



**HAL**  
open science

# Développement d'un procédé d'intégration d'un contact multifonctionnel dans une cellule photovoltaïque III-V

Ange-Michaëlla Izere

► **To cite this version:**

Ange-Michaëlla Izere. Développement d'un procédé d'intégration d'un contact multifonctionnel dans une cellule photovoltaïque III-V. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. 2019. hal-02344639

**HAL Id: hal-02344639**

**<https://laas.hal.science/hal-02344639>**

Submitted on 4 Nov 2019

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

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

**RAPPORT DE STAGE**

# Développement d'un procédé d'intégration d'un contact multifonctionnel dans une cellule photovoltaïque III-V

Présenté et Soutenu par : Ange Michaëlla IZERE

Responsable de Stage : Inès MASSIOT, Chargée de Recherche

au LAAS-CNRS



# Résumé

---

La conversion de l'énergie solaire en électricité, le photovoltaïque, présente des limites notamment en termes de rendement de conversion. Cette perte d'énergie est en partie due au fait que les semi-conducteurs utilisés dans les cellules solaires ne convertissent pas l'intégralité du spectre solaire. Cela se traduit par une dissipation d'énergie sous forme de chaleur dans la cellule. L'association d'une cellule photovoltaïque et d'un générateur thermoélectrique au sein d'un système hybride photovoltaïque – thermoélectrique (PV-TE) pourrait permettre de récupérer une partie de cette énergie perdue.

Pour augmenter le rendement d'un tel système PV-TE, des chercheurs de l'équipe Photonique du LAAS-CNRS proposent de développer une électrode multifonctionnelle qui, outre sa fonction électrique, pourrait avoir d'autres fonctions optiques et/ou thermiques. La réalisation des systèmes PV-TE envisagés nécessite le détachement du substrat de croissance des semi-conducteurs III-V obtenus par épitaxie.

Dans ce contexte, l'objectif de mon stage était de développer un procédé technologique permettant de transférer une couche de semi-conducteur III-V épitaxiée sur un substrat hôte. J'ai ainsi travaillé sur les deux étapes clés de collage sur le substrat hôte et de détachement sélectif du substrat de croissance.

# Remerciements

---

En préambule de ce rapport de stage, je tiens avant tout à témoigner ma gratitude à Inès Massiot, ma responsable de stage, pour m'avoir encadrée et soutenue tout au long du stage. Grâce à ses précieux conseils, j'ai appris à avoir confiance en moi et à développer un esprit de chercheur.

Je tiens également à remercier les ingénieurs de la salle blanche du LAAS, en particulier Alexandre Arnoult (épitaxie par jets moléculaires), Samuel Charlot (collage), Jean-Baptiste Doucet (chimie HF) et Laurent Mazon (photolithographie) de m'avoir accordé de leur temps pour mener à bien mon projet.

Enfin, je voudrais remercier tous les membres de l'équipe Photonique de leur amabilité et de m'avoir accueillie les bras ouverts au sein de leur environnement de travail. Leurs nombreux conseils m'ont permis de me guider et d'évoluer tout au long de mon stage.

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1 Présentation de la structure d'accueil.....	1
2 Contexte du stage.....	2
<b>I. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE COLLAGE</b> .....	<b>9</b>
1 Etat de l'art.....	9
2 Principe du collage polymère.....	9
3 Structuration du polymère par photolithographie.....	10
4 Mise au point du procédé et résultats.....	9
<b>II. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE DE DETACHEMENT</b> .....	<b>12</b>
1 Etat de l'art.....	12
2 Description du procédé.....	15
3 Mise au point du procédé de détachement et résultats.....	20
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>29</b>
<b>ANNEXE 1 : PROCEDE DE COLLAGE</b> .....	<b>32</b>
1 Nettoyage des wafers de Si avant collage.....	32
2 Mode opératoire du dépôt du perminex (1 µm) :.....	32
3 Optimisation du procédé de collage.....	32
<b>ANNEXE 2 : PROCEDE DE PRE-STRUCTURATION</b> .....	<b>35</b>
1 Mode opératoire pour le dépôt de l'ECI (0,8 µm) : masque solcell L1.....	35
2 Gravure des mésas :.....	35

<b>ANNEXE 3 : VISITE DU LABORATOIRE PROMES</b> .....	<b>42</b>
<b>1 Laboratoire PROMES</b> .....	<b>42</b>
<b>2 Visite du site d'Odeillo</b> .....	<b>42</b>
<b>3 Visite du site de Targassonne</b> .....	<b>45</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>47</b>

# Table des illustrations et des tableaux

---

Figure 1 : Spectres de radiations de la lumière solaire .....	3
Figure 2 : Diagramme des bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque .....	3
Figure 3 : Formation d'une jonction PN .....	5
Figure 4 : Pertes dans la cellule solaire .....	6
Figure 5 : Schéma du procédé de report de couches de GaAs.....	7
Figure 6 : Procédé de collage envisagé dans le cadre du stage .....	9
Figure 7 : Schéma du principe de la photolithographie .....	10
Figure 8 : Premiers essais de collage sur verre .....	10
Figure 9 : Structure des échantillons étudiés.....	11
Figure 10 : Exemple de collage réussi d'une couche epitaxiée de GaAs sur un substrat de silicium. Le substrat de Si est sur le dessus.....	11
Figure 11: Schéma descriptif du procédé Smart-Cut .....	13
Figure 12: Procédé de report de couche de GaAs envisagé dans le cadre du stage.....	15
Figure 13: Evolution de la vitesse de la gravure en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle .	16
Figure 14: Vitesse de gravure d'une couche de gravure d' $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ de 5 nm d'épaisseur en fonction du rayon de courbure .....	17
Figure 15: Schéma du procédé de report de couches épitaxiées sur un substrat hôte (Si) via le procédé de pré-structuration.....	18
Figure 16 : Vue d'ensemble de la configuration expérimentale du processus VELO (Vacuum Epitaxial Lift-Off) .....	19
Figure 17 : Vitesse de sous gravure d'une couche $\text{AlAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$ de 10 nm dans HF 20%.....	20
Figure 18 : Aspect visuel des premiers échantillons détachés .....	20
Figure 19 : Observation MEB des premiers échantillons détachés.....	21
Figure 20 : Procédé de pré-structuration mis au point dans le contexte du stage.....	23
Figure 21: Echantillon détaché au HCl 37%.....	24
Figure 22: Observation au microscope optique de l'échantillon détaché .....	24
Figure 23 : Aspect visuel après la gravure du substrat.....	25
Figure 24 : Observation sur la tranche au microscope optique après la gravure du substrat .....	25
Figure 25: Observation MEB en tilt de notre échantillon après gravure du substrat de GaAs.....	25
Figure 26 : Schéma du principe de l'EDX.....	26
Figure 27 : Analyse EDX du centre de l'échantillon.....	27
Figure 28 : Analyse EDX des zones dépourvues de métallisation .....	28



Figure 29 : Analyse EDX de notre échantillon en coupe. ....	29
Figure 30: Premier essai de collage.....	33
Figure 31: Optimisation de la pression de collage .....	34
Figure 32 : Procédé de pré-structuration envisagé.....	35
Figure 33: Test de gravure du nickel à l'eau régale.....	36
Figure 34: Observation MEB après gravure du nickel à l'eau régale.....	37
Figure 35: Gravure du nickel au piranha .....	38
Figure 36 : Gravure du Titane au piranha .....	39
Figure 37: Gravure du Titane au piranha. ....	39
Figure 38: Gravure du Titane au HF (50%) .....	41
Figure 39: Four solaire d'Odeillo (1 mégawatt).....	43
Figure 40: Champ d'héliostats mobiles du four solaire d'Odeillo .....	44
Figure 41 : Centrale solaire Thémis.....	45
Tableau 1: Résumé des différents types de collage décrits dans la littérature .....	6
Tableau 2: Variation de la vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle d' $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ .....	16
Tableau 3: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'acide et la fraction molaire d'Al .....	17
Tableau 4: Optimisation de la qualité de collage en fonction de pression appliquée .....	33

# Introduction

---

## 1 Présentation de la structure d'accueil

### 1.1 Le LAAS

Le Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS-CNRS) où j'ai effectué mon stage, est une unité propre du CNRS rattachée à l'Institut des sciences de l'ingénierie et des systèmes (INSIS) et à l'Institut des sciences de l'information et de leurs interactions (INS2I). Les recherches menées au LAAS-CNRS visent à une compréhension fondamentale des systèmes complexes tout en considérant l'usage qui peut en découler.

Les activités du laboratoire sont concentrées sur les quatre champs disciplinaires : informatique, robotique, automatique et micro et nano systèmes. Au sein de ces disciplines, ces activités de recherche sont menées par 26 équipes de recherches réparties en 8 départements scientifiques.

### 1.2 Département HOPES

L'équipe de recherche dans laquelle j'ai travaillé appartient au département HOPES. L'activité du département HOPES (Hyperfréquence et optique : de l'électromagnétisme aux systèmes) couvre un large domaine explorant les matériaux, les composants et les systèmes, pour des applications où l'énergie électromagnétique joue un rôle clé : réseaux de communications, systèmes embarqués, capteurs, imagerie, biologie, ...

Les travaux des chercheurs du département HOPES portent sur les bases essentielles de l'ingénierie optique et électrique. Leur intérêt va ainsi de la compréhension des phénomènes physiques et des propriétés des matériaux aux développements de nouveaux concepts et techniques.

Le département scientifique HOPES s'appuie sur l'expertise de quatre équipes de recherche :

- MINC : Micro et Nano-systèmes pour les Communications sans fils
- MOST : Microondes et Opto-microondes pour les Systèmes de Télécommunications
- OSE : Optoélectronique pour les Systèmes Embarqués
- PHOTO : Photonique

HOPES développe des procédés de fabrication avancés à la pointe des nanotechnologies, et inscrit sa démarche dans une approche spécifiquement interdisciplinaire en reliant ces activités technologiques à l'exploration de concepts de composants alternatifs répondant aux besoins de la société.

### 1.3 Equipe Photonique

J'ai effectué mon stage de fin d'études au sein de l'équipe Photonique. Cette équipe est composée de 9 chercheurs permanents, 6 doctorants et 2 post-doctorants.

Les recherches de cette équipe sont menées selon 3 axes principaux : les matériaux artificiels, les systèmes optiques ainsi que les composants photoniques avancés.

Leur activité est centrée sur le développement des micro et nanotechnologies III-V et Si et va jusqu'à la démonstration de faisabilité des filières de composants photoniques à hautes performances.

Durant les six mois de stage au sein de cette équipe, j'avais pour objectif de développer un procédé d'intégration d'un contact multifonctionnel dans une cellule solaire à base de semi-conducteurs III-V.

## 2 Contexte du stage

A l'heure où l'épuisement des ressources primaires et le réchauffement climatique sont les principales préoccupations de notre société, les énergies renouvelables connaissent un véritable essor ces deux dernières décennies. Parmi elles, l'énergie solaire dont le gisement annuel reçu sur terre équivaut à 1400 fois la production d'énergie mondiale. Cette ressource considérable fait de l'énergie solaire une voie de transition énergétique prometteuse, en particulier la filière photovoltaïque qui est la conversion de l'énergie solaire en électricité.

### 2.1 Energie photovoltaïque

#### 2.1.1 Energie solaire disponible

L'énergie solaire est rayonnée sur une large gamme de longueurs d'ondes qui va de l'ultraviolet à l'infrarouge. La température en surface du Soleil est de 5900K. Ainsi la répartition spectrale de cette énergie est comparable à celui d'un corps noir à cette température. Dans l'espace, ce spectre est différent du spectre solaire à la surface de la Terre car une partie du spectre est absorbée par les différents gaz composant l'atmosphère ( $O_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ). De plus, d'autres paramètres climatiques comme la pression, l'altitude ou encore l'incidence d'éclairement peuvent influencer le rayonnement solaire. L'énergie solaire disponible à la surface de la Terre est donc dépendante de la distance parcourue dans l'atmosphère. Cette distance, appelée masse d'air (AM) est fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta}$$

La Figure 1 représente la répartition spectrale de cette énergie, le spectre AM0 étant le spectre dans l'espace et AM1.5G le spectre global à la surface de la Terre. Le spectre AM1.5D est le spectre direct, c'est-à-dire le spectre global une fois retranchée la composante diffuse (rayonnement diffusé par les différents composants de l'atmosphère).

### 2.1.2 Principe du solaire photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert par Becquerel en 1839. Ce phénomène ne concerne qu'un certain type de matériaux : les semi-conducteurs. En effet, ces derniers sont capables d'absorber des photons dont l'énergie  $E_{\text{photon}} = h\nu$  est supérieure ou égale à la largeur de leur bande interdite  $E_g = E_c - E_v$  (Figure 2). Cette énergie absorbée va exciter les électrons (charge négative) de la bande de valence vers la bande de conduction. Le défaut d'électrons ainsi créé dans la bande de valence peut être représenté par des trous (charge positive).

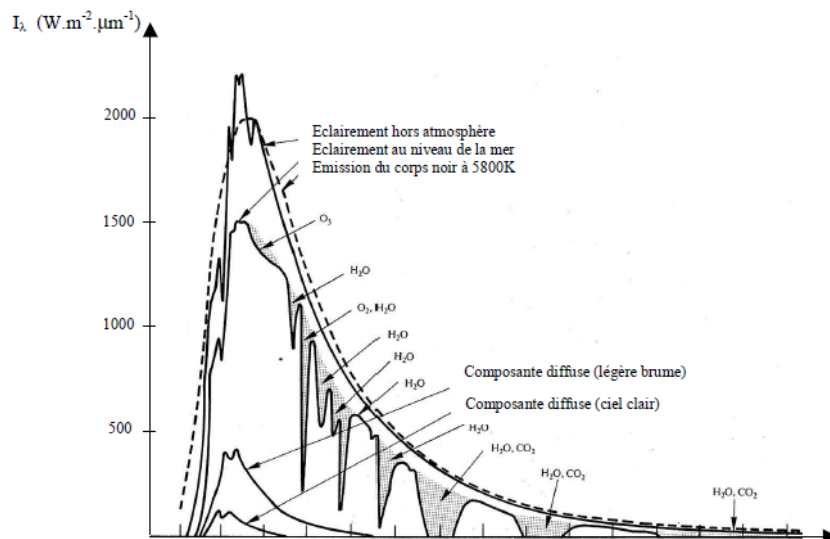


Figure 1 : Spectres de radiations de la lumière solaire [32]

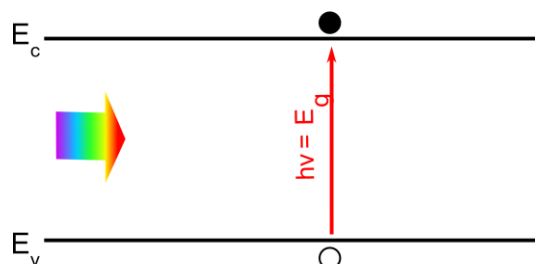


Figure 2 : Diagramme des bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque

<sup>1</sup>  $E_c$  : Energie de l'état fondamental de la bande de conduction

<sup>2</sup>  $E_v$  : Energie de l'état fondamental de la bande de valence

L'absorption des photons génère ainsi au sein du semi-conducteur des paires électrons-trous. Pour créer un courant électrique, il est nécessaire de séparer les paires électron-trou. Il faut pour cela mettre en place une jonction PN dans le semi-conducteur, c'est-à-dire réaliser un dopage différent aux deux extrémités du semi-conducteur (Figure 3a). La différence de concentration des porteurs majoritaires des régions P et N va provoquer la circulation d'un courant de diffusion. Les trous de la région P<sup>3</sup> vont diffuser vers la région N<sup>4</sup> et les électrons de région N vers la région P. Les porteurs qui diffusent laissent derrière eux les atomes ionisés. Il apparaît alors au niveau de la jonction la zone de charge d'espace, contenant des charges fixes positives et négatives. Ces charges vont créer un champ électrique qui va s'opposer au courant de diffusion (Figure 3b). Le champ électrique créé par cette jonction va séparer les électrons et les trous, les conduisant dans les zones où ils sont porteurs majoritaires (les électrons vers la zone N et les trous vers la zone P).

Ainsi lorsque le photon est absorbé dans le semi-conducteur, deux cas de figures peuvent se présenter. Lorsque le photon est absorbé au niveau de la zone de charge d'espace, il va y créer une paire électron-trou qui va être séparée par le champ interne à la jonction. L'absorption du photon induit donc un courant de porteurs majoritaires qui peut être délivré dans un circuit. Si le photon est absorbé loin de la zone de charge d'espace, il y a quand même formation d'une paire électron-trou. Comme il n'y a pas de champ électrique interne pour les séparer, les porteurs se recombinent rapidement. L'énergie du photon incident est ainsi perdue sous forme de chaleur dissipée dans le matériau.

---

<sup>3</sup> Région P : c'est une zone qui a subi la production de trous en excès. Pour obtenir un matériau de type p, on dope le matériau semi-conducteur par un élément de valence moins importante (exemple : le carbone en substitution de l'arsenic dans le cas du GaAs) afin de diminuer le nombre d'électrons de la bande de valence. La conduction est alors assurée par le déplacement de porteurs chargés positivement (trous).

<sup>4</sup> Région N : c'est une zone qui a subi la production d'électrons en excès. Pour obtenir un matériau de type n, on dope le matériau semi-conducteur avec un élément de valence supérieure (exemple : le silicium en substitution du gallium dans le cas du GaAs) afin d'ajouter des électrons à la bande de conduction. La conduction est alors assurée par le déplacement de ces électrons.

