure que nous avons menée nous a permis de montrer que le maximum de rugosité était obtenu avec la solution de KOH qui donne des valeurs environ dix fois supérieures à celles obtenues avec les solutions de TMAH et SECCO qui donnent des résultats quantitatifs comparables. Par contre, les cinétiques de "rugosification" sont régulières et reproductibles pour les différents type de gravure étudiés. Il s'ensuit qu'il est possible de contrôler la hauteur de la rugosité par le temps de gravure (jusqu'à une centaine de nm RMS) et la morphologie de la rugosité par le choix de la solution.

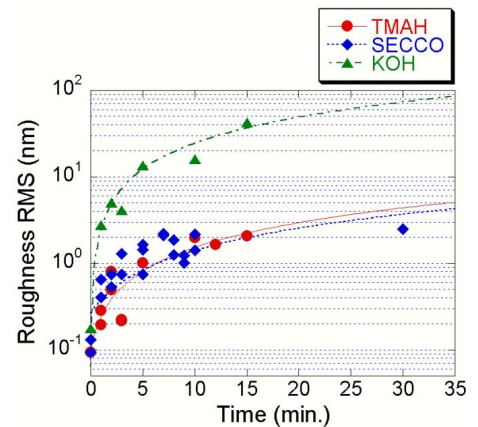


FIG. 7 –: Evolution de la rugosité RMS du silicium (100) mesurée à l'AFM en fonction du temps de gravure pour différentes solutions.

Il reste maintenant à valider ces procédés en étudiant les variations d'intensité des forces d'adhésion en fonction de l'amplitude et du type de rugosité générées lors du contact entre microstructures et substrat. Il restera ensuite à les qualifier sur des structures MEMS réelles.

Références

- [1] Z. Moktadir and K. Sato. Unstable etching of Si(110) with potassium hydroxide. *Physical review*, 64(3), june 2001.
- [2] L. Mule'Stagno. A technique for delneating defect in silicon. *Solid State Phenomena*, 82-84:753–758, 2002.
- [3] O. Raccurt, F. Tardif, and E. Charlaix. Contraintes liées au séchage des microsystemes: étude du collage. In *Journées National du Réseau des Doctorants en Microélectronique*, 2002.
- [4] H. Schröder, E. Obermeier, and A. Steckenborn. Micropyramidal hillocks on KOH etched (100) silicon surfaces: formation, prevention and removal. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9(2):139–145, June 1999.
- [5] S. Verhaverbeke. *Dielectric breakdown in thermally grown oxide layer*. Thèse de doctorat, Université Catholique de Louvain, Katholieke Universiteit Leuven, Faculteit oegepaste wetenschappen, departement elektrotechniek, Afdeling esat - Divisieinsys, Kardinaal Mercierlaan 94 - B-3001 Leuven, België, 1993.

Influence of liquid surface tension on stiction of SOI MEMS

O Raccurt¹, F Tardif², F Arnaud d'Avitaya³ and T Vareine¹

¹ VACO Microtechnologies, PO Box 386, 38511 Voiron Cedex, France

² CEA-DRT-LETI/DTS-CEA/GRE, 17 avenue des Martyrs, F-38 054 Grenoble Cedex 9, France

³ CRM-CNRS, Campus de Luminy, case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France

Received 11 February 2004

Published 4 June 2004

Online at stacks.iop.org/JMM/14/1083

doi:10.1088/0960-1317/14/7/031

Abstract

Stiction during the release step is one of the most important problems in micro-electromechanical systems (MEMS). This phenomenon, due to capillary forces and molecular adhesion, appears during drying after wet etching. This force is directly proportional to the surface tension of the last liquid used before drying. In this paper, we present firstly an experimental study of the influence of the liquid surface tension on the stiction of the SOI microstructure. In a second part we show how a new industrial bath process is able to perform the complete release step (etching, rinsing and drying).

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Wet etching of sacrificial layers to release microstructures from the substrate is a usual step in the fabrication of micro-electromechanical systems (MEMS). During drying, the rinse liquid trapped in the small space (capillary-like) between the substrate and microstructures creates strong capillary forces (figure 2). These forces, due to the surface adhesion, induce the collapse of the microstructures. This adhesion is called 'stiction' [1] and several authors have proposed theoretical models [2–6] to explain and quantify this phenomenon as well as experimental methods [7–9] to avoid this problem. Among them, C H Mastrangelo and C H Hsu [2–4] have proposed, in addition to theoretical calculations, an experimental method to measure the adhesion of the microstructures submitted to capillary forces. They applied this method to get experimental data on the drying of polycrystalline silicon microstructures removed from water.

In the following, we present a study of the stiction of the microstructures built on SOI substrates. The main parameter is the surface tension of the last liquid seen by the substrate. The capillary forces responsible for the sticking of the structures decrease with the surface tension of the liquid. Experimental results from a simple drying by evaporation and from a novel release process bath using a succession of direct displacement of liquid (HF, DIW and pentane) [10] are compared.

2. Material and fabrication

2.1. Microstructure design

Figure 1 shows a side view of the cantilever beam. Adhesion (figure 2) occurs when the elastic energy of the cantilever induced by its deformation is less than the sum of capillary and adhesion energies. The test cells (figure 3) fabricated on SOI substrates (see section 2.2 for the substrate characteristics) consist of a set of monocrystalline Si cantilevers of identical width but with different lengths so that one cell gives access to a wide range of cantilever stiffness. The cantilevers are separated by identical gaps of 5 μm . There are four types of cells with different widths (see table 1). Each type of cell is oriented in the two directions of the substrate plane.

As can be seen in figure 3, all the cantilevers are attached to the SOI layer. Technologically, the cantilevers are obtained by the removal of the SOI layer all around the microstructure except at one side (left). This side is the fixing point of the cantilever. Such a design guarantees the strength of the fixing point.

2.2. Substrate characteristics

The characteristics of the substrate we used are shown in table 2; t represents the top silicon layer thickness and h is the buried oxide layer thickness (see figure 1). Substrates are

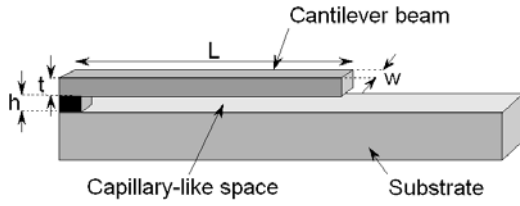


Figure 1. Schematic of the cantilever beam with a geometric parameter definition (side view).

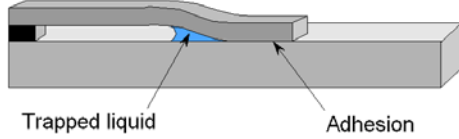


Figure 2. Schematic of the cantilever beam stiction by capillary forces.

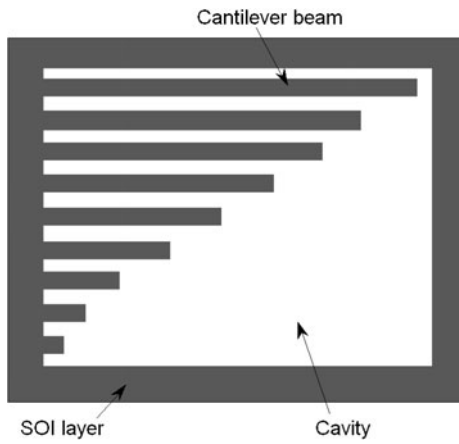


Figure 3. Schematic of a test cell (top view).

Table 1. Geometrical characteristic of the cantilever cells.

Width (μm)	Initial length (μm)	Final length (μm)	Step (μm)	Gap (μm)
2, 4, 6 and 8	20	1000	5	5

Table 2. SOI substrate characteristics.

Number	t (μm)	h (μm)
1	20	0.5
2	15	2
3	20	2
4	25	3

of 100 mm diameter, of 14–22 Ω cm resistivity and P doped. The crystallographic orientation of the top silicon layer is (100). Each wafer contains 50 squares with two perpendicular $\langle 100 \rangle$ and $\langle 010 \rangle$ cell orientations for the purpose of statistical measurements.

2.3. Fabrication

Microstructures were patterned by standard processes used in SOI MEMS technology. At first, the Si cantilevers are defined by photolithography in the silicon top layer (shown in grey in figure 3). The unmasked part (shown in white in figure 3)

is removed by plasma etching to form the cantilevers then a wet cleaning (HNO_3 + ultrasonic) eliminates the resin. At this time, cantilevers are formed but they are not free because the sacrificial oxide layer (SiO_2) under the cantilevers is not etched.

2.4. Characterization

Stiction of cantilever beams is observed with an infrared optical transmission microscope. As seen in figure 4 from a certain length cantilevers appear to be pinned on the substrate. This is clearly evidenced by the shade of grey due to the variation of the gap between the substrate and cantilever (interferometer light effect).

Indeed, for cantilever beams shorter than a certain characteristic length, i.e. the so-called detachment length (L_d), the stiffness is large enough to free them completely from the underlying substrate. In contrast, beams larger than the detachment length remain stuck. The work of adhesion is a function of the detachment length [2–4]. The pinning behaviour, after C H Mastrangelo and C H Hsu, can hence be divided into two components: the collapse (a) and the adhesion to the substrate (b). These authors have theoretically studied the role played by these two components. For the purpose of finding a criterion to assess the transition between non-pinning and pinning they have introduced for both the (a) and (b) components two quantities N_{EC} and N_P respectively called elastocapillary number and peel number which allow the quantization of the pinning. Indeed, if N_{EC} and $N_P < 1$ the cantilever is free and it is pinned when N_{EC} and $N_P > 1$. For a cantilever beam, these two numbers are

$$N_{EC} = \frac{2Eh^2t^3}{9\gamma_L \cos \theta_c l^4 (1 + t/w)} \quad (1)$$

$$N_P = \frac{3Eh^2t^3}{8\gamma_S l^4} \quad (2)$$

where:

- E the Young modulus
- h the space between cantilever and substrate (or sacrificial layer thickness)
- t the beam thickness
- l the beam length
- w the beam width
- γ_L the liquid surface tension
- γ_S the solid surface tension
- θ_c the contact angle of the liquid on the substrate.

Equations (1) and (2) are equal to one when the cantilever length reaches the detachment length L_d .

$$N_{EC} = \frac{2Eh^2t^3}{9\gamma_L \cos \theta_c L_c^4 (1 + t/w)} = 1$$

$$\Rightarrow L_d = \left(\frac{2E}{9\gamma_L \cos \theta_c} \right)^{1/4} \left(\frac{h^2t^3}{1 + t/w} \right)^{1/4} \quad (3)$$

$$N_P = \frac{3Eh^2t^3}{8\gamma_S L_c^4} = 1 \Rightarrow L_d = \left(\frac{3E}{8\gamma_S} \right)^{1/4} (h^2t^3)^{1/4}. \quad (4)$$

The plot of L_d versus the parameter $P_{v,EC} = (h^2t^3/(1 + t/w))^{1/4}$ is linear and the slope is equal to $(2E/9\gamma_L \cos \theta_c)^{1/4}$. In the same way, the plot of L_d versus the parameter $P_{v,P} = (h^2t^3)^{1/4}$ is linear with a slope equal to $(3E/8\gamma_S)^{1/4}$.

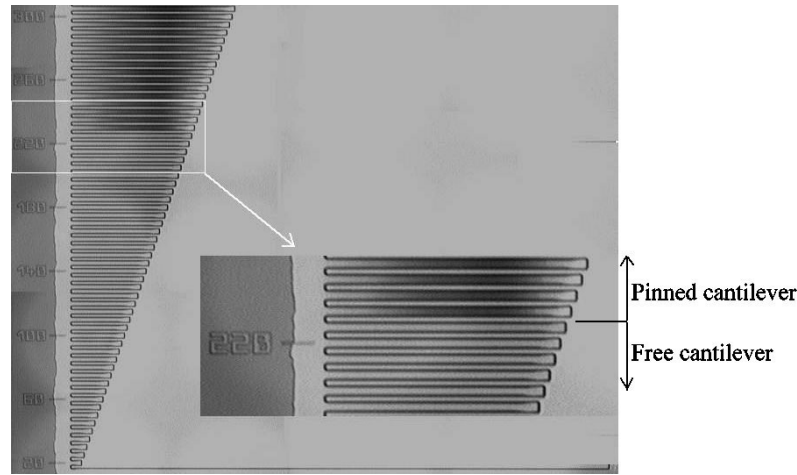


Figure 4. Infrared optical transmission micrograph of the cantilever beam array. The free cantilever appears in the same colour and the pinned cantilever appears with a shade of grey.

Table 3. Liquid surface tensions of DIW, IPA and pentane at 20 °C [13].

Liquid	DIW	IPA	Pentane
Surface tension (10^{-3} N m^{-1})	73.05	21.7	13.72

3. Experiments and discussion

3.1. Influence of the liquid surface tension on stiction

3.1.1. Experiment. Equations (3) and (4) show that the work of adhesion depends both on the liquid (γ_L) and on the solid (γ_S) surface tensions. γ_S and γ_L depend on the nature of the liquid and on the nature of the surfaces in contact [11, 12]. In our case, the solid surface is always the same: monocrystalline silicon and the liquid surface tension is varied. Equations (3) and (4) predict that the stiction should decrease with the liquid surface tension. Here we are testing the effect of three different liquids: de-ionized water (DIW), isopropyl alcohol (IPA) and pentane on microstructure adhesion after a simple drying by evaporation. The liquid surface tensions are given in table 3.

