



**HAL**  
open science

# Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques de couches minces métalliques pour applications microsystemes

Julien Martegoutte

► **To cite this version:**

Julien Martegoutte. Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques de couches minces métalliques pour applications microsystemes. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0033 . tel-00770667

**HAL Id: tel-00770667**

**<https://theses.hal.science/tel-00770667>**

Submitted on 7 Jan 2013

**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.

Thèse

**Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés  
microstructurales et les propriétés mécaniques de couches minces métalliques  
pour applications microsystèmes**

Présentée devant  
L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Pour obtenir  
Le grade de docteur

Spécialité  
Dispositifs de l'Electronique Intégrée

Par  
Julien MARTEGOUTTE, Ingénieur

Soutenue le 25 avril 2012

**Jury**

---

C. MALHAIRE	Maître de conférence/HDR , INL - INSA Lyon	Directeur de thèse
P. DELOBELLE	Ingénieur de recherche/HDR - Institut Femto-ST Besançon	Rapporteur
C. DUBLANCHE-TIXIER	Maître de conférence/HDR, SPCTS - ENSI Limoges	Rapporteur
P. TEMPLE-BOYER	Directeur de Recherche/DR2 , LAAS Toulouse	Président du jury
J.-M. DESMARRES	Docteur - Expert matériaux CNES, Toulouse	Co-encadrant, Invité
T. MASRI	Professeur, ENI Tarbes	Examineur
D. NELIAS	Professeur, LAMCOS - INSA Lyon	Examineur
C. SEGUINEAU	Docteur - Ingénieur R&D NOVAMEMS, Toulouse	Invité
J. ALEXIS	Maître de conférence, LGP - ENI Tarbes	Invité

<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<u><b>CHIMIE DE LYON</b></u> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Insa : R. GOURDON	<b>M. Jean Marc LANCELIN</b> Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<u><b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b></u> <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<u><b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b></u> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Insa : H. CHARLES	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 <a href="mailto:e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr">e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<u><b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b></u> <a href="http://ww2.ibcp.fr/ediss">http://ww2.ibcp.fr/ediss</a>  Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	<b>M. Didier REVEL</b> Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 <a href="mailto:Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr">Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<u><b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b></u> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>	<b>M. Johannes KELLENDONK</b> Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<u><b>MATERIAUX DE LYON</b></u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<u><b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b></u>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<u><b>ScSo*</b></u>  <b>M. OBADIA Lionel</b>  Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	<b>M. OBADIA Lionel</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : madame Christelle Dublanche-Tixier et monsieur Patrick Delobelle d'avoir relu et corrigé ce manuscrit, en permettant ainsi un enrichissement conséquent. Merci également à monsieur Pierre Temple-Boyer d'avoir accepté de présider la soutenance, ainsi qu'à messieurs Daniel Nelias et Talal Masri d'avoir accepté leur rôle d'examinateur : leur expertise en matériaux et en mécanique a été très appréciée lors de la soutenance. Je remercie également monsieur Joël Alexis d'avoir accepté mon invitation. Son expertise en matériaux, et en particulier ses compétences en EBSD, ont permis là aussi une discussion approfondie.

Je tiens ensuite à remercier monsieur Christophe Malhaire, mon directeur de thèse. Ces trois années ont été très enrichissantes pour moi, à travers nos discussions et mes déplacements ponctuels sur le site de l'INL à Lyon. Nos discussions ont permis de faire avancer ce projet dont le domaine d'expertise est très étendu, et de l'orienter le plus pertinemment possible. L'apprentissage de la salle blanche a aussi été très enrichissant pour moi, et je tiens à remercier tout le personnel de l'INL qui m'a chaleureusement accueilli et fait partager ses connaissances, et plus particulièrement madame Joëlle Grégoire et monsieur Khaled Ayadi. Je remercie également Brice Gautier et David Albertini pour le temps passé sur les essais en AFM. Enfin je tiens à remercier Thierry Douillard pour les essais d'EBSD : ceux-ci ont considérablement enrichi cette étude.