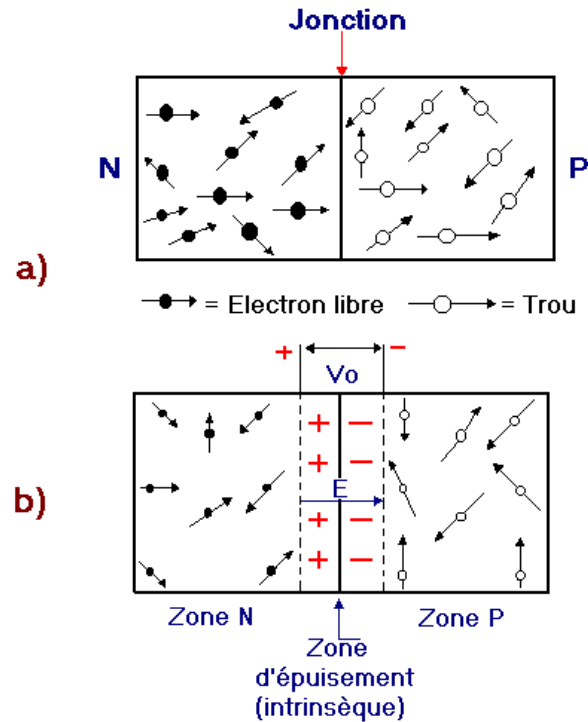


Figure 3 : Formation d'une jonction PN : a) mise en contact des zones P et N, b) diffusion des porteurs majoritaires induisant la formation d'une zone de charge d'espace [41]

### 2.1.3 Limites du solaire photovoltaïque

Actuellement, une partie importante des pertes dans la cellule provient du fait que les matériaux semi-conducteurs utilisés comme absorbeurs ne convertissent pas efficacement l'intégralité du spectre solaire (Figure 4b). On a 2 sources principales de pertes d'énergie (Figure 4a) :

- 1) Les pertes par non absorption : le photon reçu par le semi-conducteur a une énergie trop faible par rapport au gap du semi-conducteur. Il ne peut pas être converti par la cellule et est donc transmis.
- 2) Les pertes par thermalisation : le photon reçu par le semi-conducteur a une énergie supérieure au gap du semi-conducteur. L'énergie en excès est dissipée rapidement sous forme de chaleur.

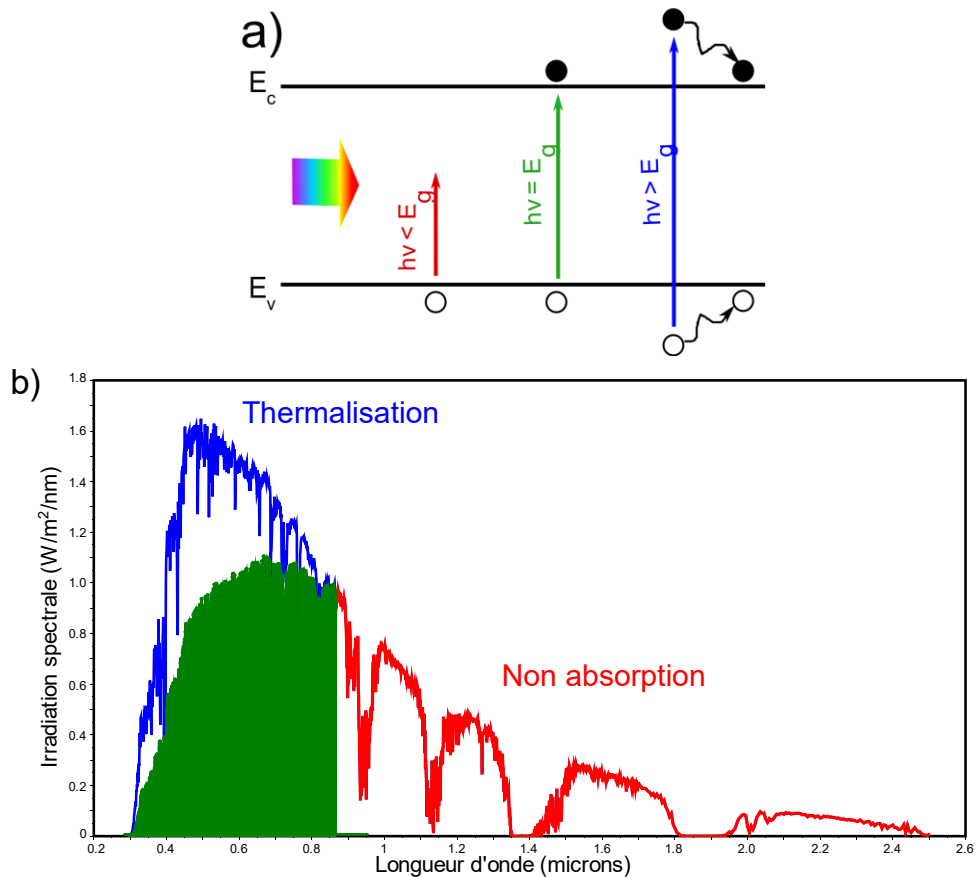


Figure 4 : Pertes dans la cellule solaire : a) mécanismes de perte par non absorption (rouge) et thermalisation (bleu), b) comparaison de l'énergie solaire absorbée par une cellule photovoltaïque en GaAs ( $E_g = 1.42$  eV) par rapport au spectre solaire AM1.5G.

La figure 4b représente les pertes par non absorption (rouge) et thermalisation (bleu) superposées avec le spectre solaire AM1.5G pour une cellule en GaAs. L'ensemble de ces deux pertes représentent 55 % de l'énergie solaire incidente dans le cas du GaAs. Récupérer une partie de cette énergie perdue est donc un enjeu essentiel.

D'autres facteurs peuvent limiter la performance des cellules photovoltaïques :

- La réflexion de la lumière à la surface des cellules. Cela peut être atténué par le dépôt de couches antiréfléctives.
- Les recombinaisons non-radiatives des porteurs photogénérés dues à des défauts dans le semi-conducteur
- Les pertes résistives lors du passage du courant dans les différents matériaux composant la cellule.

## 2.2 Positionnement du stage

Afin de récupérer une partie de l'énergie perdue, il est possible d'intégrer la cellule solaire dans un système de cogénération d'énergie photovoltaïque-thermoélectrique (PV-TE) pour dépasser à terme le rendement limite des cellules à simple jonction. Afin d'appliquer ce concept aux cellules photovoltaïques, une des stratégies proposées est d'intégrer une électrode multifonctionnelle qui permet d'optimiser la gestion des photons dans la cellule tout en collectant les porteurs photogénérés [33].

Ce contact multifonctionnel consisterait à combiner des propriétés optiques, électriques et thermiques dans une même structure. Par exemple, mettre en place un filtrage spectral permettrait d'éviter l'échauffement de la cellule en extrayant les photons de longueurs d'onde plus grandes que le gap du matériau utilisé dans la cellule. Cette énergie serait par la suite valorisée en la convertissant dans un générateur thermoélectrique. Cependant, pour intégrer un tel contact multifonctionnel, il est nécessaire de retirer le substrat de croissance des cellules. Le substrat est également par son épaisseur importante une source de perte d'énergie dans le système PV-TE. Il est donc crucial de le détacher.

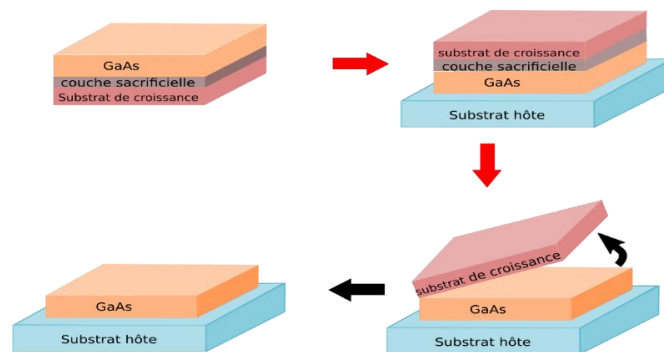


Figure 5 : Schéma du procédé de report de couches de GaAs

Par conséquent, la problématique de mon stage était de développer un procédé technologique permettant de transférer une couche de semiconducteur III-V (GaAs) épitaxiée sur un substrat hôte. Nous avons choisi de travailler avec des échantillons à base de semi-conducteurs III-V car à l'heure actuelle, ils représentent la meilleure efficacité pour une cellule monojonction [36]. Il existe de plus dans l'équipe Photonique du LAAS une expertise sur la croissance de ces matériaux par épitaxie par jets moléculaires.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le procédé d'épitaxial lift-off (Figure 5). Ce dernier se décline en deux étapes : d'une part le collage de la couche épitaxiée sur le substrat hôte ; d'autre part le détachement du substrat de croissance en gravant une couche sacrificielle comprise entre le substrat



de croissance et la couche epitaxiée. Ces deux étapes sont décrites dans les paragraphes qui vont suivre.

# I. Développement d'un procédé de collage

---

## 1 Etat de l'art

Le Tableau 1 répertorie et compare les différents types de collages que j'ai recensés dans la littérature et applicables aux semi-conducteurs de type III-V.

Pour notre projet, nous avons opté pour un collage polymère qui sera détaillé dans les paragraphes suivants.

## 2 Principe du collage polymère

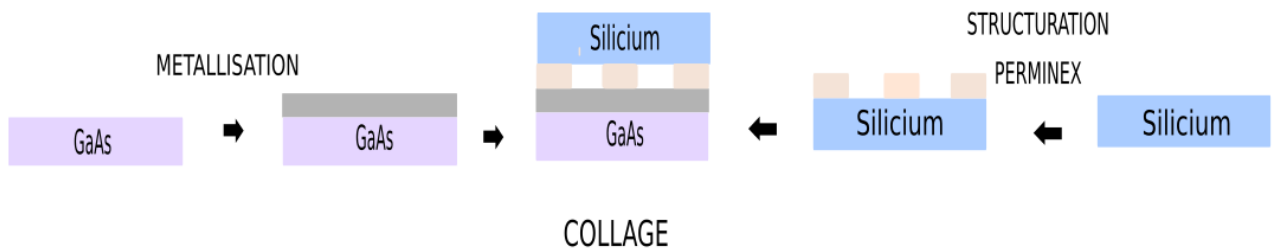


Figure 6 : Procédé de collage envisagé dans le cadre du stage

Ce type de collage nécessite d'une part le dépôt d'une résine sur un des deux supports à coller (le substrat hôte) et sa structuration (Figure 6). En effet, l'adhésion des substrats sera plus efficace avec une résine structurée qu'un collage pleine plaque. Une étape de photolithographie est donc requise pour structurer notre résine.

D'autre part, dans notre cas, l'échantillon à coller sur le substrat hôte doit subir une métallisation avant le collage. La nature de la métallisation sera différente selon que la face collée servira de contact électrique arrière de notre cellule photovoltaïque ou de contact avant. Dans le cas où la face collée fera office de face avant, la métallisation à effectuer sera AuGe/Ni/Au. Au contraire, s'il s'agit du contact arrière on devra faire une métallisation Au/Ti. Deux types de métallisation, Ni/Au (50/200 nm) et Ti/Au (50/200 nm) ont donc été étudiées dans le cadre de mon stage afin de simuler les deux cas (contact avant et arrière).

La résine qu'on utilise pour le collage est la Perminex 2000 de Microchem. Il s'agit d'une résine négative à base d'époxyde qui peut s'utiliser à basse température. Il existe 4 types de Perminex 2000 de viscosité différente qui permettent d'atteindre des épaisseurs de 1 à 25  $\mu\text{m}$ . Quant au collage, il

sera réalisé au wafer bonder SB-e6 avec des conditions de température et de pression que l'on peut modifier pour faire varier la qualité du collage.

### 3 Structuration du polymère par photolithographie

La photolithographie permet de définir sur un substrat des zones destinées à subir des traitements spécifiques (gravure, implantation ionique...). Le principe de cette étape repose sur la modification de la solubilité d'une résine photosensible (préalablement déposée sur le substrat) après exposition à un rayonnement UV. Le procédé de photolithographie se décline en plusieurs étapes (Figure 7) :

- Le dépôt de la résine
- Un 1<sup>er</sup> recuit avant l'insolation
- L'insolation de la résine
- Un second recuit après l'insolation
- Le développement de la résine

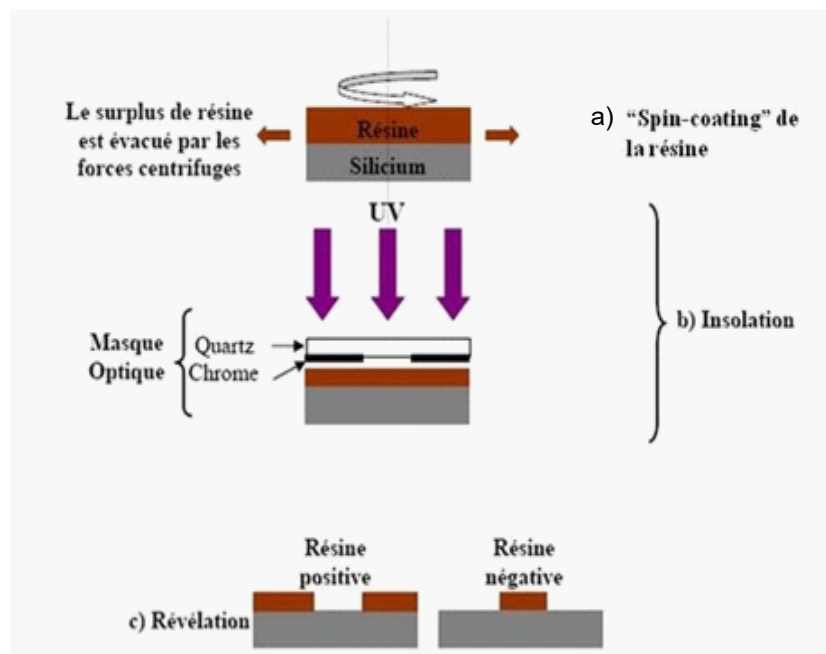


Figure 7 : Schéma du principe de la photolithographie [34]

Tableau 1: Synthèse des différents types de collage décrits dans la littérature

Techniques	Principe	Avantages	Inconvénients	Exemples	Références
Collage direct	<p>Adhésion à température ambiante par l'intermédiaire de liaisons moléculaires (forces de Van der Waals ou liaison hydrogène de faible énergie et de courte portée)</p> <p>Peut être dissocié en 3 familles de collage direct :</p> <p>Conducteur : substrat métallique</p> <p>Isolant : (Si, Ge, III-V et céramiques)</p> <p>Hybride : association conducteur et isolant</p>	<p>Collage dans les conditions standards (température ambiante et pression atmosphérique),</p> <p>Forte énergie de collage (<math>G \sim 4 \text{ J/m}^2</math> à <math>400^\circ\text{C}</math>),</p> <p>Large gamme de température,</p> <p>Collage réversible avant le recuit qui permet de renforcer la structure collée</p> <p>Pas d'apport supplémentaire de matière (adhésive ou métallique) pour permettre l'adhésion</p> <p>Pas de restrictions sur la nature des surfaces à coller</p>	<p>Besoin de surfaces ultra lisses et décontaminées, recuit de consolidation parfois non compatible (<math>\sim 1200^\circ\text{C}</math>)</p>	<p>Si//Si, SiO<sub>2</sub>//SiO<sub>2</sub>, Cu//SiO<sub>2</sub>, III-V...</p>	<p>[1], [2], [3], [4], [5], [6]</p>
Collage anodique	<p>Adhésion permise par la création d'un champ électrique</p>	<p>Collage à pression atmosphérique, Moindre importance de la rugosité</p> <p>Température moyenne (<math>200\text{-}500^\circ\text{C}</math>)</p>	<p>Application d'une tension (200-1500V).</p> <p>Mécanismes de collage mis en jeu spécifiques pour chaque type de</p>	<p>Verre//Si, Verre//Métal, Si//Verre//Si</p>	<p>[7], [8], [9], [10]</p>

			matériaux		
Thermocompression	Adhésion par application d'une force sur deux couches du même métal à une température plus faible que leur température de fusion. Déformation plastique et diffusion des atomes métalliques au niveau de l'interface de collage et de joints de grains des couches métalliques.	Préparation des surfaces aisée (contamination et rugosité autorisées).  Température moyenne (300-500°C)	Application d'une pression (100-800MPa).  Matériaux à coller doivent être ductiles (métal).	Au (le plus utilisé du fait de la non-oxydation de sa surface et de sa grande ductilité), Cu, Al...	[11], [12], [13]
Collage eutectique	Création d'un alliage fondu lors du collage	Température moyenne, de fusion (150-400°C), Grande variété de collages possibles.	Compatibilité avec les oxydes natifs	Si-Au, Pb-Sn, Au-In, Au-Sn, Au-Ge...	[14], [16]
Collage polymère	Adhésion au moyen d'une résine déposée sur un des deux substrats à coller	Forte rugosité admise, préparation des surfaces à coller aisée, réversible.	Stabilité thermique (T<500°C)	Exemples de polymères : Perminex, BCB...	[15]

➤ Dépôt de la résine :

Avant de procéder au dépôt de la résine, la surface du substrat hôte (Si) est préalablement traitée pour améliorer l'adhérence de la résine et donc la qualité du collage. Dans un premier temps la plaque de silicium est nettoyée (annexe 1) et subit ensuite un traitement HDMS<sup>5</sup>. Ce dernier traitement permet de prévenir les problèmes de pénétration à l'interface Si/résine du solvant utilisé pour le développement de la résine. La résine est ensuite déposée par centrifugation sur une tournette. Cette technique consiste à déposer la résine liquide sur un wafer puis à mettre ce dernier en rotation à une vitesse constante jusqu'à évaporation du solvant. L'objectif final est d'obtenir un dépôt adhérent et uniforme. L'épaisseur de résine est contrôlée par la vitesse de rotation de la tournette.