The experimental process can be divided into three steps:

1. Cleaning

- First, a SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 3/1 in volume, at 160 °C) cleaning for 10 min removes all organic residues. This step ensures a good etch uniformity of the oxide layer. Indeed organic residues may create some local non-etching of the oxide layer.
- Then the substrates are rinsed for 10 min by means of water overflow.

2. Release

- The two release steps (etching and rinsing) are then performed in the same bath using a controlled liquid flow to perform a succession of piston flow and re-circulated flow described elsewhere [10, 14]. Substrates are immersed in HF (49%) at room temperature for 10 min. This step is performed in a novel process tank and is described in section 3.2 (see figure 10). The sacrificial layer is first etched in

HF (49%). Then, a piston flow of DI water pushes the etching liquid without mixing water and acid. HF is evacuated by overflow. Then a re-circulated flow of rinsing is performed. Substrates are not de-wetted between etch and rinse steps. This point is important because surface de-wetting is a source of stiction.

3. Drying

- At this point, a first series of substrates (one of each type 1, 2, 3 and 4 described in table 2) is carefully pulled out of the rinse bath in a horizontal position and dried by simple evaporation. Substrates are always left horizontal.
- A second series of substrates is carefully pulled out of the rinse bath and transferred in a horizontal position to an IPA bath. After a few minutes of agitation, substrates are carefully pulled out from IPA in a horizontal position and dried by evaporation.
- The last series of substrates is processed in the same way as the second series (DIW to IPA), but substrates are left in IPA. Then, three successive dilutions of more than ten volumes of pentane are performed in a bath. Thus, all the IPA is replaced by pentane without de-wetting substrates. At the end, substrates are pulled out from pentane in a horizontal position and dried by evaporation.

This process limits the risk of substrates de-wetting. The whole process is performed at room temperature.

3.1.2. Results. The method we described above has been used to plot the detachment length (L_d) for each drying liquid: DIW, IPA and pentane. Each point is averaged over 50 measurements. The use of four different types of substrates and four different types of beam widths (see tables 1 and 2) gives a large scale of P_{EC} and P_P .

Figure 5 shows that the experimental results are not linear for the totality of the scale of P_{EC} and P_P . The data plots are cut into four segments containing four points (one for each type of substrate). The four points correspond to cantilever beam arrays with the same gap and thickness but

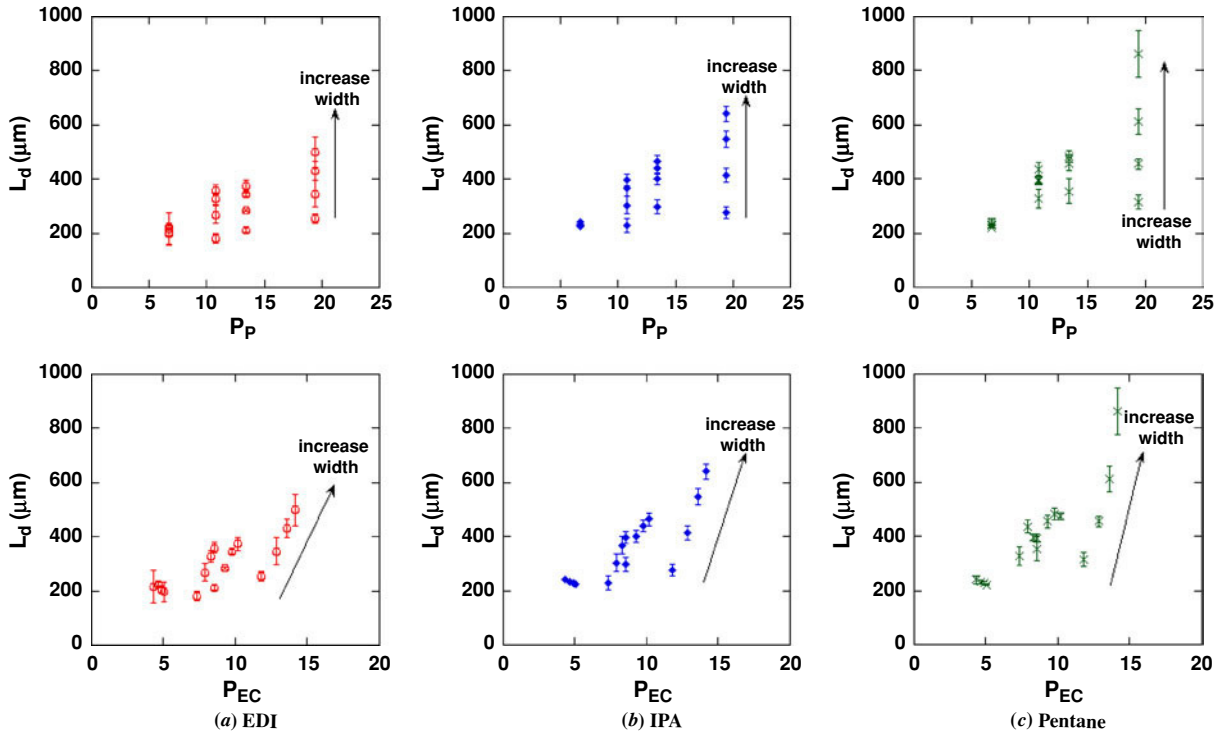


Figure 5. Plot of detachment lengths as a function of parameters P_{EC} (a) and P_P (b) for DIW, IPA and pentane removed by evaporation.

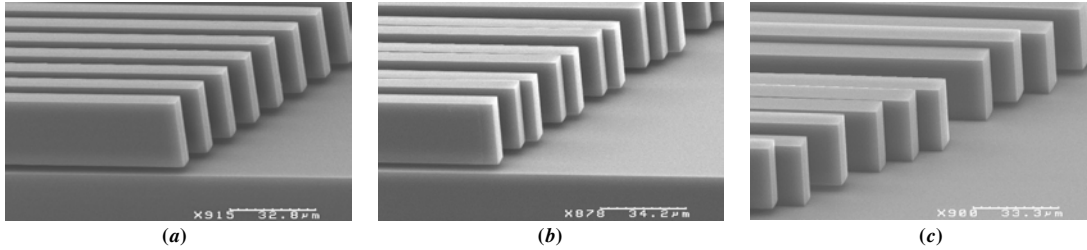


Figure 6. Example of mixed adhesions (lateral and vertical): (a) no adhesion (good release), (b) only lateral adhesion and (c) lateral and vertical adhesion.

a varied beam width. These results suggest that the model proposed by C H Mastrangelo and C H Hsu is not valid in our case. Nevertheless, their theoretical model only considers the vertical adhesion of microstructures on the substrate. But, we also observed lateral adhesion between two consecutive cantilevers (see figure 6(b)) and mixed adhesion: lateral and vertical (see figure 6(c)) in our experiments.

Indeed, in most cases the adhesion is a mix of lateral and vertical sticking. In this case, the model described above is no longer valid. The air gap between two consecutive cantilevers (g) and between cantilevers and substrate (h) are comparable. They are small compared to the cantilever length and thickness. In consequence, we assume that the elastic deformation is the same for the vertical and lateral directions. To introduce the effect of lateral adhesion, one can consider, as a first approximation, that the lateral adhesion is also described by the C H Mastrangelo and C H Hsu formalism so that we can define similar quantities (like equations (3) and (4)) but with adapted geometrical parameters, i.e.

- g instead of h (the gap between two consecutive cantilevers)

- t instead of w
- w instead of t .

And the two lateral parameters $P_{L,EC}$ and $P_{L,P}$:

$$P_{L,EC} = \left(\frac{g^2 w^3}{1 + w/t} \right)^{1/4} \quad (5)$$

$$P_{L,P} = (g^2 w^3)^{1/4}. \quad (6)$$

Now we can mix the parallel and vertical parameters in such a way that we obtain two new mixed sticking criteria $P_{m,EC}$ and $P_{m,P}$ as

$$P_{m,EC} = \frac{P_{L,EC} \times P_{V,EC}}{P_{L,EC} + P_{V,EC}} \quad (7)$$

$$P_{m,P} = \frac{P_{L,P} \times P_{V,P}}{P_{L,P} + P_{V,P}}. \quad (8)$$

The plot of L_d as a function of $P_{m,EC}$ and $P_{m,P}$ gives two linear curves with slopes equal to

$$\frac{1}{2} \left(\frac{2E}{9\gamma_L \cos \theta_c} \right)^{1/4} \quad (9)$$

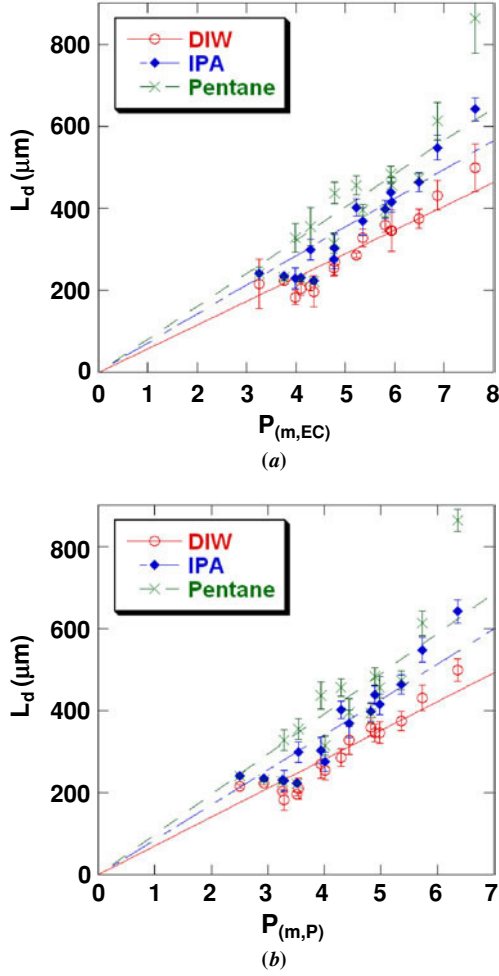


Figure 7. Plot of detachment lengths as a function of mixed parameters $P_{m,EC}$ (a) and $P_{m,P}$ (b) for DIW, IPA and pentane removed by evaporation.

and

$$\frac{1}{2} \left(\frac{3E}{8\gamma_s} \right)^{1/4}. \quad (10)$$

The factor $1/2$ comes from the definition of the mixing criterion. By this way, we can measure the influence of the liquid surface tension on the adhesion and on the work of adhesion.

In figure 7, the dots correspond to experimental data and the solid lines to associated linear regressions.

A good linearity of experimental data except for the low values of $P_{m,EC}$ and $P_{m,P}$ is obtained. Therefore, the expressions of mixed parameters are justified. The nonlinearity obtained for the low values of mixed parameters is due to the approximations. However, we have to consider that the mechanisms of lateral and vertical adhesion are quite different. For vertical adhesion, only the cantilevers move and the substrate is fixed. For the lateral adhesion mechanism, the two cantilevers move. For the low values of mixed parameter, the lateral and vertical stiffness present rough values.

Figure 7 shows that the experimental results fit quite well the theoretical predictions. Liquid surface tension has a direct impact on the stiction: a low liquid surface tension reduces the adhesion and increases L_d for the same parameter values

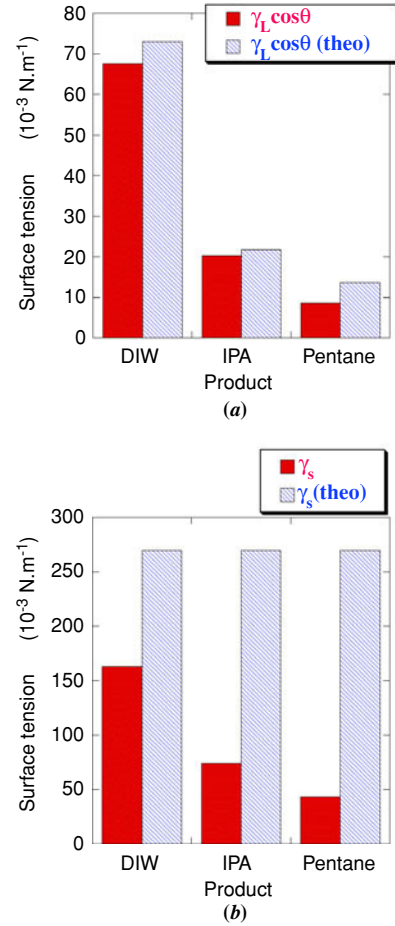


Figure 8. Experimental surface tensions calculated starting from the linear regression of the experimental data and a comparison with the data from the literature: (a) liquid surface tension γ_L and (b) solid surface tension γ_s .

Table 4. Slope of the linear regression of experimental data.

	Slope	
	$P_{m,EC}$	$P_{m,P}$
DIW	58.022	70.302
IPA	70.673	85.669
Pentane	80.811	98.031

of $P_{m,EC}$ and $P_{m,P}$. According to theory, the slope of each line gives the surface tension γ_L and γ_s (see equations (9) and (10)). For the calculations we assumed a value of 170 GPa for the Young modulus of silicon. Table 4 shows the slope of the linear regression.