Mes remerciements vont ensuite à mes deux encadrant présents au CNES de Toulouse, Jean-Michel Desmarres et Cédric Segueineau. Cela a été un véritable plaisir et un privilège de travailler à leurs côtés. Je les remercie pour le temps consacré, pour leur gentillesse et leur bonne humeur quotidienne. C'est le coeur lourd que je leur dis au revoir, dans l'espoir que des projets communs nous réuniront dans nos futurs professionnels. Je pense que sans eux le laboratoire de mécanique n'existerait pas, aussi je leur souhaite de continuer à le faire fonctionner de manière aussi efficace.

Je remercie au passage monsieur Francis Pressecq, chef du service DCT/AQ/LE du CNES, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire. Son expertise du milieu spatial a été très enrichissante pour moi et m'a donné l'envie de poursuivre ce métier. Je remercie également Xavier Lafontan, créateur de l'entreprise NOVAMEMS, et co-financeur de mes travaux.

Je tiens ensuite à remercier mes collègues du quotidien, qu'ils soient de NOVAMEMS, du CNES ou de Thalès, pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Plus particulièrement, je souhaite bonne chance à Thibaut Fourcade, dont la thèse sera soutenue dans quelques mois. Je remercie également Djemel Lellouchi, Jérémie Dhennin, Mélanie Cabanel, Anthony Liot, Adrien Broue, Guilhem Lamoise, Fulvio INFANTE, Florie Mialhe, Hélène

Chauvin, Vanessa Chazal, Christophe Denardi, Frédéric Bourcier, Frédéric Courtade et Katia Kiryukhina.

Enfin, je remercie chaleureusement mes proches, à savoir mes parents et ma soeur, qui m'ont toujours soutenu tout au long de la thèse, et en particulier lors de la rédaction. J'ai une pensée affectueuse pour Aurélie qui m'a soutenu (et supporté!) au quotidien lors de ces trois années. J'espère pouvoir un jour le lui rendre. J'ai aussi une pensée pour mes deux grands-mères qui conservent une santé d'acier, et leur souhaite de longues et belles années à venir. J'ai enfin une pensée particulière pour mon grand-père Guitou qui nous a quittés il y a trois ans, et qui nous manque quotidiennement. Je lui dédie ce manuscrit.

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1 Dépôt et microstructure des couches minces</b>	<b>9</b>
Introduction du chapitre 1 . . . . .	11
1.1 Dépôt des couches minces métalliques par voie physique . . . . .	12
1.1.1 Évaporation par arc électrique . . . . .	12
1.1.2 Pulvérisation cathodique . . . . .	13
1.1.3 Dépôt par voie électrolytique . . . . .	15
1.2 Thermodynamique et cinétique du dépôt par voie physique . . . . .	16
1.2.1 La nucléation . . . . .	16
1.2.2 La coalescence . . . . .	19
1.2.3 L'épaississement du dépôt . . . . .	20
1.3 Types de dépôt . . . . .	24
1.3.1 Dépôt de type I . . . . .	25
1.3.2 Dépôt de type T . . . . .	28
1.3.3 Dépôts de type II . . . . .	29
1.3.4 Dépôts de type III . . . . .	30
Pour conclure . . . . .	31
1.4 Contraintes résiduelles . . . . .	31
1.4.1 Contraintes thermiques . . . . .	32
1.4.2 Contraintes microstructurales . . . . .	34
1.4.3 Contraintes selon le type de dépôt . . . . .	38
Conclusion du chapitre 1 . . . . .	43
<b>2 Caractérisation microstructurale des couches minces d'or et d'aluminium</b>	<b>47</b>
Introduction du chapitre 2 . . . . .	49
2.1 Techniques de caractérisation microstructurale . . . . .	50
2.1.1 Préparation des échantillons . . . . .	50
2.1.1.1 coupe transverse par polissage . . . . .	50
2.1.1.2 Coupe transverse par faisceau d'ions focalisés . . . . .	51
2.1.2 L'imagerie optique et l'imagerie électronique . . . . .	52
2.1.2.1 L'interaction lumière-matière . . . . .	52
2.1.2.2 Interaction électron-matière . . . . .	52
2.1.3 Analyse chimique . . . . .	53
2.1.3.1 L'énergie de dispersion des rayons X . . . . .	54
2.1.3.2 Microsonde de Castaing . . . . .	54
2.1.3.3 Spectroscopie de masse des ions secondaire . . . . .	56
2.1.4 Analyse cristallographique par diffraction des électrons rétrodiffusés	56
2.2 Résultats expérimentaux . . . . .	58
2.2.1 Aluminium pulvérisé et aluminium évaporé . . . . .	59
2.2.1.1 Observation des surfaces . . . . .	60
2.2.1.2 Coupe transverse . . . . .	62

