
Etude du frittage des nanoparticules imprimées de silicium : vers l'utilisation de méthodes de recuit sélectif et/ou basse température

Points clefs de ce chapitre :

- Mise au point d'une métrologie adaptée au suivi du frittage de NP Si,
- Impact de la physico-chimie de surface sur le frittage,
- Utilisation de méthodes de recuit originales et sélectives pour la diminution des températures et temps de frittage,
- Lien entre le recuit, la microstructure du matériau et ses propriétés.

Suite au séchage des couches imprimées de silicium, les nanoparticules se retrouvent en contact ponctuel. Même sans la présence d'un oxyde à l'interface entre ces dernières, la conduction électrique se trouve être nulle ou très limitée car les surfaces d'échange sont restreintes. Certaines approches consistent à fonctionnaliser les nanoparticules de silicium avec des chaînes polymères conductrices (Gupta 2011; Nelles et al. 2009) ou même à disposer ces nanoparticules dans une matrice de polymère pour augmenter la conductivité électrique (Dietmueller et al. 2009; Härting et al. 2009; Niesar et al. 2011; Niesar et al. 2009). Ce choix est argumenté par le fait que les procédés de recuit sont coûteux et l'utilisation de polymères permet d'éviter ou diminuer les temps et les températures ($T_{max} \sim 300$ °C) et ainsi de réduire fortement les coûts. Cependant, les rendements des dispositifs fabriqués se trouvent être très limités.

L'approche étudiée dans ce travail consiste en l'application d'un recuit afin de restaurer les propriétés des matériaux. Alors que certaines études se sont peu préoccupées de la physico-chimie de surface (NP Si oxydées) et appliquent des recuits permettant de fritter à haute température (Bux et al. 2009a; Schwesig et al. 2011), d'autres réalisent une attaque HF des nanoparticules de Si avant recuit laser (Lechner et al. 2008) autorisant alors des recuits à plus basse température. Dans le cadre de la complémentarité avec le dépôt par jet d'encre, l'étude présentée ici propose une évaluation de méthodes de frittage sélectives et innovantes compatible avec de grandes surfaces sans préparation préalable de la surface des NP Si. L'objectif fixé est de réduire le bilan thermique, temps et température, de l'étape de recuit.

Pour cela, les propriétés particulières des NP Si énoncées dans la section 1.2 ouvrent la voie à l'utilisation, avec une efficacité accrue, des méthodes de recuit à base de rayonnement

électromagnétique (EM). De nombreuses différentes méthodes de recuit existent en fonction des longueurs d'onde utilisées (Figure 3.1) : les recuits thermiques rapides (Rapid Thermal Annealing - RTA), microondes (μW), laser ou photonique par exemple. Ces derniers seront détaillés par la suite. Il est aisé de passer d'une représentation en longueur d'onde, fréquence ou énergie via la relation de Planck-Einstein

$$E = h\nu = hc/\lambda \tag{Equation 3.1}$$

où E est l'énergie du rayonnement, h est la constante de Planck, ν est la fréquence, c la vitesse de la lumière dans le milieu concerné et λ la longueur d'onde du rayonnement.

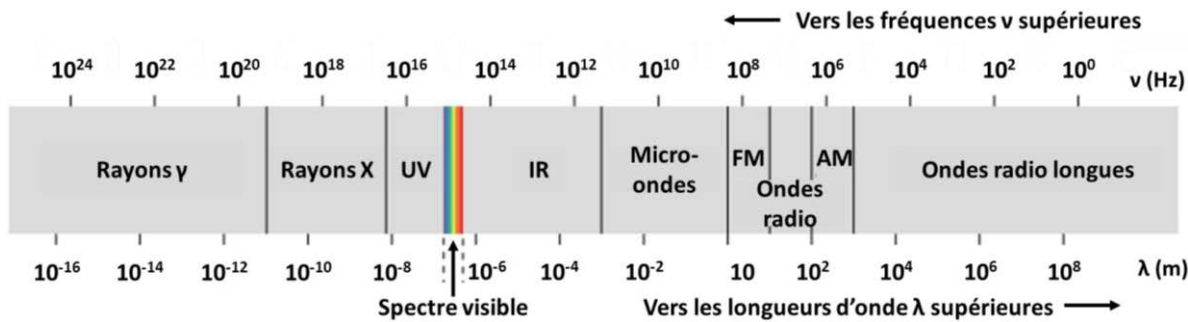


Figure 3.1 Spectre électromagnétique

Les puissances et temps des différentes méthodes de recuit sont regroupés dans la Figure 3.2. Ce sont des paramètres nécessaires à prendre en compte pour l'évaluation du bilan thermique et de la comparaison des différentes méthodes de recuit.

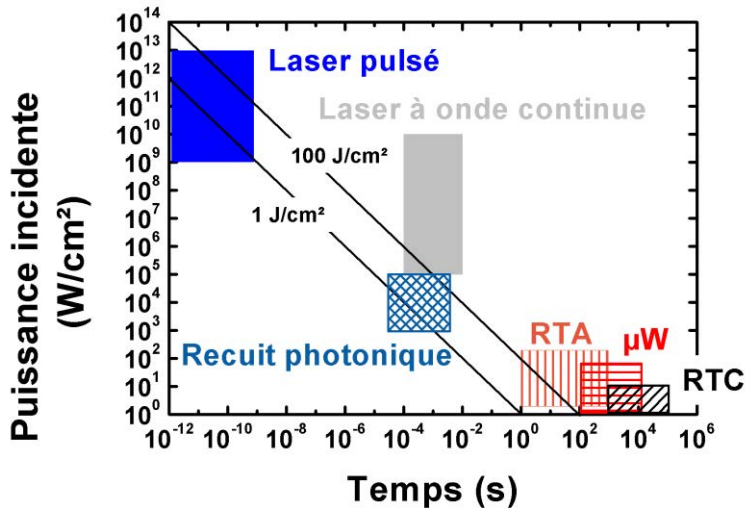


Figure 3.2 Comparaison des différentes méthodes de recuit généralement utilisés en microélectronique (figure inspirée et adaptée de (Kowalski et al. 2007)). Les recuits utilisés sont indiqués en motifs hachurés.

L'utilisation de NP et de couches minces impose le développement de méthodes d'analyse spécifiques pour le suivi et la compréhension du phénomène de frittage que nous détaillerons dans un premier temps. Puis, plusieurs techniques de recuit sont évaluées et comparées grâce aux méthodes d'analyse mises en place. La description des résultats et leur discussion sont données afin de faire le lien entre le recuit, la microstructure du matériau et ses propriétés. Finalement, une synthèse globale des résultats croisés est proposée en s'appuyant sur les principes physiques de chaque méthode de recuit.

3.1 Méthodes de suivi du frittage

Une méthodologie complète a été mise en place afin d'évaluer de manière quantitative le frittage des nanoparticules de Si. La spectroscopie μ Raman se révèle être un outil d'une très grande précision pour le suivi du frittage. Qu'il s'agisse de l'identification de phase ou de mesures de contraintes, la diffraction des rayons X permet de vérifier, sur des surfaces de quelques mm^2 , les résultats obtenus par spectroscopie μ Raman sur des surfaces d'environ $1 \mu\text{m}^2$. Une caractérisation fine du frittage a pu être réalisée en complétant cette analyse par des observations MEB et des mesures électriques.

3.1.1 Suivi du frittage par analyse Raman

Dans ce chapitre, une étude de la conductivité thermique des couches est proposée par analyse μ Raman. Elle s'appuie sur le comportement vibratoire spécifique des NP Si présenté dans la section 1.2.4. De plus, la présence de contrainte dans les couches provoque le déplacement du pic par rapport à la position de référence ($\omega_0=522 \text{ cm}^{-1}$ pour le c-Si) et l'élargissement de la largeur à mi-hauteur Γ du pic (Γ_0).

3.1.1.1 Mesures micro-Raman

La différence avec un système Raman classique consiste en la focalisation de la lumière incidente à travers un objectif de microscope sur l'échantillon mesuré. Ce faisant, l'intensité de la lumière diffusée reste constante malgré la réduction du volume de l'échantillon. Un spectromètre μ Raman LabRAM HR 800 Horiba Jobin-Yvon a été utilisé. Une représentation de l'équipement est donnée dans l'annexe D ainsi que des détails sur les mesures.

Les mesures ont été réalisées principalement à la longueur d'onde 488 nm qui permet une faible profondeur de pénétration (38 nm dans l'a-Si et 569 nm dans le c-Si (De Wolf et al. 1998)). Ponctuellement, un laser 633 nm a été utilisé pour des mesures nécessitant une analyse en profondeur du matériau. Le système Raman est équipé d'un microscope optique permettant des mesures avec une résolution inférieure au μm (Annexe D).

3.1.1.2 Mesure de la conductivité thermique

Sous l'effet de l'échauffement (laser ou extérieur) le pic des phonons LO-TO est déplacé vers de plus faibles fréquences en même temps qu'il s'élargit (Figure 3.3). Ceci est provoqué par le « ramollissement » des phonons du réseau réduisant ainsi les fréquences caractéristiques de vibration (Tsu and Hernandez 1982). La largeur à mi-hauteur du pic Raman Γ augmente elle aussi à cause d'un changement dans la durée de vie de la transition Raman (Balkanski et al. 1983).

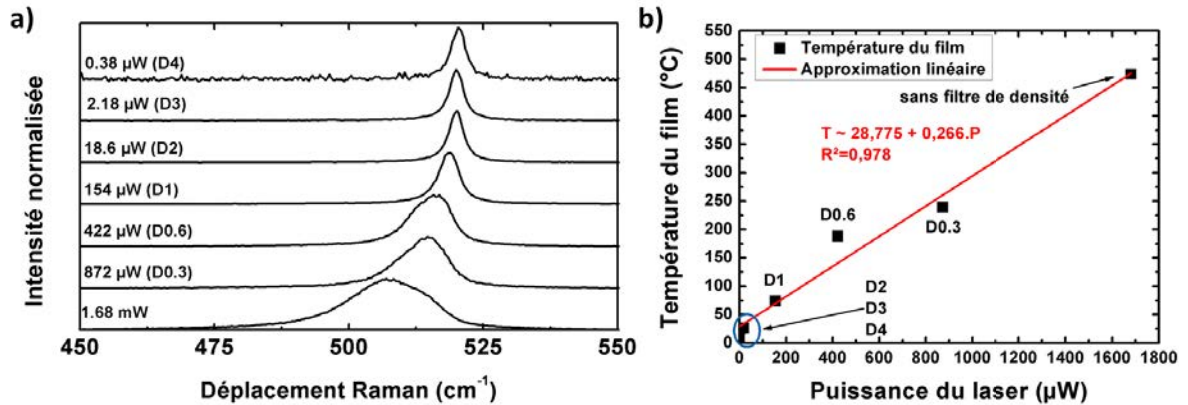


Figure 3.3 Exemple de l'influence de la puissance laser sur le spectre Raman d'un film mince de NPs de Si (AEI) et estimation de l'élévation locale de la température de la couche.

Utilisant cette propriété, le microscope Raman est un équipement adéquat pour mesurer l'élévation de la température très localement. Plusieurs méthodes existent : ratio de l'intensité des raies Stokes/Anti-Stokes, mesure du déplacement du pic ou encore mesure de l'élargissement du pic (De Wolf et al. 1998). La deuxième méthode a été utilisée car elle est très sensible aux faibles températures. Elle nécessite cependant de connaître l'état initial (faible échauffement=puissance < 50 μW) afin de prendre en compte l'influence des contraintes sur le déplacement du pic. Pour le c-Si, la relation utilisée est la suivante (De Wolf et al. 1998)

$$\omega(T) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT}T \quad \text{Equation 3.2}$$

avec $\omega(T=0)=527,874 \text{ cm}^{-1}$ et $d\omega/dT=-0,0242 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Cette relation est d'ordre linéaire entre 300 et 600 K. La Figure 3.3 présente une estimation de la variation de température, par l'Equation 3.2, d'un film de NP Si (AEI) sous l'échauffement provoqué par le laser du μ Raman.

De plus, ces mesures en puissance, donc en fonction de la température locale, sont utiles pour déterminer la conductivité thermique κ (Nonnenmacher and Wickramasinghe 1992; Perichon et al. 2000). Dans le cas où l'épaisseur de l'échantillon est bien plus importante que le diamètre a du spot laser l'expression suivante est utilisée

$$\kappa = \frac{2P}{\pi a \Delta T} \quad \text{Equation 3.3}$$

où P est la puissance laser et ΔT la différence de température entre le volume mesuré et l'environnement.

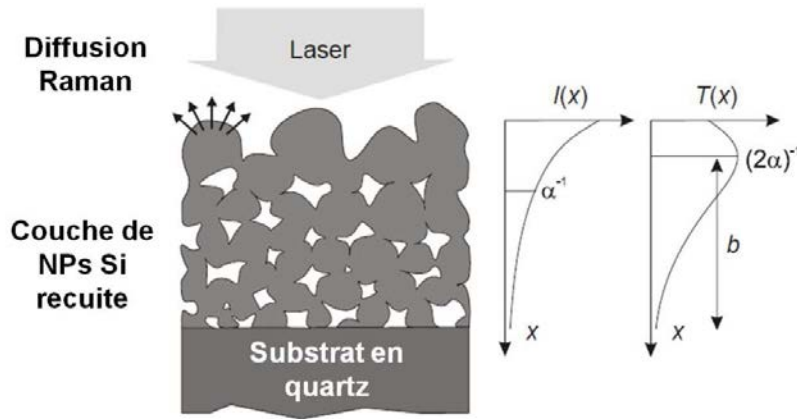


Figure 3.4 Vue schématique des mesures de conductivité thermique par diffusion Raman. L'intensité du faisceau laser et la température en fonction de la profondeur de la couche sont indiquées sur la droite. (image traduite de (Lechner 2009))

L'Equation 3.3 n'est cependant pas applicable dans cette étude car en plus d'avoir des échantillons de faible épaisseur ($< 2 \mu\text{m}$), les mesures ont été réalisées avec un objectif $\times 10$ (spot d'environ $1,2 \mu\text{m}$) afin de moyenniser la mesure sur une plus grande surface. Une expression modifiée a été donnée pour l'étude de couches minces (Lechner 2009)

$$\kappa = \frac{(d - 1/2\alpha)P_{abs}}{\Delta T} \quad \text{Equation 3.4}$$

où d est l'épaisseur de la couche, α le coefficient d'absorption, ΔT la différence de température et P_{abs} la puissance laser absorbée par unité de surface. L'épaisseur des couches variant fortement entre $2 \mu\text{m}$ et 500 nm et α étant de l'ordre de quelques 10^4 cm^{-1} , $b = d - 1/2\alpha$ vaut au minimum une centaine de nm. Ces différents paramètres sont définis sur la Figure 3.4.

De la même manière que l'Equation 3.2, une relation linéaire est définissable entre $\Delta\omega$ et la puissance incidente P du laser (Figure 3.6)

$$\omega(P) = \omega(P = 0) + \frac{d\omega}{dP}P \quad \text{Equation 3.5}$$

où $\omega(P=0)$ est le déplacement initial du pic dû aux contraintes, $d\omega/dP$ la pente de la droite et $\omega(P)$ le déplacement dû à l'échauffement laser. $\Delta\omega(T) = d\omega/dP \Delta\omega(P)$ est donc défini par $\omega(P) - \omega(P=0)$. En introduisant ces paramètres dans l'Equation 3.4, une relation directe entre la position du pic Raman et la puissance absorbée du laser est obtenue

$$\omega(P) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT} \left(\frac{bP_{abs}}{\kappa} + T_{bulk} \right) \quad \text{Equation 3.6}$$

Soit $\omega(P = 0) = \omega(T = 0) + \frac{d\omega}{dT} T_{bulk}$ et $\frac{d\omega}{dP} = \frac{d\omega}{dT} \frac{b}{\kappa}$

La valeur $d\omega/dP$ est donc directement liée à κ (Equation 3.6). Ne pouvant pas déterminer de manière précise tous les paramètres de cette équation, **nous estimerons la conductivité thermique κ de nos couches par $d\omega/dP$** . De plus, b étant un paramètre difficile à calculer vu la porosité et la rugosité des couches mises en jeu, une valeur b fixe de $900 \text{ nm} = 1 \mu\text{m} / (2 \cdot 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1})$ est utilisée. L'épaisseur de $1 \mu\text{m}$ a été estimée par profilométrie mécanique (Figure 2.24) et le coefficient d'absorption estimé pour λ_{laser} d'après (Lechner 2009).

3.1.1.3 Suivi du déplacement Raman : frittage et contraintes

Les mouvements de matière provoqués par les mécanismes de frittage et l'interaction de cette couche avec le substrat provoquent l'apparition de contraintes dans la couche qui peuvent être suivies par analyse Raman. En effet, une première étude reporte la sensibilité du pic Raman aux contraintes mécaniques (Anastassakis et al. 1970). Ils démontrent que **le pic Raman est déplacé vers les plus faibles fréquences quand le matériau est en tension ($\Delta\omega$ négatif) et vers les fréquences plus élevées quand il est en compression ($\Delta\omega$ positif)** (Equation 3.7). De plus, **un élargissement du pic est observé** (Falkovsky et al. 1997). La Figure 3.5 représente schématiquement les échantillons analysés et donne les systèmes de coordonnées pour la détermination des contraintes dans le plan x-y.