➤ Recuit après dépôt :

Cette étape de recuit permet de densifier la résine et d'éliminer un maximum du volume libre excédentaire généré dans la résine lors du procédé de dépôt. Cette étape est importante car elle conditionne l'état de la résine pour les étapes suivantes du procédé de lithographie, mais également pour les étapes d'intégration. Ce recuit est effectué sur une plaque chauffante dont la température est contrôlée très précisément afin d'obtenir un film dense et uniforme.

➤ Exposition (ou insolation) :

La résine est exposée à un rayonnement d'une énergie donnée à travers un masque. Le système d'exposition est composé d'une source UV monochromatique, d'un masque (chrome sur verre) contenant le motif à transférer dans la résine et d'un système de lentilles de projection. La photolithographie actuellement utilisée au LAAS est une lithographie par projection, par opposition avec les lithographies par contact et par proximité. Dans le cas de la lithographie par projection, le masque est éloigné du substrat de plusieurs centimètres. Cela permet notamment d'éviter tout problème de dégradation du masque.

➤ Recuit après exposition :

Cette étape va permettre de révéler l'image transférée sur la résine en catalysant la réaction chimique qui va conduire au changement de solubilité des zones exposées. Ainsi selon le type de résine (positive ou négative), les zones exposées deviennent solubles (résine positive) ou insolubles (résine négative) dans le développeur. Le contrôle de la température de ce recuit est primordial. En effet il faut que la température soit suffisante pour déclencher la réaction chimique.

---

<sup>5</sup> HDMS : hexaméthylidisilazane

➤ Développement (ou révélation) :

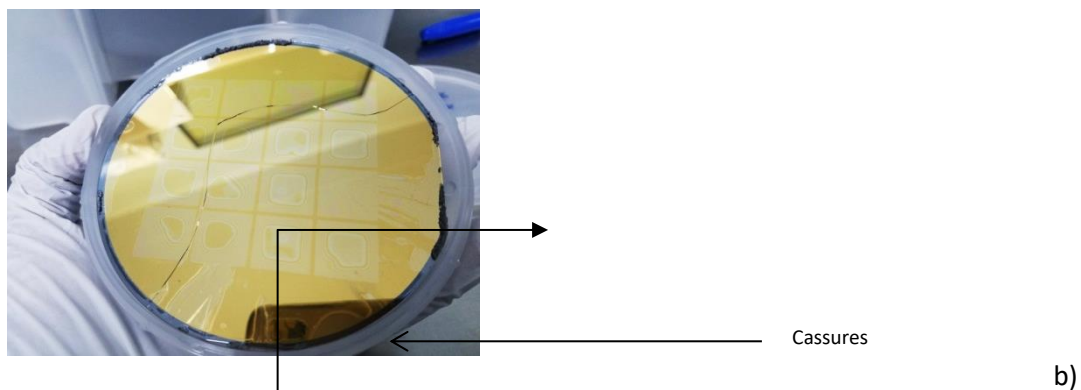
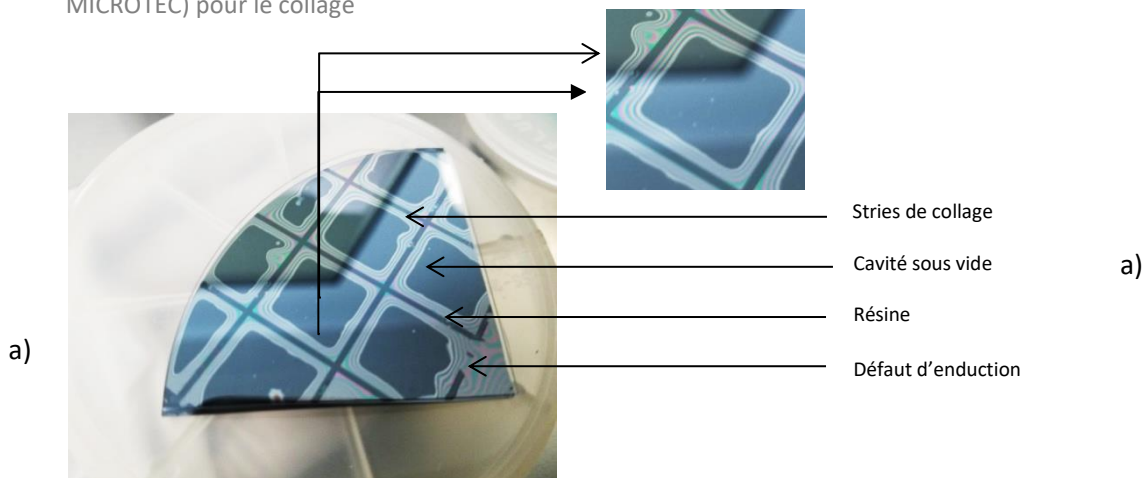
Cette dernière étape consiste à recouvrir la plaque d'une solution de développeur aqueux basique, dans notre cas il s'agit du TMAH<sup>6</sup>. Le développement va ainsi entraîner la dissolution de la résine dans les zones définies lors de l'étape d'exposition. A la fin de cette étape, on retrouve l'image du masque transférée sur la résine. Les zones de la couche située sous la résine et qui ont été mises à nues vont ensuite pouvoir subir un traitement spécifique, comme une gravure humide.

## 4 Mise au point du procédé et résultats

### 4.1 Collage sur substrat de verre

Conditions opératoires :

- ➔ Dépôt permixte sur le verre : Tournette : 30 secondes @ 2000rpm<sup>7</sup>, 1er Recuit : 7 min @ 95°C, Insolation : 900 mJ/cm<sup>2</sup>, 2ème recuit : 2 min @ 70°C, Développement : 1 min
- ➔ Collage : matériaux : Silicium//Verre et substrat non dopé GaAs//Verre, T= 150°C, Force = 10 KN
- ➔ Equipement utilisé : MA-6 (SUSS MICROTEC) pour la photolithographie, Wafer bonder SB6-e (SUSS MICROTEC) pour le collage



<sup>6</sup> TMAH : Hydroxyde de TetraMéthylAmmonium  
<sup>7</sup>rpm : rotations par minute



On a réalisé dans un premier temps un collage silicium//verre pour prendre compte de la quantité de

collage. En effet, le collage sur un substrat de verre est une manière simple de faire ce constat visuellement (Figure 8 a). Le collage tient bien,

Figure 8 : Premiers essais de collage sur verre : a) Collage d'un substrat de silicium sur verre (1/4 de 4 pouces), b) Collage d'un substrat de GaAs sur verre (4 pouces)

malgré quelques défauts dus au dépôt de la résine. La tenue du collage est caractérisée par la formation de stries autour des cavités sous vide. Pour ces échantillons on est à 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour la résine. On décide donc de travailler à cette épaisseur pour le reste de nos essais.

Une fois la qualité validée sur le substrat silicium, on a essayé le même collage en remplaçant le silicium par un substrat de GaAs (Figure 8b). Dans ce cas, une métallisation Ni/Au est faite sur le substrat de GaAs avant le collage. On peut constater que le collage est aussi bien réussi que le collage Si//verre. Cependant on observe que le verre a cassé lors du collage. Lors de l'enduction, une certaine quantité de résine s'est déposée sur la face arrière du substrat de verre. Cela induit des problèmes de contrainte lors du collage. Il est donc critique de s'assurer de la propreté des faces arrière des substrats après l'étape de dépôt de la résine.

## 4.2 Collage d'échantillons en GaAs sur substrat de silicium

### Conditions opératoires :

- ➔ *Dépôt perminex sur le silicium : Tournette : 30 secondes @ 2000rpm, 1er Recuit : 7 min @ 95°C, Insolation : 900 mJ/cm<sup>2</sup>, 2ème recuit : 2 min @ 70°C, Développement : 1 min*
- ➔ *Collage : matériaux : couches épitaxiées de GaAs//silicium, T= 150°C, Force = 4.47KN, Support : substrat de silicium 4pouces + feuille de graphite 1 $\mu\text{m}$  d'épaisseur.*
- ➔ *Équipement utilisé : MA-6 (SUSS MICROTEC) pour la photolithographie, Wafer bonder SB6-e(SUSS MICROTEC) pour le collage*

Lors de cette étape on remplace le substrat de GaAs par notre échantillon, qui est un empilement de couches épitaxiées à partir d'un substrat de GaAs. Comme dans l'essai précédent, on réalise une métallisation nickel/or (50/200nm) avant l'étape de collage. La Figure 9 illustre l'empilement de notre échantillon juste avant le collage.



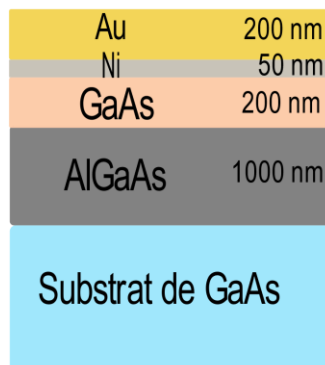


Figure 9 : Structure des échantillons étudiés

Plusieurs essais d'optimisation du collage ont été réalisés (Annexe 1). Les conditions opératoires qui permettent d'obtenir un collage qui adhère bien et sans cassures sont référencées ci-dessus. Une fois la recette de collage validée, on l'a donc appliquée à tous nos échantillons avec le silicium comme substrat hôte (Figure 10). Nos échantillons ne présentent pas de cassures survenues lors du collage dans le wafer bonder.

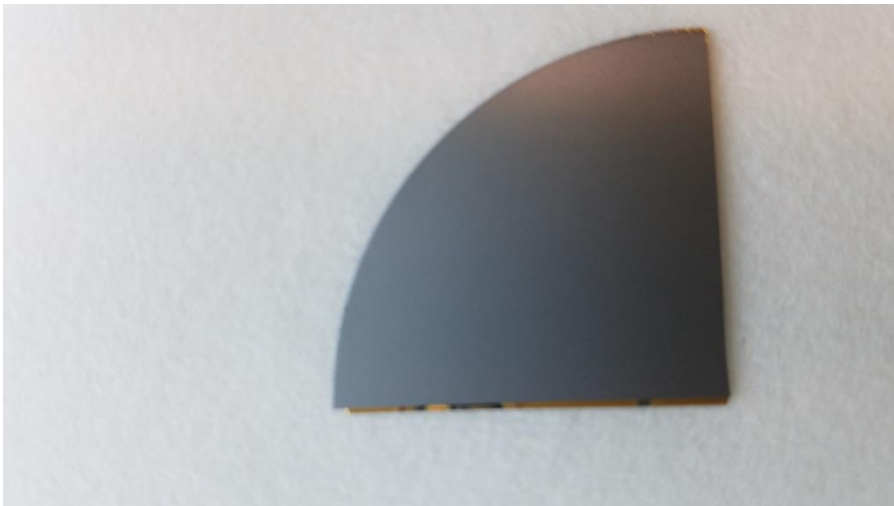


Figure 10 : Exemple de collage réussi d'une couche epitaxiée de GaAs sur un substrat de silicium. Le substrat de Si est sur le dessus.

## II. Développement d'un procédé de détachement

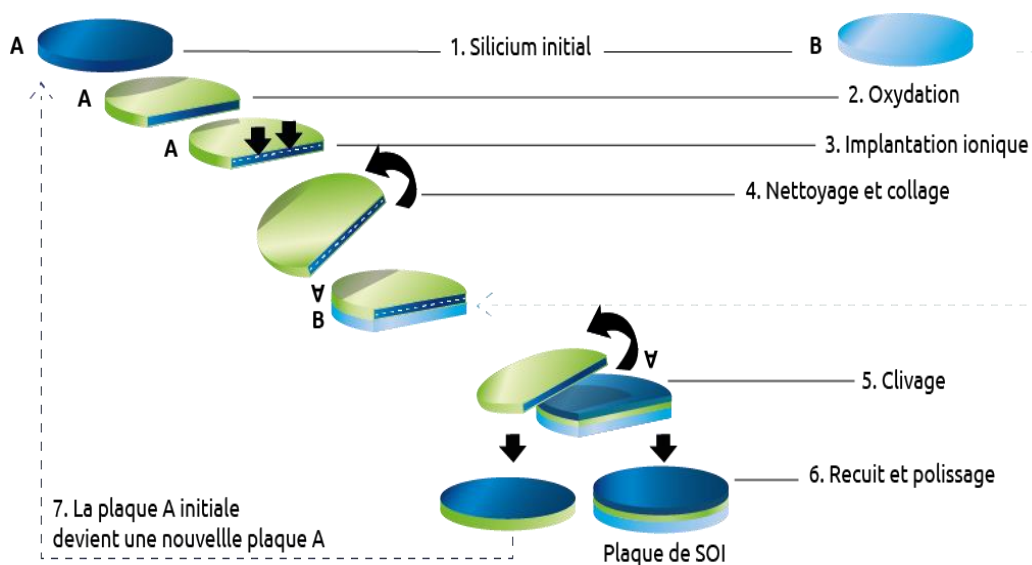
### 1 Etat de l'art

Il existe plusieurs méthodes pour procéder au report de couches minces en fonction du type de matériau. Ci-dessous sont répertoriées celles qui sont applicables aux semi-conducteurs de type III-V tels que le GaAs.

#### 1.1 Détachement sans croissance :

##### 1.1.1 Procédé smart-cut [30] :

Cette méthode combine l'implantation d'hydrogène à une profondeur contrôlée et le collage direct (entre les deux plaques à coller). Le processus se fait en plusieurs étapes décrites sur la Figure 11. Dans un premier temps une des deux plaques (plaque A) subit l'implantation d'ions légers d'hydrogène à travers un oxyde thermique. Ensuite on colle à température ambiante la plaque A sur la seconde plaque. Pour cela les deux plaques doivent être préalablement traitées afin de réaliser un collage sur 2 surfaces hydrophiles. Enfin les plaques collées sont traitées thermiquement à une température comprise entre 400 °C et 600°C. La plaque implantée se sépare en 2 parties : la première transférée sur la plaque B et la seconde constituée du reste de la plaque A. La partie de la plaque A transférée sur la plaque B subit ensuite un traitement thermique à haute température



(1100°C) pour augmenter les forces de collage entre les deux plaques.

Figure 11: Schéma descriptif du procédé Smart-Cut [38]

## 1.2 Détachement par contrainte mécanique

Un autre moyen de détacher des couches minces d'un substrat monocristallin est d'appliquer une forte contrainte mécanique au wafer à l'aide d'une couche d'un matériau différent en surface. Notamment, le procédé SLiM-cut (*Stressed-induced Lift-off Method*) [31] utilise une couche d'aluminium sérigraphié avec un coefficient de dilatation thermique très différent de celui du silicium. Cela induit une contrainte mécanique importante dans le substrat pendant le refroidissement après un recuit à haute température, permettant ainsi le détachement d'une couche. La zone fragile où le détachement se produit est déterminée implicitement comme l'épaisseur du matériau pour laquelle la contrainte mécanique devient supérieure à la limite de fracture du matériau. Ce procédé est aujourd'hui amélioré en ajoutant une encoche au laser sur la tranche du wafer pour initier la propagation de la découpe, et en chauffant le substrat localement pour provoquer une exfoliation progressive et mieux contrôlée.

## 1.3 Procédé d'epitaxial lift off

Ce procédé est basé sur la sélectivité de la gravure chimique entre la couche sacrificielle [18]. Le principal défaut de cette méthode est le temps de gravure qui peut s'avérer assez long. Ce procédé ne nécessite pas d'étape de polissage après détachement ce qui fait de lui le moins coûteux en matière de fabrication.

Il se décompose en cinq étapes :

- Croissance par épitaxie de l'hétérostructure comprenant une couche sacrificielle entre le substrat et les couches minces

- Report sur un support mécanique
- Sous-gravure de la couche sacrificielle pour séparer les couches minces du substrat
- Fabrication du composant en couche mince cristalline (ou membrane)
- Recyclage du substrat (reprise d'épitaxie).

## 2 Le procédé

Dans le cadre de ce projet, on propose de développer un procédé d'épitaxial lift-off (ELO) sur un substrat GaAs en mettant en place une couche sacrificielle d'AlGaAs (Figure 12). Pour cela on utilisera le collage par polymère pour lier les couches minces au substrat hôte. Enfin l'étape cruciale de ce procédé, le détachement, sera fait par gravure chimique sélective de la couche sacrificielle entre le substrat de croissance et la couche mince épitaxiée. Les sections suivantes exposent les facteurs qui pourraient influencer l'étape de gravure de la couche sacrificielle et notamment sa vitesse.