2.2.1.3	Analyse chimique . . . . .	62
2.2.1.4	Analyse cristallographique par EBSD . . . . .	66
2.2.2	Or évaporé et or électrolytique . . . . .	68
2.2.2.1	Observation des surfaces . . . . .	68
2.2.2.2	Coupe transverse . . . . .	69
2.2.2.3	Analyse chimique . . . . .	69
2.2.2.4	Analyse cristallographique par EBSD . . . . .	72
2.3	Discussion : corrélation entre les paramètres du dépôt et les propriétés microstructurales . . . . .	73
2.3.1	Influence du matériau : aluminium et or évaporés . . . . .	73
2.3.2	Influence du procédé de dépôt . . . . .	75
2.3.2.1	Aluminium évaporé et aluminium pulvérisé . . . . .	75
2.3.2.2	Or électrolytique et or évaporé . . . . .	76
	Pour conclure . . . . .	77
	Conclusion du chapitre 2 . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Propriétés mécaniques des matériaux métalliques en couches minces</b>	<b>83</b>
	Introduction du chapitre 3 . . . . .	85
3.1	Notions générales de mécanique des matériaux . . . . .	86
3.1.1	Contraintes et déformations . . . . .	86
3.1.2	Lois de comportement . . . . .	87
3.2	Paramètres microstructuraux et physiques impactant les propriétés méca- niques . . . . .	92
3.2.1	Modification des propriétés élastiques . . . . .	92
3.2.2	Modification des propriétés plastiques . . . . .	92
3.3	Caractérisation mécanique des couches déposées . . . . .	95
3.3.1	Outil de caractérisation . . . . .	95
3.3.2	Évaluation de modèles de nanoindentation pour les couches minces	95
3.3.2.1	Modèles en pointe Berkovich . . . . .	95
3.3.2.2	Modèles en pointe sphérique . . . . .	100
3.3.2.3	Résultats expérimentaux sur aluminium évaporé . . . . .	102
3.4	Caractérisation mécanique des couches autoportantes . . . . .	106
3.4.1	Outils de mesure des propriétés mécanique des couches autoportantes	106
3.4.1.1	La traction . . . . .	106
3.4.1.2	Le gonflement de membrane . . . . .	106
3.4.2	Fabrication des structures de test autoportantes . . . . .	109
3.4.2.1	Étapes technologiques . . . . .	109
3.4.2.2	Analyse technologique des procédés . . . . .	112
3.4.3	Résultats expérimentaux sur aluminium pulvérisé et évaporé . . . . .	113
3.4.3.1	Aluminium pulvérisé . . . . .	113
3.4.3.2	Aluminium évaporé . . . . .	116
3.4.4	Or électrolytique et or évaporé . . . . .	119