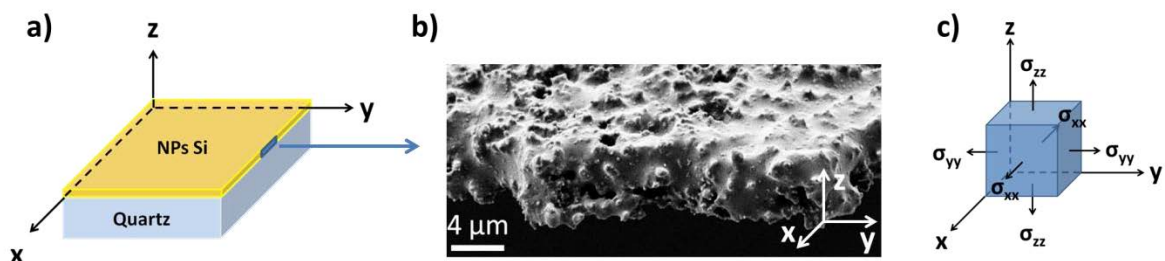


Figure 3.5 a) Schéma de la macrostructure d'un échantillon et coordonnées du système de la couche de NPs Si, b) image MEB de l'épaisseur d'une couche de NPs Si recuite à 800 °C 1h par RTC et c) schéma de l'état de stress d'une unité du corps principal.

Comme la figure ci-dessus le montre, la surface en z est libre au moins d'un côté. L'hypothèse est donc faite que les contraintes sont confinées dans le plan x-y. La formule généralement admise pour le calcul de contraintes bi-axiales dans le c-Si est donnée par la relation suivante (De Wolf 1996)

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = -4.10^{-9} \left(\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \right) \quad \text{Equation 3.7}$$

où $\Delta\omega$ est le déplacement Raman par rapport à ω_0 (en cm^{-1}) alors que σ_{xx} et σ_{yy} (en Pa) sont les composantes de la contrainte selon x et y respectivement. Dans la suite de cette étude, une seule valeur $\sigma = \sigma_{xx} + \sigma_{yy}$ sera donnée. Bien que cette équation soit uniquement valable pour le c-Si, elle permet d'évaluer l'ordre de grandeur des contraintes dans la couche.

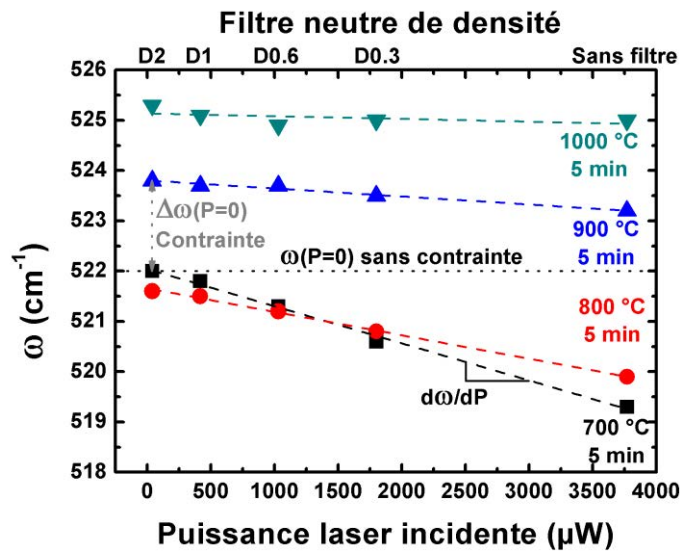


Figure 3.6 Exemple de mesures en puissance de la position du pic Raman. Les différents paramètres calculés à partir de ces mesures sont représentés sur le graphique.

Tous les paramètres des mesures de contraintes et de conductivité thermique par analyse μ Raman sont résumés dans la Figure 3.6. L'ordonnée à l'origine $\Delta\omega(P=0)$ est un indicateur de l'état de contrainte de la couche alors que la droite de régression linéaire entre les mesures de déplacement Raman à différentes puissances donne une indication sur la conductivité thermique κ de l'échantillon à partir de la pente $d\omega/dP$. Plus le coefficient directeur de la droite $d\omega/dP$ est faible (en valeur absolue), plus le coefficient de conductivité thermique κ est élevé. Dans cette figure, κ passe d'une valeur d'environ 10 W/mK pour un recuit à 700 °C à quasiment 50 W/mK pour un recuit à 1000 °C. Des analyses de diffraction des rayons X ont été mises en œuvre afin de comparer les valeurs des contraintes mesurées par μ Raman.

3.1.2 Apport de la diffraction des rayons X

L'analyse la plus courante pour l'identification de phases cristallines utilise la diffraction des rayons X (DRX). La Figure 3.7 représente la géométrie de l'analyse par DRX en scan symétrique (θ - 2θ). La diffraction des ondes électromagnétiques produit des interférences constructives lorsque les conditions de Bragg (Equation 3.8) sont réunies. Il en résulte des intensités diffractées propres à chaque orientation cristalline d'un matériau.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Equation 3.8}$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins, n l'ordre de diffraction ($n=1$ dans notre cas), 2θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du rayonnement X incident.

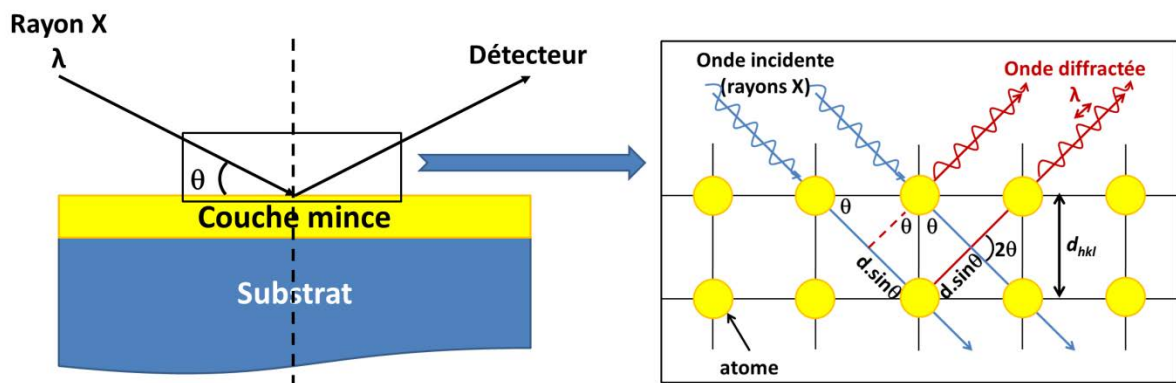


Figure 3.7 Schéma représentant la géométrie de l'analyse DRX en scan symétrique (θ - 2θ). L'encadré illustre les conditions de diffraction des rayons X par les plans cristallins

Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes dans le plan x - y , les mailles cristallines subissent une déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ exprimée par (Society-for-Automotive-Engineering 1971)

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)_{(hkl)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \nu}{E} \right)_{(hkl)} \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi + [\sigma_{xx} + \sigma_{yy}] \cdot \left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)} \quad \text{Equation 3.9}$$

où d_0 est la distance inter-réticulaire sans contrainte et d celle avec contraintes, ϕ l'angle de rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon, ψ l'angle d'inclinaison du vecteur de diffraction par rapport à la normale à la surface, $\left(\frac{1+\nu}{E} \right)_{(hkl)}$ et $\left(\frac{\nu}{E} \right)_{(hkl)}$ les constantes élastiques du matériau selon la direction normale aux plans cristallins selon laquelle la mesure est réalisée (Figure 3.8). De ce fait, les spectres de diffraction montrent un déplacement de quelques dixièmes de degré lorsque le matériau est sous contrainte. Cette

méthode permet de calculer les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sur des surfaces de quelques mm² sur toute l'épaisseur des couches avec une précision de quelques MPa.

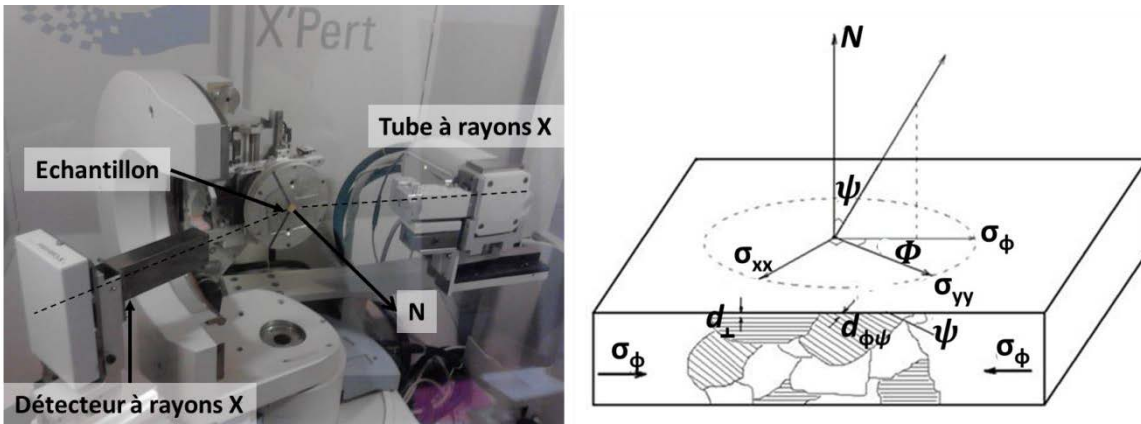


Figure 3.8 Equipement DRX utilisé pour la mesure des contraintes et schéma explicatif du principe

3.1.3 La conductivité des couches : un marqueur et une caractéristique essentielle

Comme il a été vu dans la section 1.2.3, la conductivité électrique est fortement modifiée par les changements morphologiques, notamment la taille des grains et la présence de barrières entre ces derniers. La mesure de conductivité, ou son opposé la résistivité, se réalise à température ambiante en utilisant quatre pointes : deux pointes sont utilisées pour appliquer un courant électrique alors que les deux autres mesurent la tension. De cette manière, la résistance de contact entre le matériau et les pointes ne parasite pas la mesure.

La technique Van der Pauw (Van der Pauw 1958a; Van der Pauw 1958b) permet la mesure de résistivité d'une couche de forme arbitraire. Elle nécessite deux mesures successives avec une permutation dans la position des pointes préalablement posées à l'aide d'un micro-positionneur aux coins de l'échantillon (A, B, C et D étant quatre coins consécutifs). Dans le cas d'un film mince d'épaisseur d , la résistivité ρ est donnée par

$$\rho = \frac{\pi}{2 \ln 2} \left(\frac{V_{CD}}{I_{AB}} + \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \right) \cdot f \cdot \left(\frac{V_{CD} I_{BC}}{V_{DA} I_{AB}} \right) d \quad \text{Equation 3.10}$$

où f est un facteur de correction valant 1 pour une structure symétrique (un carré dans notre cas).

Une autre méthode couramment utilisée est la mesure 4 pointes en lignes. Les deux pointes extérieures appliquent un courant I alors que les deux pointes intérieures mesurent la différence de potentiel ΔV entre elles. Dans le cas où l'épaisseur d du film est largement

inférieure à l'espacement entre les pointes, la résistivité est exprimée par l'expression suivante

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} d \quad \text{Equation 3.11}$$

Cette méthode est particulièrement intéressante pour les couches minces de dimensions suffisamment importantes afin d'éviter les effets de bord. La résistance carré, $R_{sh}=\rho/d$, est un paramètre souvent utilisé lors de la mesure de couches minces lorsque l'épaisseur de la couche est inconnue. La mesure d'épaisseur étant très approximative avec des échantillons poreux et de forte rugosité, les mesures électriques seront données sous forme de résistance carré.

Les mesures électriques présentées dans la suite ont été réalisées sur deux équipements : un micro-positionneur multi-hauteurs quatre pointes avec une unité de test RM3000 (Jandel) et un prober semi-automatique avec un analyseur de paramètres statique Keithley 4200. Généralement les mesures $I(V)$ ont été préférées pour la simplicité de la mesure puis parce qu'elles permettent de caractériser le type de transport (section 1.2.3). Néanmoins, quelques mesures quatre pointes ont pu être réalisées lorsque la mise en place de la mesure était aisée.

L'équipement Jandel est utilisé pour des caractérisations rapides de résistance carré de couches imprimées et recuites possédant un comportement ohmique. La tête applique une charge de 60 g sur les quatre pointes (rayons de 100 μm) en tungstène, séparées de 0,635 mm.

Un prober semi-automatique PA200 est utilisé pour des mesures plus précises (courants fA-0,1 mA). Des potentiels de -100 à 100 V peuvent être appliqués avec des précisions de 10^{-5} V. Les mesures sous obscurité sont possibles grâce à une boîte opaque pouvant au besoin être ouverte pour mesures à la lumière. Afin d'obtenir une intensité lumineuse plus importante la lumière servant au micro-positionnement des pointes peut être allumée provoquant un spot lumineux de quelques millimètres carrés sur l'échantillon. Généralement des pointes d'environ 1 mm de diamètre sur ressort ont été utilisées afin de ne pas endommager les couches et d'augmenter la surface de contact. Une analyse en fréquence permettant la mesure de capacité est aussi possible en utilisant un analyseur d'impédance Agilent 4284.

3.2 Etude du frittage des NPs de Si par RTC et RTA

Cette partie est consacrée à la comparaison des recuits thermique classique (RTC) et rapide (RTA) pour des impressions à partir des encres *ICGn*, *ICGp*, *AEI*, *Mel1*, *Mel2* et *Mel3* (Table 2.2). Les échantillons ont tous été réalisés sur les mêmes substrats (lamelles de Quartz JGS1 polissage double face - ACM - et découpées en carrés de 12,5 x 12,5 mm²) selon le procédé décrit dans la section 2.3.1.

3.2.1 Description des recuits thermiques classique et rapide

3.2.1.1 Recuits Thermiques Classiques

Les recuits thermiques classiques (RTC) sont couramment utilisés en métallurgie des poudres et en microélectronique. **Des résistances émettent des infrarouges (IR)** (rayonnement corps noir à 800 K - Figure 3.9) par effet Joule. Lorsque ce recuit est réalisé sous gaz, **un chauffage par convection s'ajoute au chauffage par radiation IR**. Les rampes pour ce type de recuit vont de 1 °C/min à un maximum de 80 °C/min pour le four utilisé dans cette étude (ATV PEO-603). Des paliers d'une très longue durée (plusieurs heures) peuvent être appliqués. Afin d'obtenir la pureté d'atmosphère nécessaire au recuit du Si, avant tout recuit des purges sous azote 5N ont été réalisés pendant 20 min à des flux d'environ 1000 L/h.

Les RTC permettent le frittage lent des particules de Si. Les températures nécessaires pour obtenir des propriétés électriques essentielles aux usages microélectroniques restent élevées même avec des NP Si ($T > 800$ °C). Certains procédés, échange de couche induite par l'aluminium ALILE (Lechner 2009; Nast and Wenham 2000) ou l'argent AGILE (Scholz et al. 2009), permettent de baisser la température de cristallisation du silicium à de plus basses températures. Des couches de silicium polycristallin dopé de type p et intrinsèque sont respectivement obtenues. Cependant les cinétiques de ces recuits restent lentes (plusieurs heures voire dizaines d'heures) (Lechner 2009).

3.2.1.2 Recuit Thermique Rapide (RTA) : Rayonnement infrarouge

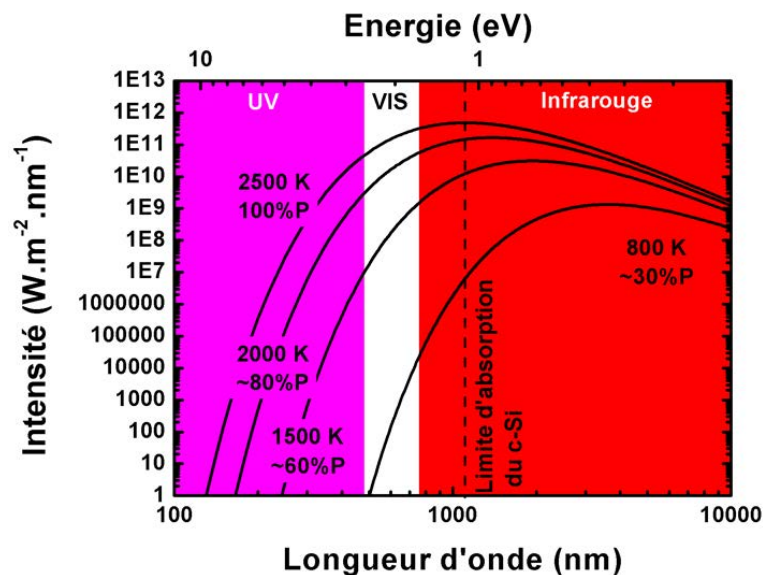


Figure 3.9 Variation du spectre d'émission des lampes utilisées (2500 K – 100% de la puissance P) en fonction de la puissance fournie

Le four RTA utilisé est un Jipelec Jetfirst pour wafer 4" équipé de 12 lampes 144 v-1200 W (2500 K) dont le spectre est donné dans la Figure 3.9. **Le chauffage est réalisé par trois différentes méthodes : conduction, convection et radiation (principalement IR).** Les fours RTA permettent l'application de rampes de 10 °C/s à 150 °C/s et des paliers de quelques minutes seulement. Dans cette étude, les rampes utilisées sont d'une pente limitée pour cette technique, généralement 10 °C/s, mais restent très rapides comparées aux recuits standards. La mesure de température est réalisée sur le porte échantillon en silicium en fonction de la température maximale : par thermocouple (jusqu'à 700 °C) ou par pyrométrie (pour les températures supérieures à 700 °C).