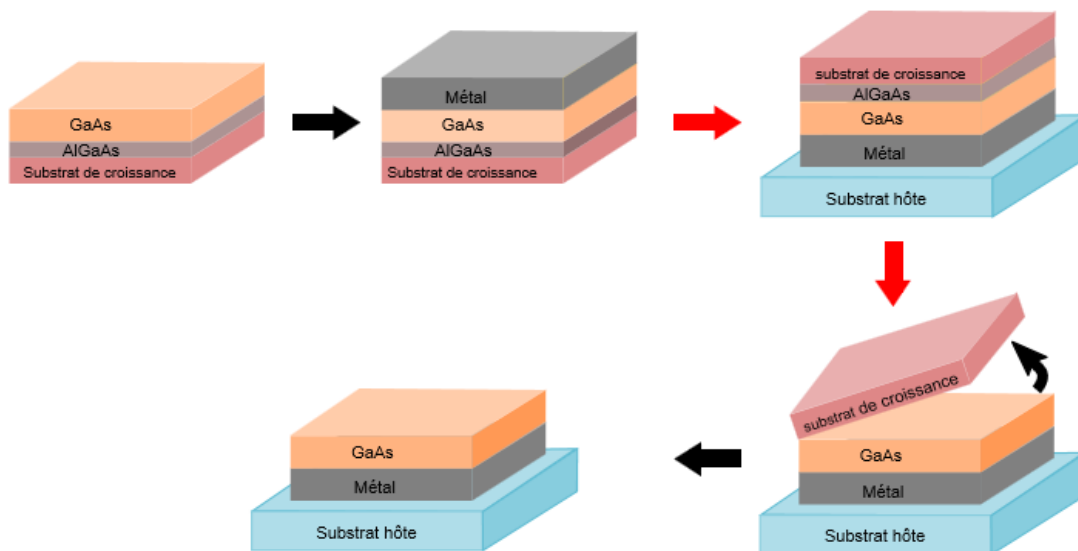


Figure 12: Procédé de report de couche de GaAs envisagé dans le cadre du stage

### 2.1 La gravure chimique de la couche sacrificielle

#### 2.1.1 Paramètres importants de la gravure chimique

- ➔ Nature de la solution de gravure : celle que l'on rencontre le plus souvent dans la littérature est l'acide fluorhydrique (HF) qui présente une grande sélectivité ( $10^6$ ) pour AlGaAs et les autres composés III-V [20]. D'autres solutions (comme HCl ou encore  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}$ ) [24] ont également été étudiées pour ce procédé mais présentent une sélectivité moins forte que le HF [21], [22].
- ➔ Vitesse de gravure : elle dépend de plusieurs paramètres détaillés dans les paragraphes qui vont suivre.

$$V = D_n / (3\pi N(R \cdot h/2)^{1/2}) \quad [24]$$

$D_n$  = coefficient de diffusion ;  $R$  = rayon de courbure ;  $N$  = concentration molaire de AlAs ;

$n$  = concentration molaire des produit à évacuer ;  $h$  = épaisseur couche sacrificielle.

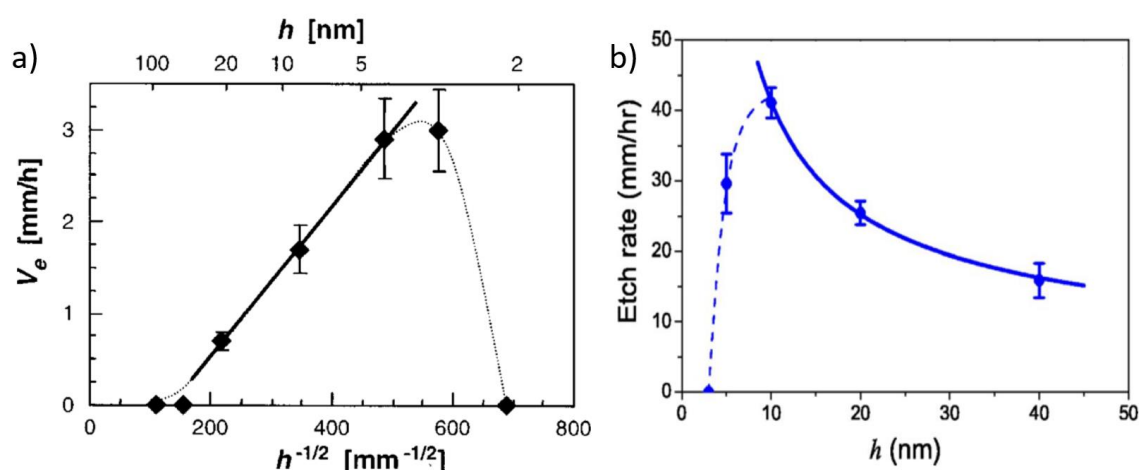
➤ *Épaisseur de la couche sacrificielle :*

Il existe une épaisseur optimale pour avoir la vitesse de gravure la plus élevée possible. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche sacrificielle, cela entraîne une augmentation de la densité de défauts et peut ainsi ralentir la gravure. Il faudrait donc réduire l'épaisseur pour augmenter la vitesse de gravure. Il faut noter que ceci est valable pour des épaisseurs allant jusqu'à quelques nanomètres. En dessous de cette épaisseur, la vitesse décroît considérablement.

Le Tableau 2 représente une étude de la variation de la vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur d' $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$ . La gravure est réalisée dans du HF 10% à 25°C [37]. Les graphes (Figure 13) représentent des études menées en 2000 et 2007 qui visaient à déterminer la valeur optimale de la couche sacrificielle dans une solution d'acide fluorhydrique.

**Tableau 2: Variation de la vitesse de gravure en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle d' $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  [37]**

Épaisseur (nm)	Vitesse (mm/h)
10	1.0
50	0.6
100	0.4
1000	0.2



**Figure 13: Evolution de la vitesse de la gravure en fonction de l'épaisseur de la couche sacrificielle. a)  $\text{Al}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{As}$  dans HF 10% [27], b)  $\text{AlAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  dans HF 20% à 65°C [28]**

➤ *Rayon de courbure*

Les travaux réalisés par Voncken et al. [29] ont démontré que la vitesse de gravure de la couche sacrificielle suivait une dépendance  $1/(R)^{1/2}$ , avec R le rayon de courbures appliquée aux couches à soulever. Ce paramètre nécessite un procédé de transfert sur un support souple. Le rayon de courbure est maîtrisé au moyen de poids de différentes tailles que l'on applique sur le support souple. Un rayon de courbure compris entre 10 et 20 mm permettrait une augmentation de la vitesse de gravure tout en gardant la couche soulevée en bon état (Figure 14).

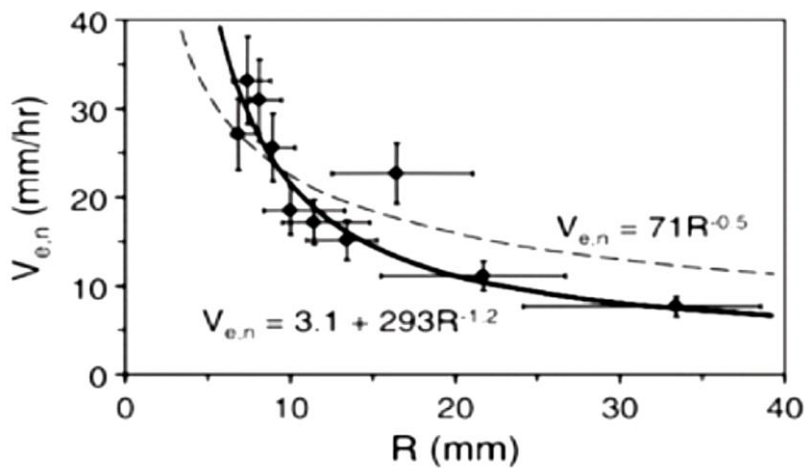


Figure 14: Vitesse de gravure d'une couche de gravure d' $Al_{0.85}Ga_{0.15}As$  de 5 nm d'épaisseur en fonction du rayon de courbure [19]

- Nature de la couche sacrificielle :  $Al_xGa_{1-x}As$  ( $x=0.7$  dans le cas des couches utilisées dans mon stage)

La gravure est activée thermiquement à basse concentration d'aluminium mais limitée à forte concentration (Tableau 3).

Tableau 3: Variation de la vitesse de gravure en fonction de la température de l'acide et la fraction molaire d'Al [19]

Vitesse de gravure (micron/min)						
Fraction Molaire d'aluminium (x)	Température de l'acide					Energie d'activation (eV)
	230 K	250 K	273 K	296 K	328 K	
40%		<b>1,80E-06</b>	<b>1,20E-05</b>	<b>5,60E-05</b>	<b>3,80E-04</b>	0,5
50%	<b>1,56E-03</b>	<b>1,20E-02</b>	<b>7,40E-02</b>	<b>3,80E-01</b>	<b>2,5</b>	0,48
60%	<b>1</b>	<b>3,2</b>	<b>9,8</b>	<b>15</b>		0,29
80%	<b>6,5</b>	<b>11</b>	<b>18</b>	<b>28</b>		0,13

### 2.1.2 Optimisation du procédé de détachement :

Le paragraphe qui suit répertorie d'autres techniques qui pourraient permettre d'accroître la vitesse de gravure de la couche sacrificielle.

➤ Pré-structuration des échantillons :

Le temps de gravure peut s'avérer très long. Pour parer à ce problème, une étude récente [26] a montré qu'en pré-structurant l'échantillon avant le collage sur le substrat hôte, on pouvait réduire considérablement le temps de gravure (de 30h à 6h). Ainsi une fois le substrat hôte collé à l'échantillon, on a une structure présentant des canaux qui donnent accès directement à la couche sacrificielle, ce qui va permettre un détachement plus rapide du substrat de croissance (Figure 15).

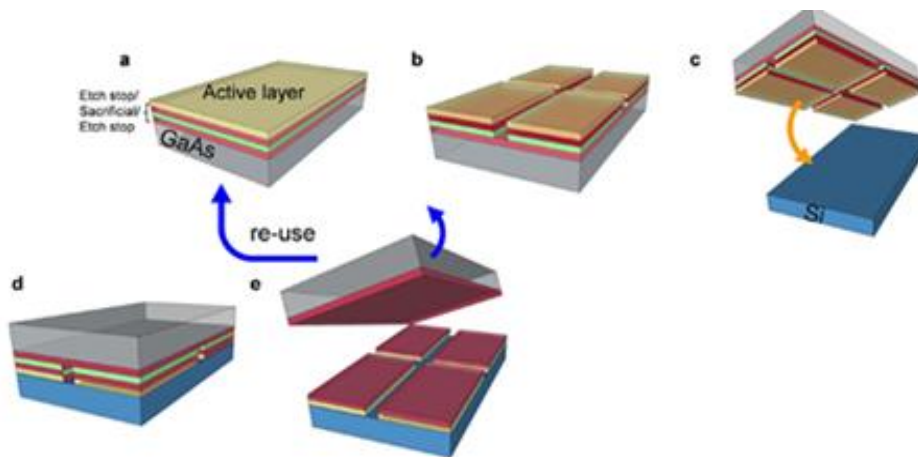
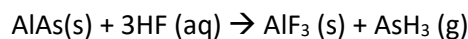


Figure 15: Schéma du procédé de report de couches épitaxiées sur un substrat hôte (Si) via le procédé de pré-structuration. (a) Couches épitaxiées à partir d'un substrat GaAs. (b) Pré-structuration de l'échantillon avant collage. (c) Collage de l'échantillon sur le substrat hôte (Si). (d) Substrat Si collé à l'échantillon. (e) Epitaxial lift-off dans une solution de HF. [26]

➤ Contrôle de la réaction chimique parasite :

L'attaque de la couche sacrificielle se traduit par la réaction chimique suivante :



Cette réaction est à l'origine d'une chute de la vitesse de gravure. L'arsine ( $\text{AsH}_3$ ) se décompose en As solide à la surface du wafer. L'As va passiver la surface et arrêter la réaction. Une étude récente [24] a démontré qu'il était possible de d'évacuer les produits gazeux de la réaction et ainsi permettre une



meilleure gravure. Les substrats collés sont connectés à une pompe à eau par une ventouse. En appliquant un certain vide ( $\sim 5000\text{Pa}$ ) au niveau des mésas lors du détachement dans le HF, les produits gazeux de la réaction sont évacués continuellement par la pompe (Figure 16).

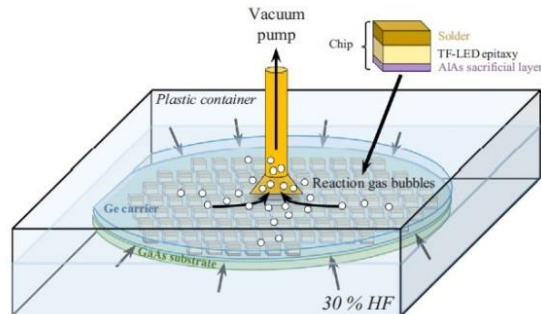


Figure 16 : Vue d'ensemble de la configuration expérimentale du processus VELO (Vacuum Epitaxial Lift-Off)

[25]

- Température de la solution de gravure (relation d'Arrhenius)

Il a été démontré que la vitesse de gravure pouvait s'écrire en fonction de la température sous la forme :

$$V_e = V_{e0} \exp(-E_a/k_b T)$$

$V_{e0}$  = Vitesse de gravure à température infinie ;  $E_a$  = énergie d'activation globale (réaction et diffusion)

Plus la température de la solution est haute, plus élevée sera la vitesse de gravure. Ce résultat a été démontré par van Niftrik et al [28] (Figure 17).

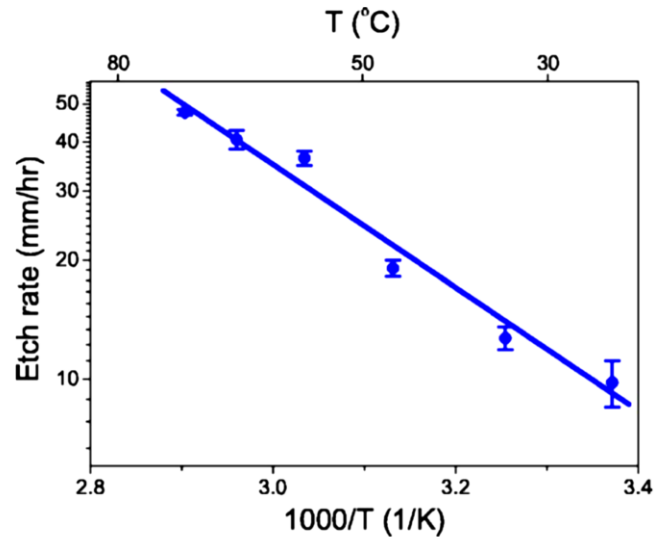


Figure 17 : Vitesse de sous gravure d'une couche  $\text{AlAs}_{0.98}\text{P}_{0.02}$  de 10 nm dans HF 20% [28]

Afin d'optimiser notre processus de détachement, nous avons choisi de procéder à la pré-structuration de nos échantillons, cette méthode étant la plus facile à mettre en place à court terme parmi les trois présentées précédemment.

### 3 Mise au point du procédé de détachement et résultats

#### 3.1 Premiers tests de détachement

Ici notre couche sacrificielle est l' $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ . Les solutions de gravures les plus employées dans la littérature pour ce matériau sont l'acide fluorhydrique (HF) et l'acide chlorhydrique (HCl). On a donc testé ces deux solutions sur des échantillons qui sont des couches minces épitaxiées de GaAs (200 nm). On a laissé tremper dans chaque solution un échantillon pendant environ 48h.

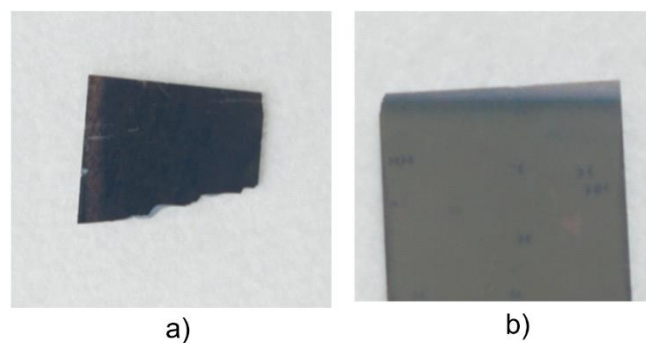


Figure 18 : Aspect visuel des premiers échantillons détachés : a) dans du HF 50%, b) dans du HCl 37%

Pour l'échantillon trempé dans le HF, on ne constate aucun signe de détachement, et l'échantillon a totalement noirci (Figure 18a). Pour l'échantillon immergé dans le HCl (Figure 18b), au bout des 48 heures, on constate un détachement d'une couche très fine que nous n'avons pas pu récupérer car nous n'avions pas fait de collage préalable sur un substrat hôte. On choisit donc dans un premier temps de poursuivre des tests de détachement au HCl concentré. Les observations au MEB de ces échantillons après les 48h de gravure nous ont également confortés dans notre choix de solution pour ce procédé. En effet on remarque sur la Figure 19 que l'échantillon qu'on a mis dans le HCl présente une surface plus lisse et plus propre que celui trempé dans le HF.