3.4.4.1	Or électrolytique . . . . .	119
3.4.4.2	Or évaporé . . . . .	120
	Conclusion du chapitre 3 . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Corrélation entre les propriétés microstructurales et mécaniques des couches minces métalliques</b>	<b>127</b>
	Introduction du chapitre 4 . . . . .	129
4.1	Aluminium pulvérisé et évaporé . . . . .	130
4.1.1	Aluminium pulvérisé . . . . .	130
4.1.1.1	Aluminium AUXITROL . . . . .	130
4.1.1.2	Aluminium CRP-GL . . . . .	134
4.1.2	Aluminium évaporé . . . . .	136
4.1.3	Influence des recuits sur les dépôts d'aluminium . . . . .	138
4.1.3.1	Aluminium pulvérisé . . . . .	138
4.1.3.2	Aluminium évaporé . . . . .	140
4.2	Or électrolytique et or évaporé . . . . .	143
	Conclusion du chapitre 4 . . . . .	146
	<b>Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>A</b>	<b>Annexes</b>	<b>153</b>
A.1	Contraintes internes . . . . .	154
A.1.1	Contraintes créées par croissance des grains . . . . .	154
A.1.2	Contraintes créées par annihilation des lacunes atomiques . . . . .	155
A.2	Polissage mécanique . . . . .	159
A.3	Equivalences pour les papiers SiC de polissage . . . . .	160
A.4	Microscopie interférentielle Fogale © . . . . .	161
A.5	Microscopie électronique à balayage . . . . .	162
A.6	Détecteurs de rayons X pour l'analyse EDX . . . . .	163
A.7	Masques du procédé INL . . . . .	164

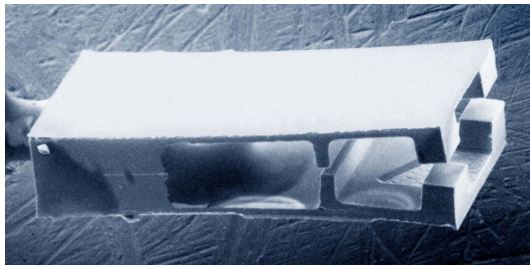
# INTRODUCTION

---

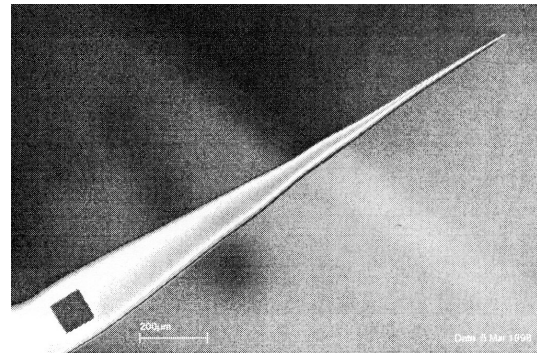
Le secteur des microsystèmes, en continuelle croissance depuis les années 1980, génère aujourd'hui un fort volume de produits finis grâce à l'utilisation des technologies matures issues de la microélectronique. Les microsystèmes électromécaniques ou MEMS, de l'anglais « Micro-ElectroMechanical Systems », sont des dispositifs miniaturisés ayant des fonctions d'actionneurs et/ou de capteurs qui vont couvrir un très large champ d'applications dans des domaines variés, comme :

- le secteur bio-médical, avec des capteurs bio-chimiques, des distributeurs progressifs de médicaments, dispositifs de neuro-stimulation, dispositifs cardio-vasculaires,
- le secteur des transports pour tous les capteurs intégrés (température, pression, accélération),
- l'électronique grand public, les jeux vidéos, les télécommunications avec les interrupteurs radio-fréquence, les microphones, les filtres.

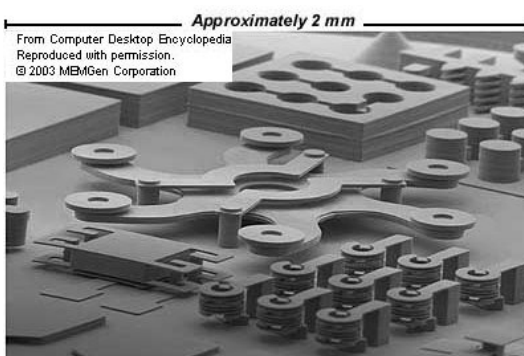
La figure 1 représente des microsystèmes utilisés pour quelques unes des applications citées précédemment.