Figure 8 shows the values of $\gamma_L \cos \theta_c$ and γ_s calculated from the experimental data. According to the literature, the contact angle (θ_c) is equal to 0° for IPA and pentane and 70° for DIW. γ_s and $\gamma_L \cos \theta_c$ are calculated from equations (9) and (10) and the values given in table 4.

The comparison between experimental and theoretical values of liquid surface tensions (figure 8) is in good agreement with the literature. But for solid surface tension γ_s , our experimental data are very different from the published ones [11, 12]. The experimental values of γ_s are calculated from DIW, IPA and pentane drying. In the case of IPA and pentane, the experimental values of γ_s are very

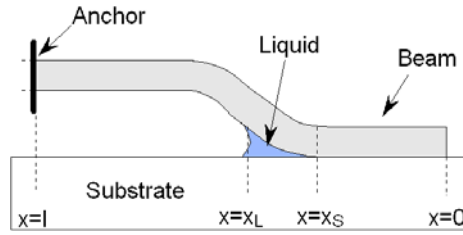


Figure 9. Cross section of the cantilever beam adhering to its substrate.

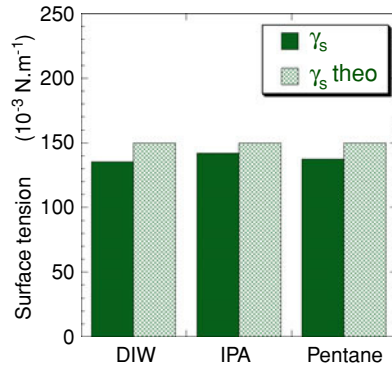


Figure 10. Experimental surface tension γ_s calculated starting from equation (16) and a comparison with the data from the literature.

different from theoretical values (see figure 8(b)). In addition, these values depend on the last liquid used before

drying. In the model proposed by C H Mastrangelo and C H Hsu, the three curves should have the same slope. In their experiments it is not the case. In their model [3], the total energy of the system is

$$U_T = U_E + U_{SL} + U_{SC}, \quad (11)$$

where U_E is the elastic energy of deflected beam, U_{SL} is the surface energy stored in the solid–liquid wetted area and U_{SC} is the adhesion energy of the solid–solid contact. For a cantilever beam, the three energy components are

$$U_E = \frac{EI}{2} \int_0^l \left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^2 dx$$

$$U_{SL} = -2\gamma_L w \cos \theta (x_L - x_S) \quad (12)$$

$$U_{SC} = -\gamma_S w x_S.$$

The definitions of the parameters x_L and x_S are illustrated in figure 9. However, in this expression of U_{SL} , the energy stored in the contact line between liquid and substrate was omitted. But the experiment shows that this energy is not negligible since we observed, as seen in figure 8(b) an effect of the liquid. Including it, U_{SL} becomes

$$U_{SL} = -2\gamma_L w \cos \theta (x_L - x_S) + \gamma_{SL} w (x_L - x_S). \quad (13)$$

Thus, the total energy of the system is written as

$$U_T = \frac{EI}{2} \int_0^l \left(\frac{d^2y}{dx^2} \right)^2 dx - 2\gamma_L w \cos \theta (x_L - x_S) + \gamma_{SL} w (x_L - x_S) - \gamma_S w x_S. \quad (14)$$

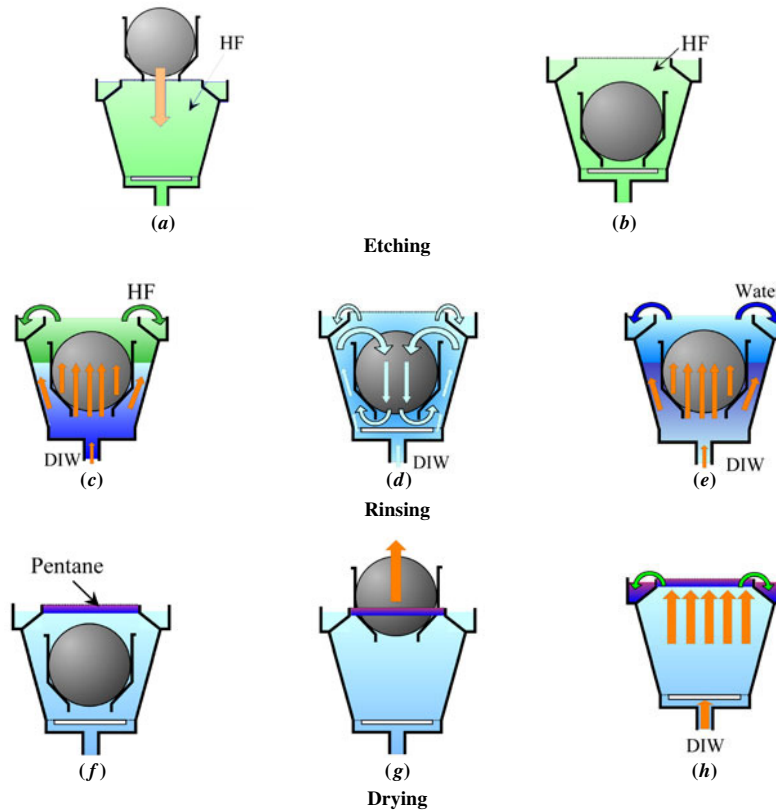


Figure 11. Etching, rinsing and drying are performed in the same bath without liquid/gas interface: (a), (b) Sacrificial layer etching. (c) Etching stop by a piston flow of DI water. (d) First rinse step: recirculation. (e) Second rinse step: piston flow of DIW [11]. (f) Introduction of a layer of pentane on the DI water. (g) Wafer drying by displacement through this layer. (h) Recovery of the drying liquid by overflow.

In fact the theoretical model proposed by C H Mastrangelo and C H Hsu should be completed to describe the experimental results. Some approximations are not valid for the expression of the adhesion energy. Figure 7(b)) shows that the effect of the liquid–solid energy γ_{SL} cannot be neglected. The different slopes for DIW, IPA and pentane in the plot of figure 7(a)), reveal that the slope is a function of the surface tension γ_S and the solid–liquid surface tension γ_{SL} . The relation between the solid (γ_S), liquid (γ_L) and solid–liquid (γ_{SL}) surface tension is given by [11, 12]

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\Phi\sqrt{\gamma_S\gamma_L}. \quad (15)$$

The general form of the equation (15) is

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2f(\gamma_S, \gamma_L), \quad (16)$$

where f is a function of γ_S and γ_L . In our case a constant value of γ_S is obtained if $f(\gamma_L, \gamma_S)$ equals to

$$f(\gamma_S, \gamma_L) = \frac{\sqrt{\gamma_S}}{2}(\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L}). \quad (17)$$

From equations (16) and (17) we obtain for γ_S

$$\gamma_S = 138.27 \pm 3.38 \text{ mN m}^{-1}.$$

Finally, the comparison between experimental and theoretical values of γ_S (figure 10) is in good agreement with the literature.

In conclusion, experimental results confirm the theoretical predictions of the impact of the liquid surface tension on the adhesion of microstructures. Experimental results agree with the theoretical values for the liquid surface tension and for the solid surface tension.

3.2. Testing a new release process

3.2.1. Process description. Experimental process begins with the same cleaning steps described before. Then, wafers are transferred to the new process tank. All of the release steps are performed in the same bath. This process tank offered the possibility of producing a piston flow effect and homogeneous recirculation of liquid. A more complete description of this is given in [14]. As seen in figures 11(a) and (b), the sacrificial oxide layer is first wet etched in 49% HF during 10 min. Then, a piston flow of DI water pushes the etching liquid without mixing the two solutions to stop the etching step (see figure 11(c)). In our case, wafers are etched for 10 min. This time depends on the maximum lateral length of the sacrificial layer. Then, the rinsing process consists of a succession of two steps: first, re-circulating the water in the bath (see figure 11(d)), then the replacement of this water by a piston flow of new DI water from the bottom of the bath (see figure 11(d)). These two steps are repeated four times for 10 min. During etching and rinsing, substrates are never de-wetted. The drying step (see figures 11(f) and (g)) consists of creating a thin layer of pentane at the top surface of the DI water. Pentane is a non-miscible liquid with a low surface tension compared to water (see table 3). The drying principle is the direct replacement of water by pentane by moving the wafers throughout the layer of pentane. All the process steps are performed at room temperature. The thickness of the pentane layer is roughly 5 mm and the pullout rate is between 0.8 and 1 mm s⁻¹. A cooling device above the bath maintains the layer integrity during all the process by preventing the pentane evaporation.

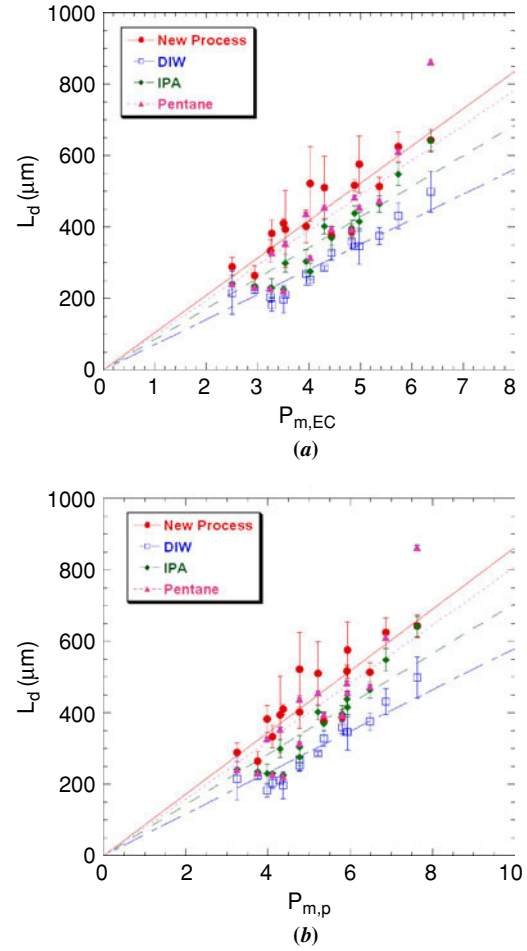


Figure 12. Plot of detachment lengths as a function of mixed parameters $P_{m,EC}$ (a) and $P_{m,p}$ (b) for DIW, IPA and pentane simple dried by simple evaporation compared to the new process.

This process suppresses the crossing of liquid/vapour interface, which is the origin of the trapped liquid by capillary forces [9]. As shown in the first part, it is the main source of the stiction phenomenon. This process prevents substrate de-wetting during all the release of the beams (etching, rinsing and drying). Another difference between this process and the simple evaporation drying is the position of the wafers. Indeed, in this tank, the wafers are positioned vertically. During drying, the liquid surface is perpendicular to the wafer. This induces a lateral capillary force. These forces could increase the lateral adhesion.

3.2.2. Result. Figure 12(a) shows the evolution of the L_d length according to the $P_{m,EC}$ parameter, for the two types of drying: by evaporation of water, IPA and pentane and by the new process. Figure 12(b) shows the detachment lengths according to the $P_{m,p}$ parameter.

3.3. Discussion

The experimental plots prove unambiguously that the new process is better than the simple case of drying by evaporation. As we thought, pentane replaces water in the capillary-like spaces (see figure 1). However, a stronger dispersion

of the measurements in the case of the new process is observed. This can be explained by the vertical position of the wafers. Nevertheless, no difference in terms of lateral adhesion between the two types of drying—horizontal (drying by evaporation) and vertical (new process)—was observed.

4. Conclusion

Experimental measurements clearly show the influence of the liquid surface tension on the stiction phenomenon. The results are in agreement with the theoretical predictions. The limitation of the capillary constraints can be achieved by

- reduction of the liquid surface tension before drying and
- suppression of the liquid/air interface at any step of the release.

The experiments showed that the technological choice of the release process proposed here is correct to reduce the stiction of microstructure.

The method used here is really effective to measure the solid surface tension γ_S . Nevertheless, a better expression of the different surface energy is needed in the model proposed by C H Mastrangelo and C H Hsu. We proved that the liquid–solid surface tension γ_{SL} should not be neglected in the stiction mechanism.