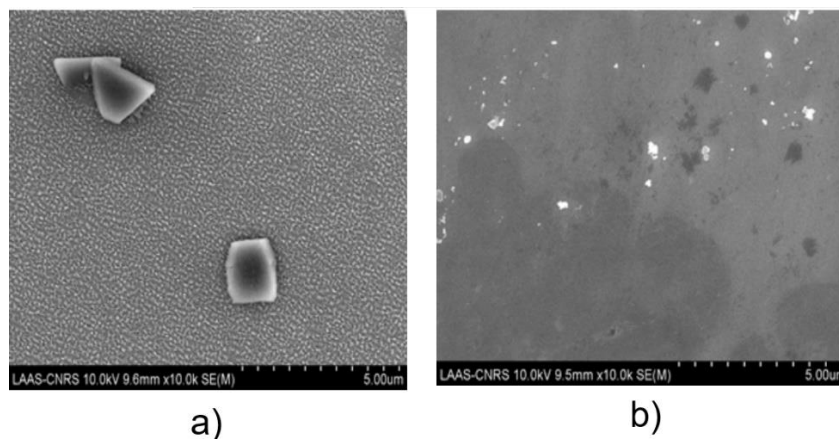


Figure 19 : Observation MEB des premiers échantillons détachés : a) dans du HF 50%, b) dans du HCl 37 %

### 3.2 Procédé de pré-structuration

Le procédé de détachement est l'étape qui pose le plus de problème lors du procédé ELO, en particulier en ce qui concerne le temps de gravure. Afin de réduire le temps de gravure, on a décidé de mettre en place un procédé de pré-structuration de nos échantillons. La pré-structuration se fait en plusieurs étapes illustrées sur la Figure 20 :

1. Dépôt de la résine
  2. Isolation
  3. Développement de la résine
  4. Gravure des mésas
  5. Collage du substrat hôte
  6. Détachement du substrat de croissance.
- } Photolithographie

La structuration de la résine et la gravure des zones non recouvertes de résine permet de créer des canaux par lesquels la solution de gravure pourra accéder plus facilement à la couche sacrificielle et ainsi réduire le temps de gravure.

### 3.2.1 Protection par une résine

Comme pour le collage, on doit déposer une résine et la structurer. La résine servira de couche de protection pour les zones de notre échantillon que l'on ne veut pas graver. La structuration de la résine et la gravure des zones non recouvertes de résine permet de créer des mésas qui pourront par la suite être transférés sur le substrat hôte. A terme, on pourrait imaginer fabriquer des cellules solaires sur ces mésas. Pour la structuration, la résine utilisée est l'ECI (1  $\mu\text{m}$ ) qui est une résine positive.

### 3.2.2 Gravure des mésas :

#### ➤ Gravure or :

La gravure de la couche d'or est réalisée par une solution de gravure gold etchant composé de KI/I<sub>2</sub>. L'or et l'iode forment de l'iodure d'or via l'équation :  $2 \text{Au} + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{AuI}$ . La solubilité de l'AuI est améliorée en ajoutant du KI à la solution. Pour graver notre couche d'or de 200  $\mu\text{m}$ , on trempe notre échantillon dans le gold etchant pendant 1 minute.

#### ➤ Gravure Nickel

Pour graver le nickel, on utilise une solution de piranha très diluée (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1 :1 :50). Pour graver les 50 nm de nickel, on trempe l'échantillon dans le piranha pendant 3min 30. Afin de valider cette recette, plusieurs solutions ont été testées (Annexe 2).

#### ➤ Gravure Titane :

Comme pour le nickel, la gravure du titane a nécessité plusieurs essais avant de trouver le bon procédé. Tous ces tests sont également référencés dans l'annexe 2. Pour la gravure du titane on a donc retenu celle au HF 5%. La gravure est faite en 2 temps. Lors du premier trempage de l'échantillon dans le bain de HF, on a formation de bulles de H<sub>2</sub>. La seconde gravure précédée d'un rinçage dans l'eau désionisée permet d'éliminer ces bulles de H<sub>2</sub>.

#### ➤ Gravure GaAs/AlGaAs :

La gravure des couches de GaAs/AlGaAs (1.2  $\mu\text{m}$ ) se fait grâce à un mélange d'acide phosphorique, d'eau oxygénée et d'eau (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=3 :1 :25) pendant 6 min.

#### ➤ Retrait de la résine :

La résine est ensuite retirée dans un bain d'acétone pendant environ 6 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau désionisée pendant 1 à 2 minutes.

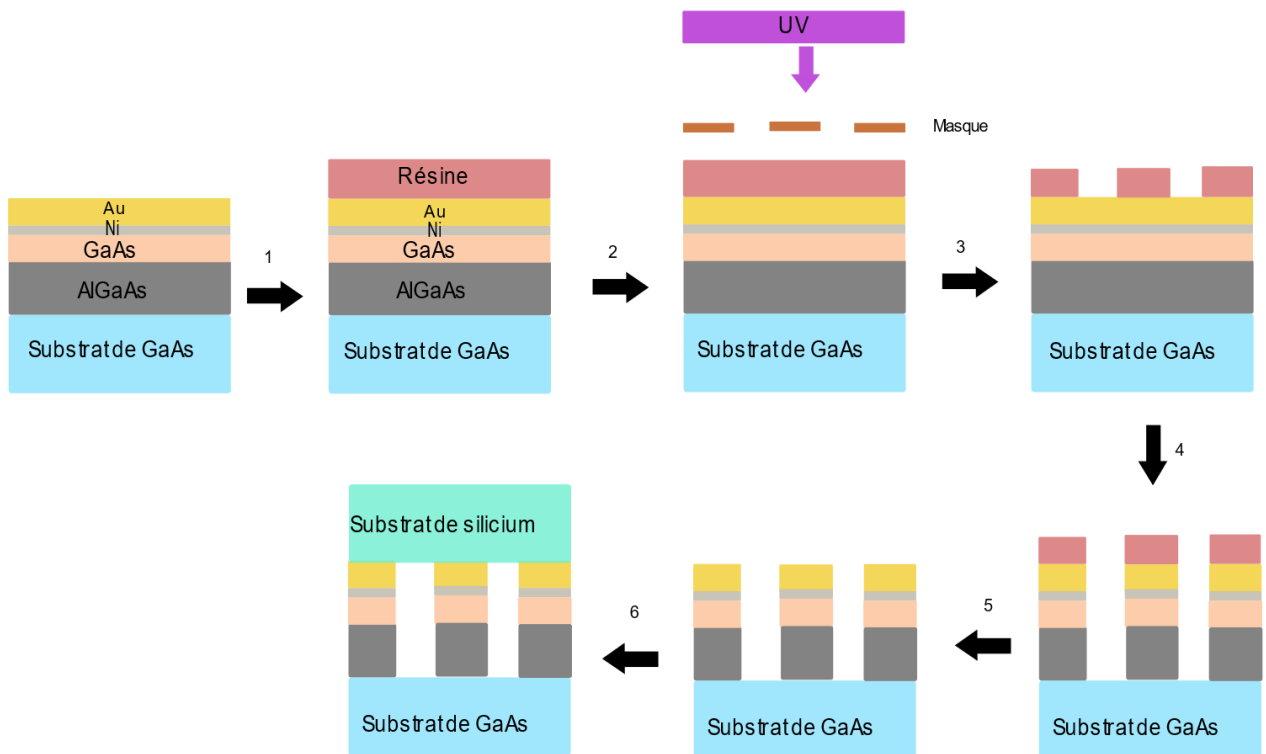


Figure 20 : Procédé de pré-structuration mis au point dans le contexte du stage

### 3.3 Tests de détachement sur échantillons préstructurés

#### 3.3.1 Détachement au HCl

Dans un premier temps on a réalisé nos premiers essais de détachement dans une solution de HCl concentré (37%). Au bout de cinq heures, on s'est rendu compte que le collage de notre échantillon n'avait pas tenu. Une hypothèse est que la permindex n'est pas résistante au HCl. Cependant les mesures de l'épaisseur de la résine avant et après la gravure au profilomètre mécanique ne montrent pas de variation significative. On peut imaginer que le problème observé de non tenue du collage vienne d'une réaction chimique parasite entre la permindex et le HCl.

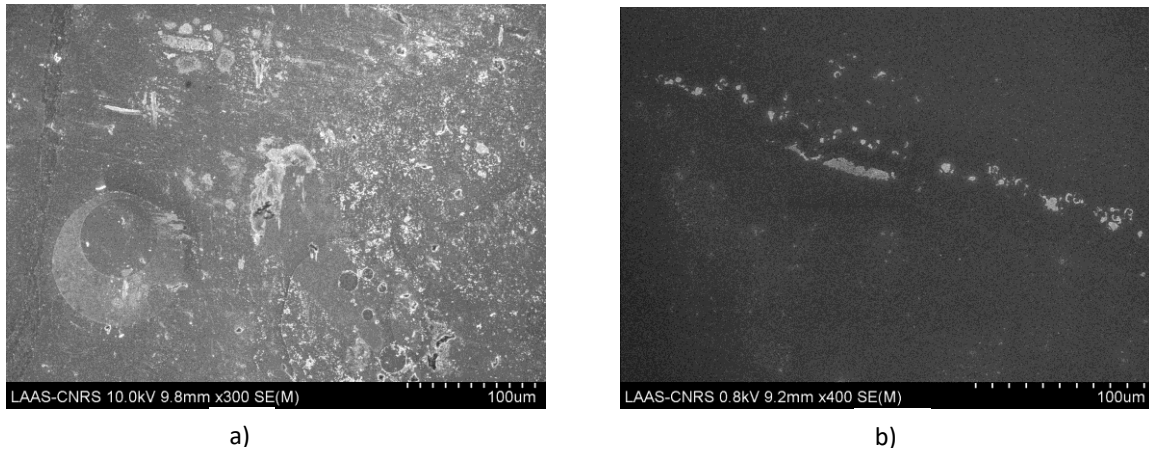


Figure 21: Echantillon détaché au HCl 37% a) côté GaAs, b) côté silicium

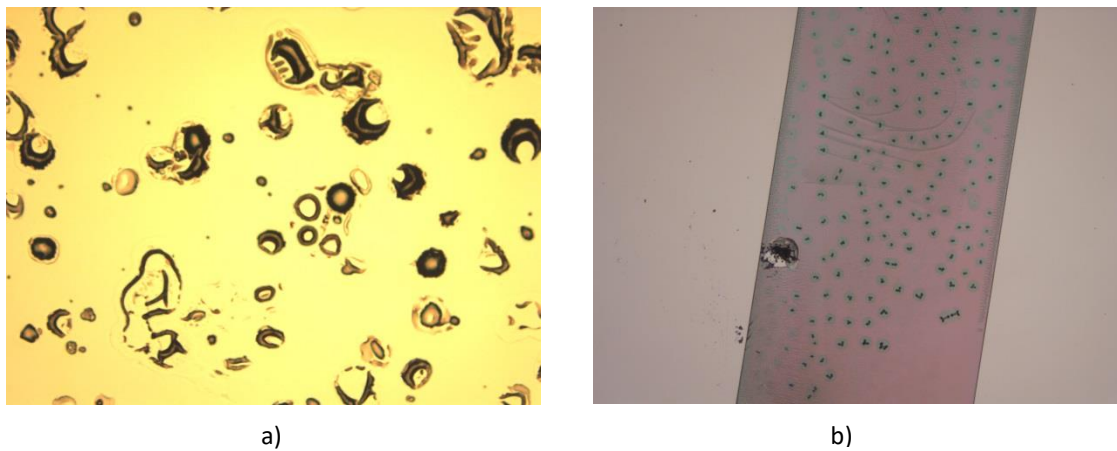


Figure 22: Observation au microscope optique de l'échantillon détaché : a) côté GaAs, b) côté silicium

Les images MEB (Figure 21) montrent des surfaces non rugueuses mais sales que ce soit sur le côté silicium ou sur l'échantillon de GaAs. Les observations au microscope optique montrent la formation de bulles sur notre couche d'or (Figure 22a). On remarque également la formation de particules de nature inconnue dans la résine (Figure 22 b).

### 3.3.2 Détachement au HF

À la suite des échecs du détachement au HCl, on a mis en place de nouveaux essais de détachement au HF, un test de résistance de la perminex au HF ayant été préalablement fait. Dans un premier temps, on a réalisé la gravure de notre couche sacrificielle dans du HF 25%. L'échantillon a été laissé dans le bain de HF pendant 4 jours sans aucun signe de détachement du substrat de croissance. Nous avons également essayé une gravure additionnelle dans du HF 50 % pendant 20h, et le résultat reste inchangé. La taille de nos échantillons étant trop grande ( $\approx 2.5$  cm) par rapport à celle rencontrée dans la littérature (0.5 cm) [18], on peut supposer que c'est la raison pour laquelle on ne remarque rien lors de la gravure. Il faudrait donc travailler sur des échantillons plus petits.

### 3.3.3 Gravure du substrat de croissance

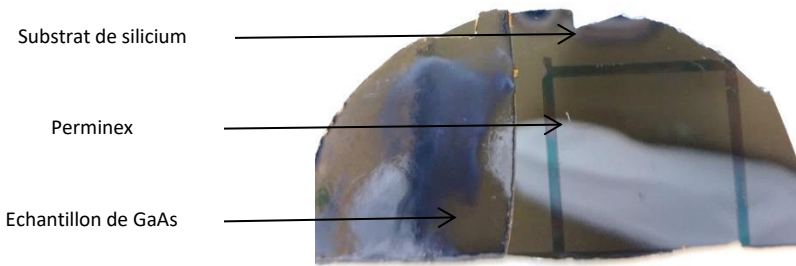


Figure 23 : Aspect visuel après la gravure du substrat

Pour valider notre procédé de collage, nous avons décidé d'essayer une méthode alternative de retrait du substrat. Nous avons gravé le substrat de GaAs avec un mélange de  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  (1 :20), suivi d'une gravure de la couche d'AlGaAs au HF. A la fin de la gravure, la moitié de notre échantillon s'est décollée du substrat hôte (Figure 23). Cela peut laisser à penser que la perminex ne résiste pas au mélange  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  étant donné que lors de nos expériences antérieures, nous avons validé la Ce test nous a permis de valider le procédé de collage via les observations au microscope optique (Figure 24) et au MEB (Figure 25). En effet, on peut constater notamment sur les images au microscope un empilement de couches collées sur le substrat de silicium.

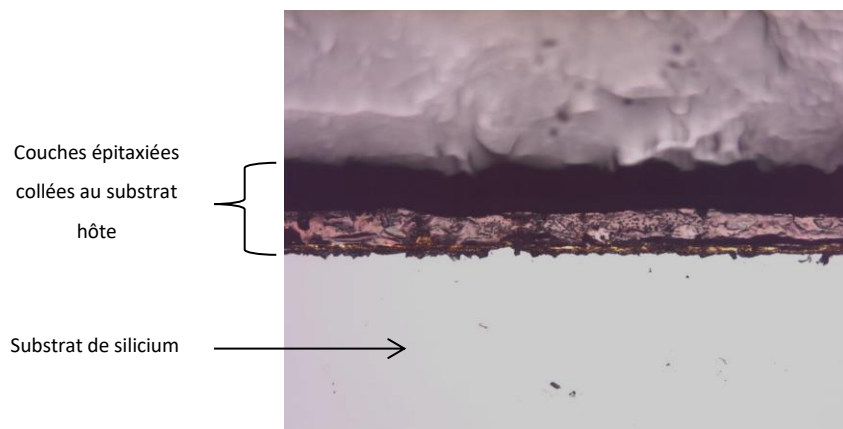


Figure 24 : Observation sur la tranche au microscope optique après la gravure du substrat

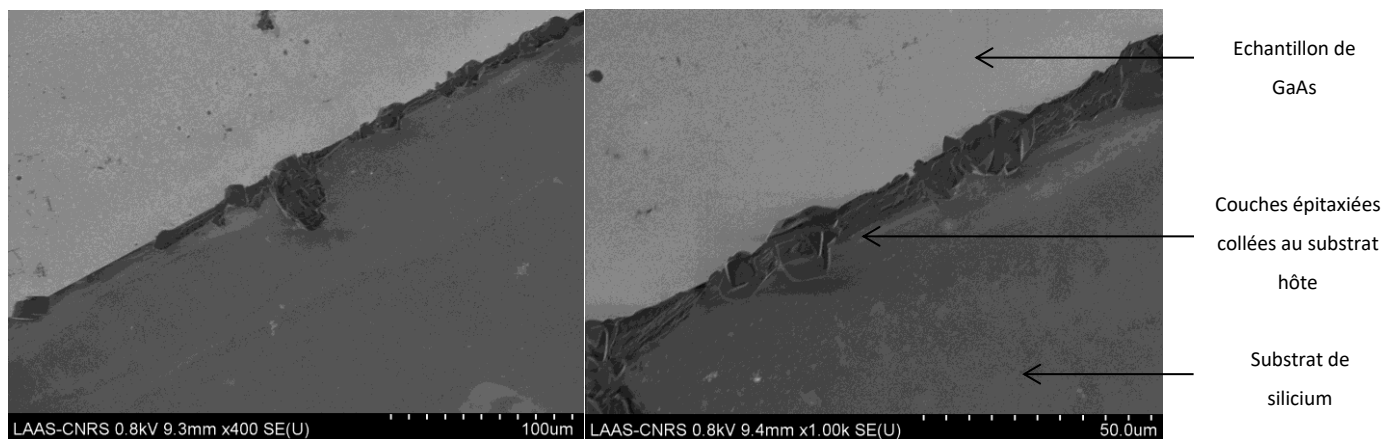


Figure 25: Observation MEB en tilt de notre échantillon après gravure du substrat de GaAs



Les images MEB (Figure 25) montrent la présence de gros cailloux qui se sont formés sur la tranche. Afin de connaître leur nature et de nous assurer que notre gravure avait bien fonctionné, nous avons décidé de faire une analyse EDX sur notre échantillon.

### 3.3.4 Analyse EDX de l'échantillon après la gravure du substrat

➤ Principe :

La spectroscopie à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy») est une mesure analytique qui peut être couplée à plusieurs méthodes de caractérisation, dont la microscopie électronique par balayage (MEB). Combinée au MEB, elle permet de déterminer la composition chimique de la surface de notre échantillon.

Lorsqu'un faisceau d'électrons du MEB interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés (Figure 26). La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné.