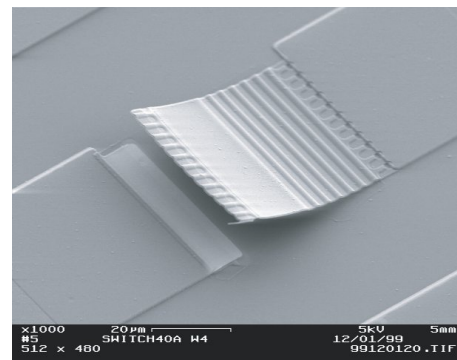
(a) Micro préhenseur chirurgical en alliage à mémoire de forme[Lee+96]



(b) Micro-aiguille pour application microfluidique (biomédical)[TP98]

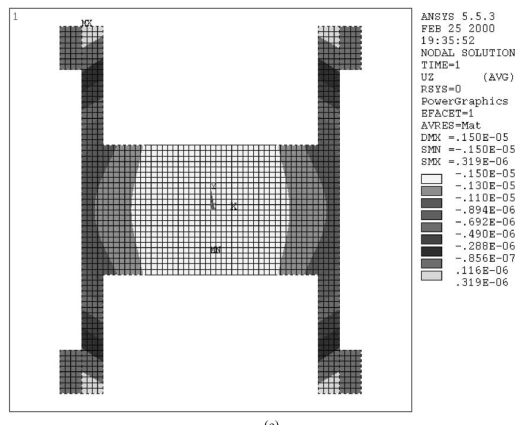


(c) Micro-acceleromètre 3 axes (capteur de déplacement et d'accélération)[Gui+03]



(d) Interrupteur radio-fréquence pour les télécommunications[Reb03]

**FIGURE 1** – Exemples de microsystèmes pour diverses applications



**FIGURE 2** – Exemple de modélisation d’un interrupteur MEMS par éléments finis [Hua+01]

Cette étude s’inscrit dans un contexte général d’amélioration des performances et de la fiabilité des microsystèmes et plus particulièrement des microsystèmes électromécaniques. Ces derniers constituent une catégorie particulière de microsystèmes dont la fonction capteur/actionneur est assurée par une structure mobile ou déformable (typiquement : pont, membrane). Ces structures sont soumises à des sollicitations mécaniques, électriques et thermiques complexes, avec parfois un couplage de ces sollicitations. Un des moyens d’anticiper les défaillances et de prévoir la durée de vie de ces composants est de réaliser des simulations par éléments finis. Cette méthode de résolution numérique d’équations aux dérivées partielles représentant le comportement dynamique d’un dispositif mécanique permet de simuler la réponse d’une structure à une sollicitation, ses modes et fréquences de résonance... Elle peut aussi s’appliquer à l’étude des défaillances en définissant un critère de défaillance. Les défaillances d’un système peuvent être associées à des problèmes relatifs aux matériaux utilisés ou à des problèmes en rapport avec le design du dispositif. A titre d’illustration, considérons l’exemple de l’interrupteur radio-fréquence (cf. figure 1(d)) : cet interrupteur réalise une fonction ouverture - fermeture (commande binaire) par l’actionnement d’une structure déformable sollicitée par le passage d’un courant en son sein. Il existe des modèles par éléments finis (cf. figure 2) qui permettent d’extrapoler le nombre d’allers-retours que cet interrupteur est capable d’endurer avant d’être défaillant. Ces modèles peuvent aussi servir à déterminer les modes de vibration, les déformations maximales qu’il peut endurer ou encore le courant maximal admissible par un couplage des simulations électriques, thermiques et mécaniques [Hua+01][GMA07]. Ces simulations ont pour paramètres d’entrée [Hua+01] :

- module d’élasticité,
- coefficient de Poisson,
- densité,
- propriété diélectrique de l’air,
- caractéristiques géométriques.