References

- [1] Alley R L, Cuan G J, Howe R T and Konvopoulos K 1992 The effect of release-etch processing on surface microstructure stiction *Solid-State Sensors and Actuator workshop (Hilton Head, SC)* pp 202–7
- [2] Mastrangelo C H and Hsu C H 1993 Mechanical stability and adhesion of microstructures under capillary forces: Part I. Basic theory *IEEE J. Microelectromech. Syst.* **2** 33–43
- [3] Mastrangelo C H and Hsu C H 1993 Mechanical stability and adhesion of microstructures under capillary forces: Part II: experiments *IEEE J. Microelectromech. Syst.* **2** 44–55
- [4] Mastrangelo C H 1997 Adhesion related failure mechanisms in micromechanical devices (invited paper) *Trib. Lett.* **3** 223–38
- [5] Maboudian R and Howe R T 1997 Critical review: adhesion in surface micromechanical structures *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 1–20
- [6] van Spendgen W P, Puers R and De Wolf I 2002 A physical model to predict stiction in MEMS *J. Micromech. Microeng.* **12** 702–13
- [7] Bhushan B 2003 Adhesion and stiction: mechanism, measurement techniques and methods for reduction *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** 2262–96
- [8] Rymuza Z 1999 Control tribological and mechanical properties of MEMS surfaces: Part 1. Critical review *Microsyst. Technol.* **5** 173–80
- [9] Abe T and Reed M L 1996 Control of liquid bridging induced stiction of micromechanical structures *J. Micromech. Microeng.* **6** 213–6
- [10] Raccurt O, Aranaud D, Avitaya F, Charlaix E, Vareine T and Tardif F 2002 A new industrial etching & drying process for MEMS to prevent collapse of microstructures *Presented at Ultra Clean Processing on Silicon Surface 2002 (Louvain, Belgium, September 2002)*. Published in *Solid State Phenomena, Proc. UCPSS 2002* vol 92 (2003) pp 73–6
- [11] Adamson A W and Cast A P 1997 *Physical Chemistry of Surfaces* 6th edn (New York: Wiley Interscience)
- [12] Israelachvili J N 1992 *Intermolecular and Surface Forces* 2nd edn (San Diego: Academic)
- [13] Lide D R 1991 *Handbook of Chemistry and Physics* 71th edn (Boca Raton, FL: CRC press)
- [14] Raccurt O, Tardif F, Kerber L, Lardin T and Vareine T 2003 A novel tank for water reduction in MEMS manufacturing *J. Micromech. Microeng.* **13** 442–6

MECHANICAL RESISTANCE OF FINE MICROSTRUCTURES RELATED TO PARTICLE CLEANING MECHANISMS

F. Tardif, O. Raccurt, J.C Barbé, F. de Crécy, P. Besson, A. Danel
CEA-DRT - LETI/DTS - CEA/GRE - 17, avenue des Martyrs 38 054 GRENOBLE - France

The effect of wet cleaning processes to remove deposited particles was investigated in terms of potential damage occurring on simplified IC microstructures. It was first concluded that wet processes are compatible with technology lower than 0.05 μm except for structures presenting only van der Waals interactions with the substrate, because of detrimental induced capillary forces. The drag forces able to remove the particles are not dangerous for microstructures. However, the shock waves enabling critical particles to be removed can greatly affect structures even presenting a modest aspect ratio of two.

INTRODUCTION

According to the International Technology Roadmap for Semiconductors (1), smaller and smaller particle sizes will have to be eliminated as the device dimensions shrink. In the near future, particles would probably be the most challenging type of contamination as the conventional SC1 (2) removal mechanism, based on controlled consumption of the layer under the particle, would be rapidly prohibited. Indeed, the active layer dimensions (implanted layers, silicon on insulator, etc.) are now approaching the thicknesses required for particle removal by under-etching. This work follows a first contribution (3) where theoretical capabilities and limitations of wet and alternative cleaning processes adapted to fine particle removal were discussed. In this paper, the effects of capillary forces, drag forces and choc waves necessary to remove particles were investigated in terms of mechanical damages on device microstructures. These effects have to overcome van der Waals attractive forces exerting on particles without breaking the fragile patterns. Fundamental interactions taking place during cleaning processes were considered independently whatever the technological way chosen to produce them, such as steam laser cleaning, fast evaporation, high velocity sprays, droplet jet and megasonic bath and spray. Repulsive electrostatic forces that are generally negligible compared to van der Waals forces -acting at contact but very useful to prevent from re-adhesion- have not been considered in this paper for simplification purpose.

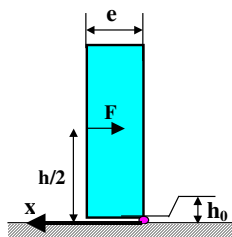
MECHANICAL RESISTANCE OF MICROSTRUCTURE

In a first intent, two simplified structures (infinite patterned line presenting different aspect ratios) were studied for two extreme cases. The first type of structure is referenced to "Posed" structure, the line was simply deposited on the substrate (see figure 1). In the second one, called "Bulk" structure, the line was patterned in the same material as the substrate without any interface (see figure 3). The strength of actual structures is supposed to lie within these 2 extreme cases.

Posed structure

In this case, only weak interactions originated from van der Waals (vdW) forces co-exist between the patterned line and the substrate. Typical examples are: lines of

photoresist, noble metals deposited by CVD on SiO₂ and also layers presenting a great affinity with the substrate but affected by an organic contamination layer. As presented in figure 1, the line may be rocked down by a couple produced by the effects of the different cleaning processes. This couple is considered to originate from a constraint parallel to the substrate uniformly distributed throughout the entire line surface. In this particular case, the same couple number is produced by the total external force applied at mid height: $h/2$ of the structure. As indicated by equation [1], the break down condition is reached when the couple generated by the external force F overcomes the return couple due to the vdW forces F_{vdw} between line and substrate (note that all these forces are expressed by unit of line length). Using the derivative form of equation [4] for the expression of the vdW force per unit area of contact: dF_{vdw} , the breakdown conditions are linearly dependent to the line thickness: e -which corresponds also to the technology node- when written as a function of the aspect ratio $a = h/e$ (equation [2]).



$$F \frac{h}{2} \geq \int_0^e x dF_{vdw} = \int_0^e x \frac{A}{6\pi h_0^3} dx \quad [1]$$

$$F \geq \frac{A}{6\pi a h_0^3} e \quad [2]$$

With:

A : Hamaker constant

h_0 : Lennard-Jones distance

Figure 1: Schematic of the “Posed” structure.

Results shown in figure 2 were calculated using a Hamaker constant corresponding to polystyrene -as an organic- on silicon oxide in water, given in Table 1 (PSL/SiO₂).

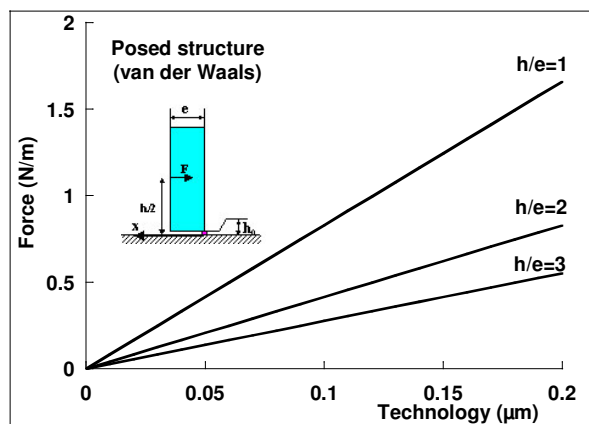


Figure 2: Force by unit of line length necessary to break a Posed structure ($A = 1.0 \cdot 10^{-20}$ J).

Bulk structure

The bulk structure corresponds to the most favorable case where a line was made of the same material than the substrate with no physical interface in-between. Calculation of the breakdown force has been performed by finite element using a home-made thermo-mechanical software: CASTEM (4). The breakdown criteria has been chosen when the maximum principal stress component, at the basis of the line, exceeds 1 Gpa. Figure 4 presents an example of the distribution of the maximum principal stress component at the bottom of the line: the maximum principal stress component corresponds to the orthoradial component of the stress tensor taken from the center of curvature at the bottom of the line as represented in the insert of figure 4. This component is positive while the bottom corner of the line is in tension. At the very moment, this component

exceeds our criterion, a crack will propagate in silicon. The strength of a bulk line is related in a large extend to the radius of curvature present at the bottom of the line.

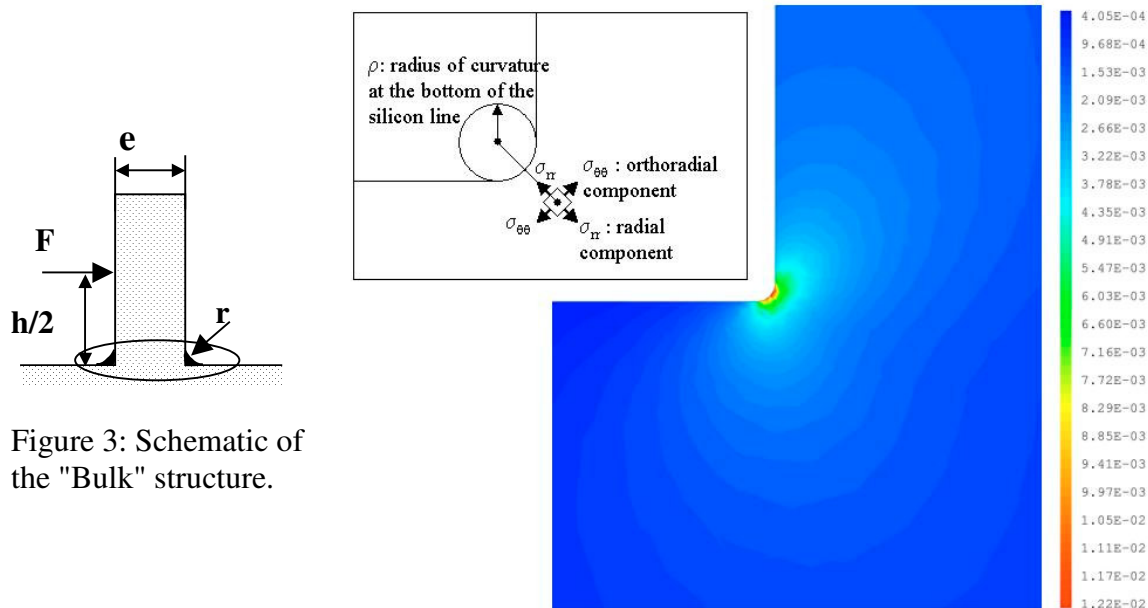


Figure 3: Schematic of the "Bulk" structure.

Figure 4: Distribution of the orthoradial component of the stress tensor (cracks are supposed to propagate in mode I) for a bulk line submitted to an external force ($10 \mu\text{N}/\mu\text{m}$) uniformly distributed at one side of the line (or concentrated at $h/2$). Insert: definition of the radial and orthoradial components of the stress tensor.

In figure 5, calculations have been performed for bottom radius of 1 and 2.5 nm. Again, the breakdown forces are quasi linear with the line thickness for a given aspect ratio. Bulk structures with a small bottom radius of 1 nm present a strength 20 times higher than a Posed structure linked to the substrate by simple vdW interactions.

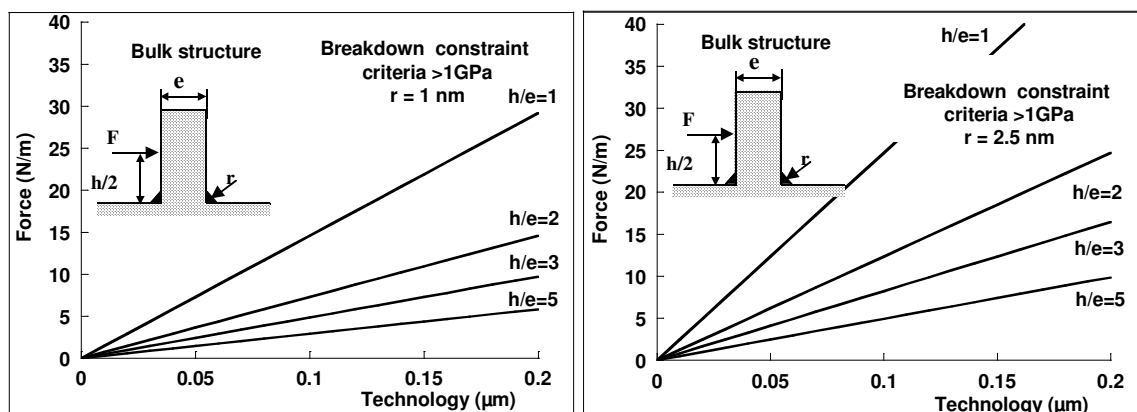


Figure 5: Force by unit of line length necessary to break Bulk lines. Bottom radius are set to 1 and 2.5 nm on left and right figures respectively.

INTERACTIONS ON PARTICLES AND MICROSTRUCTURES

Interactions liable to act on both particles and microstructures during cleaning processes were estimated to compare structure breakdown and particle removal thresholds.

Van der Waals forces

The vdW forces of a spherical particle or an infinite flat particle both on a perfectly flat substrate are given by equations [3] and [4] respectively.

$$F_{vdW} = \frac{AR}{6h_0^2} \quad [3] \qquad F_{vdW} = \frac{AS}{6\pi h_0^3} \quad [4]$$

Where R represents the particle radius, h_0 the particle-substrate distance with a minimum equal to the Lennard-Jones distance: 0.4 nm, A the Hamaker constant and S the facing particle and substrate surface. From data and formula given by Israelachvili (5), the Hamaker constants for different particle/substrate materials can be calculated. Results reported in Table I show that on SiO₂ substrates, vdW forces for usual particle materials can vary by one order of magnitude according to the media.

Media	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	SiO ₂ / SiO ₂	PSL / SiO ₂
Water	1.6 10 ⁻²⁰ J	6.5 10 ⁻²¹ J	1.0 10 ⁻²⁰ J
Air	9.6 10 ⁻²⁰ J	6.3 10 ⁻²⁰ J	7.5 10 ⁻²⁰ J

Table I: Hamaker constants in water and in air calculated from reference (5).