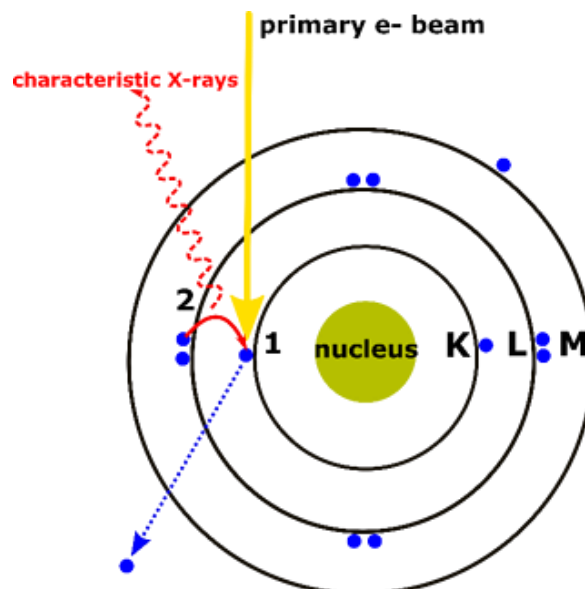


Figure 26 : Schéma du principe de l'EDX

➤ Analyse chimique de notre échantillon

Pour vérifier la qualité de la gravure de notre substrat de croissance, ainsi que celle de la couche d'AlGaAs, on a réalisé une analyse EDX sur notre échantillon. Les premières analyses que nous avons réalisées au centre de notre échantillon montrent dans un premier temps qu'il n'y a plus



d'aluminium dans notre échantillon, ce qui voudrait dire qu'on a gravé toute la couche d'AlGaAs (Figure 27).

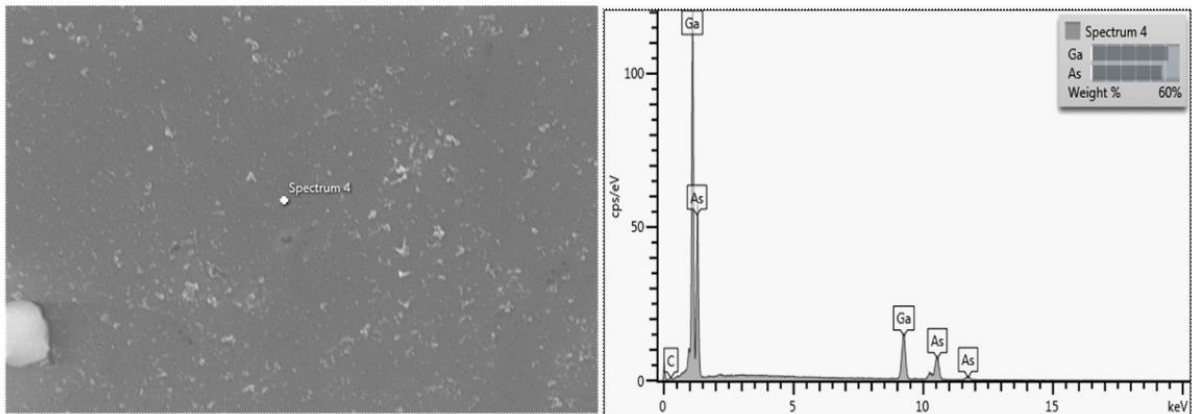


Figure 27 : Analyse EDX du centre de l'échantillon

Cependant en nous déplaçant sur notre échantillon, nous observons que la gravure de l'AlGaAs ne s'est pas faite partout. En effet par endroits notre échantillon présente des zones qui semblent dépourvues d'or et de nickel. Cela peut être dû au collage qui n'a pas tenu suite aux différentes étapes de gravures. Sur ces zones on constate la présence de deux types de gros cailloux (Figure 28 a). L'analyse EDX de ces cailloux a démontré que nous n'avions pas gravé toute notre couche d'AlGaAs (Figure 28b) et également une formation d'oxyde de GaAs (Figure 28c). On a donc réalisé une découpe en profondeur en un autre point de l'échantillon, de façon à avoir toutes les couches de notre échantillon (Figure 29 a). A partir de ça, nous avons à nouveau fait une analyse EDX de chaque couche présente dans notre échantillon. Cette analyse nous démontre que nous n'avons effectivement pas réussi à graver tout notre substrat (Figure 29 b). Cela expliquerait la présence d'AlGaAs dans notre échantillon (Figure 29c).

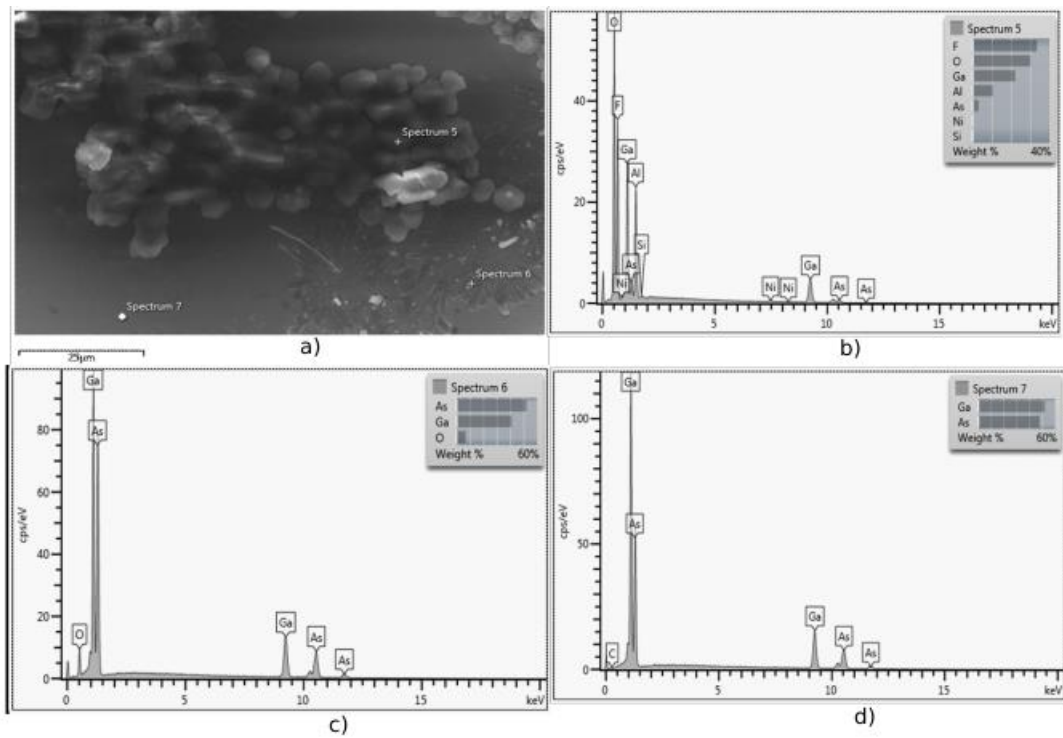


Figure 28 : Analyse EDX des zones dépourvues de métallisation : a) état de la surface de notre échantillon sur zone dépourvue de métallisation, b) spectre prouvant la présence de AlGaAs dans notre échantillon, c) spectre prouvant la présence de GaAsO dans notre échantillon, d) spectre prouvant la présence de GaAs dans notre échantillon

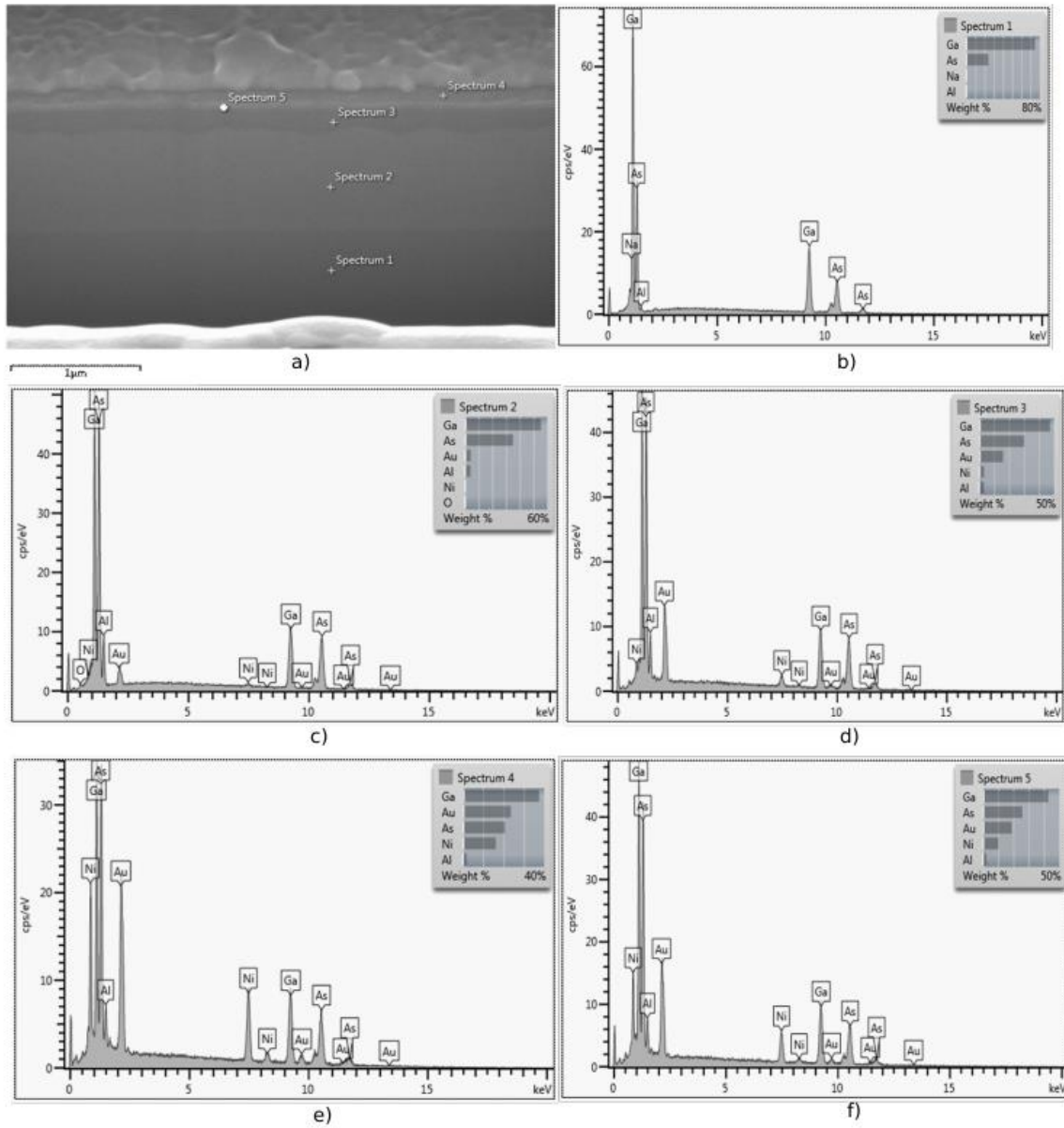


Figure 29 : Analyse EDX de notre échantillon en coupe : a) les différentes couches présentes dans notre échantillon, b) spectre prouvant la présence de GaAs dans notre échantillon, c) spectre prouvant la présence de AlGaAs dans notre échantillon, d) spectre prouvant la présence de GaAs de notre échantillon, e) spectre prouvant la présence de nickel dans notre échantillon, f) spectre prouvant la présence d'or dans notre échantillon.

# Conclusion et perspectives

---

L'objectif de ce stage était de mettre au point un procédé de transfert d'une couche épitaxiée de GaAs sur un support hôte rigide, dans notre cas le silicium. Pour cela nous avons opté pour un processus par gravure chimique sélective d'une couche sacrificielle comprise entre le substrat de croissance et la couche mince épitaxiée. Ce procédé consiste dans un premier temps à coller l'échantillon sur le substrat hôte et ensuite à détacher le substrat de croissance par gravure chimique.

La première partie du stage consistait à réaliser plusieurs essais d'optimisation du procédé de collage d'une couche épitaxiée de GaAs sur le substrat hôte en faisant varier certains paramètres telle que la force à appliquer lors du collage ou encore la taille du substrat hôte. Cette partie a pu être réalisée et optimisée sans encombre.

La seconde partie du stage est celle qui nous a posé le plus de difficultés. Elle consistait à réaliser le détachement de substrat de croissance par gravure chimique. Deux méthodes pour le détachement ont été étudiées lors du stage. La première technique consistait à graver la couche sacrificielle pour pouvoir libérer le substrat de croissance de la couche épitaxiée alors collée sur le substrat hôte. Pour cette gravure deux solutions de gravure ont été testées, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique. Les temps de gravure se sont avérés trop longs, on a donc mis en place un procédé de pré-structuration de nos échantillons avant l'étape de collage. L'objectif était de créer des canaux dans lesquels pouvait circuler la solution de gravure, et qui permettraient donc de détacher le substrat de croissance plus rapidement. Cette méthode a été testée pendant plusieurs jours sur un échantillon sans succès. À la suite de cela, nous avons essayé une deuxième solution de détachement qui est la gravure directe du substrat de croissance puis celle de notre couche sacrificielle. Cette méthode a été réalisée sur des échantillons non préstructurés. La solution de gravure utilisée pour cette étape était un mélange d'eau oxygénée et d'ammoniaque pendant deux heures suivies de quarante minutes de gravure de la couche sacrificielle dans le HF. Une analyse EDX après ces deux gravures a montré que nous n'avions pas réussi à graver complètement le substrat de croissance et la couche sacrificielle

Plusieurs points sont encore à optimiser pour réussir le transfert de couches de GaAs sur un substrat hôte tel que visé initialement.

Le collage avec la permix a démontré quelques limites. En effet ce dernier ne convient pas à certaines méthodes qui permettent d'optimiser la vitesse de détachement, telle que la pré-

structuration des échantillons. Le fait que la résine de collage et la couche épitaxiée soient tous les deux structurés au moyen de masques différents, va entraîner la rupture de certains de nos mésas lors de la gravure. En fait ces derniers vont se retrouver sans accroche sur le substrat hôte et seront perdus dans la solution de gravure.

Pour la suite du projet il faudrait d'une part envisager d'autres méthodes de collage, comme la thermocompression dont les ressources pour la mettre en place sont déjà disponibles au LAAS, ce qui permettrait de valider l'étape de pré-structuration. D'autre part pour optimiser au mieux le temps de gravure avec l'acide fluorhydrique, une autre méthode telle que l'application d'un rayon de courbure sur les couches à détacher peut-être envisagée.

La finalité de ce projet serait de pouvoir l'appliquer sur des cellules photovoltaïques qui seront par la suite introduites dans un système de cogénération d'énergie photovoltaïque thermoélectrique.

Durant ce stage, j'ai pu acquérir énormément de connaissances techniques scientifiques en salle blanche (photolithographie, préparation d'échantillons, gravure chimique, microscopie électronique à balayage). J'ai également pu développer mon sens de l'autonomie face à la réalisation d'un projet.

# Annexe 1 : Procédé de collage

---

## 1 Nettoyage des wafers de Si avant collage

- Piranha à 90°C (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1/ 1) : 2 min
- Rinçage à l'eau DI : 3 cycles
- Désoxydation au HF très dilué : 30 secondes
- Rinçage à l'eau DI : 3 cycles
- Nettoyage dans un bain à 60 °C d'ammoniac + d'eau oxygénée (NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1/4/20) : 10min + bullage
- Rinçage à l'eau DI : 3 cycles
- Désoxydation au HF très dilué : 30 secondes
- Rinçage à l'eau DI : 3 cycles
- Séchage

## 2 Mode opératoire du dépôt du perminex (1 µm) :

- Enduction : 30 secondes @ 2000 rpm
- Recuit : 7 min @ 95°C
- Insolation : 900 MJ/cm<sup>2</sup> (sur la MA6)
- Recuit après insolation : 2 min @ 70°C
- Développement : 1 min au MFCD26
- Mesure de l'épaisseur déposée au profilomètre

## 3 Optimisation du procédé de collage

- Essai 1 : Optimisation de la dimension des échantillons

*Conditions opératoires : T= 150°C ; Force = 10KN ; pression = 0.58 MPa, support : graphite de 1mm d'épaisseur*

Le principal problème que nous avons rencontré lors du procédé de collage est la casse du substrat hôte (Figure 30). Dans le cadre du stage, nous avons prévu d'utiliser un substrat hôte plus grand que l'échantillon pour éviter les problèmes d'effets de bord lors de l'étape de l'enduction de la résine.

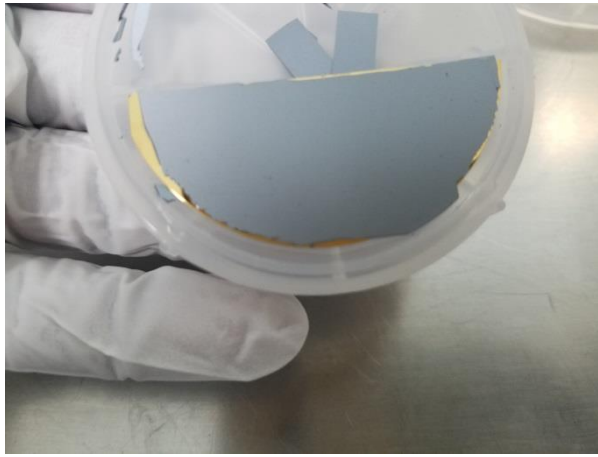


Figure 30: Premier essai de collage (échantillon de GaAs//silicium, le silicium est sur le dessus) ; F=10KN, pression=0.58 MPa, T=150°C

Les conditions de collage utilisées pour ces premiers essais sont issues de la fiche technique de la résine utilisée pour le collage (perminex). On a constaté que le collage nécessite des échantillons de mêmes dimensions. Pour la suite des tests, le collage a été réalisé sur des échantillons de même taille.