Enfin il est important de soulever un point concernant l'absorption du rayonnement par le silicium. Les RTA sont basés sur des **sources de lumière incohérente s'étendant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge.** La Figure 3.9 présente la comparaison entre les spectres d'émission des lampes du RTA (corps noir à environ 2500 K pour 100% de la puissance) et d'un four conventionnel (corps noir à ~800 K). Les **radiations des deux méthodes de recuit suivent la loi de radiation de Planck pour les corps noirs** exprimée par

$$E_{\lambda,T} = \frac{2hc^2\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad \text{Equation 3.12}$$

où h est la constante de Planck, k_B la constante Boltzmann, T la température absolue du corps, λ la longueur d'onde et c la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. **Il est à noter qu'une augmentation de la température du filament provoque une modification du spectre** (Figure 3.9). Cette variation est considérée comme proportionnelle à la puissance fournie (Kho et al. 2009).

Les radiations émises par les lampes du RTA sont principalement dans l'IR (Figure 3.9). Cependant à l'opposé du rayonnement émis par un four thermique classique, **une partie du rayonnement se situe dans le visible et même l'UV. Ce rayonnement est absorbé par le Si et provoque des transitions électroniques de l'état fondamental à un état excité d'énergie quantifiée pour les atomes de Si.** Des photoporteurs sont ainsi créés. Le c-Si n'étant pas un matériau à bande interdite directe, la majeure partie de cette énergie est donc dissipée par vibration du réseau créant ainsi un échauffement supplémentaire. L'autre partie de cette énergie augmente fortement les coefficients de diffusion des espèces (Bourgoin and Corbett 1978). De ce fait, un effet photo-induit n'est pas à négliger et a même déjà été observé dans le cas de diffusion isotherme dans le Si (Mavoori et al. 1994). Les mécanismes de diffusion menant au frittage pourraient ainsi être modifiés. Enfin, une dégradation de l'interface Si/SiO₂ a été observée (Kho et al. 2009) par l'injection d'électrons dans le SiO₂ depuis les bandes de valence ($h\nu > 4,2$ eV) ou de conduction ($h\nu > 3,1$ eV).

L'intérêt global des recuits thermiques rapides par rapport aux recuits thermiques classiques est qu'ils permettent de diminuer les temps des procédés de fabrication ainsi que les bilans thermiques, réduisant alors sensiblement les coûts de production. D'ailleurs la recherche pour l'application de ce type de recuit dans l'industrie microélectronique (diffusion et activation des dopants (Colin 2010)) et plus spécifiquement des cellules solaires (métallisation) vit actuellement un essor et il est de plus en plus utilisé industriellement. (Lee 2003; Mavoori et al. 1994; Peters 2004)

3.2.2 Influence de la physico-chimie de surface des nanoparticules

Le silicium ayant une très forte réactivité avec l'oxygène **un oxyde natif** ($\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$) se forme immédiatement en surface des nanoparticules quand elles sont en contact avec cette espèce. Cette fine couche d'environ 1 nm d'épaisseur, dont la croissance est limitée par l'augmentation de la contrainte (Kao et al. 1988), agit comme une couche de passivation et permet de stabiliser la nanoparticule plus facilement dans un fluide. Cependant cette grande stabilité avantageuse dans le cas du jet de matière est un inconvénient pour le frittage car **elle repousse à des températures très hautes (>1000 °C) le début du frittage**. Il est donc nécessaire de protéger les NP Si de l'oxydation. Cela peut être réalisé en les enrobant. Cet enrobage a lui aussi un impact sur le frittage et la formation de films minces fonctionnels.

3.2.2.1 Rôle de l'oxyde natif sur le frittage des nanoparticules de Si

De nombreuses auteurs ont étudié l'impact de l'oxyde natif de silicium sur le frittage (Coblentz 1990; Greskovich 1981; Greskovich and Rosolowski 1976; Lebrun et al. 2012; Möller and Welsch 1985; Schierning et al. 2008; Shaw and Heuer 1983). Ces études montrent que le SiO_2 est très stable en température jusqu'à environ 1100 °C où il est réduit par le silicium en SiO gazeux selon l'Equation 3.13 (Stull et al. 1971).



De ce fait, aucune coalescence n'a lieu avant cette température. Ce résultat est confirmé par des mesures Raman (laser 488 nm filtre Do.6) sur des échantillons recuits (RTC) sous argon N50 et sous vide secondaire à 50 °C/min pendant 1h (Figure 3.10 gauche) (NP Si de l'encre AE1).

Il y est visible que le pic Raman est peu modifié jusqu'à atteindre une température de 1100 et 1200 °C pour un recuit sous vide secondaire et sous argon respectivement (Drahi et al. 2011a). Une fois seulement cette température atteinte la largeur à mi-hauteur du pic (Γ) diminue et se déplace vers celui du c-Si. La valeur de Γ un peu supérieure à celle du c-Si indique le grand nombre de défauts inclus dans le matériau (Falkovsky and Camassel 2000).

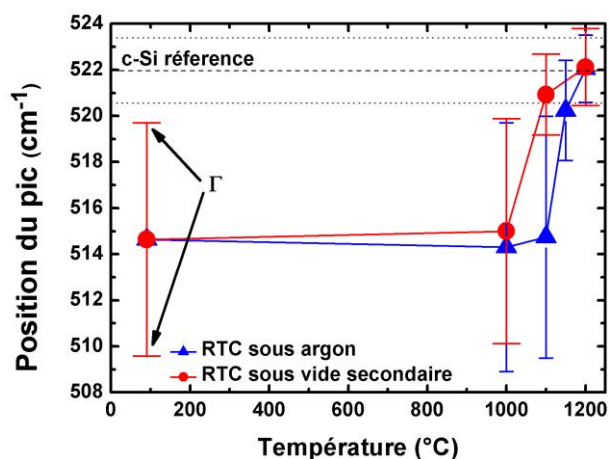


Figure 3.10 Position et Γ (barres verticales) du pic Raman pour RTC (palier 1h) sous argon (bleu) et sous vide secondaire (rouge).

Une étude de la littérature s'applique à montrer l'impact de la physico-chimie de surface des nanoparticules de silicium sur le frittage (Schierning et al. 2008). Les auteurs ont prouvé, grâce à des analyses thermiques différentielles et MET in-situ, que des nanoparticules de Si (~20 nm de diamètre) désoxydées au HF fondent à environ 700 °C et se recristallisent sur les plus grosses NP Si (50 nm) abaissant de ce fait leur température de fusion. Les mêmes particules oxydées ne fusionnent pas avant 1200 °C.

Il est tout de même à noter que du point de vue du frittage cette couche d'oxyde permet la densification du matériau en diminuant très fortement (division par environ 10^{16} du taux de croissance du cou \dot{x}/r) la diffusion de surface par rapport au Si pur ((Coblentz 1990) et Figure 1.27 a). Cependant, en utilisant des NP Si plus petites et sans oxyde, la diffusion de volume (mécanisme densifiant) est aussi favorisée. Cette conclusion semble confirmée par les résultats de Möller et Welsch qui démontrent que l'énergie d'activation pour la densification de NP Si entre 10 et 50 nm est de l'ordre de 500 kJ/mol. Cette valeur est proche de l'énergie d'activation de l'autodiffusion par le réseau cristallin (477 kJ/mol). (Lebrun et al. 2012)

Suite à nos premières expériences et comparaisons avec la littérature, **un soin particulier a été mis dans le choix de nanoparticules sans oxyde en surface et si possible enrobées afin de former une protection contre l'oxydation et donc d'abaisser la température de fusion des nanoparticules** (effet de taille décrit dans la section 1.2.5.1).

3.2.2.2 Effet du NaDBS et NaPMA sur le frittage

Afin de protéger les NP de l'oxydation un développement conjoint est actuellement mené avec l'entreprise Meliorum Inc. Technologies. Cette entreprise est en charge de la synthèse de NP Si et de leur mise en suspension pour la réalisation d'encre compatibles avec nos besoins et nos équipements. Une démarche itérative est en place afin d'optimiser le procédé

de fabrication et les propriétés des encres. Dans ce partenariat, le CMP réalise la majeure partie des caractérisations des encres et propose des voies d'amélioration.

Dans cette optique, l'entreprise Meliorum Inc. Technologies a développé des suspensions de particules **enrobées dans le NaDBS et/ou NaPMA**. Les encres issues de ces synthèses : *Mel1*, 2 et 3, ont été imprimées et recuites. Leur comportement en température s'avère être très dépendant de la présence de cet enrobage. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)/ analyse thermogravimétrique (TGA) ont été réalisées afin d'étudier le comportement en température de ces nanoparticules de silicium (Figure 3.11).

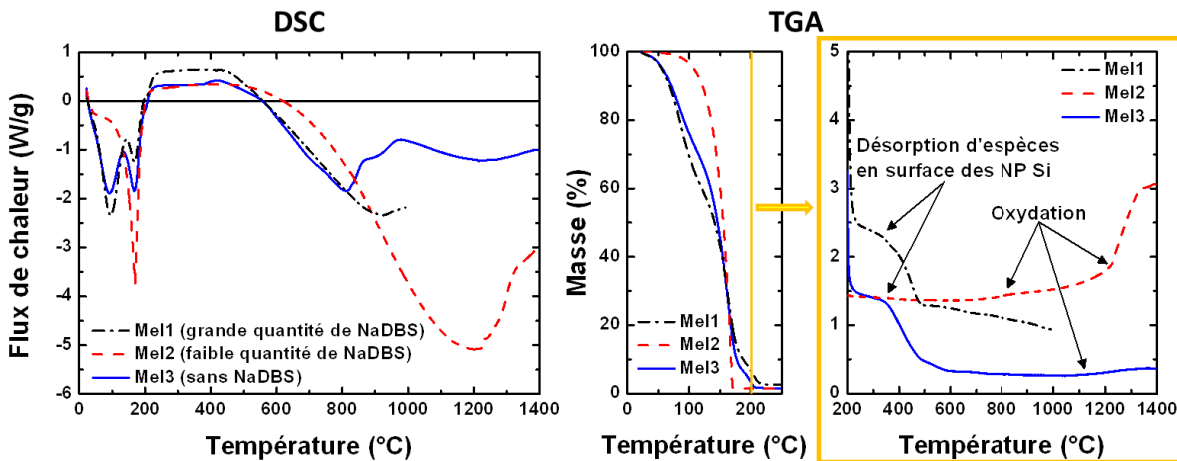


Figure 3.11 Analyse DSC/TGA (10°C/min) sur les encres *Mel1*, *Mel2* et *Mel3*.

Le comportement de ces encres est étudié une fois que les dispersants sont évaporés, soit pour $T > 200$ °C. Dans les trois cas, les suspensions sont chargées en NP Si et enrobant à environ 1 wt% (%masse à $T > 200$ °C). Un agrandissement (0-5 wt%) sur la variation massique est montré dans l'encadré pour $T > 200$ °C pour une meilleure lisibilité.

Concernant l'encre *Mel2*, un seul pic endothermique large est présent. Son minimum se situe à 1200 °C. Ce **comportement est similaire à celui de particules oxydées** (Schierning et al. 2008). Une légère prise de masse a lieu à partir de 1100 °C. Elle est attribuée à de l'oxydation provoquée par de l'oxygène rémanent. Cette suspension n'est donc pas intéressante pour notre étude du frittage. Cependant, dans le cas où des nanocristaux entourés d'oxyde seraient nécessaires, cette encre pourrait être utilisée.

Concernant les deux autres suspensions, une perte de masse a lieu entre 200 et 500 °C. Elle est attribuée à **la désorption d'espèces de la surface des particules les protégeant de l'oxydation**, probablement le NaPMA. Cette hypothèse est actuellement en cours de vérification. Une analyse des gaz pourrait donner une information complémentaire. Une succession de pics endothermiques, attribués à la fusion des plus petites nanoparticules, est ensuite observée jusqu'à 1400 °C. La fusion de particules de plus grande taille (900 °C et

1200 °C) est en compétition avec des phénomènes exothermiques : la coalescence, la resolidification des particules fondues autour de plus grosses particules et l'oxydation des particules (>800 °C) (Schierning et al. 2008). Les analyses μ Raman confirment ce fort changement de cristallinité des nanoparticules de Si (*Mel3*) entre 800 et 900 °C.

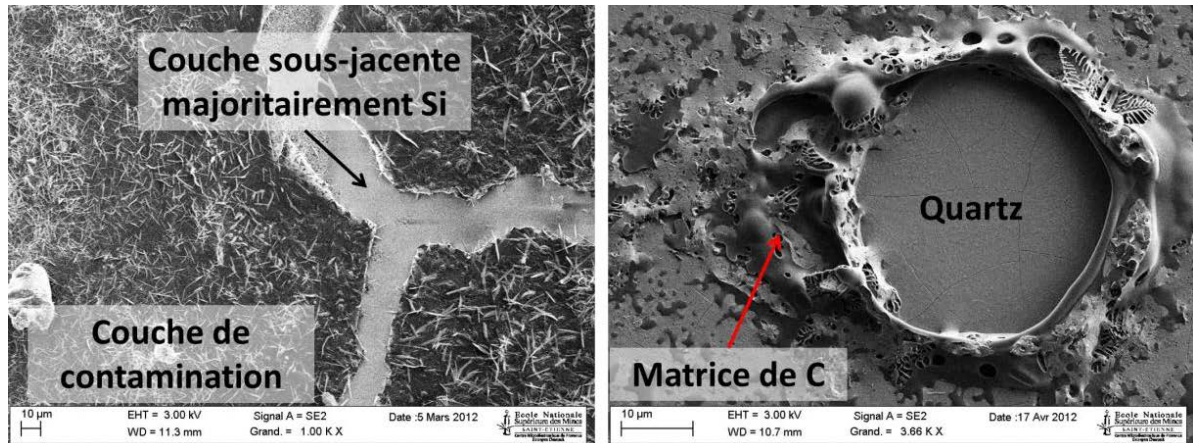


Figure 3.12 Images MEB des contaminations C, Na et O observées après recuit à 900 °C de l'encre *Mel1* (grande quantité de NaDBS)

L'encre *Mel1* (très forte quantité de NaDBS) n'est cependant pas utilisable pour nos applications car elle provoque de **très fortes contaminations en Na, C et O** allant jusqu'à la création d'une matrice de carbone démontrée par EDX (partie plus sombre de l'image MEB de la Figure 3.12 de droite) ainsi que la formation de cristaux composés de Na, C, O et Si. Tous deux modifient très fortement les propriétés des couches (Figure 3.12).

Des analyses Raman confirment qu'à partir de 700 °C le pic de c-Si diminue fortement jusqu'à disparaître dans le fond continu et l'intensité du double pic de C (1360 et 1590 cm^{-1}) augmente intensément. Une analyse EDX confirme que des paquets de carbone se forment et que le reste de la couche est fortement contaminé en O et Na.

L'encre *Mel3* est la seule suspension à base de NP Si fabriquées par voie chimique utilisable pour nos applications. Bien qu'elles ne soient pas enrobées volontairement il semble qu'une couche protégeant de l'oxydation soit présente en surface (NaPMA ?) et permette donc une température de fusion réduite étant donné l'effet de taille.

3.2.3 Contraintes résiduelles et conductivité thermique des couches de NP Si imprimées : marqueurs du frittage

L'oxyde en surface des NP Si des encres *AE1*, *Mel2*, *ICGn* et *ICGp* bloque le frittage jusqu'à des températures élevées. Seule l'encre *Mel3* sera donc étudiée car montrant une coalescence à plus basse température.

Les mesures Raman sur les couches recuites montrent des **variations des déplacements $\Delta\omega$ de pic Raman qui sont attribuées à l'apparition de contraintes**. L'analyse de ce déplacement Raman est utilisée comme marqueur pour le frittage des NP Si. De plus une analyse de la conductivité thermique est réalisée et complète l'analyse des contraintes.

Dans un premier temps, l'influence de l'atmosphère est étudiée pour des recuits avec une rampe et un temps de palier constant. Dans un deuxième temps, la variation de ces deux paramètres est mise en place pour des recuits thermiques classique et rapide sous N_2 afin d'observer leur influence.

3.2.3.1 Influence de l'atmosphère du recuit

Les recuits thermiques rapides (RTA) ont été réalisés sous deux atmosphères différentes : sous gaz inerte (N_2) et sous azote hydrogéné à 5% d'hydrogène N_2 (H_2 5%) (« forming gas »). Ce dernier est généralement utilisé en microélectronique afin de passiver les défauts du silicium en terminant les liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène (Cheng et al. 2010) ou encore afin de réduire les oxydes métalliques, généralement le cuivre ou l'aluminium, dans les procédés back-end. Il permet alors l'obtention de résistivités plus faibles.

Son utilisation est donc particulièrement intéressante en ce qui concerne les films minces de NP Si étant donné la grande proportion de joints de grains et de défauts dans les couches. Lors du frittage, une quantité importante de liaisons pendantes peut être introduite dans le matériau par le mouvement des atomes de Si. L'hydrogène peut être utilisé pour passiver ces liaisons comme pour l'a-Si:H (Chittick et al. 1969).