The difference of vdW attractions between a reference rigid and spherical particle and actual particles is investigated here. The consequence of the non ideality of the actual particles: flattening, non specific shape, roughness, partially embedded, etc. can finally be considered as an additional flat surface in contact with the substrate. In this work, the shift to ideal spherical and rigid spheres (of radius R) was arbitrarily expressed by the fraction f equal to the surface of the particle in contact with the substrate divided by πR^2 (equation [5]). f is null for an ideal spherical particle and reaches 1 for a particle presenting the maximum surface in contact, i.e. a semi-sphere (see figure 5). For a quasi-spherical particle presenting a small flat contact area, the total vdW forces can be considered as the sum of the contributions from the non deformed particle and the contact surface (6). When the contact area increases, the forces due to the surface in contact rapidly dominate the spherical particle contribution. The ratio $\Re$ between the vdW attraction of actual and ideal -rigid and spherical- particles can be approached by the equation [6].

$$f = \frac{S}{\pi R^2} \quad [5] \qquad \Re = \left(\frac{AR}{6h^2} + \frac{AS}{6\pi h^3} \right) / \left(\frac{AR}{6h^2} \right) = 1 + f \frac{R}{h} \quad [6]$$

Results have been plotted in figure 5 for particle sizing from 10 to 150 nm. It can be seen that the vdW forces increase rapidly with the non ideality of the particles and can reach more than 2 orders of magnitude greater than the ideal particle. This effect decreases with the particle size. Finally, due to the large range of variation of the Hamaker constant and the important impact of the real shape of the particles, vdW interactions can vary to a very large extent for the different existing particle types. As the most adhering particles have even to be removed, we have arbitrarily considered that vdW forces are 2 orders of magnitude above the system: rigid sphere of Al₂O₃ on SiO₂ substrate -presenting the highest Hamaker constant (Table I). Based on this concept, the equation [3] can still be used for particles with the pseudo Hamaker constant $A' = 100 \times 1.6 \times 10^{-20}$. This approach enables a very wide majority of actually observed particles to be covered but clearly does not take into account the extreme cases of flat shape particles made of materials leading to very high Hamaker constants. The substrate roughness was not considered as it generally decreases the contact areas leading to lower vdW forces.

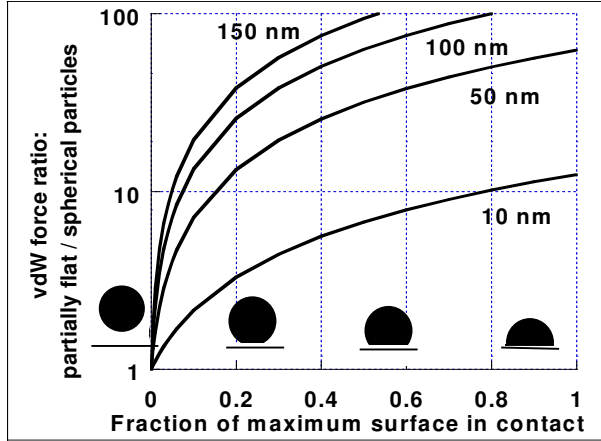
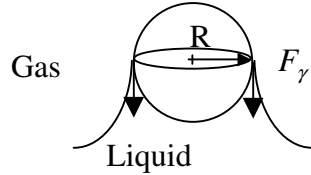


Figure 5: Ratio $\mathfrak{R}$ between van der Waals forces calculated for the reference rigid sphere and actual particles presenting a flat surface in contact. This surface is given as a fraction of the area of the sphere cross section which represents the maximum contact surface for a given particle size.

Capillary forces

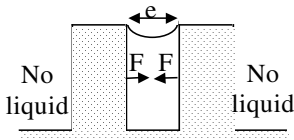
In the case of a spherical particle, the maximum capillary force is obtained when the liquid wets the particle material perfectly (contact angle $\theta = 0$) and the gas/liquid interface is acting on the whole particle perimeter:



$$F_{\gamma} = 2\pi R \gamma_{lg} \cos(\theta) \quad [7]$$

Figure 6: Schematic of the maximum capillary force acting on a particle.

If as represented in figure 7, the liquid wets the material of the lines, Laplace law shows that the pressure is lower in the liquid. If no liquid is present in the adjacent interval, the de-pressure tends to break the lines. The capillary force acting on a line can be approximated by equation [8], where L is a unit of line length (the perimeter surface tension effect is here neglected). At fixed aspect ratio, this force is independent of the technology node.



$$\frac{F_{\gamma}}{L} = \frac{2 \gamma_{lg} \cos(\theta) h}{e} = 2 \gamma_{lg} \cos(\theta) a \quad [8]$$

Figure 7: Capillary forces acting on lines when the material is wetted by the liquid.

Drag forces

In the case of a spherical particle placed in a flow of velocity V , the drag force is given with a good approximation (7) by the Stokes law up to a Reynolds number of ten. For the very small particles considered in this study, the Reynolds number stays under this value even for high liquid velocities (e.g. for a 100 nm particle, a Reynolds number $Re = 10$ corresponds to a water flow velocity of 100 m/s !). In the case of a particle deposited on a surface, an additional constant of 1.7 accounting for the effect of the surface must be

$$\text{added (8): } F_{\text{Drag}} = 1.7 \cdot 3\pi \mu R V \quad [9]$$

Where μ represents the fluid viscosity: 10^{-3} kg/m.s for water at 20°C. This force is theoretically only able to roll the particle on the surface. It can be expected that an asperity on the particle or on the substrate will transform this tangential force to a lift-off momentum (9, 10). The drag forces are generally higher for case non spherical particles. The drag force applying on an

isolated patterned line can be approached by the case of an infinite plate, treated in (7) for $Re < 10$:

$$\frac{F_{Drag}}{L} = \frac{1}{2} C_x \rho V^2 \quad [10]$$

$$\text{With : } C_x = \frac{8\pi}{Re} \frac{1}{(2.2 - \log Re)} \quad [11]$$

$$Re = \frac{\rho V h}{\mu} = \frac{\rho V a}{\mu} e \quad [12]$$

Forces generated by shock waves

The instantaneous overpressure induced by a shock wave -so called "water hammer" on a surface S is given by equation [13].

$$F_{shock} = S \rho c V \quad [13]$$

Where ρ represents the mass density of the media, V the media velocity and c the wave propagation in the media ($c = 1500$ m/s in water). In case of a spherical particle, S is assimilated to the cross section area πR^2 : see equation [14]. For a line, the surface is equal to $L \times h$ and leads to equation [15].

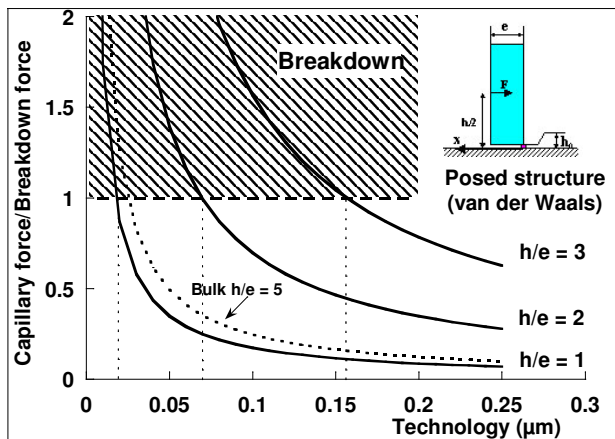
$$F_{shock} = \pi R^2 \rho c V \quad [14]$$

$$\frac{F_{shock}}{L} = h \rho c V = \rho c V a e \quad [15]$$

RESISTANCE OF LINES DURING PARTICLE REMOVAL

Capillary forces

To remove particles, capillary forces have to overcome vdW interaction. Using equation [3] and [7] leads to the condition: $2\pi \gamma_{lg} \geq A'/6h_0^2$ [16] which is not satisfied when using our A' proposed value. Particle removal efficiency does not depend on particle dimensions but even for perfectly wetted materials, capillary forces are not able to overcome vdW interactions for all particle types. So, it is difficult to envisage a cleaning process based on capillary forces only. Anyway, the use of wet chemistries induces capillary forces on the microstructures. Calculations presented in Figure 8 show the ratio between capillary and breakdown forces from equations [8] and [2] respectively, for the worse case: Posed structure and when materials are perfectly wetted ($\theta = 0$).



A for Posed structure: 1.10^{-20} J
 Water: 0.072 N/m
 Material: SiO₂ ($\theta = 0$)

Figure 8: Breakdown thresholds for Posed structures in water. The dashed line is relative to a bulk structure with an aspect ratio of 5 and a bottom radius of 1 nm, given for comparison.

Structures presenting an aspect ratio lower than 2 resist quite well to surface tension even in the worse case. As shown by the dashed lines, for real Bulk structures the effect of surface tension under wet processes is not an issue until an aspect ratio of 5. Nevertheless, we have to be vigilant for fragile structures (e.g. Posed structures) presenting aspect ratios above 2, especially in the particular case of photo resist development process.

Drag forces

Equalizing vdW and drag forces from equations [3] and [9] enables to calculate the flow velocity necessary to remove the particles: $V = A'/(30.6 h_0^2 \pi \mu)$ [17]. This velocity does not depend on particle dimension and equal 52 m/s in the considered conditions. Injecting this number in equation [10] gives the forces acting on the lines for fixed aspect ratios. Figure 9 shows that drag forces necessary to remove particles can affect the more fragile lines down 0.16 μm only but are not really dangerous for most of the structures.

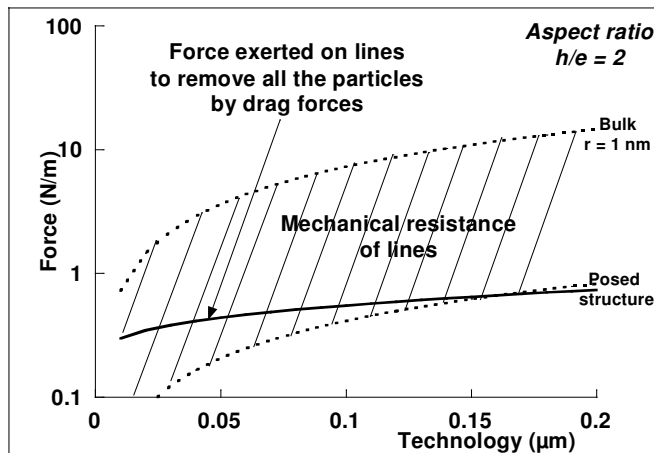


Figure 9: Comparison between the drag forces exerted on lines necessary to remove all the particles and structure strength range (aspect ratio: 2).

Shock waves

The speed of the media necessary to remove particles is obtained by equalizing vdW expression [3] and the shock wave force acting on a particle [14]: $V = A'/(6 \pi h_0^2 R \rho c)$ [18]. This velocity has to be increased to remove smaller particles. V is then replaced in equation [15]. If we consider that the particle to be removed are 50% larger than the technology node (ITRS), it is possible to replace R by $e/4$. Then the force acting on the lines does not depend on the technology node anymore: $F_{shock} / L = 2aA'/(3h_0^2 \pi)$ [19].

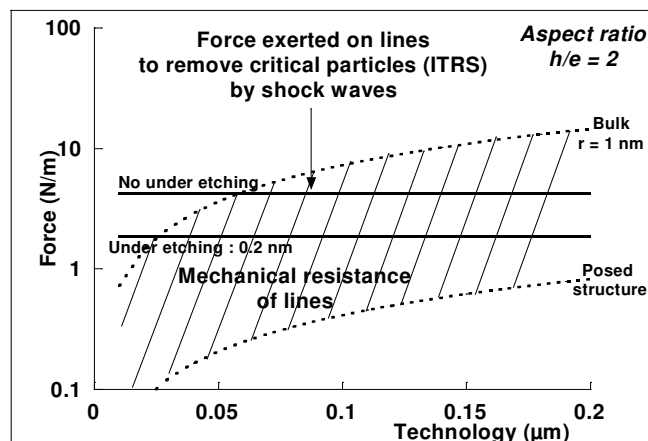


Figure 10: Comparison between shock waves originated forces exerted on the lines to remove critical particles and structure strength range (aspect ratio: 2).

As seen in figure 10, for an aspect ratio of 2, the effects of the shock waves necessary to remove the critical particles can break patterned lines. The technology threshold strongly depends on the actual cohesion between patterned structures and substrate. Even the more

robust line are destroyed for technology down 0.05 μm . In this case a slight under-etching of 0.2 nm (1 monolayer) can greatly improve this threshold.

CONCLUSION

The force of adhesion of a patterned microstructure on a substrate can vary by a factor of 20 according to the type of bondings, from simple van der Waals interactions to covalent bounds between same materials without any interface. In the case of a Bulk structure presenting strong interactions with the substrate, the bottom radius is a key parameter for mechanical resistance. In order to take into account most of the particle adhesion forces for the different actual types of particle shapes and materials, a pseudo Hamaker constant A' , two orders of magnitude higher than the one calculated for conventional particle and substrate materials, was used in the model of the rigid sphere. The capillary forces acting on the microstructures during liquid processes are not an issue for usual cases up to aspect ratio of 5. Therefore, wet processes could be still effective technology for 65 nm node and beyond. On the other hand, great attention has to be paid for weakly bounded structures presenting aspect ratios above 2, e.g. photo resist. Unfortunately, capillary forces cannot remove highly adhered particles from the substrate even so, they could theoretically remove all particle sizes. Except for structures maintained by van der Waals forces only, the drag forces necessary to remove all particle dimensions and types has no impact on lines. Finally for aspect ratio up to 2, the limitation of the processes like high velocity spray is more due to the non-accessibility to the particles hidden by the structure relief rather than pattern destruction. Shock waves necessary to remove critical particles have much more stronger effects on microstructures. Therefore, acoustic or droplet jet cleanings have therefore to be carefully adjusted to remove selectively the particles. This could be achieved using a simultaneous under-etching of one mono-layer, able to lower the van der Waals interactions.