➤ Essais 2 : optimisation de la force appliquée

Conditions opératoires : T= 150°C ; support : graphite de 1mm d'épaisseur ;

Tableau 4: Optimisation de la qualité de collage en fonction de la pression appliquée

	Pression (mbar)	Force (KN)
Essai 2.a)	200	0.592
Essai 2.b)	600	1.5
Essai 2.c)	1000	2.23

La force appliquée lors des 1<sup>ers</sup> essais de collage est celle donnée par la littérature (10KN). Elle correspond à des wafers de 6 pouces. Or nos échantillons sont beaucoup plus petits (½ ou ¼ de wafer de 2 pouces). Nous avons donc décidé de faire varier cette force vers des valeurs plus faibles (Tableau 4).

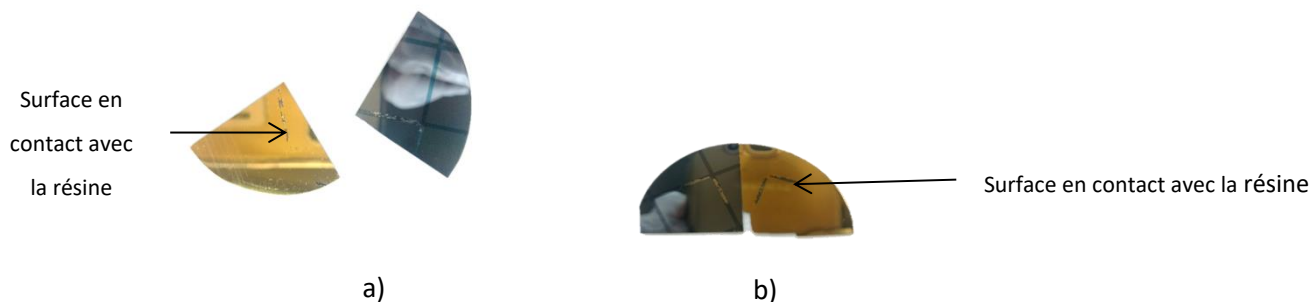


Figure 31: Optimisation de la pression de collage: a) 200 mbar; b) 600 mbar

Les deux premiers essais n'ont pas été concluants. Après le collage, on pouvait décoller les échantillons avec une pince. Sur la Figure 31, on peut constater que les surfaces de contact à 200 et 600 mbar sont trop petites par rapport à la quantité de permix déposée sur le silicium. Pour le collage à 1000 mbar, le collage semble bien tenir.

Cependant les essais de détachement qui ont suivi ont démontré que le collage ne tenait pas à 1000 mbar. On a donc encore augmenté la pression appliquée lors du collage. Les collages qui ont suivi ont été faits à 2000 mbar avec une force de 4.467KN.

Nous avons également changé de support pour nos échantillons dans le wafer bonder. Le support standard est souple (graphite d'environ 1mm d'épaisseur). Son inconvénient majeur est qu'il se déforme après chaque collage, nos échantillons ne sont donc pas totalement planaires. Cela peut engendrer des contraintes supplémentaires lorsque le wafer bonder applique la pression et donc entraîner de la casse. On a donc opté pour un support rigide (wafer de silicium) sur lequel on va poser une feuille de graphite (1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Le graphite plus fin va permettre une meilleure application de la pression sans casser l'échantillon.



# Annexe 2 : Procédé de pré-structuration

---

## 1 Mode opératoire pour le dépôt de l'ECI (0,8 $\mu\text{m}$ ) : masque solcell L1

Enduction : 30 secondes @ 5000 rpm

Recuit : 1 min 15 @ 90°C

Insolation : 250 MJ/cm<sup>2</sup> (sur la MA6)

Recuit après insolation : 1 min 15 @ 110°C

Développement : 1 min au MFCD26

Mesure de l'épaisseur déposée au profilomètre

## 2 Gravure des mésas :

Dans cette étape, la gravure du Nickel est celle qui a posé le plus de problèmes. Plusieurs recettes ont ainsi été testées.

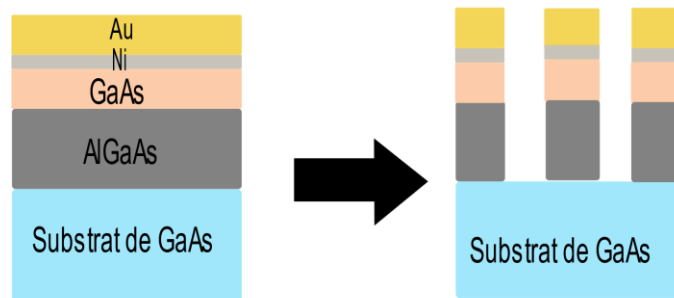


Figure 32 : Procédé de pré-structuration envisagé

## 2.1 Gravure du Nickel

### 2.1.1 Gravure du nickel à l'eau régale

- Gravure or : 3 min au gold etchant (KI/I<sub>2</sub>)
- Gravure du Nickel à l'eau régale (HCl : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 3 : 1 : 10) : 30 min de gravure ; Epaisseur gravée : 0,7 μm
- Gravure GaAs/AlGaAs : 6 min au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (3 : 1 : 25) ; Epaisseur gravée : 1,6 μm
- Retrait de la résine : ~7 min dans l'acétone et 2 min de rinçage à l'eau DI

La gravure n'est pas nette, une partie des cellules qui était protégée par la résine a été gravée. Ce phénomène est dû au fait que l'eau régale a sous-gravé le nickel sous la couche d'or. Par conséquent la couche d'or et la résine, n'ayant plus d'accroche, se sont décrochées du substrat, entraînant ainsi la gravure de GaAs/AlGaAs.

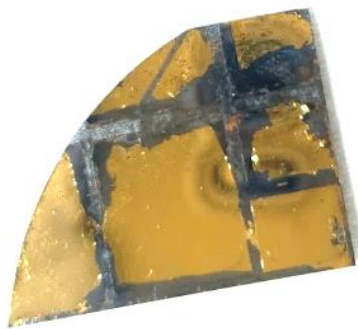
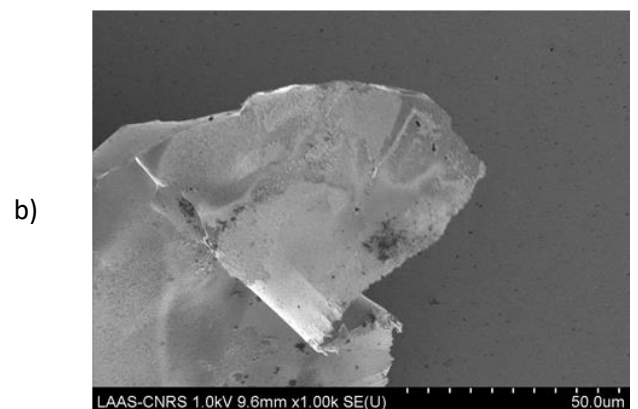
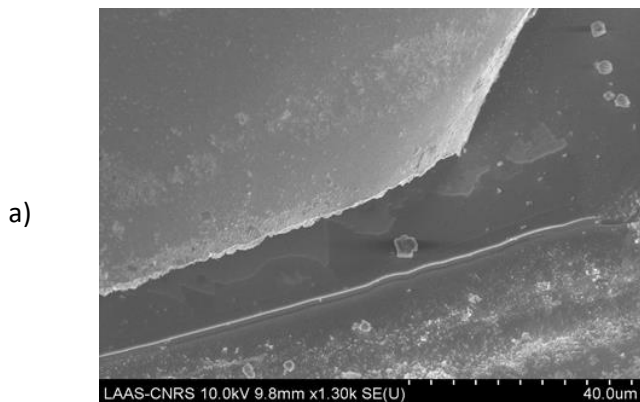
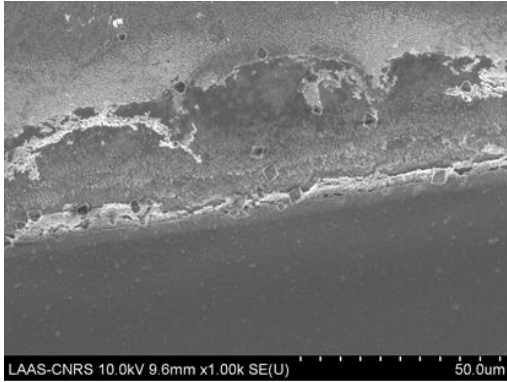


Figure 33: Test de gravure du nickel à l'eau régale



c)



d)

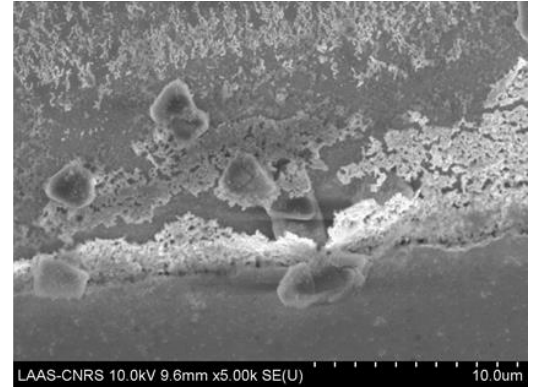


Figure 34: Observation MEB après gravure du nickel à l'eau régale : a,b) décollement de la couche d'or sur le bord des méso, c,d) surface rugueuse aux bords des méso

### 2.1.2 Gravure du Nickel au Piranha

#### ➤ Essai 1

➔ Gravure or : 3 min au gold etchant (KI/I<sub>2</sub>)

➔ Gravure du Nickel au piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 10) : 30 secondes ; Epaisseur gravée = 1.3 μm (on grave tout jusqu'au substrat). La solution est trop réactive. On a donc décidé d'augmenter le facteur de dilution, afin d'augmenter le temps de gravure et ainsi contrôler la gravure du Ni.

#### ➤ Essai 2

➔ Gravure or : 3 min au gold etchant (KI/I<sub>2</sub>)

➔ Gravure du Nickel au piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 50) : 3 min 30 de gravure ; Epaisseur gravée : 50 nm

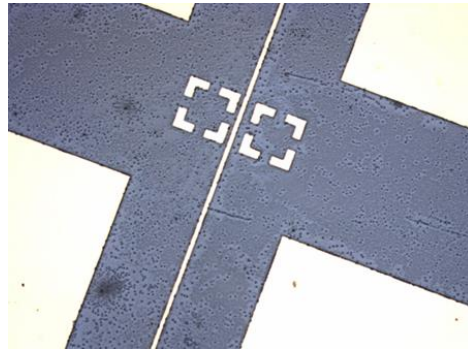
➔ Gravure GaAs/AlGaAs : 6 min au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (3 : 1 : 25) ; Epaisseur gravée : 1,2 μm

➔ Retrait de la résine : ~7 min dans l'acétone et 2 min de rinçage à l'eau DI

La gravure est beaucoup plus propre que celle à l'eau régale. On remarque tout de même des zones où la couche d'or est partie, cela est dû aux défauts d'enduction de la résine sur les bords de l'échantillon. On valide donc cette méthode de pré-structuration pour tous nos échantillons avec une métallisation Ni/Au.



a)



b)

Figure 35: Gravure du nickel au piranha : a) aspect visuel, b) observation au microscope optique

## 2.2 Gravure du Titane

### 2.2.1 Gravure au piranha

#### ➤ Essai 1

➔ Gravure or (gold etchant) ~4min

➔ Gravure Titane au piranha dilué :  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1 :1 :5) ~ 4 min : pas de gravure

➔  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1 :1 :1) ~ 40 secondes : on grave 3,55  $\mu\text{m}$  (soit toutes les couches + 2,3  $\mu\text{m}$  du substrat)

➔ Gravure  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  : pas nécessaire



a)



b)

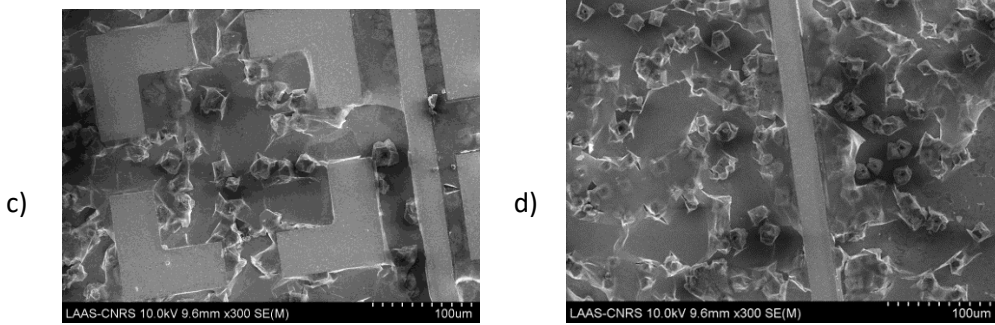


Figure 36 : Gravure du Titane au piranha : H<sub>2</sub>O (1 :5) puis piranha : H<sub>2</sub>O (1 :1) : a) aspect visuel, b) observation microscope optique, c) observation au MEB.

La pré-structuration est plus ou moins propre à l'œil nu et au microscope optique. Cependant on voit sur les observations au MEB que la surface de notre échantillon est très rugueuse sur les zones gravées. Il y a eu formation de grosses particules lors de la gravure au piranha de nature inconnue.

➤ Essai 2

➔ Gravure or (gold etchant) ~4min

➔ Gravure méso au piranha dilué : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (1 :1 :1) ~ 4min : on grave 3,69 µm (soit toute les couches + 2,44 µm du substrat)

➔ Gravure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O : pas nécessaire

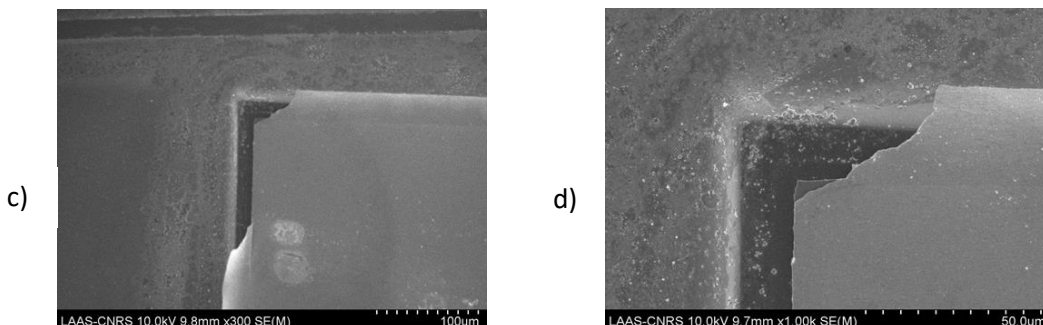
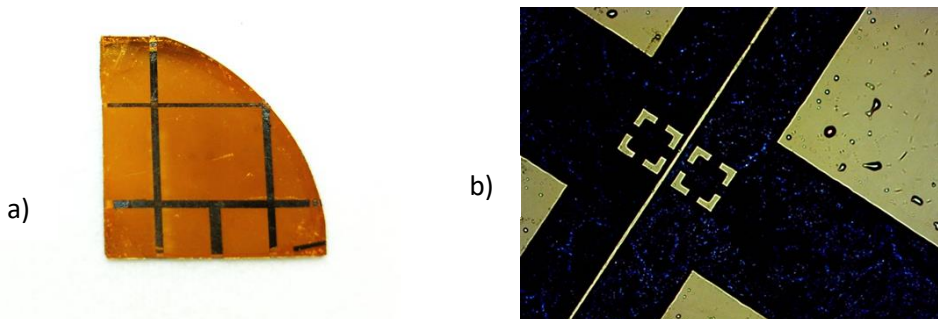


Figure 37: Gravure du Titane au piranha : H<sub>2</sub>O (1 :1) : a) aspect visuel, b) observation microscope optique, c) observation au MEB.

Les surfaces gravées sont plus propres, mais l'épaisseur gravée est trop importante. Il y a également de légers problèmes de sous gravure du titane comme on peut les voir sur les images MEB (Figure 37).