Des recuits au RTA à différentes températures : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C, avec des rampes de 10 °C/s et des paliers de 5 min ont été réalisées sous N_2 et N_2 (H_2 5%). Les échantillons recuits ont ensuite été analysés et comparés en termes de microstructure (Figure 3.13 et Figure 3.14) et électriquement (Figure 3.18). (Drahi et al. 2013a)

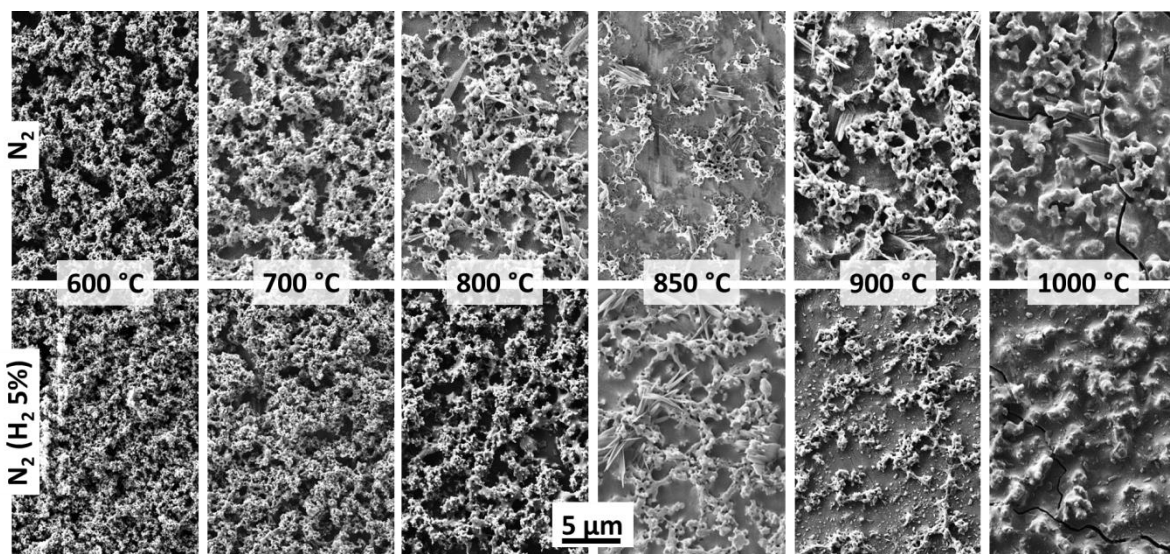


Figure 3.13 . Les images MEB des couches recuites au RTA sous N_2 et N_2 (H_2 5%) 5 min à : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C

Après séchage (150 °C), un déplacement $\Delta\omega$ négatif très faible (10^{-1} cm^{-1}), attribué au confinement des phonons, est présent. La coalescence a lieu pour des températures supérieures à 500 °C d'après les résultats de DSC/TGA (Figure 3.11).

Les images MEB et mesures μ Raman montrent une évolution comparable du frittage pour les deux atmosphères. Les déplacements $\Delta\omega$, largeurs de pics à mi-hauteur Γ et donc les contraintes (estimées à partir de l'Equation 3.7) sont semblables jusqu'à des températures de recuit de 850 °C. Des fissures sont visibles sur les images MEB et la différence de $\Delta\omega$ **change de sens et grandit** fortement pour les **températures supérieures ou égales à 900 °C**.

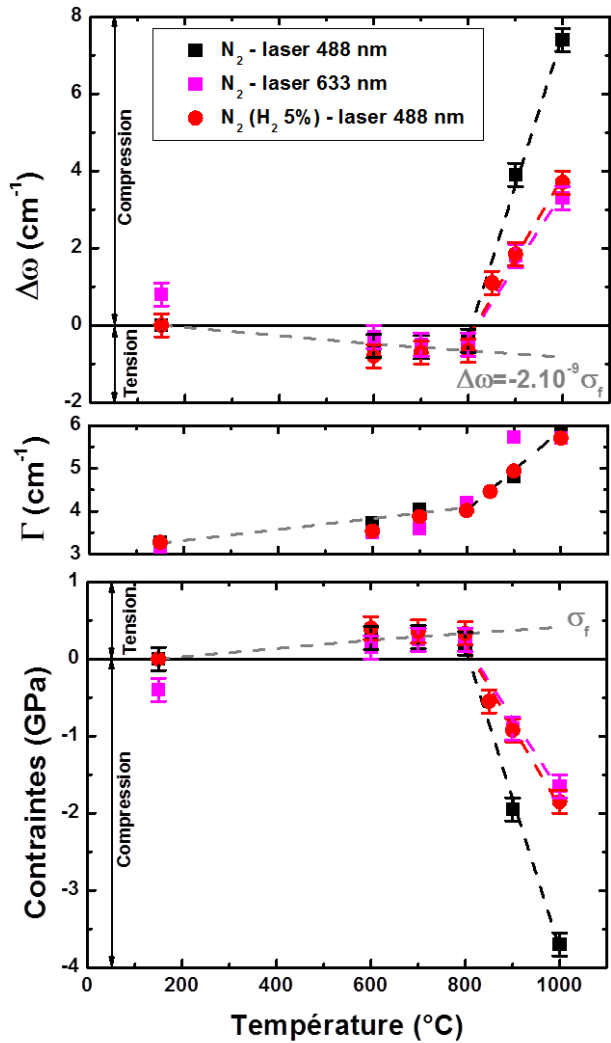


Figure 3.14 Evolution de la position ($\Delta\omega$) et de la largeur (Γ) du pic Raman ainsi qu'une estimation des contraintes dans les couches pour un RTA de 5 min à différentes températures : 600, 700, 800, 850, 900 et 1000 °C sous N_2 (deux lasers : 488 et 633 nm) et N_2 (H_2 5%) à 10 °C/s

Après recuit à 600 °C, les mesures DSC/TGA indiquent la fusion des plus petites NP Si (Figure 3.11). Un $\Delta\omega$ négatif confirme la présence de contraintes de tension. Cette contrainte augmente légèrement jusqu'à une température de recuit de 800 °C. Cependant, les

valeurs des contraintes de tension mesurées par Raman (Figure 3.14) sont très élevées par rapport aux valeurs de quelques dizaines de MPa généralement observées par DRX. En effet, des études antérieures sur des NP d'argent ont montré que les contraintes, dues à la différence de dilatation thermique à l'interface couche mince/substrat, sont relaxées dans les pores des couches (Cauchois 2012; Greer and Street 2007a). En considérant que dans notre cas, la contrainte principale a lieu lors du refroidissement, la structure étant figée et ne pouvant plus l'accommoder, les contraintes résiduelles σ_f peuvent être calculées par l'Equation 3.14. (Freund and Suresh 2003)

$$\sigma_f = \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right) (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad \text{Equation 3.14}$$

où E_f , ν_f , α_f sont le module d'Young, le coefficient de poisson et le coefficient d'expansion thermique de la couche mince, α_s celui du substrat et ΔT la différence entre la température du palier et l'ambiante. En considérant les valeurs du c-Si ($E_f=163$ GPa, $\nu_f=0,23$ et $\alpha_f=2,6.10^{-6}$ °C⁻¹) et $\alpha_s=6,0.10^{-7}$ °C⁻¹ **la correspondance avec les contraintes de tension mesurées par μ Raman sont bonnes jusqu'à 800 °C** (comparaison avec σ_f sur la Figure 3.14 et Table 3.1 partie grisée). Cela démontre la validité des mesures μ Raman mais ne garantit pas la valeur intrinsèque des contraintes.

Table 3.1 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μ Raman (Equation 3.7) sur les échantillons recuits au RTA (sous N₂ et N₂ (H₂ 5%)) et des valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit					
	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit sous N ₂	0,27	0,29	0,20	-0,55	-1,95	-3,70
σ recuit sous N ₂ (H ₂ 5%)	0,40	0,36	0,33	-0,55	-0,93	-1,85
σ_f théorique	0,24	0,29	0,33	0,35	0,37	0,41

Le changement de signe des contraintes, observé à partir de 800 °C, est attribué à l'apparition de contraintes de compression dues à l'oxydation de la couche (Kawata et al. 1990; Kawata and Katoda 1994). En effet, l'oxydation se réalisant préférentiellement aux joints de grains, le volume de ces derniers augmente mettant ainsi en compression les grains de Si.

Des mesures de DRX en incidence rasante (1 ou 2°) menées au Laboratoire Claude Goux (ENSM-SE) confirment la création de deux types de SiO₂ à partir de 800 °C (fiche JCPDS n°04-007-5015) et à partir de 850 °C (fiche JCPDS n°01-082-1570) respectivement (Figure 3.15). L'intensité des pics d'oxyde augmente avec la température de recuit et avec la réduction de l'intensité des pics de Si.

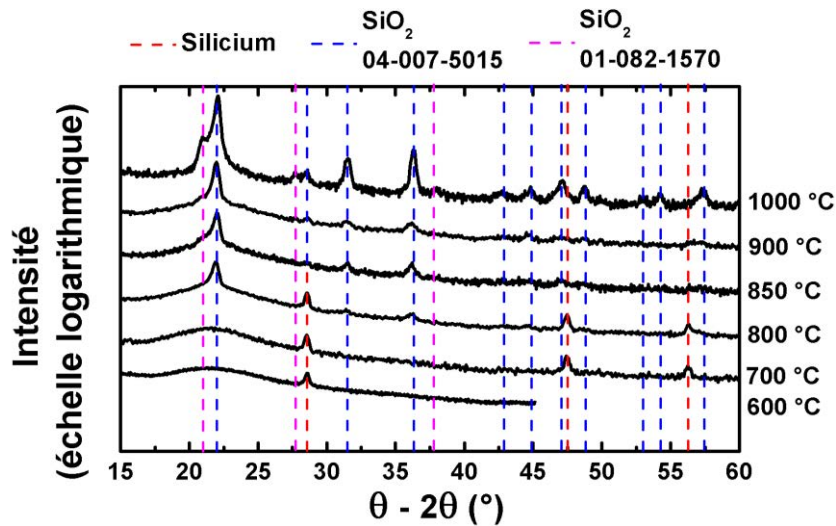


Figure 3.15 Spectre DRX en incidence rasante (1 ou 2°) de couches minces de NP Si (MeI3) imprimées sur quartz et recuites au RTA à différentes températures

Afin de vérifier si l'oxyde est principalement en surface ou également réparti dans le volume la même analyse μ Raman a été menée avec un deuxième laser (633 nm) ayant une plus grande profondeur de pénétration (Figure 3.14).

Les mêmes tendances sont observées que pour une analyse avec un laser 488 nm. Les valeurs de $\Delta\omega$ et donc des contraintes sont assez proches pour des températures de recuit de 600 à 800 °C quand les couches sont en tension et que l'oxydation n'est pas détectable par DRX. Pour des températures supérieures à 800 °C, les déplacements de pic et donc contraintes dans les couches diffèrent dans l'épaisseur de la couche (Figure 3.14 et Table 3.2) montrant ainsi que **l'oxydation est plus importante en surface**.

Table 3.2 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μ Raman (Equation 3.7), lasers 488 et 633 nm, sur les échantillons recuits au RTA (sous N2) et des valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit				
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit sous N ₂ : laser 488 nm	0,27	0,29	0,20	-1,95	-3,70
σ recuit sous N ₂ : laser 633 nm	0,15	0,25	0,25	-0,9	-1,65
σ_f théorique	0,24	0,29	0,33	0,37	0,41

Des mesures de DRX selon la méthode $\sin^2 \psi$ (Luo and Jones 2010) ont donc aussi été réalisées afin de comparer ces valeurs à celles mesurées par μ Raman. Ces mesures ne montrent pas de déplacement des pics des différentes phases identifiées, Si et/ou SiO₂, en fonction de l'angle ψ , soit une absence de contraintes de tension ou de compression (Figure 3.16).

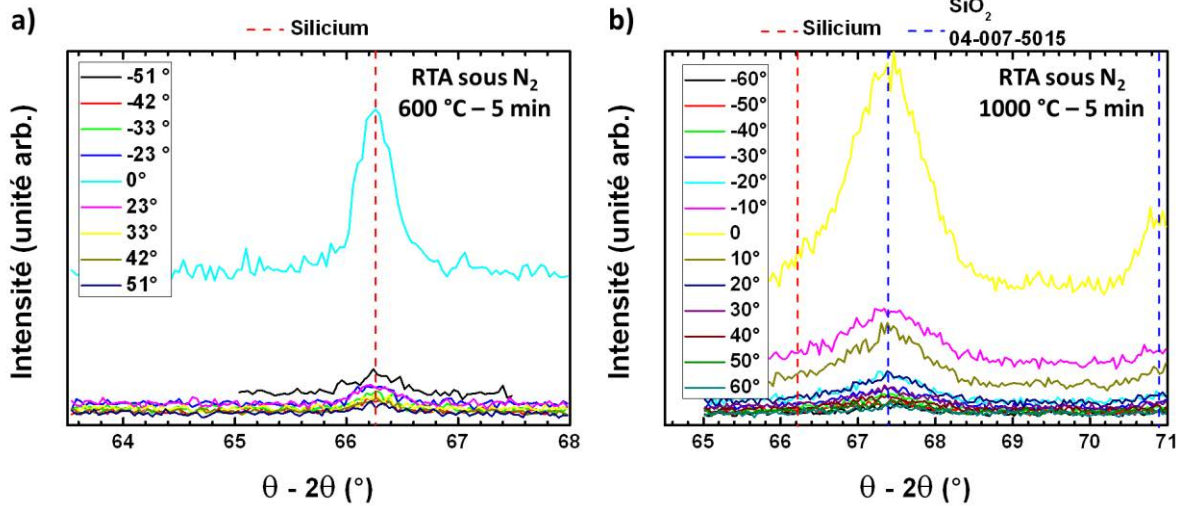


Figure 3.16 Spectres DRX θ - 2θ à différents angles ψ selon la méthode $\sin^2 \psi$ pour des échantillons recuits au RTA sous N₂ pendant 5 min à : a) 600 °C et b) 1000 °C.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la différence entre les mesures DRX et μ Raman. Premièrement, l'Equation 3.7 utilisée est uniquement valable pour le c-Si et donc des déviations (de valeur de contrainte) peuvent apparaître. Deuxièmement, les valeurs mesurées par DRX sont des valeurs moyennes sur le spot du faisceau de rayons X (quelques mm²). La mesure de contrainte par μ Raman est une estimation très locale (quelques μ m² voire centaines de nm²) des contraintes. Il est possible que la valeur moyenne sur une plus grande surface soit bien plus faible car compensée. Enfin, la profondeur de pénétration du laser 488 nm est seulement de quelques dizaine de nm dans l'a-Si (dont le comportement optique des NP Si est proche), la mesure de contrainte est limitée à l'extrême surface de l'échantillon où l'oxydation est plus importante et se relaxe dans le volume où la contrainte moyenne est nulle.

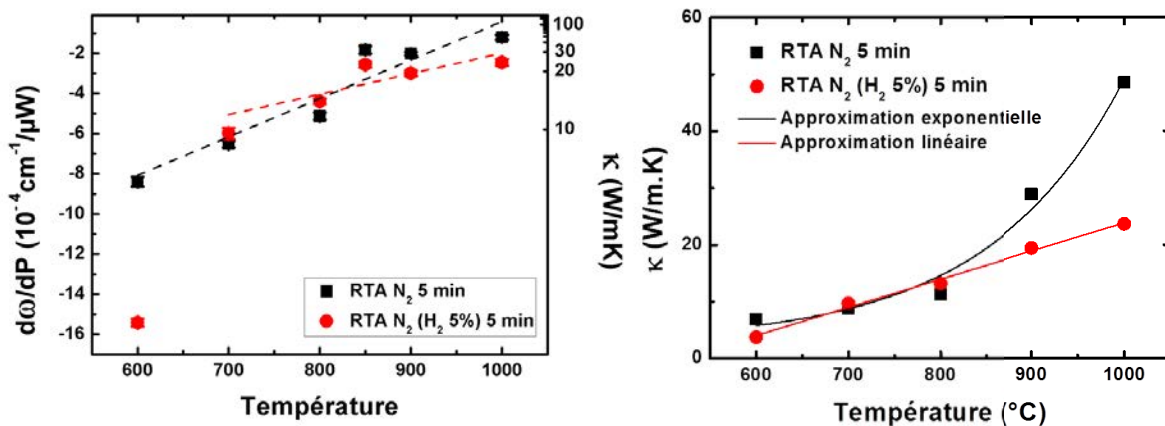


Figure 3.17 Evolution du paramètre $d\omega/dP$ et estimation de κ pour les recuits RTA sous N₂ et N₂ (H₂ 5%) en fonction de la température de recuit pour une rampe de 10 °C/s et un palier de 5 min

L'analyse de la conductivité thermique κ des couches recuites au RTA montre une différence non visible lors des analyses des contraintes (Figure 3.17). La variation de la conductivité thermique κ montre une évolution exponentielle pour les recuits sous N_2 alors qu'elle est linéaire pour les recuits sous N_2 (H_2 5%). Cette différence indique **une meilleure dissipation des phonons lors d'un recuit sans hydrogène. Cela est probablement dû à une croissance supérieure des grains de Si et donc à une diminution de la quantité de joints de grain. De ce fait, les recuits sans hydrogène doivent être préférés pour augmenter la taille des grains alors que les recuits sous hydrogène doivent être choisis pour conserver des grains de petite taille.**

Ici le N_2 (H_2 5%) a été choisi afin de diminuer la grande quantité de défauts et de joints de grain induite par l'utilisation de NP ainsi que de réduire la formation d'oxyde. A haute température ($T > 800$ °C), il en résulte des contraintes de compression plus faibles que lors d'un recuit N_2 . Cependant la valeur de Γ , qui est un marqueur de la qualité cristalline du matériau, n'est pas modifiée. Il est visible sur la Figure 3.17 que l'évolution de $d\omega/dP$ est plus lente que dans le cas du recuit sous N_2 . Cela est attribué à l'introduction d'atomes d'hydrogène dans la microstructure diminuant de ce fait la quantité d'oxyde et de lacunes par lesquelles les atomes de Si se déplacent pendant le frittage (diffusion en volume). A basse température (600 °C), la diffusion de ces derniers est faible et l'introduction d'hydrogène limite donc le degré de frittage. La valeur, calculée par régression linéaire, de $d\omega/dP$ est donc bien plus faible que pour un recuit sous N_2 . **L'augmentation de la conductivité thermique confirme que la cristallinité du matériau évolue sous cette couche superficielle d'oxyde.** Malheureusement, cette dernière empêchera le bon contact électrique entre le Si et les électrodes déposées à sa surface.