Knowing the forces of adhesion of an actual microstructure and substrate case, the general method proposed in this paper for the 2 extreme cases of the forces of adhesion of microstructures can be applied to calculate more accurately the technological node and aspect ratio thresholds for microstructure damages.

REFERENCES

1. ITRS roadmap, Sematech (2001).
2. W. Kern, D. Puotinen, RCA review, **31**, 187 (1970).
3. F. Tardif, A. Danel, O. Raccurt, 6th Symposium Diagnostic and Yield, IEEE, Warsaw (2003).
4. <http://www.cecalc.ula.ve/documentacion/tutoriales/castem/castem3.html>
5. J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, 2nd ed., Academic Press (1997).
6. P. C. Hiementz, Principle of Colloid and Surface Chemistry, 2nd ed., Dekker Press, NY (1986)
7. R. Comolet, Mécanique expérimentale des fluides, Tome II, 3rd ed., Masson, Paris (1982).
8. M. O'Neill, Chem. Eng. Sci. **23**, 1293 (1968).
9. G. Ziskind, M. Fishman, C. Gutfinger, J. Aerosol Sci **26**, 613 (1995).
10. G. M. Burdick, N. S. Berman, S. P. Beaudoin, J. Nanoparticle Research, **3**, 455 (2001).

Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics: theoretical capabilities and limitations

F. Tardif, A. Danel, O. Raccurt

CEA-DRT - LETI/DTS - CEA/GRE - 17, avenue des Martyrs
38 054 GRENOBLE CEDEX 9 - France

ftardif@cea.fr

Abstract

A 2 orders of magnitude range of van der Waals interactions is considered here to take most of the variety of shapes and materials of actual particles into account. Comparing these interactions with the repulsive forces generated by electrostatic charges, drag, surface tension, shock waves, high accelerations and aerosol particles, the intrinsic capabilities and limitations of the different cleaning processes can then be predicted. Three kinds of particle removal processes have been identified - universal processes which are able to remove all particle sizes and types even from patterned wafers, processes which present the same theoretical ability but are actually limited by the accessibility of the particles, and finally cleanings which are not able to remove all particle sizes.

Introduction

The continuous increase of IC integration density requires both device dimensions and corresponding material amounts to be reduced. Consequently, the contamination concentrations affecting the fabrication yields of very competitive microelectronic manufacturing are becoming smaller and smaller. Cleaning performances therefore have to be continuously increased to remove the ultimate traces of contaminations such as particles, metals, organics, bases and anions.

According to the International Technology Roadmap for Semiconductors [Itr01], smaller and smaller particle sizes will have to be eliminated as the device dimensions decrease: 50 nm as from 2004 and 10 nm in 2016.

Particles will probably be the most challenging type of contamination in the near future as the removal mechanism in the conventional Standard Clean 1 [Ker70] process is mainly based on controlled consumption of the layer under the particle. But this consumption will be rapidly prohibited as the accuracy of the device dimensions (implantation, silicon on insulator, etc.) are now approaching the under-etching thicknesses required for particle removal.

In this work, fundamental particle-substrates interactions due to van der Waals forces, drag,

surface tension, electrostatic charges are used to understand the intrinsic capabilities and limitations of the wet SC1 process and emerging new techniques such as explosive evaporation, high velocity sprays, acoustic waves, laser and cryogenic techniques.

Forces acting on particles

The main forces liable to be exerted on fine particles are calculated in Table I. It can be seen from this table that the four main parameters which drive the particle adhesion/removal mechanisms are the electrostatic, van der Waals, capillary and drag forces.

Forces	Order of Magnitude (N)	Proportionality (R: Radius)
van der Waals	10^{-7}	R
Electrostatic	10^{-8}	-
Capillary	10^{-8}	R
Drag (water, 10 m/s)	10^{-9}	R
Gravitation	10^{-16}	R^3
Archimedes	10^{-17}	R^3
Hydrostatic	10^{-21}	R^3

Table I: Orders of magnitude of the different forces acting on a 100 nm spherical particle in solution with a density of 1.

Capillary forces

The surface tension γ_{lg} is due to the cohesion between the molecules of the media and tends to minimize the interfacial areas. It represents a force by unit of interfacial length. In the case of the reference case of a spherical particle, the maximum capillary force is obtained when the liquid wets the particle material perfectly and the gas/liquid interface is acting on the whole particle perimeter:

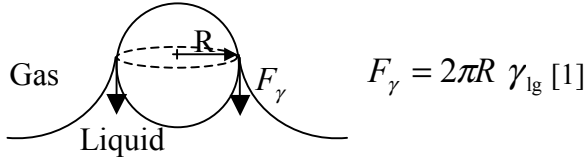


Figure 2: Schematic of the maximum capillary force acting on a particle at a liquid/gas interface (case of contact angle = 0).

Drag forces

The viscosity of the moving fluids induces a drag force on the particles. In the case of a spherical particle of diameter D placed in a flow velocity V_p , this force is given with a good approximation [Com82] by Stokes law up to a Reynolds number of ten¹. In the case of a particle deposited on a surface, an additional constant of 1.7 accounting for the effect of the surface must be added [One68]:

$$F_{Drag} = 1.7 \cdot 3 \pi \mu D V_p \quad [2]$$

Where μ represents the fluid viscosity : 10^{-3} kg/m.s for water at 20°C.

This force is theoretically only able to push the particle parallel to the surface. It can be expected that an asperity on the particle or on the substrate will transform this tangential force to a lift-off momentum [Zis95]. In the case of non spherical particles, the drag forces are generally higher.

Van der Waals forces

The particle-substrate attractions due to van der Waals forces result from the dipole/dipole interactions between their constitutive molecules. These forces are so high at the particle that the particles are generally flattened on the substrate. The integration of the interactions between all the constitutive volume elements of a spherical particle or an infinite flat particle both on a perfectly flat substrate are given by equations [3] and [4] respectively.

$$F_{vdW} = \frac{AR}{6h^2} \quad [3] \quad F_{vdW} = \frac{AS}{6\pi h^3} \quad [4]$$

With:

- R : Particle radius
- h : Particle-substrate distance: minimum equal to the Lennard-Jones distance of $h_0 = 0.4$ nm for the considered materials.
- A : Hamaker constant (depends on the particle, substrate materials and on the nature of the media: interaction transmission).
- S : Facing particle and substrate surface.

From data and formula given by Israelachvili [Isr97], the Hamaker constants for different particle/substrate materials can be calculated. Results reported in Table II show that on SiO₂ substrates, van der Waals forces for usual particle materials can vary by one order of magnitude according to the media.

Media	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	SiO ₂ /SiO ₂	PSL/SiO ₂
Water	1.6 10 ⁻²⁰ J	6.5 10 ⁻²¹ J	1.0 10 ⁻²⁰ J
Air	9.6 10 ⁻²⁰ J	6.3 10 ⁻²⁰ J	7.5 10 ⁻²⁰ J

Table II: Hamaker constants in water and in air calculated from reference [Isr97].

The difference of van der Waals attractions between the reference rigid and spherical particle and actual particles is investigated here. The consequence of the non ideality of the actual particles: flattening, non specific shape, roughness, partially embedded, etc. can finally be considered as an additional flat surface in contact with the substrate.

In this work, the shift to ideal spherical and rigid spheres is arbitrarily expressed by the fraction f equal to the surface in contact divided by the maximum surface which is able to present a particle of the same dimension: πR^2 .

$$f = \frac{S}{\pi R^2} \quad [5]$$

In this way, f is null for an ideal particle and reaches 1 for a particle presenting the maximum surface in contact.

For a quasi-spherical particle presenting a small flat contact area, the total van der Waals forces can be considered as the sum of the contributions from the non deformed particle and the contact surface [Hie86], and the forces due to the surface in contact then dominate the spherical particle contribution. Therefore, the ratio $\mathfrak{R}$ between the van der Waals attraction of actual and ideal -rigid and spherical- particles can be approached by the equation:

¹ For a 100 nm particle, a Reynolds number of 10 corresponds to a water flow velocity of 100 m/s !

$$\mathfrak{R} = \frac{\frac{AR}{6h^2} + \frac{AS}{6\pi h^3}}{\frac{AR}{6h^2}} = 1 + f \frac{R}{h} \quad [6]$$

Results have been plotted in Figure 3 for particle sizes ranging from 10 to 150 nm. It can be seen that the van der Waals forces increase rapidly with the non ideality of the particles and can reach more than 2 orders of magnitude greater than for the ideal particle. This effect decreases with the particle size.

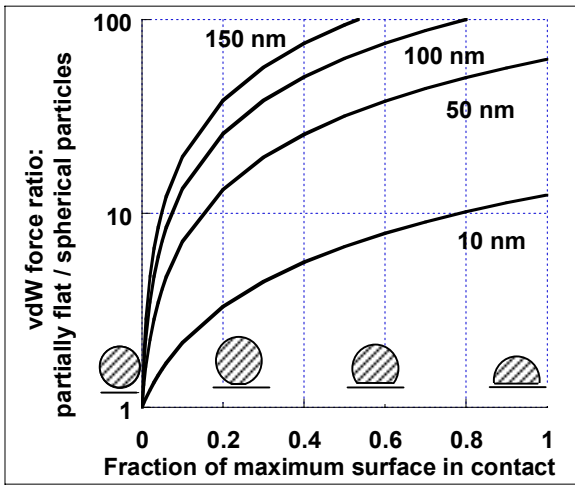


Figure 3: Ratio $\mathfrak{R}$ between van der Waals forces calculated for the reference rigid sphere and particles presenting a flat surface in contact. This surface is given in percentage of the area of the sphere cross section which represents the maximum contact surface for a given particle size.

Finally, due to the large range of variation of the Hamaker constant and the important impact of the shape of the particles, van der Waals interactions can vary to a very large extent for the different existing particle types.

In this work, we arbitrarily chose to consider the van der Waals forces from the system: rigid sphere of Al_2O_3 on SiO_2 substrate -presenting the highest Hamaker constant of Table II- and up to 2 orders of magnitude above in order to take into account the shift from ideal rigid spheres to actual particles. This approach enables a very wide majority of actually observed particles to be covered but clearly does not take into account the extreme cases of flat shape particles made of materials leading to very high Hamaker constants. The substrate roughness is not considered here as it generally decreases the contact areas leading to lower van der Waals interactions.

Force originating from electrostatic charges

Material surfaces usually present electrostatic charges which originate from ionization or dissociation of functional surface groups in chemical equilibrium with H^+ ions from the media (pH). In a liquid, a large number of charges are available close to the surface². Ions presenting a sign of opposite charge to the surface: the counter ions are immediately attracted to the surface, masking its surface potential until an apparent neutrality. As shown in Figure 4, the surface charge density is characterized by the Zeta potential, due to the contributions from the particle charges and the retinue of counter ions sufficiently linked to the particle surface when it moves against the liquid (Shear Layer) e.g. under the influence of an electrical field.

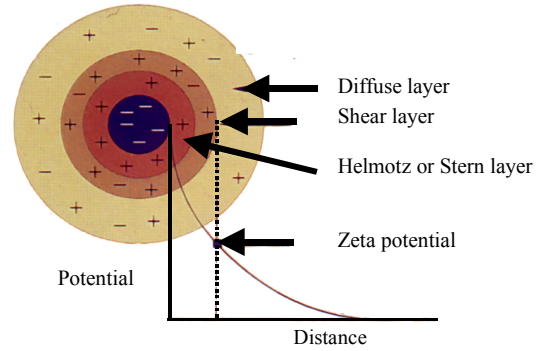


Figure 4: Representation of a negatively charged particle dipped in an electrolyte.

The thickness of the diffuse layer results from the competition between the electrostatic attraction on the counter ions which build up at the charged surface and their re-diffusion to the bulk solution. A high temperature and a low ionic strength therefore enhance the diffuse layer thickness.

In fact, at very small particle/substrate distances, the major interactions caused by the charged surfaces are not directly due to the electrostatic forces but to the entropic contribution [Tar00]. As shown in Figure 5, due to the overlap of the particle and substrate diffuse layers, the counter ion concentration is very high in between which leads to the differential pressure between top and bottom of the particle expressed in equation [7].

Figure 6 shows the evolution of the Zeta potential versus pH for substrate materials: Si and SiO_2 and one of the most electropositive particle materials - alumina.

² Even in the case of ultra pure water, there is a sufficient reservoir of H^+ and OH^- of 10^{-7} mole/L.