➤ Essai 3

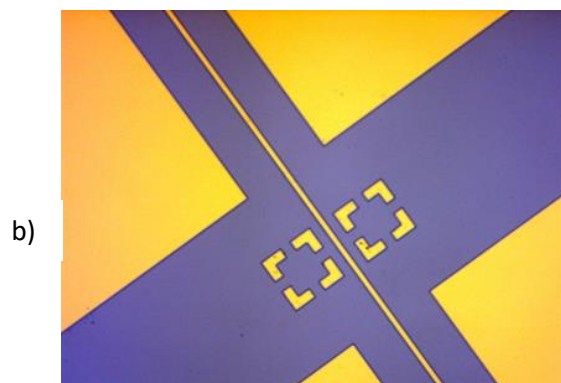
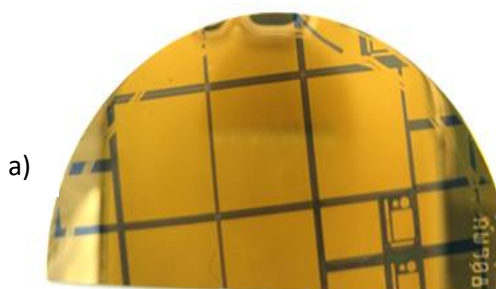
➔ Gravure or (gold etchant) ~3min

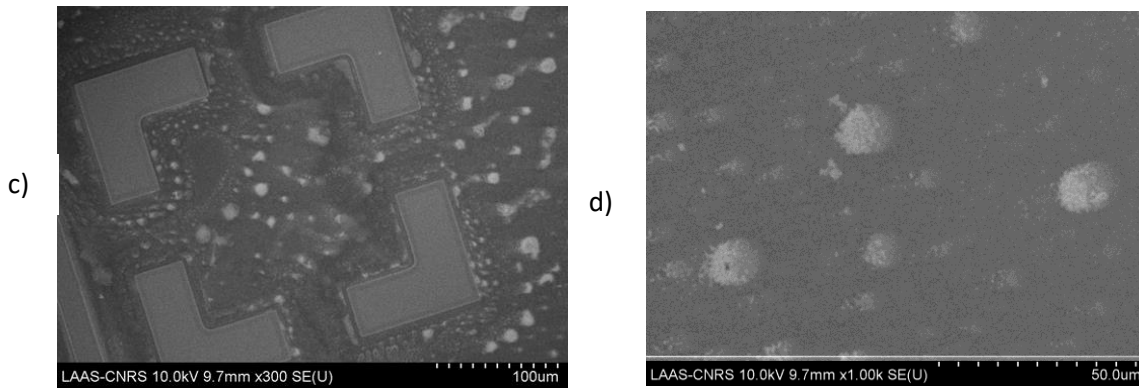
➔ Gravure Titane : HF (5%) : gravure en 2 temps : 2 x 5 secondes, car on a formation de bulle de H<sub>2</sub> lors du premier trempage de l'échantillon dans le HF.

- HF (5%) : 5 secondes (bain 2)
- H<sub>2</sub>O DI : 5 secondes (bain 1)
- HF (5%) : 5 secondes (bain 2)
- H<sub>2</sub>O DI : 5 secondes (bain 1)
- H<sub>2</sub>O DI : 5 secondes (bain 3)

➔ Gravure GaAs/AlGaAs : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (3 :1 :25) ~7 min 30 : on grave 1,2 μm (on a donc gravé toutes les couches de GaAs et AlGaAs).

➔ Retrait de la résine à l'acétone ~6min





**Figure 38: Gravure du Titane au HF (50%) : a) aspect visuel, b) observation microscope optique, c) observation au MEB**

La gravure du titane au HF est beaucoup plus rapide, efficace et plus propre. Nous parvenons à graver uniquement le titane. Cependant, le HF laisse la surface de l'échantillon un peu rugueuse (Figure 38).



# Annexe 3 : Visite du laboratoire PROMES

---

Durant mon stage, j'ai eu l'opportunité de visiter deux des trois sites du laboratoire PROMES : le four solaire d'Odeillo et la centrale solaire de Thémis.

Cette visite a été faite dans le cadre d'une réunion qui réunissait trois laboratoires (IES, LAAS et PROMES) visant à discuter sur l'avancement de leurs travaux sur l'énergie solaire.

## 1 Laboratoire PROMES

Le laboratoire PROMES (Procédés, Matériaux et Energie Solaire) est une unité propre de recherche du CNRS (UPR 8521) rattachée à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes (INSIS) conventionnée avec l'université de Perpignan via Domitia (UPVD).

Le laboratoire est localisé sur trois sites : Odeillo Font-Romeu réputée comme la station la plus ensoleillée de France (on y retrouve le Four solaire de 1 MW du CNRS), Targassonne (avec Thémis, centrale à tour de 5 MW, propriété du Conseil général des Pyrénées Orientales) et Tecnosud à Perpignan.

Le laboratoire rassemble 150 personnes du CNRS et de l'UPVD autour d'un sujet fédérateur, l'énergie solaire et sa valorisation sur tous les plans. Il est donc naturellement membre fondateur de la fédération de recherche sur l'énergie solaire du CNRS, FédEsol.

PROMES est structuré en 8 groupes de recherche et 6 services. Les grands domaines de recherche sont « matériaux et conditions extrêmes » et « conversion, stockage et transport de l'énergie ».

PROMES s'intéresse à l'ensemble des technologies solaires et plus particulièrement aux procédés solaires dit thermiques et solaires à concentration.

Lors de mon stage, j'ai eu l'opportunité de visiter le four solaire d'Odeillo et la centrale solaire Thémis comme décrit dans la suite.

## 2 Visite du site d'Odeillo

Le four solaire d'Odeillo est utilisé pour la recherche sur la conversion de l'énergie solaire concentrée et pour les hautes températures afin accroître l'efficacité de concentration de l'énergie solaire. La conversion thermodynamique de l'énergie solaire concentrée permet la génération de l'électricité à



partir de la chaleur. Les centrales solaires de base utilisent des concentrateurs cylindro-paraboliques mais il est également possible d'utiliser des paraboles ou des tours (comme à Thémis par exemple).

Les installations solaires de PROMES-CNRS à Odeillo offrent une gamme de fours solaires à très haut flux, capables de produire de très hautes températures (plus de 3000°C). Ils sont équipés d'une grande variété de réacteurs et d'équipements modulaires, conçus et développés au laboratoire, pour réaliser, dans les meilleures conditions, des recherches de haut niveau dans un très vaste domaine scientifique. En outre, un ensemble étendu d'outils de diagnostic in-situ et de moyens avancés d'analyse et de caractérisation de matériaux complètent ces installations.

Ces installations solaires sont aussi bien adaptées à des recherches fondamentales à enjeux risqués, qu'à des recherches plus appliquées pouvant aller jusqu'au pilote industriel.

Pour les fours solaires, la disponibilité de hauts flux et/ou de hautes températures sans contamination, et la capacité de contrôler l'atmosphère (pression, vide, composition), en font des instruments uniques pour l'étude de la synthèse des matériaux, des procédés chimiques solaires, des cycles de stockage chimique de l'énergie solaire, du comportement thermo physique des matériaux dans des conditions extrêmes et de la physique fondamentale des hauts flux.

Les installations solaires du laboratoire comportent :

Un four solaire de 1 mégawatt (Figure 39) et son environnement : il se compose d'un miroir parabolique tronqué à facettes de 1830 m<sup>2</sup> et 18 m de distance focale. Il est éclairé par un champ d'héliostats (Figure 40) mobiles en fonction de l'emplacement du soleil) d'une surface totale de 2835 m<sup>2</sup>. Ce champ est commandé et surveillé depuis la tour par un dispositif d'asservissement à coordonnées calculées en boucle ouverte



Figure 39: Four solaire d'Odeillo (1mégawatt) [39]



Figure 40: Champ d'héliostats mobiles du four solaire d'Odeillo

11 fours solaires de moyenne puissance et leur environnement : chaque four focalise 1 mégawatt sur une zone d'environ de 80 centimètres de diamètre avec un maximum de 10 MW/m<sup>2</sup> au foyer.

Une microcentrale pilote de type cylindro-parabolique et son environnement : elle est constituée de quatre sous-ensembles assurant les fonctions suivantes : (1) captation de solaire, (2) stockage de la chaleur, (3) production de vapeur et (4) génération d'électricité. La captation de l'énergie solaire est assurée par trois modules cylindro-paraboliques longs de 12 mètres chacun et de 5.7 m d'ouverture. Un des modules est orienté Nord-Sud, les deux autres sont orientés Est-Ouest. Chaque module est équipé de 3 collecteurs PTR70® Schott (vitre protectrice et tube absorbeur). Le fluide de transfert utilisé est de l'huile thermique. Les températures de fonctionnement visées sont de 220°C en entrée de champ solaire et de 300°C à 330°C en sortie de champ solaire. Le stockage thermique est assuré par deux technologies : un système deux cuves (une cuve froide et une cuve chaude) et un système de type thermocline à cuve unique.



### 3 Visite du site de Targassonne

Thémis, centrale solaire thermodynamique de recherche et développement, est née d'une ambition : développer le recours à une énergie alternative aux énergies fossiles, chères et polluantes.



Figure 41 : Centrale solaire Thémis [40]

La centrale THEMIS est située à Targassonne, en Cerdagne, pour bénéficier des conditions météorologiques exceptionnellement favorables à l'exploitation de l'énergie solaire. La Cerdagne a près de 2400 heures de soleil par an, un vent très faible limitant les temps de non-fonctionnement des installations de la centrale, et une altitude favorisant la réception du rayonnement solaire direct.

La construction de la centrale, réalisée par EDF, a débuté en 1981 sur les terrains propriétés du Conseil Général des Pyrénées-Orientales. Son but était de tester la fabrication d'une électricité à base d'énergie solaire. L'installation est composée de 201 héliostats qui concentrent les rayons du soleil vers une tour de 105 mètres de haut. De 1983 jusqu'en 1986 Thémis fabrique de l'électricité. Après cela Thémis ferme, victime d'une décision d'arrêt des programmes de recherche sur l'énergie solaire au motif de non rentabilité économique.

De 1987 à 2004 le site Thémis est mis à la disposition des astrophysiciens du laboratoire CNRS IN2P3 qui y ont mené des expérimentations sur la détection du rayonnement gamma. Thémis, reconverti alors en télescope géant, fonctionnait de nuit.

Dès 2004, le Conseil Général des Pyrénées-Orientales, propriétaire du site, a pris la décision de rendre au site de Thémis sa vocation originale de recherche et développement sur les nouvelles technologies solaires. C'est de cette ambition, et du partenariat noué avec la Région Languedoc-Roussillon et le Pôle de compétitivité DERBI, que sont nés les projets de recherche et développement implantés aujourd'hui.

# Bibliographie

---

➤ Articles, livres et thèses:

- [1] Q. Y. Tong, U. Gosele, Semiconductor wafer bonding. Science and technology, Wiley (1999)
- [2] C. Ventosa, Mécanismes mis en jeu dans le collage direct de surfaces hydrophiles, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2009)
- [3] P. Gueguen, Etude des mécanismes mis en jeu dans le collage direct du cuivre. Application a l'intégration-3D de circuits, Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2010)
- [4] F. Baudi. Contribution à l'étude des phénomènes mis en jeu par le collage direct à basse température des couches métalliques et oxydes métalliques. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier : spécialité matériaux, mécanique, génie civil et électrochimie (2014).
- [5] Y. Beilliard. Étude de l'intégration du collage direct cuivre/oxyde pour l'élaboration d'une architecture 3D-SIC. Thèse de doctorat de l'université de Grenoble (2015).
- [6] D. Grierson, K. T Turner. Characterization of Hysteresis of Surface Energy in Room-Temperature Direct Bonding Processes. The Electrochemical Society Trans. volume 33, issue 4, 573-580 (2010).
- [7] G. Wallis, D. I. Pomerantz. Field Assisted Glass-Metal Sealing. Journal of Applied Physics 40 (10), pp. 3946–3949, (1969).
- [8] C. D. Tudryn. Characterization of anodic bonding. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology (2004).
- [9] A. Berthold, L. Nicola, P. M. Sarro, M. J. Vellekoop. Glass-to-glass anodic bonding with standard IC technology thin films as intermediate layers. Sensors and Actuators, volume 82, pp.224-228 (2000).
- [10] G. Wallis. Field Assisted Glass Sealing. Electrocomponent Science and Technology, volume 2, issue 1, pp. 45-53 (1975).
- [11] T. Shimatsu, M. Uomoto. Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films. Journal of Vacuum Science & Technology B, volume 28, no. 4, pp. 706-714 (2010).
- [12] L.-Q. Lu, A. Jindal, Y. Kwon, J. J. McMahon, M. Rasco, R. Augur, T. S. Cale, R. J Gutmann. Evaluation procedures for wafer bonding and thinning of interconnect test structures for 3D ICs, IEEE International Interconnect Technology Conference Proceedings, 74-76 (2003).

- [13] J.-Q. Lu, J. J McMahon, R. J. Gutmann. 3D integration using adhesive, metal and metal/adhesive as wafer bonding interface, MRS Fall Meeting, 1-12 (2008).
- [14] R. F. Wolffenbuttel, K. D. Wise. Low-temperature silicon wafer-to-wafer bonding using gold at eutectic temperature. *Sensors and Actuators A: Physical* 43, 1-3, 223–229 (1994).
- [15] F. Niklaus, G. Stemme, J.-Q. Lu, R.J Gutmann. Adhesive wafer bonding. *Journal of Applied Physics* 99, 3, 031101 (2006).
- [16] S. Farrens. Metal based wafer bonding techniques for wafer bonding. Süss Report (2009).
- [17] M. Konagai, M. Sugimoto, K. Takashi. High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology. *Journal of crystal growth*, Volume 45, pages 277-280 (1978).
- [18] E. Yablonovitch, T. Gmitter, J.P. Harbison, R. Bhat. Extreme selectivity in the lift-off epitaxial GaAs films. *Applied Physics Letters*, volume 51, numéro 26, p. 2222\_2224 (1987).
- [19] E. Yablonovitch. Epitaxial GaAs Lift-off. *Properties of Gallium Arsenide*, 672-676 3rd ed., ed. by M. R. Brozel, G. E. Stillman, INSPEC, The Institute of Electrical Engineering, London (1996).
- [20] C. Zhang, D. Lubyshev, T. N. Jackson, D. L. Miller, and T. S. Mayer. The Effect of  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  Etch Stop Removal on the Preparation of Wafer-Bonded Compliant Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (4) 1597-1601 (1999).
- [21] K. Hjort. Sacrificial etching of III–V compounds for micromechanical devices. *J. Micromech. Microeng.* 6, 370–375 (1996).
- [22] X. Sun, L. Hub, H. Song, Z. Li, D. Li, H. Jiang, G.Miao. Selective wet etching of  $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$  layer in concentrated HCl solution for peeling off GaAs microtips. *Solid-State Electronics* 53, 1032–1035 (2009).
- [23] C.-W. Cheng, K.-T. Shiu, N. Li, S.-J. Han, L. Shi & D. K. Sadana. Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics. *Nature Communications* (2013).
- [24] K. Hjort. Sacrificial etching of III–V compounds for micromechanical devices. *J. Micromech. Microeng.* 6, 370–375 (1996).
- [25] M. Englharda, B. Reutersa, F. B. Michaelisa, M. Behringera, P. Sundgrena, C. Klempa, O. Skibitzkib, T. Schroederb. A novel vacuum epitaxial lift-off (VELO) process for separation of hard GaAs substrate/carrier systems for a more green semiconductor LED production. *Materials Science in Semiconductor Processing* 71:389–395 (2017).

- [26] D.-M. Geum, M.-S. Park, J. Young Lim, H.-D. Yang, J. D.Song, C. Z. Kim, E. Yoon, S. H. Kim, W. J. Choi. Ultra-high-throughput Production of III-V/Si Wafer for Electronic and photonic applications. *Scientific reports* 6, 20610 (2016).
- [27] J. J. Schermer, G. J. Bauhuis, P. Mulder, W. J. Meulemeesters, E. Haverkamp, M. M. a. J. Voncken, P. K. Larsen, High rate epitaxial lift-off of InGaP films from GaAs substrates. *Applied Physics Letters*, volume 76, numéro 15, p. 21312133 (2000).
- [28] A. T. J. Van Niftrik, J. J. Schermer, G. J. Bauhuis, P. Mulder, P. K. Larsen, J. J. Kelly . A Diffusion and Reaction Related Model of the Epitaxial Lift-Off Process. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 154, numéro 11, p. D629D635 (2007).
- [29] M. M. A. J. Voncken, J. J. Schermer, G. Maduro, G. J. Bauhuis, P. Mulder, P. K. Larsen. Influence of radius of curvature on the lateral etch rate of the weight induced epitaxial lift-off process. *Materials Science and Engineering B*, volume 95, numéro 3, p. 242248 (2002).
- [30] J. Johnson. Hydrogen Ion-Implantation in Smart-Cut® SOI Fabrication Technique, 6.774 Term Project.
- [31] F. Dross, J. Robbelein, B. Vandeveld, E. Van Kerschaver, I. Gordon, G. Beaucarne, J. Poortmans. Stress-induced large-area lift-off of crystalline Si films, *Appl. Phys. A* 89, 149-152 (2007).
- [32] Y. Jannot, *Thermique solaire*, mars 2011.
- [33] X. Yuanpei, X. Yimin. Light-harvesting photon management in GaAs solar cells for photovoltaic-thermoelectric hybrid system (2016).
- [34] H. Lalo. Réalisation d'une plateforme biopuce sans marquage basée sur la lithographie douce. Thèse de l'Université de Toulouse (2009).
- [35] J. P. Connolly, D. Mencaraglia. III-V Solar Cells, *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy*, Chapitre 5, pp. 42 (2013).
- [36] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A. W. Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 54). *Progress In Photovoltaics* vol 27, 565-575 (2019).
- [37] A. Van Geelen, P.R. Hageman, G.J. Van Rijsing, P.C. Van Rijsingen, P. Schimidt, L. J. Giling. Epitaxial lift-off GaAs solar cell from a reusable GaAs substrate. *Materials Science and Engineering*. B45,162-171 (1997).

➤ Sites internet:

[38] <https://www.soitec.com/fr/produits/smart-cut>

[39] <https://www.pyrenees-pireneus.com/Tourisme-Pyrenees/Tourisme-France-Pyrenees/Pyrenees-Orientales/Visite-Four-Solaire-Odeillo-Font-Romeu-Pyrenees-Orientales-Video-Cerdagne.html>

[40] <https://www.crbe.fr/index.php/phototheque-liee-articles/centrale-solaire-themis/>

[41] [http://electronique-et-informatique.fr/Semi\\_conducteurs3.html](http://electronique-et-informatique.fr/Semi_conducteurs3.html)