Les trois derniers paramètres peuvent être pris dans la bibliographie ou directement mesurés sur le système, mais les deux premiers sont des propriétés mécaniques qu’il est nécessaire d’analyser à l’aide d’outils spécifiques, car les valeurs bibliographiques du ma-

---

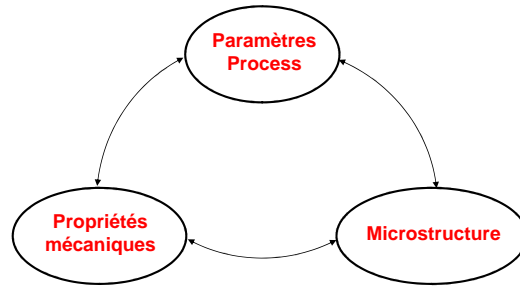
tériau massif correspondant ne sont pas forcément applicables directement aux matériaux qui constituent le microsysteme.

A l'heure actuelle, les matériaux servant à la fabrication des microsystemes sont d'échelle micrométrique, voire submicrométrique. Ces matériaux, que l'on appelle des couches minces, en raison particulièrement de leur faible épaisseur, n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques que leurs équivalents massifs. Le module d'élasticité, les propriétés plastiques, ou encore les propriétés à rupture, aux échelles nanométriques, peuvent dépendre par exemple de l'épaisseur [Nix89][Wan+00]. Ces films minces peuvent aussi être soumis à des contraintes internes qui les sollicitent et les déforment [TH89][DN88]. Depuis bientôt vingt ans, la communauté scientifique s'efforce de comprendre comment la réduction d'échelle des couches minces altère leurs propriétés mécaniques. Nous venons de citer les effets de l'épaisseur ou encore des contraintes internes, mais on peut signaler aussi les effets de la rugosité, non négligeables à cette échelle, les effets de la taille des grains constituant le matériau (nombre de grains dans la largeur et dans l'épaisseur), les effets de surface et d'interface qui peuvent devenir prédominants sur les effets de volume... Tous ces artefacts sont propres aux couches minces et sont liés à la réduction des échelles. Il est donc essentiel de mesurer les propriétés mécaniques de ces matériaux à ces échelles avant de les intégrer dans les procédés de fabrication des microsystemes, conception comprise.

Une couche mince est aussi définie comme étant issue d'un procédé de fabrication. Ses caractéristiques géométriques, morphologiques, physiques et chimiques sont directement dépendantes de celui-ci. Les procédés physico-chimiques mis en jeu pour déposer depuis un matériau source vers un substrat cible varient d'un procédé à l'autre. Une couche mince peut aussi être définie par deux ensembles de propriétés : ses propriétés physico-chimiques et ses propriétés mécaniques. Les premières définissent l'ensemble de toutes les propriétés intrinsèques propres au matériau étudié, à savoir ses propriétés thermiques, ses constituants chimiques, sa cristallographie ainsi que son organisation structurale. Les propriétés mécaniques définissent le comportement dans l'espace du matériau soumis à des forces extérieures. Les propriétés mécaniques sont directement dépendantes de l'historique du matériau, mais aussi des propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi la connaissance des propriétés physico-chimiques est importante pour comprendre le comportement mécanique de ces matériaux. Cette étude s'articule donc autour de trois grands thèmes de recherche :

- les procédés de dépôt des couches minces métalliques sur substrat silicium,
- la caractérisation microstructurale de ces dépôts,
- la mesure de leurs propriétés mécaniques.

Chacune de ces thématiques est liée aux deux autres (cf. figure 3) : les paramètres du dépôt de la couche mince auront un impact direct sur la microstructure et les propriétés physico-chimiques, elles-mêmes impactant directement les propriétés mécaniques, mais auront aussi un impact direct sur l'état des contraintes mécaniques intrinsèques au matériaux. Depuis les années 1980, les connaissances et la maîtrise des procédés de