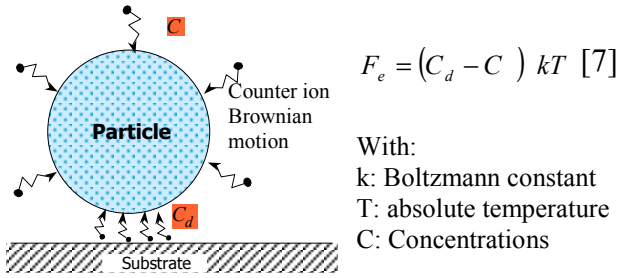


Figure 5: Representation of a negative particle dipped in an electrolyte.

In order to facilitate particle removal and to prevent any re-deposition it is to be hoped that all particle types and substrate present the same electrical sign leading to electrostatic repulsion. This condition is fulfilled in both A and B areas.

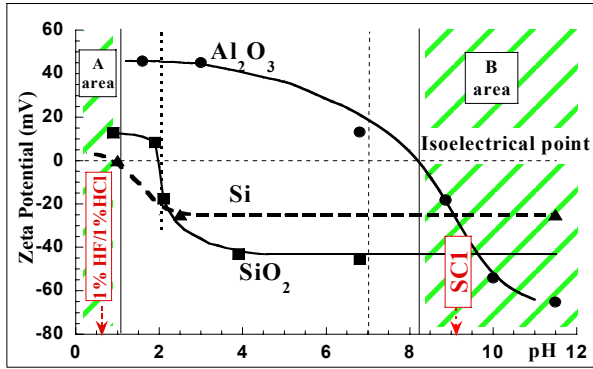


Figure 6: Evolution of Al_2O_3 , Si and SiO_2 Zeta potentials versus pH.

The forces originating from electrostatic charges can be calculated by solving the Poisson-Boltzmann equation, [Isra]. They are favored by:

- High absolute values of surface potential (same electrical sign), B area is generally better than A.
- A high ionic force (densification of the diffuse layer increasing the entropic force).
- A high temperature (kT factor in equation [7]).

Particle removal mechanisms

Theoretical performances of conventional and prospective particle cleaning processes are discussed here.

Cleaning by etching and electrostatic repulsion

This cleaning mechanism consists in separating the particle from the substrate by consuming the substrate, the particles, or both, until the repulsive forces of electrostatic origin exceed the van der Waals forces. This means that the pH has to be adjusted in A or B areas. As shown in the

example of Figure 7, electrostatic forces decrease slower than van der Waals interactions with distance. So, a liberation distance always exists whatever the particle sizes and charges (theoretically 1.6 nm in the case of an ionic force of 0.5 M in Figure 7).

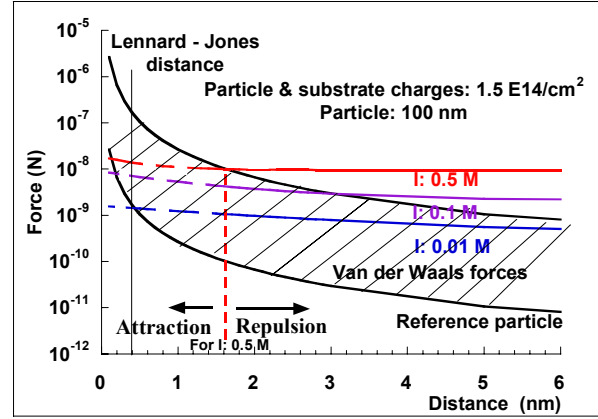


Figure 7: Comparison between the order of magnitude of van der Waals forces (hatched area) and forces of electrostatic origin at different ionic strengths as a function of the separation distance. Calculations lower than 0.4 nm for van der Waals forces and lower than 2 nm for electrostatic forces are not valid.

This theoretical etching thickness is in practice increased by the dynamic behavior of the removal process. Indeed, at the beginning of separation, a competition occurs between the etching speed and the re-attraction speed of the particle due to van der Waals interactions (see Figure 8).

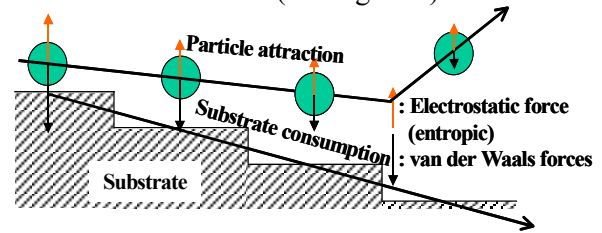


Figure 8: Illustration of the dynamic behavior of the particle removal process by etching and electrostatic repulsion.

This phenomenon is verified in Figure 9. When the etching speed is low, a higher material consumption is necessary to reach the nominal removal efficiency which is also lower.

Particle removal processes such as SC1 [Ker70], IMEC clean[Ver95], DDC[Tar95, Tar97] etc. therefore have to present very fast etching kinetics. This requirement is compatible with the fast processes necessary for the new single wafer cleaning tools.

Particle removal by etching and electrostatic repulsion does not seem to present any limitation

in terms of particle size since the necessary material consumption is acceptable. In practice, this amount can be limited by increasing the etching speed, the ionic force of the solution and absolute values of Zeta potentials.

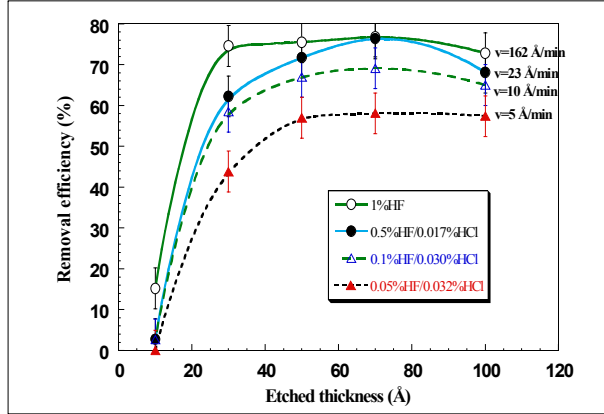


Figure 9: Cleaning of 3000 SiO₂ particles deposited on a 200 mm SiO₂ substrate in HF solutions presenting different etching speeds (ionic strength and pH constant: 0.024 M and 1.4 respectively).

Cleaning by drag forces

As shown in Figure 10, drag forces induced by a continuous liquid jet are able to sweep along even very small particles. Nevertheless, very high pressures (50 bars) have to be used to have a chance of removing all particle types with a micro spray. In this calculation, we consider in a first approximation that the laminar boundary layer thickness is zero just under the jet impact and that the order of magnitude of the drag force is approximated by equation [2]. The jet therefore has to scan the whole wafer surface.

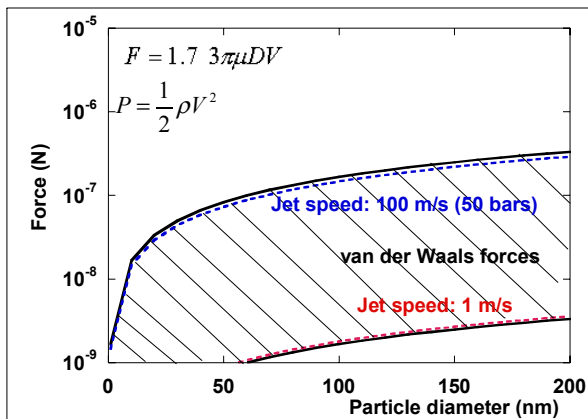


Figure 10: Van der Waals and drag forces.

This cleaning method does not seem to be suitable for patterned wafers where particles are not accessible to the jet.

Cleaning by shock waves

The instantaneous overpressure induced by a shock wave (water hammer) on the cross section area of a particle generates a force liable to overcome the attractive van der Waals forces according to:

$$F_{shock} = \frac{\pi D^2}{4} \rho c V \quad [8]$$

With:

D: Particle diameter

ρ : Mass density of the media

c: Wave velocity in the media (c=1500 m/s in water)

V: Speed of the media versus the particle.

Droplet jet

The particle removal process using a jet of droplets called "Soft Spray" has recently been proposed. It consists in spraying a mixture of liquid and gas onto the wafer leading to a very high velocity heterogeneous jet. The generated droplet is projected onto the substrate with speeds in the range of 400 m/s. As represented in Figure 11, when crashing, calculations show that the droplet front even accelerates and strikes the particle at about 600 m/s [Hir98]. Unlike a continuous jet, the exerted force is generated here by the shock wave from the droplet front applied on the particle surface.

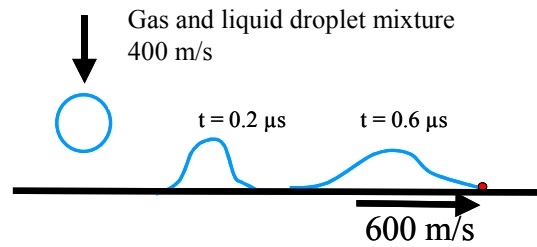


Figure 11 : Evolution of high velocity liquid droplet crashing on a perpendicular surface. Calculations from [Hir98].

Resonant acoustic cavitation

Cavitation in a liquid is due to implosion of μ -bubbles after loss of the equilibrium pressure conditions between inside and outside the bubble:

$$P_{in} - P_{out} = \frac{4\gamma_{lg}}{D} \quad [9]$$

With :

γ_{lg} : Liquid/gas surface tension

D : Bubble diameter

The liberated energy density during bubble collapse is considerable as temperatures of 3000 K and pressures of 1000 atm are reached very locally. The bigger the bubble the higher the potential liberated energy. When a bubble collapses close to a surface, it can induce a microjet of liquid toward the surface which can reach very high velocity speeds of many hundreds of meters per second. This jet produces a very intense local shock wave. This phenomenon has been observed with a high-speed camera on bubbles in the mm range [Iss98] and by nanosecond electrochemistry [Mai01] with bubbles generated in an ultrasonic bath at 20 kHz. Acoustic cavitation has been observed in the megasonic range –up to 850 kHz- by sonoluminescence [Zha93]. Nevertheless, it is not possible to conclude that the shock waves produced with megasonic frequencies which generate smaller bubbles are also induced by the same jet phenomenon.

As shown in Figure 12, the periodic pressure wave variations generated in a sonic bath alternatively aim to increase and decrease the bubble diameter to try to satisfy equation [9]. Bubbles are initially present as germs in the media. When a bubble grows, its exchange surface increases, making desorption of the dissolved gas present in supersaturation in the liquid easier. In this way, during the successive pressure cycles, the bubbles grow until they reach the resonant size which depends on the acoustic wave frequency³.

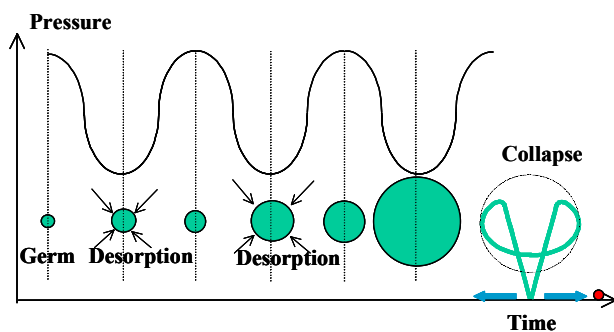


Figure 12 : Evolution of bubble sizes in an ultrasonic excitation until collapse (experimentally observed at the resonant size of the bubbles).

³ In water, neglecting the effects due to surface tensions and considering the transformations as adiabatic, the resonant frequency f_0 of bubbles is proportional to their radius R with a good approximation: $R_{(m)} f_{0(Hz)} \approx 3.26$ [10]. Thus R : 75 μm at 40 kHz and 3 μm at 1 MHz.

At this frequency, the oscillation speed of the bubbles is maximum leading to the well known resonant cavitation phenomena observed in ultrasonic bathes [Tho99].

The megasonic efficiency strongly depends on the dissolved gas concentration and nature. High quantities of poorly soluble gas seem to be favorable for particle removal [Bes01]. Acoustic wave transmission in the media is limited by the presence of big bubbles. Acoustic waves generate different streamings which prevent reattachment by carrying the removed particles far from the surface.

Large efforts still have to be made to understand the actual removal mechanisms occurring in megasonic baths.

Cavitation is able to overcome van der Waals forces and unfortunately even to deteriorate materials. Using higher frequencies leads to smaller bubbles and consequently lower energies which partly prevents material and pattern degradations but theoretically also decreases the removal forces for cleaning particles (limitation for the biggest). Using a lower acoustic power leads to the same effect.

As shown in Figure 13, the shock waves are theoretically able to remove all types and sizes of particles.

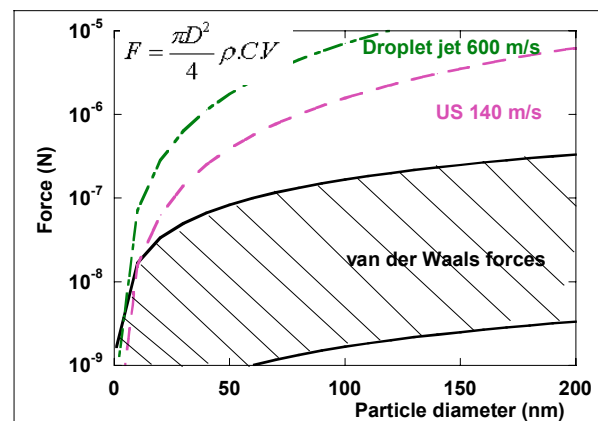


Figure 13 : Van der Waals and shock wave forces due to droplet jets and ultrasonic waves.