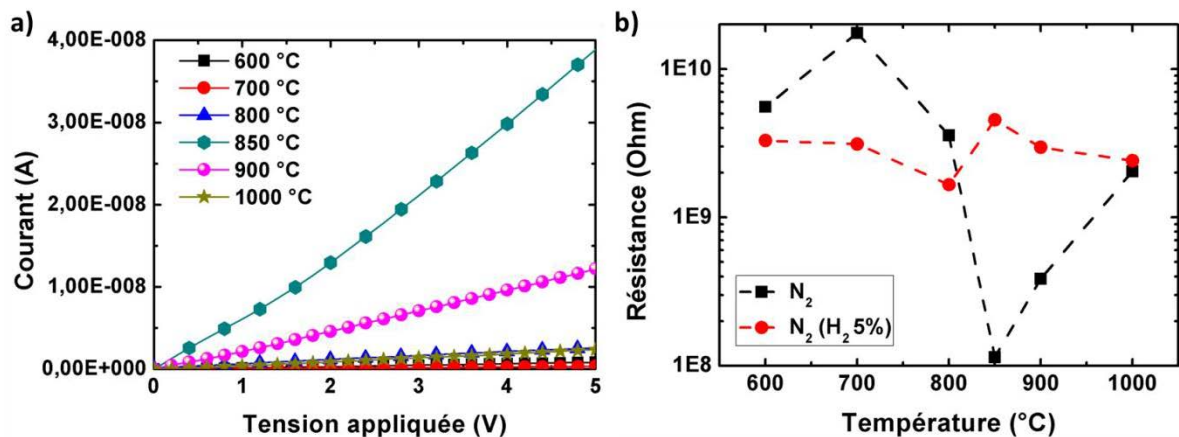


Figure 3.18 a) Courbes I(V) sous obscurité des couches imprimées après RTA sous. b) Résistance équivalente de la couche extraite des mesures I(V) en fonction de la température de recuit pour les deux atmosphères

Des mesures $I(V)$ ont été réalisées sur la diagonale de l'échantillon (~1 cm de distance entre les pointes) et sont montrées dans la Figure 3.18 a). Les courbes $I(V)$ montrent un comportement ohmique des couches. Cet effet est étonnant du fait que les nanoparticules ne sont pas dopées intentionnellement. Il est donc fort probable qu'un dopage résiduel soit présent ou alors que les couches se dopent à posteriori du recuit probablement par diffusion de sodium. Ces points nécessiteraient cependant d'être approfondis par des études SIMS et de mesures par effet Hall (des premières mesures ont été réalisées sans succès).

Les résistances équivalentes des couches sont elles aussi représentées (Figure 3.18 b).

Les résistances les plus faibles sont obtenues après un recuit à 850 °C sous N_2 . **La valeur de résistance pour cette température est au moins 30 fois inférieure à celle des autres échantillons.** Jusqu'à environ 800-850 °C le courant récolté augmente avec l'augmentation de la température de recuit, cela est cohérent avec un degré plus élevé de frittage des couches. Cependant, à plus haute température, le courant mesuré diminue (la résistance augmente). Cela peut être attribué à deux effets : la présence de fissures dans les couches et le degré d'oxydation. Les fissures imposent une distance plus grande à parcourir pour les charges et donc une plus grande résistance. Le degré d'oxydation des couches est, comme il a été observé par μ Raman, plus important avec une plus haute température de recuit. Il est intéressant de noter que la majorité des courbes $I(V)$ sont linéaires montrant un comportement ohmique. Cependant quelques-unes ne le sont pas ce qui indique un contact potentiellement Schottky (850 °C sous N_2) ou plus aléatoires (800 et 1000 °C sous N_2 (H_2 5%)) indiquant des problèmes de transport des porteurs liés à la présence de barrière, oxyde, et donc potentiellement à un effet tunnel. La prise de contact des électrodes en surface de la couche de Si imprimée et oxydée est un paramètre important pour la réalisation de dispositif. De ce fait, il est préférable de déposer directement les NP Si sur une électrode métallique pour créer un bon contact ohmique (section 4.2.2). La prise de contact d'une électrode supérieure (ZnO:Al) sur la couche de Si imprimée reste cependant difficile et un procédé original de collage entre 2 couches imprimées sur différentes électrodes sera détaillé dans la section 4.3. Ce dernier permet notamment de s'affranchir de ce problème.

D'après les résultats électriques, **il est préférable de réaliser les recuits sous N_2 à température modérée (<900 °C).** En effet, malgré la réduction de l'oxyde, et donc de la contrainte, grâce à l'hydrogène, la quantité de défauts (issue de Γ) reste équivalente sous atmosphère hydrogénée.

3.2.3.2 Influence de la cinétique du recuit sur la microstructure

La cinétique du recuit (rampe et durée du palier) est un paramètre important à intégrer pour l'étude du frittage. Une étude conjointe RTC/RTA est donc nécessaire afin de voir l'influence de la cinétique de recuit. Pour pouvoir comparer les deux méthodes de recuit, nous considérerons ici que les modes de chauffage sont équivalents : chauffage par radiation

IR. Il a cependant été vu plus haut que ce n'est probablement pas le cas. Des recuits RTC ont été réalisés pour différents temps et températures de palier (Figure 3.19).

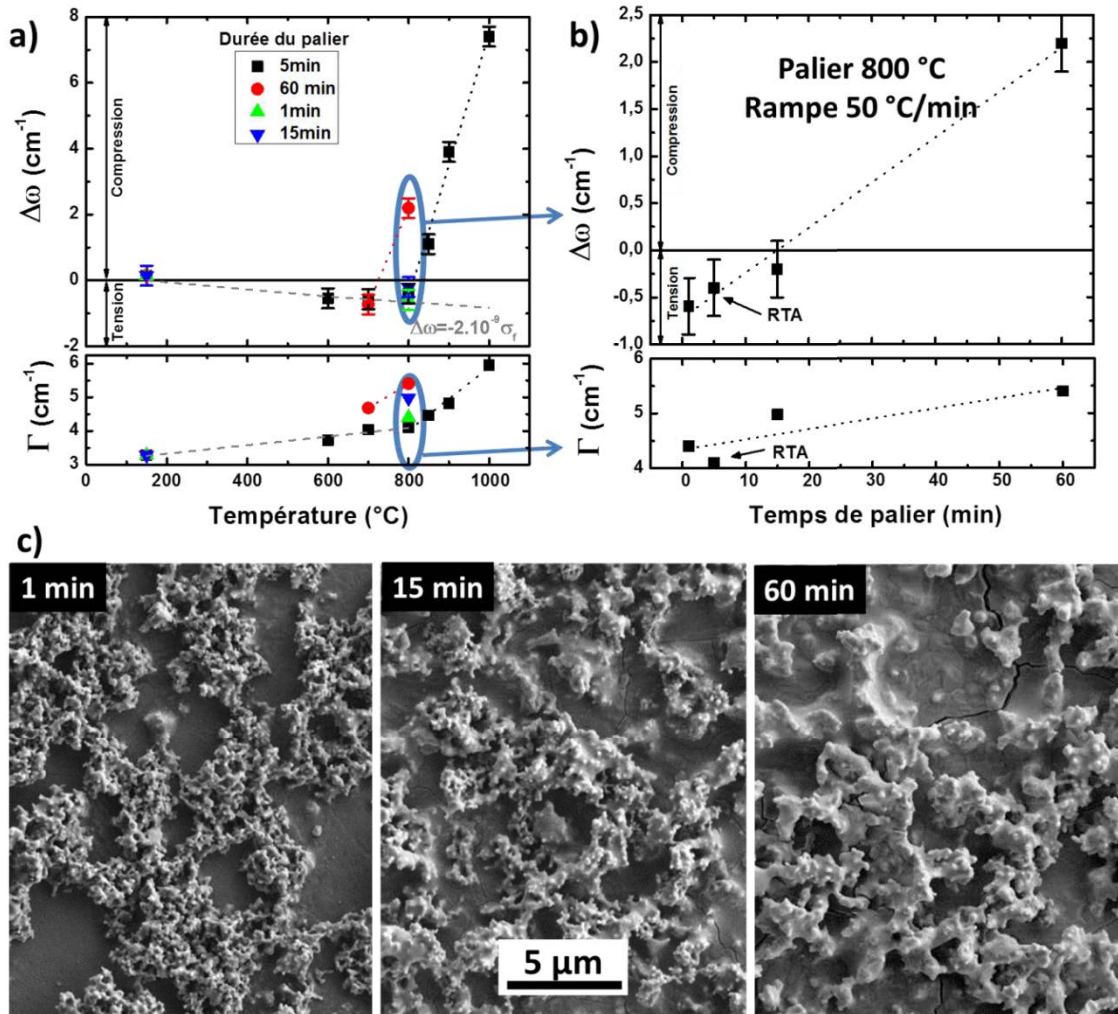


Figure 3.19 Evolution de la position ($\Delta\omega$) et de la largeur (Γ) du pic Raman (laser 488 nm) ainsi qu'une estimation des contraintes dans les couches pour un RTC : a) à différentes températures et paliers de quatre durées, b) à 800 °C de différentes durées : 1, 5, 15 et 60 min, sous N₂ et à 50 °C/min. c) Images MEB de 3 échantillons recuits à 800 °C à différents temps de palier.

Les mesures μ Raman montrent que **jusqu'à une température de 700 °C le temps de palier n'a quasiment aucune influence sur le déplacement du pic Raman** (Figure 3.19 a). Cela signifie **qu'à cette température la contrainte est principalement due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche de Si et le substrat en quartz (σ_f) et que l'oxydation est encore très limitée**. A 800 °C, la contrainte dans les couches varie linéairement en fonction du temps en passant de tension à compression (Figure 3.19 b). Les images MEB (Figure 3.19 c) montrent l'apparition de fissures dans l'échantillon recuit pendant 1 h à 800 °C confirmant ainsi le grand état de contrainte du système couche/substrat. Cet effet est dû à la formation d'oxyde qui contraint la couche. La fusion d'une première population de NP (Figure 3.11) pourrait être la cause de ce changement

de régime d'oxydation par l'apparition d'une phase liquide (NP Si fondues) augmentant très fortement la vitesse de diffusion de l'oxygène.

L'analyse Raman en fonction de la puissance d'excitation du laser semble indiquer que l'évolution de $d\omega/dP$ est linéaire avec l'évolution de la température de palier pour une rampe et une durée de palier fixe (Figure 3.20 a) mais aussi avec la durée du palier pour une température et rampe données (Figure 3.20 b).

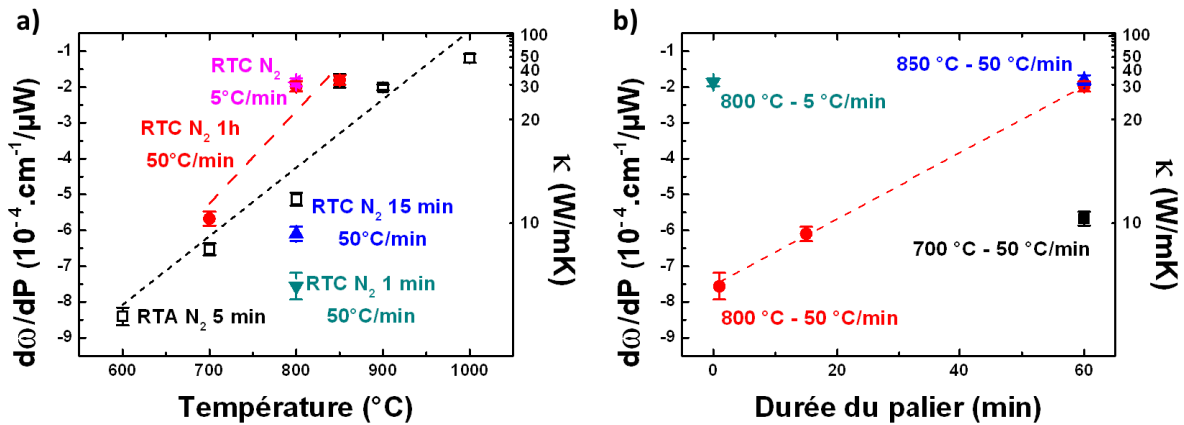


Figure 3.20 Evolution du paramètre $d\omega/dP$ et estimation de κ pour les recuits thermiques (sous N_2) en fonction de la température du palier (gauche) et de la durée du palier (droite). Les valeurs pour le RTA ne sont pas indiquées dans le graphe de droite, la variation de la durée du palier n'étant pas un paramètre investigué.

Concernant les mesures électriques, les résistances carré sont très élevées (de l'ordre de plusieurs $\text{M}\Omega$), ce qui rend très difficile leur mesure. Cela est attribué notamment à une plus grande quantité d'oxyde en surface empêchant le contact électrique entre les pointes et la couche de Si. Cette oxydation importante est provoquée par les composants de l'encre, une atmosphère qui manque de pureté et/ou une cinétique et des températures de recuit trop grandes favorisant la croissance de l'oxyde.

D'où l'intérêt d'un recuit microondes qui a été développé au CMP et qui est actuellement utilisé pour réduire les temps et températures de recuit. Cette utilisation présente un potentiel intéressant pour diminuer la formation d'oxyde.

3.3 Evaluation du recuit microondes 2,45 GHz

Le terme microondes définit des ondes électromagnétiques dont la fréquence se situe entre 300 MHz et 300 GHz, soit des longueurs d'onde entre 1 m et 1 mm respectivement (Figure 3.1). Certaines fréquences sont typiquement utilisées pour le traitement des matériaux : 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz et 24,125 GHz. Dans cette étude, un générateur de microondes à 2,45 GHz a été utilisé. Ces ondes sont transmises à l'intérieur d'une cavité par

un guide d'onde dont les dimensions sont fixées par la fréquence du rayonnement EM. Ses dimensions permettent de multiples réflexions de l'onde sur les parois internes du guide.

Les fours microondes peuvent être classés en deux catégories principales : monomode et multimodes, en fonction de la forme et des dimensions de leur cavité. Les cavités monomodes ou résonantes ont des dimensions particulières, généralement une dizaine de centimètres de large et une longueur de l'ordre du mètre, ajustées par des pistons mobiles. Elles ne permettent qu'un seul mode de propagation et ne laissent passer que certaines longueurs d'onde provoquant ainsi la création d'interférences constructives et de phénomènes de résonance électromagnétique. Théoriquement et/ou en s'appuyant sur des simulations il est donc possible de déterminer la distribution exacte des champs électrique et magnétique dans la cavité. Il est ainsi possible d'utiliser préférentiellement un type de champ. L'inconvénient majeur est que seuls de petits échantillons peuvent être recuits et que ce procédé n'est donc pas applicable pour l'électronique imprimée grande surface. Les cavités multimodes possèdent à l'opposé des dimensions variables plus importantes que le guide d'onde. Les ondes y subissent de réflexions multiples et le champ y est donc continu quoiqu'hétérogène. Un brasseur d'onde est généralement utilisé afin d'homogénéiser la distribution du champ par un phénomène de réflexion. Ces cavités ne possédant pas de taille maximale critique, elles ouvrent donc la voie aux recuits μW très grande surface qui sont visés dans cette étude.

3.3.1 Principe physique du recuit microondes

Les méthodes de frittage classiques impliquent l'utilisation de résistances chauffantes/irradiantes et/ou un chauffage par convection. Par la suite le transfert de chaleur se fait depuis l'extérieur vers l'intérieur du matériau par des mécanismes de conductivité thermique assez lents. Pour les recuits microondes, le mécanisme de chauffage est fondamentalement différent. Il prend place via absorption du champ microonde, on parle aussi de couplage, par le matériau dans tout son volume et cette énergie électromagnétique est ensuite convertie en énergie thermique. Tous les matériaux n'absorbent pas de pareille manière les microondes (μW) (Figure 3.21).

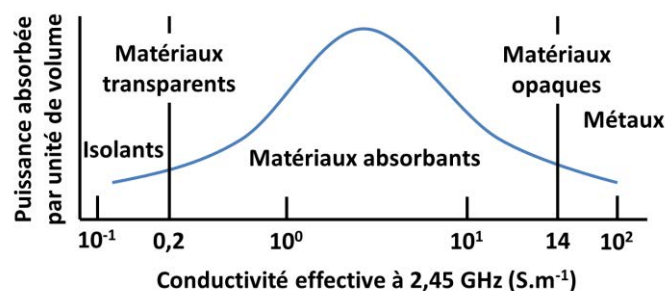


Figure 3.21 Absorption de l'énergie microondes en fonction de la conductivité électrique

Il est bien connu que les métaux, sous leur forme massive et à température ambiante, sont opaques aux μW , les matériaux ayant des constantes diélectriques très faibles γ sont transparents alors que les autres matériaux (constante diélectrique modérée à importante) sont de bons absorbeurs. (Savary 2011)

Une équation définit la puissance μW absorbée P_{abs} par unité de volume (P en W/m^3) en fonction des champs électrique E et magnétique H

$$P_{abs} = 2\pi\nu(\varepsilon_0\varepsilon_{eff}''E^2 + \mu_0\mu_{eff}''H^2) \quad \text{Equation 3.15}$$

où ν est la fréquence, $\varepsilon_{eff}'' (= \varepsilon_{polarisation}'' + \varepsilon_{conduction}'')$ et μ_{eff}'' les facteurs de perte diélectrique et magnétique effectifs respectivement. La puissance microonde absorbée est proportionnelle à la fréquence et aux pertes diélectriques et magnétiques ainsi qu'aux carrés des champs électrique et magnétique dans l'échantillon. Naturellement, plus la puissance absorbée est grande plus le chauffage est efficace.