Cleaning using capillary forces

Capillary forces can potentially remove particles when they are located at a liquid/gas interface. For example, this configuration is achieved during fast evaporation of a liquid phase or when wafers cross the liquid/gas interface of a bath.

Fast evaporation

This consists in first depositing a liquid media at the wafer surface and then evaporating this liquid phase very quickly by decreasing the pressure. The last fragments of liquid can pull the particles off by capillary force (or by simple mechanical drive). Different fluids have been envisaged such as H_2O , CO_2 , NH_3 , ...

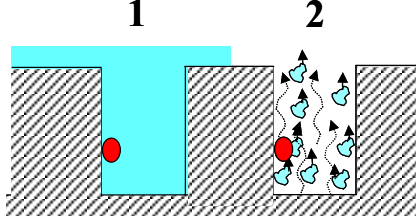


Figure 14 : Illustration of the cleaning principle by fast evaporation.

Bath interface

AFM Leenard [Lee88] studied the capillary forces acting on a particle attached to a vertical substrate and located at the meniscus level of the air/liquid interface of a bath. In the particular case depicted in Figure 15 (the liquid wets the substrate and not the particle), the maximum force is given by equation [11].

$$F_{\gamma}^{\max} = 2\pi R \gamma_{lg} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos \alpha \quad [11]$$

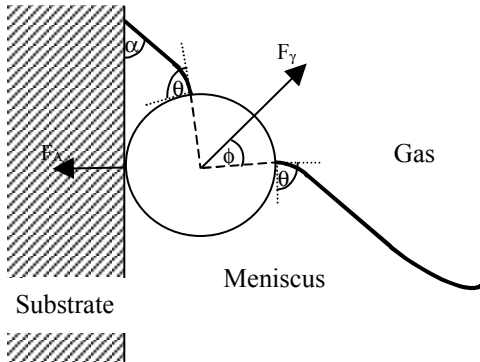


Figure 15 : Forces exerted on a particle attached to a substrate located at a gas/liquid interface.

As seen in Figure 16, capillary forces are not theoretically able to remove all types of particles, even in the favorable case of particles perfectly hydrophilic in water (which presents a high surface tension).

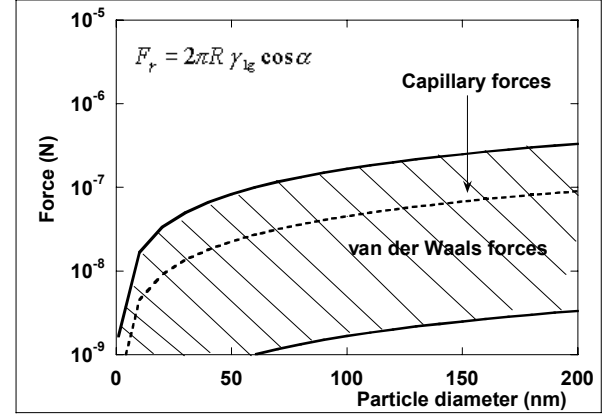


Figure 16 : Evolution of Van der Waals and maximum capillary forces ($\cos \alpha = 1$, $\gamma_{lg} = 0.072 \text{ N/m}$).

Cleaning using high acceleration

A very high acceleration due to the thermal expansion of the substrate and/or the particles heated up with a laser beam is liable to remove particles [Wu 00]. In this case, the force exerted on a particle of mass m is, in a first approach, given simply by: $F = m\gamma$ [12]. In practice, the acceleration is limited by the acceptable laser fluence leading to the melting of silicon. This threshold corresponds experimentally to the removal of the first alumina particles of about 100 nm for optimistic authors. The calculated corresponding acceleration using equation [12] is higher than the one measured experimentally by Dobler et al.: in the 10^6 g range [Dob99]. Anyway, as shown in Figure 17, this method is not suitable for removing fine particles. To improve the removal capability of laser cleaning, a thin layer of liquid from steam is first condensed onto the substrate. In this case, the cleaning mechanism proposed by [Wu 00] would be close to the phenomenon and therefore the performances of the cavitation process depicted above.

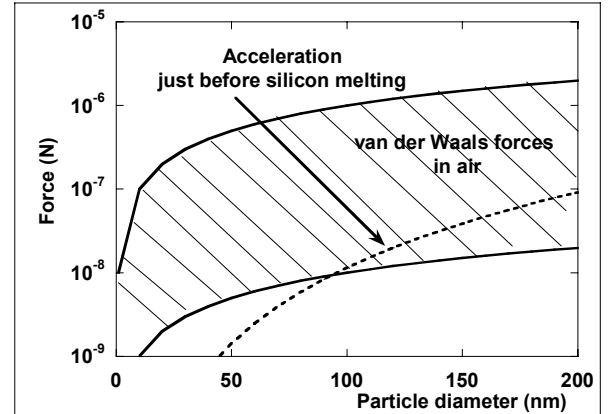


Figure 17 : Evolution of Van der Waals forces and force generated by an acceleration able to remove the first 100 nm alumina particles, in air.

Cleaning by kinetic energy

In 1988, researchers at IBM's Watson Research Center began to study cryogenic particle removal. This process uses the kinetic energy of a distribution of solid aerosol particles obtained for example by expansion cooling of gas such as Ar, N₂, etc. [Wu 96]. This aerosol is then eliminated by sublimation. The just liberated particles are evacuated far from the substrate by thermophoresis or by a gaseous flow. If we consider that only one aerosol particle of mass m and velocity V reaches the particle at any one time, the removal condition is given by:

$$\int_{h_0}^{\infty} \frac{AR}{6h^2} dh = \frac{AR}{12h_0} = \frac{1}{2} mV^2 \quad [8]$$

Collective effects may however occur.

In order to be able to remove particles located in lines and vias, the aerosol particles have to be smaller than the pattern dimensions.

Conclusion

In this work a range of van der Waals interactions covering 2 orders of magnitude is considered to take into account most of the variety of shapes and materials of the actual particles. This range has been determined by considering the possible variations of the Hamaker constant and the shift from the ideal rigid sphere to real particles presenting finite contact areas, flattening effects, etc.

The different particle removal processes can be classified according to the physical effects used such as electrostatic, drag, capillary, shock waves, acceleration, or kinetic energy. By comparing the attractive van der Waals forces and those generated by these effects, it is then possible to predict the intrinsic capabilities and limitations of the different cleaning processes, particularly for the fine particles which have to be considered for the next IC generations. Three kinds of particle removal processes have been identified- universal processes which are able to remove all particle sizes and types even from patterned wafers, processes which present the same theoretical ability but are actually limited by the accessibility of the particles, and finally cleanings which are not able to remove all particle sizes.

- Particle removal by etching and electrostatic repulsion is the most commonly used process through the SC1 cleaning step. This method does not seem to present any limitation in terms of particle size since the necessary material consumption is acceptable. In practice, this amount can be limited by increasing the etching

speed, the ionic force of the solution and absolute values of Zeta potentials.

It is also possible to remove all particle types by shock waves generated for example by megasonics in aqueous media. Nevertheless this method is limited by the erosion of the materials and by the mechanical resistance of the microstructures.

- High-speed aqueous jets, droplet jets, and aerosol sprays are theoretically able to remove all particle types accessible to the jet. Limitations arise from the mechanical resistance of the patterns and for particles hidden in the microstructures.

- Methods using capillary forces and high accelerations are not able to remove all particle types.

References

- [Bes01] P. Besson, O. Keller, G. Ching, Particle removal evaluation in DI water with megasonic activation, Semicon Europa technical session, Munchen, 2002
- [Bus93] A. Busnaina, J. Taylor, I. Kashkoush, Measurement of the adhesion and removal forces of sub micrometer particles on silicon substrates, J. Adhes. Sci. Technol. 7, 441, 1993
- [Com82] R. Comolet, Mécanique expérimentale des fluides, Tome II, 3rd edition, Masson, Paris, 1982
- [Dob99] V. Dobler, R. Oltra, J.P. Boquillon, M. Mosbascher, J. Boneberg, P. Leiderer, Surface acceleration during dry laser cleaning of silicon, Appl. Phys. Mat. Sci. & Proc., A 69, 335-337, 1999
- [Hie86] P. C. Hiementz, 'Principle of Colloid and Surface Chemistry', 2nd edition, Dekker Press, New York, 1986
- [hir98] N. Hirano, K. Takayama, J. Falcovitz, T. Katoaka, K. Shimada, E. Ando, Microscopic analysis of particle removal by gas/liquid mixture high-speed flow, UCPSS'98, Oostende, 1998
- [Hir98] H. Takayama, J. Falcovitz, T. Katoaka, K. Shimada, E. Ando, Microscopic analysis of particle removal by gas/liquid mixture high-speed flow, UCPSS'98, Oostende, 1998
- [Iss98] J.C. Isselin, A.P. Alloncle, M. Autric, On laser induced bubble near a solid boundary: contribution to the understanding of erosion phenomena, J. Appl. Phys., Vol. 84, N°10, 1998
- [Ker70] W. Kern and D. Puotinen, Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon Semiconductor industry, RCA review 31, pp187, 1970
- [Mai01] E. Maisonhaute, P.C. White, R. G. Campton, Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry, J. Phys. Chem. B2001, 105, 12087-12091, 2001
- [One68] M. O'Neill, A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow, Chem. Eng. Sci. 23, 1293, 1968

- [Tar95] F. Tardif, T. Lardin, C. Paillet, JP. Joly, A. Fleury, P. Patruno, D. Levy, K. Barla, Optimization of HF and oxidant wet cleanings before 7 nm gate oxide : Introduction to "DDC" : Diluted Dynamic Clean ECS Chicago, 1995
- [Tar97] F. Tardif, T. Lardin, B. Sandrier, P. Boelen, R. Matthews, I. Kashkoush, R. Novak, Performances of "DDC": Diluted Dynamic Clean before 4.5 nm gate oxide, ECS Paris, Sept. 97, 1997
- [Tar00] F. Tardif, I. Constant, R.J-M Pellenq, A. Delville, A new approach for particle removal based on a Monte Carlo simulation of electrostatic interactions 7th International Symposium on Particles on surfaces, New York, 2000
- [Tar03] F. Tardif, Nettoyages par voie humide en micro-électronique dans l'ouvrage "Procédés de fabrication en micro-électronique", Hermes Science Publications, 2003
- [Tho99] L.H. Thompson and L.K. Doraiswamy, Sonochemistry: Science and Engineering, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1215-1249, 1999
- [Ver95] S. Verhaverbeke, H.F Schmidt, M. Meuris, P.W. Mertens, M.M. Heyns, Werkhoven, R. de Blank, A. Philiposian, Technical conferences, Semicon Europe, 1995
- [Wu 96] J.J. Wu, D. Syverson, T. Wagner, J. Weygand, Wafer cleaning with cryogenic argon aerosols, Semicon. Int., 1996
- [Wu 00] X. Wu, E. Sacher, M. Meunier, The modeling of excimer laser particle removal from hydrophilic silicon surfaces, J. App. Phys. Vol 87, N°8, 2000
- [Zha93] D. Zhang, PhD thesis, Fundamental study of megasonic cleaning, University of Minnesota, 1993
- [Zis95] G. Ziskind, M. Fishman, C. Gutfinger, Resuspension of particulates from surfaces to turbulent flows. Review and analysis, J. Aerosol Sci 26, 613-644, 1995

Résumé

Les microsystèmes regroupent sur un même substrat des fonctions électroniques, mécaniques, optiques, chimiques ou biologiques et sont fabriqués par les procédés de la microélectronique. Leurs particularités géométriques les rendent extrêmement sensibles aux forces de surfaces qui peuvent conduire à leur collage définitif, notamment lors de l'étape de libération. Cette thèse porte sur la compréhension de ce phénomène. Pour cela une mesure des forces d'adhésions entre deux surfaces de silicium en milieu liquide a été entreprise à l'aide d'un appareil de mesure des forces de surface et à l'aide de microstructures. L'impact de la tension de surface de différents liquides sur l'adhésion a été étudié. L'étude de la rugosification du silicium par gravure humide, caractérisée par microscope à force atomique ; et l'impact cette rugosité sur l'adhésion a également été menée. Enfin, un procédé industriel original de libération par voie humide sans démouillage des substrats a été développé.

Mots-clés: MEMS, libération, collage, gravure humide, rugosification, Surface Force Apparatus (SFA), Microscope à force atomique (AFM).

Study of the stiction mechanism during the release step of MEMS.

Application of solution to prevent stiction.

Abstract

Microsystems are components manufactured starting from the processes of microelectronics and which gather on the same substrate of the electronic, mechanical, optical, chemical or biological functions. Their geometrical characteristics make them extremely sensitive to the forces surfaces which can lead to their adhesion, in particular during the release step. This thesis relates to the comprehension of this phenomenon. For that a measurement of the forces of adhesions between two silicon surfaces in liquid medium was undertaken using a surface force apparatus and using microstructures. Impact of the surface tension of various liquids on adhesion was studied. The study of the rugosification of silicon by wet etching, characterized by atomic force microscopy ; and the impact of surface roughness on adhesion was also carried out. Lastly, an original industrial process of wet release without dewetting substrates was developed.

Keywords: MEMS, adhesion, stiction, wet etching, roughness, Surface Force Apparatus (SFA), Atomic Force Microscopy (AFM).