Par ailleurs, l'absorption d'une partie de l'énergie électromagnétique incidente provoque une modification de E et H . Deux autres paramètres nécessaires doivent être introduits, le facteur de pénétration D_p (Equation 3.16) et l'épaisseur de peau δ (Equation 3.17). Ils représentent la profondeur de pénétration dans le matériau pour que E soit réduit de $1/e (=0,368)$ et H de $1/2e$ respectivement.

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi\sqrt{2\varepsilon_r}} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)^{-1/2} \quad \text{Equation 3.16}$$

où λ_0 est la longueur d'onde des μW , ε_r la permittivité relative du milieu de propagation ($\varepsilon/\varepsilon_0$), ε' la partie réelle de la permittivité complexe.

$$\delta = 1/\sqrt{\pi\mu\nu\sigma} \quad \text{Equation 3.17}$$

où μ est la partie réelle de la perméabilité.

Ce dernier paramètre défini par l'Equation 3.17 est plus largement utilisé que le facteur de pénétration et s'exprime généralement en micromètres. Pour les métaux ce paramètre est généralement de l'ordre du micromètre à 2,45 GHz. C'est pourquoi les matériaux métalliques dans leur forme massive et à température ambiante sont opaques aux μW . Cependant en utilisant des nanoparticules, le volume entier peut donc être parcouru par ces ondes. C'est

pourquoi depuis quelques années, les μW sont aussi utilisées pour le frittage de poudres métalliques (Agrawal 2000).

Dans le cadre de l'électronique imprimée, l'utilisation des nanoparticules rend particulièrement intéressant l'usage des μW (Cauchois et al. 2012; Perelaer et al. 2008). Concernant le silicium, l'utilisation des μW semble encore plus intéressante. En effet, premièrement le Si couple avec les μW . Ce type de recuit a été utilisé pour ce matériau à plusieurs reprises dans le milieu de la microélectronique pour diverses applications :

- recristallisation du a-Si classique (Ahn et al. 2002; Choi et al. 1999; Choi et al. 1998; Fong et al. 2009; Lee et al. 1997) ou induite par l'aluminium (Rao and Sun 2004),
- l'activation des dopants dans le c-Si (Alford et al. 2009; Kowalski et al. 2007),
- ou encore le collage de deux wafers (Alford et al. 2008; Thompson et al. 2002).

Dans tous ces cas, il a permis soit de diminuer les temps de cycle ou les températures des procédés de fabrication, soit d'améliorer les performances des matériaux fabriqués. Le Si étant un matériau semiconducteur son couplage aux microondes est modulé par le niveau de dopage. A 2,45 GHz, l'épaisseur de peau est d'environ 1240 μm pour le silicium intrinsèque (concentration en impuretés $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) alors qu'elle est seulement d'environ 120 nm pour le silicium fortement dopé (concentration en impuretés $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Par contre, l'absorption du champ électrique et donc le chauffage se trouvent fortement améliorés dans le cas de Si dopé de par une conductivité électrique nettement supérieure.

Dans le silicium cristallin aucun dipôle permanent n'est présent et le chauffage par le champ magnétique est donc exclu (Vaucher et al. 2006). Les premières fréquences de vibration du réseau cristallin se trouvent dans la région IR (aux alentours de 18000 GHz) (Afsar and Chi 1994), **l'absorption des microondes est donc limitée aux interactions entre le champ électromagnétique et les porteurs libres intrinsèques et extrinsèques.**

Pour du Si intrinsèque (i-Si) très peu d'électrons sont présents dans la bande de conduction. Le couplage est donc faible. Une élévation initiale de la température par d'autres moyens est nécessaire afin de créer des porteurs thermiques libres. Durant les expériences réalisées ci-dessous, il a été observé que le matériau commence à coupler à des températures d'environ 600 °C (observation de la distribution de température par la caméra CCD : la température de l'échantillon est plus importante que celle du milieu environnant). La densité d'électrons dans la bande de conduction N_{cb} en fonction de la température peut être calculée par l'Equation 3.18 (Table 3.3) (Sze 1981).

$$N_{cb} = \frac{2^{5/2}(m\pi k_B)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad \text{Equation 3.18}$$

où m étant la masse d'un électron, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la température absolue et E_g l'énergie de la bande interdite.

Une densité d'électrons libres de 10^{16} cm^{-3} correspond à une résistivité d'environ 1 ohm.cm. Au-dessus d'une température de 450 °C, cette limite est franchie et le chauffage μW devient plus performant avec un meilleur couplage du Si (partie grisée de la Table 3.3).

Table 3.3 Concentration d'électrons dans la bande conduction N_{cb} à la température T

T (K)	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
T (°C)	27	127	227	327	427	527	627	727	827
N_{cb} (cm^{-3})	$1,4 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$9,8 \cdot 10^{15}$	$3,7 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	$2,6 \cdot 10^{17}$	$5,3 \cdot 10^{17}$

A l'opposé lorsque le Si est dopé, des porteurs libres existent déjà soit dans la bande de conduction (électron, dopage de type n), soit dans la bande de valence (trous, dopage de type p) et peuvent donc participer au couplage via l'absorption du champ électrique. Cependant, la conductivité du Si dopé étant plus élevée, les μW pénètrent moins profondément dans le matériau (Equation 3.17) et la puissance réfléchiée augmente (Bykov et al. 2011).

3.3.2 Description du four microondes et des procédés expérimentaux utilisés

L'étude suivante a été réalisée avec une cavité multimodes de dimensions $430 \times 430 \times 490 \text{ mm}^3$ équipée d'un magnétron fournissant une puissance de 600 à 6000 W à une fréquence de 2,45 GHz, d'un système de refroidissement et d'un guide d'onde fournis par SAIREM (Figure 3.22). Plusieurs types de chauffage peuvent être appliqués lors des recuits μW dans cette cavité : les chauffages direct, indirect et hybride (Figure 3.23).

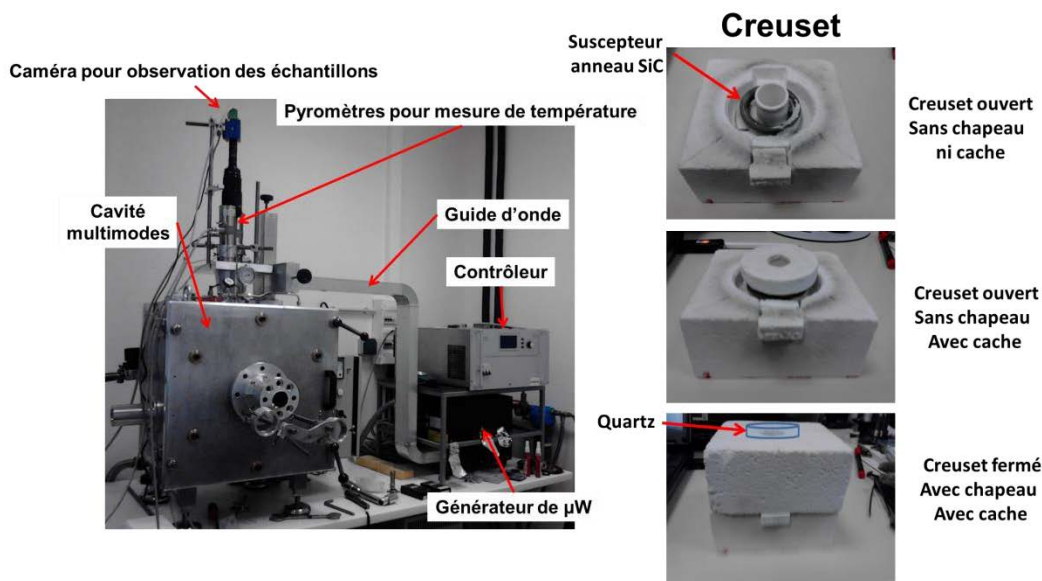


Figure 3.22 Installation microondes et photos du creuset utilisé pour les recuits microondes.

On parle de chauffage direct quand le matériau est directement chauffé par l'absorption des μW . Bien-sûr ce type de chauffage n'est possible que pour les matériaux absorbants les μW dès la température ambiante. Il en résulte un gradient thermique inversé par rapport à un recuit thermique classique : la température est plus élevée au centre de l'échantillon qu'aux bords. Lorsqu'on souhaite recuire un matériau opaque ou transparent aux μW il est nécessaire d'ajouter un élément les absorbant et réémettant des rayonnements IR : c'est ce qu'on appelle un suscepteur. Ce type de chauffage est nommé indirect. Il en résulte un gradient thermique équivalent à ceux mis en cause dans les RTC. Enfin, il est possible de cumuler les deux : un matériau absorbant les μW et un suscepteur : c'est ce qu'on appelle le chauffage hybride. Il en résulte un gradient thermique presque nul au sein de la pièce à fritter.

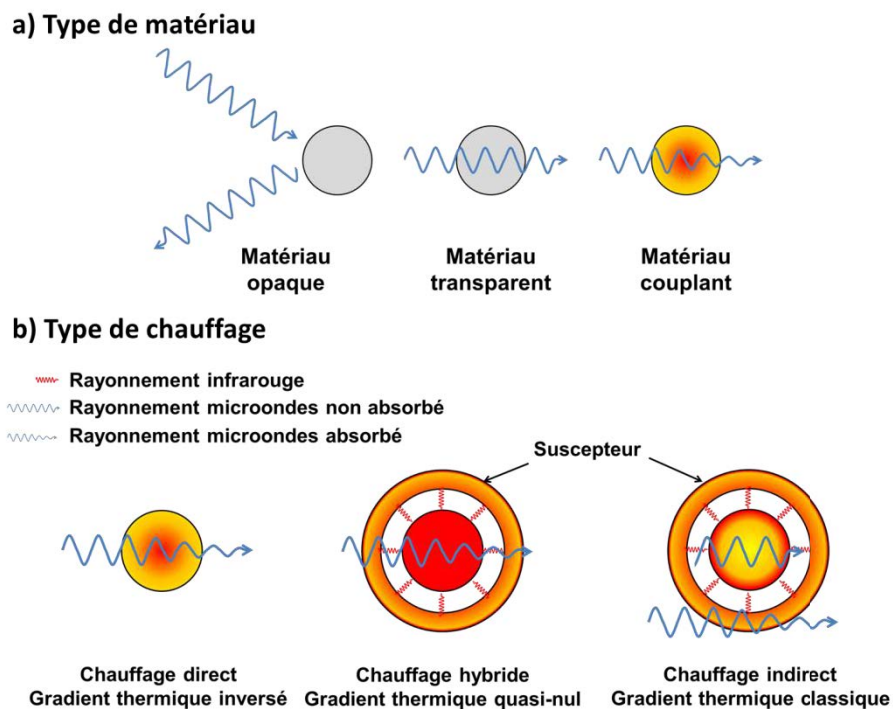


Figure 3.23 Schémas explicatifs : a) des types de matériaux et b) des types de chauffages microondes

Le chauffage hybride s'est avéré obligatoire étant donné les dimensions des échantillons ($\sim 10 \times 10 \text{ mm}^2$) par rapport à la taille de la cavité et le faible couplage des nanoparticules de Si utilisées dans cette étude. Un anneau de SiC fabriqué à l'ENSM-SE a été utilisé comme suscepteur. Un creuset spécifique a été fabriqué pour ce travail afin d'assurer une chaleur suffisante et sa bonne homogénéité sans toutefois perturber les mesures de température par pyrométrie (Figure 3.22). Les échantillons sont posés à plat dans le creuset central en alumine lui-même placé au centre de matériaux réfractaires. L'anneau de SiC est placé autour du creuset en alumine. Un chapeau et un cache, tous deux possédant une cheminée, viennent couvrir ce creuset et bloquer les émissions du suscepteur qui sont autant de lumière parasite pour la mesure par pyrométrie. Enfin, un quartz vient surplomber le tout afin de

diminuer les mouvements de gaz chaud (effet mirage) qui viennent gêner la mesure de température et l'observation de l'échantillon par la caméra CCD.

Avant chaque mesure une étape de calibration des pyromètres est réalisée grâce à un cristal de germanium ($<1 \text{ mm}^2$) posé sur l'échantillon (Žymelka et al. 2011). A $938 \text{ }^\circ\text{C}$, lorsque le cristal de Ge fond, l'émissivité de l'échantillon est calibrée pour le pyromètre basse température (Ircon 5G-1007). Le pyromètre haute température (Ircon 5G-3015) est lui calibré à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide du premier pyromètre. Cette étape de calibration est réalisée au minimum deux fois afin de minimiser les erreurs de mesure de température.

Il est nécessaire d'éviter la formation d'oxyde afin de permettre le frittage des NP à plus faible température. Pour cela, tous les recuits présentés ci-dessous ont été réalisés dans l'atmosphère la plus pure possible. Deux vides primaires ($1-2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$) et remplissages d'azote (pureté 99,995 %) sont réalisés avant tout recuit.

3.3.3 Résultats et comparaison avec les procédés de recuit thermique

Afin de vérifier si le recuit μW permet un gain en température ou temps de recuit pour la réalisation de couches minces de Si à partir de NP, les propriétés desdites couches doivent être comparées à partir d'une référence. Dans notre cas, cette référence sera principalement le recuit RTA sous azote. Ponctuellement, le RTC pourra être utilisé.

3.3.3.1 Rôle de la chimie de surface

Le recuit μW a été appliqué à des couches de nanoparticules oxydées (obtenues par PECVD et déposées par « spin coating »). La rampe moyenne correspond à environ $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et aucun palier à la température maximale n'a été appliqué. Dans le Figure 3.24 les résultats sont comparés avec un RTC sous argon, un palier de 1 h et rampe de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. (Drahi et al. 2011a).

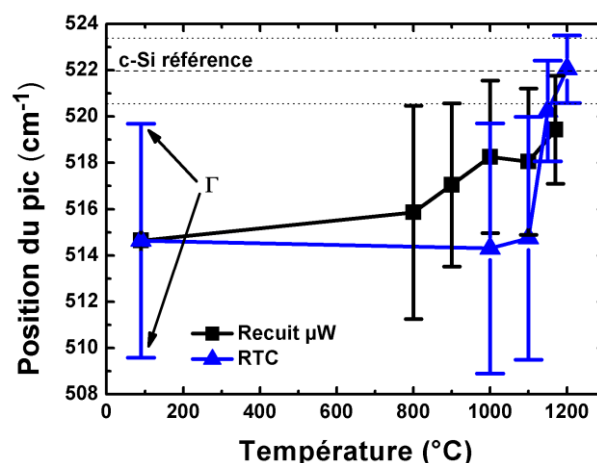


Figure 3.24 Position du pic Raman et sa largeur Γ (barre verticales) pour recuit μW (sans palier) et RTC (palier 1h) sous atmosphère inerte : azote et argon respectivement. Paramètres de la mesure : laser 488 nm, filtre D0.6, ouverture 100 μm .

Lors de recuit RTC, la chaleur est diffusée dans le matériau par conduction thermique. La capacité du matériau à conduire cette énergie est donc primordiale. Le Si massif possède une conductivité thermique (~ 148 W/mK) élevée permettant une bonne conduction de la chaleur comparée à son oxyde (quelques W/mK). L'oxyde en surface des NPs de Si agit comme une barrière de conduction de la chaleur, c'est pourquoi les RTC nécessitent une cinétique lente (recuit de quelques heures). Un gradient thermique est donc présent entre l'extérieur et l'intérieur de la NP. D'après la Figure 3.24, aucun changement n'est observé jusqu'à 1100 °C, température à laquelle une modification morphologique du matériau visible au MEB et détectable par Raman dû à la réduction de l'oxyde de silicium en surface par le silicium.

Pour le recuit μ W, les analyses Raman montrent un déplacement du maximum et une réduction de la largeur à mi-hauteur du pic Raman à partir de 800 °C (Figure 3.24) **contre 1150 °C pour le RTC) et des temps de recuit bien plus courts** (pas de palier contre palier de 1 h). Plusieurs hypothèses sont avancées pour comprendre cet effet. Premièrement, le chauffage μ W utilisé étant hybride il est attendu que le gradient thermique dans le matériau soit minime. Si la couche d'oxyde joue un rôle d'isolant thermique, c'est dans le sens inverse : elle empêche la chaleur de s'évacuer depuis le centre des particules. De ce fait la température pourrait être plus élevée au centre de la nanoparticule qu'à l'extérieur de la couche d'oxyde. Deuxièmement, des arcs électriques (provoqués par l'accumulation de charges) entre les grains métalliques séparés par une couche d'oxyde peuvent être créés ouvrant ainsi un chemin de percolation pour les porteurs de charges. Le mouvement de ces derniers sous l'effet du champ électrique pourrait provoquer un courant induit et donc un échauffement supplémentaire (Savary 2011).

Cependant, les résultats électriques montrent **que la conductivité des couches obtenues par μ W est très faible** (de l'ordre du pA pour un recuit à 1170 °C) **bien inférieure à celles obtenues par RTC** (de l'ordre de quelques centaines de pA). Cela est sans doute attribuable à la différence de temps de palier (pas de palier pour le recuit μ W et 1 h pour le RTC).

3.3.3.2 Résultats principaux

Bien que ce travail sur les NPs Si oxydées (*AE1*) montre l'avantage indéniable du recuit μ W sur le RTC, les propriétés finales (principalement les propriétés électriques) des couches minces obtenues ne sont cependant pas à la hauteur des besoins et des espérances. Ce recuit a donc aussi été appliqué aux couches imprimées (*MeI3*) montrant une température de frittage plus faible. (Drahi et al. 2013b)

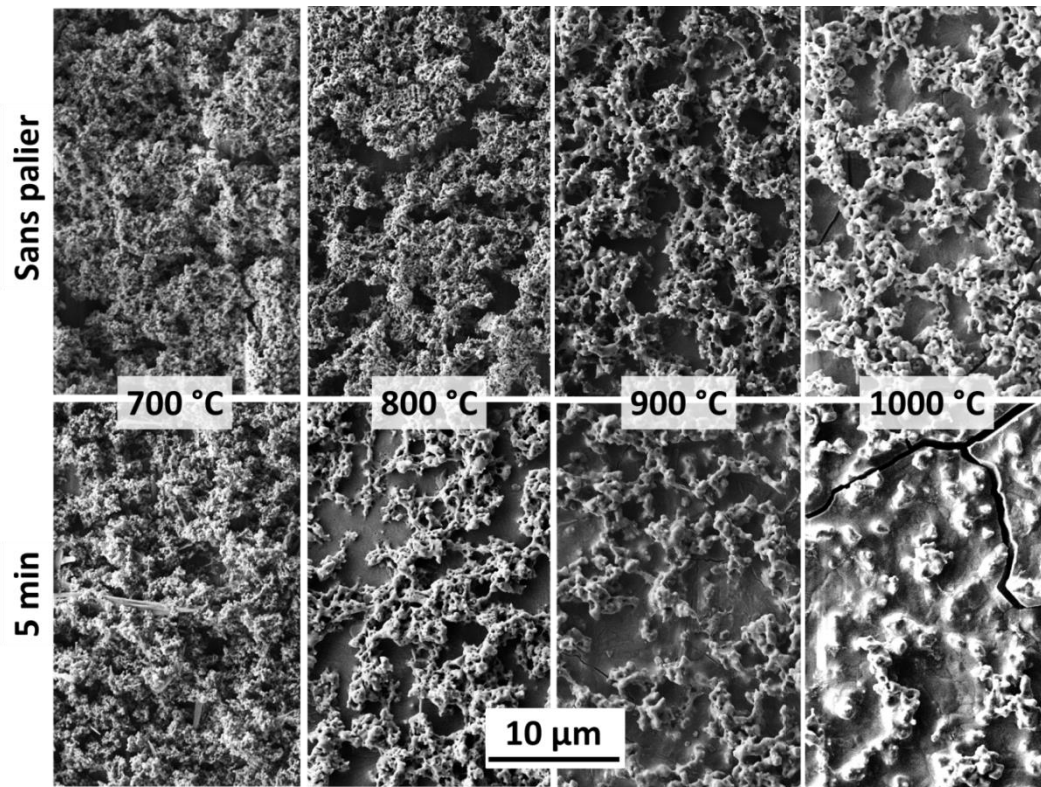


Figure 3.25 Images MEB des couches recuites sous azote par μ W avec et sans palier

Des couches minces ont été imprimées selon le procédé décrit dans le chapitre 2 et recuites dans la cavité microondes sous N_2 , selon 4 températures : 700, 800, 900 et 1000 °C, et 3 temps de palier : sans palier, 5 min et 15 min. Des analyses MEB et Raman ont été menées sur ces échantillons et sont présentées dans les Figure 3.25 et Figure 3.26 respectivement.

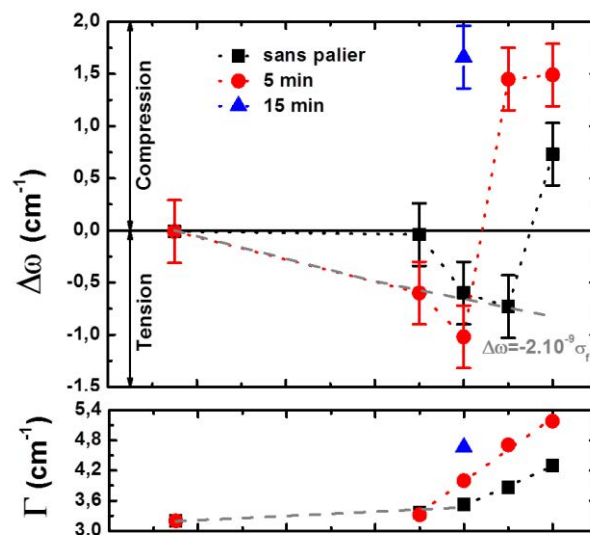


Figure 3.26 Variation de la position du pic Raman $\Delta\omega$, sa largeur Γ et une évaluation des contraintes dans la couche pour recuit μ W sous azote sans palier et avec palier de 5 min (+ 15 min pour recuit à 800 °C).

Les mêmes observations générales que pour les recuits RTA/RTC s'appliquent au recuit μW . Dès 700 °C (palier de 5 min), la microstructure évolue avec un déplacement $\Delta\omega$ positif caractéristique de contraintes de tension. Le déplacement $\Delta\omega$ change de signe avec l'augmentation de la température (apparition de contraintes de compression). En même temps, la largeur du pic Raman I augmente. Finalement les fortes contraintes provoquent l'apparition de fissures dans les couches.

Table 3.4 Comparaison des valeurs de contrainte estimées par μRaman (Equation 3.7), pour recuits RTA et μW (sous N_2) et valeurs théoriques σ_f calculées par l'Equation 3.14.

σ (GPa)	Température de recuit			
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
σ recuit RTA N_2 - 5 min	0,285	0,200	-1,950	-3,700
σ recuit μW N_2 - 5 min	0,3	0,51	-0,725	-0,745
σ_f théorique	0,286	0,328	0,370	0,413

Le même scénario semble donc se réaliser lors d'un recuit μW que celui expliqué pour les recuits RTA. Il est cependant nécessaire de comparer les deux recuits plus finement. La Table 3.4 regroupe les valeurs des contraintes, estimées par μRaman , pour les recuits RTA et μW sous N_2 avec un palier de 5 min. Quelques différences sont tout de même notables.

A haute température (>800 °C), les déplacements Raman, donc **les contraintes, sont bien plus élevées après RTA que pour le recuit μW** . Cela est attribué à une oxydation moins importante. Une valeur seuil de contrainte (~750 MPa) semble même atteinte.

A basse température (<800 °C) alors que les déplacements Raman sont équivalents, les largeurs à mi-hauteur des pics (I) sont plus faibles pour le recuit μW . Ceci indique une meilleure cristallinité et une quantité de défaut plus faible (Falkovsky and Camassel 2000). Cela se confirme avec une meilleure conductivité thermique de ces couches (Figure 3.27).

Une analyse de la conductivité thermique (κ) des échantillons confirme les observations liées aux contraintes (Figure 3.27) pour les échantillons recuits par RTA. Aucun changement de κ n'est observé entre 700 et 800 °C pour le recuit μW sans palier. **Les échantillons recuits par μW montrent une évolution exponentielle de κ avec une croissance plus rapide que celle des échantillons recuits par RTA.** Il y a une nette augmentation de κ avec l'augmentation du temps de palier.

Une hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène est basée sur la théorie du frittage (section 1.2.5.3) et la taille des grains. La conductivité thermique des couches recuites par μW étant nettement plus élevée que celles recuites par RTA/RTC, nous pouvons supposer que **la taille des grains est bien supérieure**, ce qui est confirmé par la meilleure dissipation des phonons. **Cela peut être le cas si les mécanismes de frittage favorisés lors du recuit μW**

sont non densifiants. Cette hypothèse demande à être vérifiée via des analyses de taille de grain (DRX, EBSD).

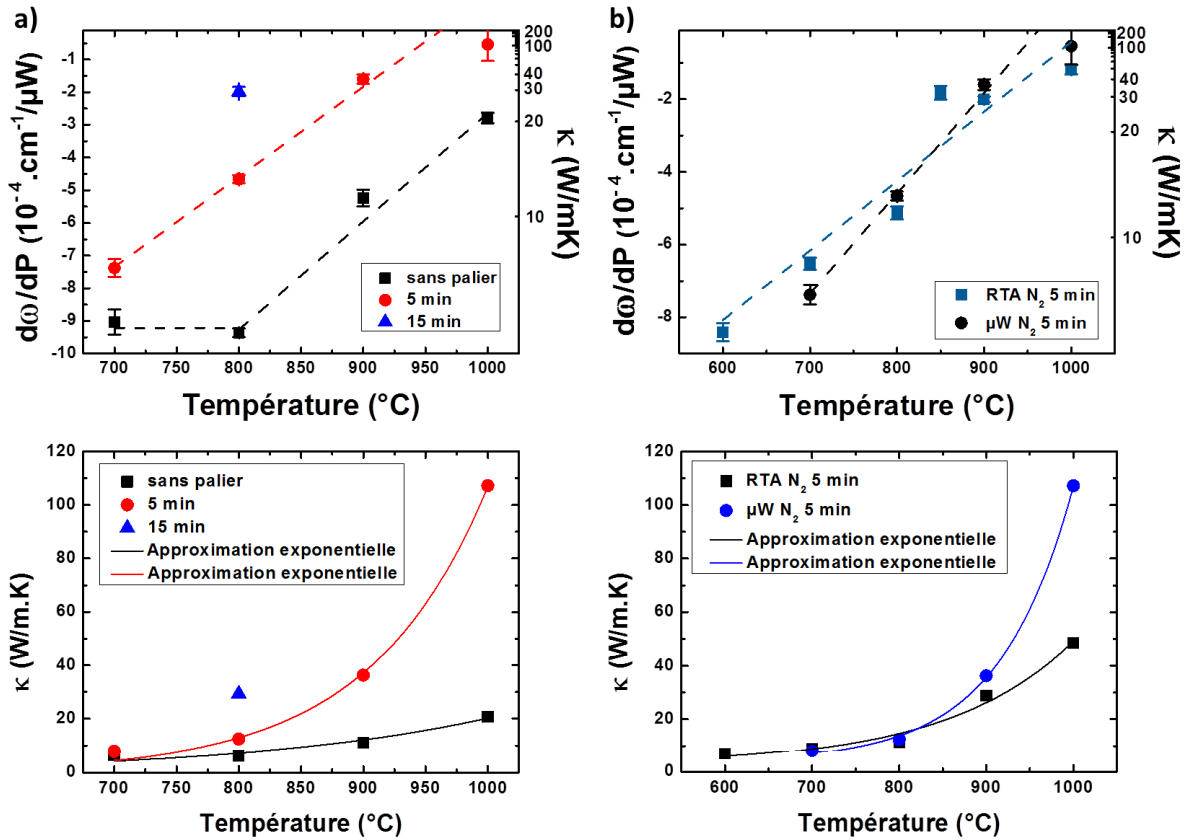


Figure 3.27 a) $d\kappa/dT$ et estimation de κ pour le recuit μW et b) comparaison pour un palier de 5 min avec RTA. (Drahi et al. 2013b)

La conductivité thermique des couches recuites par μW n'augmente plus rapidement que celles recuites par RTA/RTC qu'à partir de 800°C . C'est autour de cette température (ou un peu en-dessous) que la température de la couche de silicium est supérieure à celle de l'environnement (observation caméra CCD et mesure de température par les pyromètres). Les thermo-porteurs participent donc à l'absorption du champ électromagnétique et la chaleur émise par leur thermalisation ou leur mouvement sous le champ électrique permet d'augmenter la température du matériau et/ou à apporter de l'énergie pour activer les mécanismes de frittage.

Le changement de signe des contraintes observés lors des recuits RTA/RTC (Figure 3.14 et Figure 3.19) est encore observé et attribué aux mêmes raisons : différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche mince lors du refroidissement, ainsi qu'une oxydation des couches à partir de 800°C .

Les contraintes de compression observées pour $T > 800$ °C sont néanmoins plus faibles. **Cela peut s'expliquer par des grains de plus grosse taille dont la mise en compression par la croissance d'oxyde aux joints de grain est donc plus faible.**

L'étude des propriétés électriques s'avère nécessaire afin de déterminer quel recuit permet de fabriquer les couches avec les meilleures propriétés (Figure 3.28).

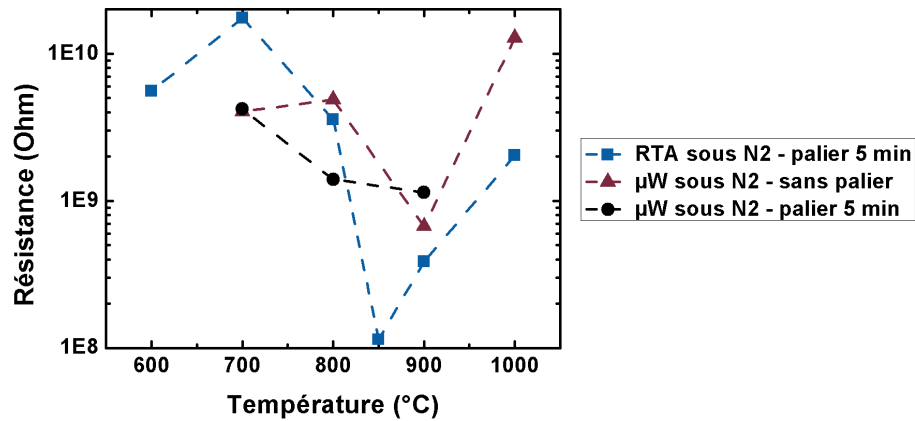


Figure 3.28 Résistance équivalente des couches calculée à partir des mesures $I(V)$ pour recuit μW et RTA sous N_2

La comparaison des courants mesurés avec ceux des couches recuites sous N_2 par RTA (Figure 3.18) montre **que la conductivité des couches recuites par μW est légèrement plus faible que par RTA.** Les courbes $I(V)$ sont aussi quasi-linéaires. Cependant, il est fortement suspecté, étant donné la plus faible oxydation observée par μR aman pour ce type de frittage, que des recuits μW à 850 °C sans et avec palier de 5 min pourraient donner les meilleurs résultats de conductivité électrique. Pour $T > 800$ °C, le mauvais vide ($1-2 \cdot 10^{-1}$ mbar) et la présence de contaminants provenant du creuset (Annexe D) provoquent une oxydation des matériaux et donc une apparition de contraintes de compression dans les couches. Encore une fois à très haute température ($T > 900$ °C) des fissures apparaissent dans la couche rendant compliqué le transport des porteurs de charge.

L'oxydation des couches est en partie provoquée par la présence de contaminants issus de l'encre. Ce point bloquant est amélioré par le recuit microondes, cependant les temps encore longs de chauffage ne permettent pas de s'affranchir de la cinétique d'oxydation. Un nouveau type de recuit, le recuit photonique, possède une cinétique très rapide ne permettant pas l'oxydation. Il est donc particulièrement intéressant pour le frittage du silicium. De plus, ce recuit est sélectif, ce qui permet le frittage des couches imprimées sans provoquer l'échauffement du substrat. Il a donc un potentiel très prometteur pour l'électronique imprimée sur substrats flexibles.

3.4 Recuit photonique

Le recuit photonique est développé par Novacentrix (ex Nanotechnologies). L'échauffement se produit en exposant les couches imprimées à un flash lumineux de haute intensité, de faible durée (<10 ms) et de large longueur d'onde (**lampe Xénon**). L'avantage premier de cette méthode est que la longueur du pulse et donc l'énergie dissipée sont très faibles. De ce fait, il y a dissipation de chaleur dans le substrat sans augmentation de température, ce qui permet l'utilisation de substrat plastique. Le deuxième avantage est la **rapidité du procédé**, quelques ms pour de grandes surfaces (~200 cm² par lampe longue de 10 cm). Elle permet de réaliser des recuits en atmosphère non contrôlée car la cinétique d'oxydation est plus lente que celle du recuit.

Les expériences présentées ici ont été réalisées sur deux équipements distincts : le Pulseforge 3300 (pour matériaux semiconducteurs) à Austin (Texas, Etats-Unis d'Amérique) dans le cadre d'un accord entre l'entreprise Novacentrix et l'ENSM-SE et le Pulseforge 3200 (pour matériaux métalliques) dans les locaux du CMP (Figure 3.30). Toutes les caractérisations ont ensuite été réalisées au CMP.

3.4.1 Principe physique du recuit photonique

Les flashes lumineux sont obtenus à partir d'une décharge capacitive créant des pulses électriques (Figure 3.29).

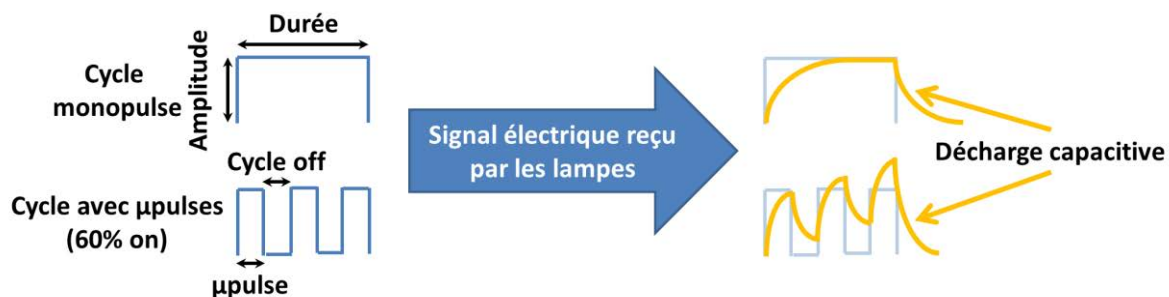


Figure 3.29 Principe de fonctionnement des pulses du recuit photonique

Plusieurs paramètres peuvent être modifiés en fonction des matériaux, des substrats et des puissances et énergies voulant être appliquées : l'amplitude du pulse (en V), la durée du pulse (en μ s-ms) qui peut être formé d'un pulse ou de plusieurs μ pulses, le nombre de μ pulses (pulse de quelques μ s) et le rapport cyclique (quand des μ pulses sont utilisés). A partir de ces valeurs, la puissance et l'intensité fournies peuvent être calculées.

L'amplitude est un paramètre important car elle doit être suffisante pour permettre l'échauffement de la couche mince sans endommager le substrat. **Elle joue principalement sur la puissance fournie.** Le ratio de μ pulse varie de 0,1 à 1. Les durées des pulses peuvent

varier de 30 μs à environ 1 ms. Ce recuit étant basé sur le déséquilibre thermique (la cinétique du procédé est très rapide et ne permet donc pas qu'un équilibre thermique s'installe entre la couche mince et le substrat. De ce fait, les théories classiques de diffusion thermique ne peuvent s'appliquer) entre la couche de NP et le substrat, un pulse trop long peut endommager le substrat en permettant l'installation d'un équilibre thermique et ainsi la diffusion thermique. En effet, **plus la durée d'un pic est importante plus l'énergie fournie est élevée**. En faisant varier ce paramètre il est aussi possible de faire varier le spectre d'émission des lampes xénon. Il est aussi possible d'utiliser des lampes équipées d'un filtre anti-UV. La versatilité de cet outil est donc importante pour son utilisation dans le domaine de l'électronique imprimée où un grand nombre de matériaux et de substrats sont utilisés ; notamment des polymères dégradés par les UV.



Figure 3.30 Photographie de l'équipement PulseForge 3300 utilisé pour les recuits photoniques de NPs Si (gauche) et schéma explicatif du four (West et al. 2012)

La partie principale de l'équipement est composée par la lampe et les miroirs réorientant les flashes lumineux vers les échantillons passant sur un convoyeur (Figure 3.30). Une seconde partie est constituée par l'armoire électrique qui permet de fournir et contrôler la puissance des pulses. Enfin un ordinateur équipé d'un logiciel de simulation du procédé de recuit permet de définir le profil des pulses électriques fournis aux lampes.

3.4.2 Résultats des recuits photonique

Des expériences préalables à partir des encres *Mel1* (riche en NaDBS) et *ICGp* ont pu être réalisées au sein de l'entreprise Novacentrix (Austin, Texas) sur le modèle PulseForge 3300 (Annexe E). Des tensions de 340 à 620 V avec des durées de pulses de 140 à 1400 μs ont été appliquées. Les caractérisations MEB, électriques et μRaman ont ensuite été réalisées au CMP. Concernant l'encre *ICGp*, **la présence d'une couche d'oxyde en surface des NP Si empêche le frittage par cette méthode de recuit**. Pour l'encre *Mel1*, **la formation d'une couche carbonée (comme celle observée par RTA et RTC) est très fortement réduite, voire inexistante**. Cependant, la contamination des couches reste très importante et ces couches ne sont donc pas fonctionnelles.

Une étude sur l'encre MeI_3 a pu être menée au CMP sur le PulseForge 3200. Tous les recuits ont été réalisés dans une chambre sous He. Cinq formes de pulses ont été testées et sont décrites dans la Table 3.5. Chacune a été appliquée 1 fois, 2 fois et 5 fois. Seules les images MEB pour un pulse sont montrées dans la Figure 3.31, les morphologies n'évoluant pas visuellement en fonction du nombre de fois où le procédé a été appliqué.

Table 3.5 Paramètres utilisés pour les différents recuits photoniques. Energie et puissance théoriques équivalentes.

Forme de pulse n°	Amplitude (V)	Durée (μ s)	Nombre de μ pulses	Rapport cyclique	Energie équivalente théorique (J/cm^2)	Puissance théorique (kW/cm^2)
1	380	500	1	1	4,43	8,9
2	380	600	1	1	5,16	8,6
3	380	690	1	1	5,64	8,2
4	380	1300	3	0,5	6,21	8
5	380	1300	4	0,6	6,72	7,8

Les pulses utilisés dans ces différents procédés sont à la limite de la puissance que les lampes et le générateur (PulseForge 3200) peuvent fournir : amplitude maximale 380 V et durée maximale du pulse 690 μ s (à l'amplitude maximale).

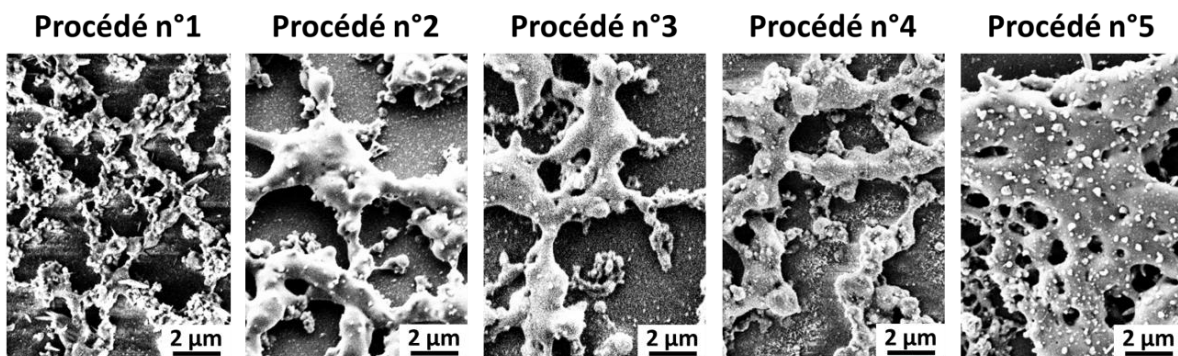


Figure 3.31 Images MEB de couches de NP Si (MeI_3) imprimées sur quartz et recuit au PulseForge 3200 sous He par les procédés décrits dans la Table 3.3.

Les images MEB montrent divers degrés de frittage des couches. Les couches sont très poreuses et les NP Si frittées forment des îlots sur le quartz. Cet aspect a pu être observé auparavant avec d'autres types de recuit mais jamais à ce degré. La forte puissance sur un temps très court des pulses provoque un arrachement d'un volume important de NP Si. Ce

point devra être réglé dans le futur car les couches obtenues ne peuvent être utilisées, bien que montrant un degré de frittage important. La conductivité électrique de ces couches se trouve être nulle suite au faible remplissage et au manque de continuité et d'homogénéité des couches. De plus, il est impossible de déposer une électrode sur cette couche.

Des analyses μ Raman ont cependant été menées sur ces échantillons (Table 3.6). Elles démontrent des changements morphologiques importants : déplacement du pic et augmentation de la conductivité thermique. (Drahi et al. 2013a)

Table 3.6 Evolution des paramètres $d\omega/dP$ et κ pour les procédés de la Table 3.5 appliqués 1, 2 et 5 fois

Forme de pulse n°	1 pulse		2 pulses		5 pulses	
	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)	$d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$)	κ (W/mK)
1	-0,073	0,26	-0,006	2,96	-0,012	1,58
2	-0,029	0,65	-0,032	0,60	-0,006	3,06
3	-0,025	0,77	-0,023	0,82	-0,006	3,39
4	-0,031	0,62	-0,026	0,73	-0,005	3,55
5	-0,042	0,45	-0,020	0,96	-0,004	4,39

Les faibles conductivités thermiques (Table 3.6) s'expliquent par **le manque de continuité et d'homogénéité des couches** recuites en comparaison de celles obtenues par RTA et μW . **Aucun déplacement $\Delta\omega$ positif**, signe de contraintes de compression provoquées par l'oxydation, n'est observé. Une **forte augmentation de la conductivité thermique est obtenue quand le procédé est répété une seconde fois pour les formes de pulse n°1 et 5**. Pour tous les procédés (sauf le n°1), elle est encore augmentée quand elle est répétée 5 fois. Pour le procédé n°1, les mesures μ Raman indiquent une amorphisation (décalage du pic vers les fréquences plus faibles et élargissement du pic). Cet effet n'est pas expliqué.

Le recuit photonique apparaît donc avoir un très fort potentiel pour l'obtention de couches minces imprimées de silicium avec des propriétés fonctionnelles. Il permet notamment d'utiliser des substrats bas-coûts ne supportant pas les recuits à haute température. Les faibles temps de recuit mis en jeu ont une importance toute particulière car ils permettent de limiter très fortement la création d'oxyde et la diffusion des espèces comme le sodium qui pose des problèmes au niveau des interfaces comme il sera vu dans le chapitre suivant. Cependant, un effort doit être fait sur l'adhésion des couches pour permettre l'utilisation de ce type de recuit pour la fabrication de couches continues et homogènes.

3.5 Synthèse des résultats

Les performances des dispositifs fabriqués par une méthode de recuit sont des paramètres essentiels pour le choix du procédé. Ils ne sont cependant pas suffisants. En effet, il faut prendre en compte le bilan thermique global du dispositif. C'est pourquoi les recuits sélectifs, courts ou encore permettant des températures de recuit plus basses sont de plus en plus recherchés. Dans une idée d'industrialisation d'un procédé de fabrication il faut prendre en compte le bilan thermique. Pour ce faire, il convient de diminuer les temps de cycle et d'utiliser des méthodes moins consommatrices en énergie. La Figure 3.2 situe différentes méthodes de recuit en fonction des temps de cycle et des puissances incidentes. Les énergies et puissances surfaciques indiquées ne prennent pas en compte les pertes pour le chauffage de l'enceinte de recuit. Pour les recuits RTA, RTC et μ W en chauffage indirect ou hybride une grande partie de l'énergie et de la puissance indiquées dans la Figure 3.2 sont utilisées à cet effet. Le recuit laser a été étudié à plusieurs reprises (Bet and Kar 2006; Lechner et al. 2007). Les fortes puissances développées permettent une fusion partielle des NP Si et donc une recristallisation lors du refroidissement. Il n'a pas été détaillé ici. De la même manière que pour ce dernier, **les recuits photonique et laser montrent une bien meilleure efficacité énergétique car l'environnement n'a pas besoin d'être chauffé.**

- RTA et RTC :

Ces deux méthodes montrent peu de différences dans les mécanismes de chauffage vu la faible conductivité thermique du substrat (peu de chauffage par conduction via le suscepteur en silicium). La seule différence vient de l'absorption de photons visibles ou UV provoquant ainsi la création de porteurs thermiques. Il est cependant très compliqué d'évaluer cet apport et de savoir s'il a un rôle important dans ce cas. Les performances et les changements microstructuraux des couches recuites par ces deux méthodes évoluent de la même manière. Il semble donc que l'impact du rayonnement visible des lampes du four RTA n'a que très peu d'impact sur le frittage.

A partir de 800 °C, la formation d'un oxyde a été mise en évidence. L'origine des atomes d'oxygène permettant sa croissance a été attribuée aux éléments composant l'encre. Suite à la croissance de cet oxyde, les contraintes de compression augmentent dans la couche jusqu'à provoquer sa fissuration.

Des conductivités thermiques entre 1 et 100 W/mK ont été obtenues. Le RTA semble conduire à des conductivités thermiques légèrement supérieures. Cela peut-être dû à un meilleur frittage (effet photo-induit) ou à une diminution du confinement des phonons grâce à de plus gros grains (vitesse de recuit plus élevée).

- Recuit μW :

Dans cette étude, les propriétés et changements morphologiques des couches obtenues par RTA ou μW sont quasiment équivalentes. Les couches recuites par procédé μW montrent un plus faible degré d'oxydation et une meilleure conductivité thermique. Les résistivités électriques sont assez proches de celles obtenues par RTA. Cependant, un recuit à 850 °C, donnant la meilleure conductivité par RTA, n'a pas été appliqué. Une meilleure conductivité est attendue pour cette température par référence à celles obtenues.

Il serait cependant très intéressant d'améliorer le couplage en utilisant des nanoparticules dopées et d'utiliser une cavité multimodes plus petite ou encore une cavité monomode qui permettrait de contrôler la position des champs magnétique et électrique. Enfin, l'usage d'un générateur de μW à une fréquence plus élevée permet de diminuer la profondeur de pénétration et d'augmenter la puissance absorbée. Pour des échantillons en couche mince ce type de générateur serait bien plus performant. Le CMP est d'ailleurs équipé d'un four μW d'environ 300x300x300 mm² à fréquence variable avec une fréquence centrale de 6,425 GHz, une largeur de bande de 1,15 GHz et une vitesse de balayage en fréquence de 0,1 s. Ce dernier est particulièrement adapté au recuit de couches minces imprimées par jet d'encre. Un four de ce type permettant le travail sous atmosphère contrôlée serait idéal pour ce matériau.

Quelques remarques et expériences complémentaires non décrites ici ont été compilées dans l'Annexe F.

- Recuit photonique :

Le recuit photonique montre un très fort potentiel pour le recuit des NP Si grâce à la rapidité du recuit qui empêche l'oxydation des couches. Cependant, les pulses de forte énergie et puissance semblent détacher partiellement du substrat le matériau imprimé. Un travail doit être fait sur l'adhésion des couches pour résoudre ce problème.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre diverses méthodes de recuit compatibles avec les couches minces imprimées sur de grandes surfaces ont été étudiées avec l'objectif de tirer parti des propriétés spécifiques des nanoparticules de Si pour la réduction des temps et températures de ces procédés.

Pour cela les recuits thermiques classique (RTC) et rapide (RTA) ont été choisis comme références grâce à leur facilité de mise en place. Des mesures couplées de DSC/TGA ont montré une fusion d'une population de NP Si à une température autour de 800 °C ($\ll T_m$ du Si massif). Il en résulte un changement important de la microstructure pour des recuits autour de cette température. Des couches denses (Figure 3.32) peuvent même être obtenues. Cette température est d'ailleurs compatible avec l'utilisation de verres spéciaux (verre Corning borosilicate).

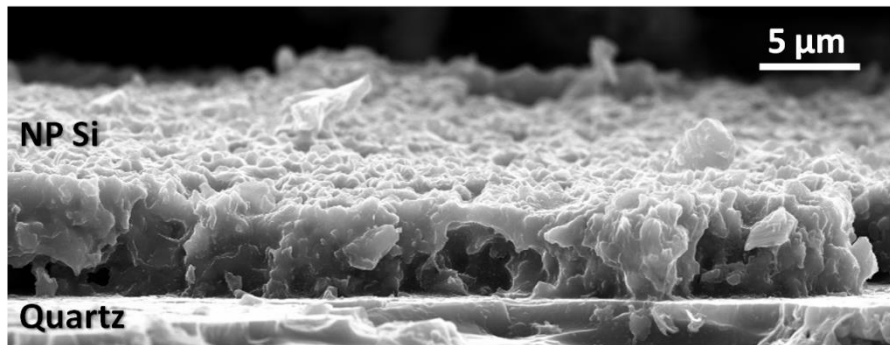


Figure 3.32 Image MEB en coupe d'une couche de NP Si sur quartz recuite à 800 °C 1h – 50 °C/min sous N₂.

Des contraintes de tension ont été observées pour des recuits à des températures inférieures à 800 °C. Elles sont dues à la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche lors du refroidissement. Pour des températures supérieures à 800 °C, l'apparition de contraintes de compression est attribuée à l'oxydation de surface des couches.

Les recuits microondes et photonique ont été étudiés afin de diminuer les températures et temps de procédé de fabrication. Les deux montrent un très fort potentiel. Des évolutions de microstructure et propriétés électriques équivalentes au RTA ont été obtenues dans le cas du recuit μ W. A son avantage, cette méthode montre de plus faibles contraintes à haute température. Elles sont attribuées à une oxydation plus faible et à de plus gros grains de Si. Le potentiel de ce type de recuit pour ces applications est très fort compte tenu du manque de pureté de l'atmosphère et la taille de la cavité non adaptée aux échantillons en couche mince. Cette méthode est une voie à étudier plus en profondeur en utilisant des encres de NP Si dopées qui grâce à la sélectivité du recuit pourront permettre un meilleur couplage et un degré de frittage plus important.

Le recuit photonique lui aussi montre un très fort potentiel, notamment dans l'approche visant à l'utilisation de substrats flexible et à faible tenue thermique grâce à sa sélectivité et sa cinétique rapide. Les résultats encourageant méritent d'être approfondis notamment pour l'obtention de couches plus homogènes, continues et adhérentes.

Une méthodologie complète de suivi du frittage des nanoparticules de silicium a été développée en s'appuyant sur les propriétés vibratoires spécifiques de ces dernières et leur mesure par la microspectrométrie Raman. Dans le chapitre suivant l'implémentation de ces couches dans une cellule solaire seront décrites ainsi que l'élaboration de technologies de fabrication innovantes. Les propriétés de ces couches de Si en tant que matériau absorbant seront présentées et les interfaces élaborées par impression de NP Si sur des électrodes, faites de différents matériaux, seront inspectées individuellement avant de caractériser les dispositifs fabriqués.

Résultats clés :

- *Seuil de coalescence à environ 1100 °C si présence d'oxyde autour des nanoparticules,*
- *Développement d'une méthode originale et complète de suivi de la coalescence des nanoparticules de Si,*
- *Le recuit microondes s'avère utile pour diminuer les températures de frittage lorsque les nanoparticules sont oxydées cependant aucun avantage net (hormis le coût) n'est vu lors de l'utilisation de nanoparticules désoxydées,*
- *Le recuit photonique semble très prometteur grâce à sa cinétique très rapide qui rend ce recuit sélectif et permet l'utilisation de substrats à faible tenue thermique et d'éviter l'oxydation et la contamination des couches.*