**FIGURE 3** – Relations entre les procédés de dépôt des couches minces, leur microstructure et leurs propriétés mécaniques

dépôt des couches minces métalliques n'ont cessé de s'améliorer. En particulier, les améliorations des capteurs de pression, des électrovannes et des performances des systèmes de pompage moléculaire ont largement permis de fiabiliser les filières de fabrication. En parallèle, les moyens de caractérisation microstructurale n'ont eux aussi cessé d'évoluer au cours des 25 dernières années, améliorant ainsi la précision des mesures et réduisant les échelles d'observation. En particulier, des progrès notables ont été effectués en microscopie électronique, les résolutions permettant à l'heure actuelle d'observer des couches d'un dizaine de nanomètres pour la microscopie électronique à balayage (SEM), et de l'ordre de l'angström pour la microscopie électronique en transmission. La microscopie à balayage, largement adaptée à nos échantillons, a été couplée dans le cadre de cette étude à la spectroscopie de dispersion des rayons-X (EDS) et à la diffraction des électrons rétro-diffusés pour obtenir des informations chimiques et cristallographiques. Les types de microstructure sont maintenant connus et classifiés en fonctions des paramètres de dépôt. Notre contribution, se limitant dans un premier temps à classifier les microstructures de nos dépôts par rapport aux standards de la littérature, sera de comprendre et de comparer avec la bibliographie l'effet des paramètres de dépôt sur les microstructures obtenues, mais aussi de comprendre quels rôles jouent les recuits sur ces microstructures. La finalité est de comprendre l'impact des paramètres de dépôt et de recuit sur les propriétés mécaniques.

La mesure des propriétés mécaniques est compliquée à cause des effets du substrat. Une couche mince étant toujours déposée sur un substrat dont l'épaisseur est largement plus grande que celle de la couche mince (d'un facteur d'environ 500), la mesure de ses propriétés mécaniques risque d'être noyée dans la mesure des propriétés mécaniques du substrat. La grande difficulté de la caractérisation mécanique des couches minces réside donc dans l'interprétation des résultats.

L'objectif principal de la thèse est d'améliorer les connaissances du lien entre les propriétés mécaniques des matériaux qui composent les microsystèmes, leur microstructure et leurs propriétés physico-chimiques. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une collaboration entre le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), avec la participation de l'entreprise NOVAMEMS. D'autres organismes ont aussi collaboré à ce projet de recherche, comme le laboratoire MATEIS de Lyon pour la caractérisation en EBSD, la société AUXITROL et le Labo-

---

ratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS) de Toulouse pour les étapes technologiques en salle blanche, ou encore le LMTG (laboratoire de minéralogie et géologie) de Toulouse pour les analyses en microsonde de Castaing.

Des éprouvettes en or et en aluminium ont été fabriquées au cours de ces trois années de thèse. Le choix de ces matériaux se justifie par l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication de composants [Sto+94][HM99] ainsi que par une bibliographie très riche sur la caractérisation physico-chimique et mécanique de ces matériaux à l'échelle des couches minces. Ces couches ont été libérées de leur substrat par des procédés de salle blanche, et caractérisées d'un point de vue microstructural. Les propriétés mécaniques ont été mesurées pour les couches minces sur substrats ainsi que pour les couches minces libérées, améliorant ainsi la connaissance de l'influence du substrat sur la mesure des propriétés mécaniques.

Plusieurs outils nous permettent de caractériser mécaniquement les couches minces. Les essais d'indentation instrumentée, où une pointe pyramidale en diamant pénètre dans la surface du matériau à analyser, permettant de solliciter la couche mince sur substrat avec une résolution de l'ordre du nanomètre. On peut ainsi solliciter la couche dans un très faible volume de matière et diminuer les artefacts liés au substrat. L'inconvénient est que l'on sollicite une fraction de la couche, car plus on s'enfonce dans la matière, plus on est influencé par le substrat. Cette technique permet ainsi d'extraire le module d'élasticité des matériaux testés ainsi que leur dureté, grandeur équivalente à la pression moyenne d'écoulement plastique de la matière sous la pointe. L'autre équipement utilisé a été la platine de microtraction, permettant de mesurer comme à l'échelle macrométrique la contrainte en fonction de la déformation d'une structure autoportante de section connue (poutres métalliques mesurant quelques centaines de nanomètres à 10  $\mu\text{m}$  environ d'épaisseur). Ce banc de mesure, développé à l'origine par le laboratoire SIMaP, fut optimisé dans le cadre du projet ANR Blanc Microtraction de 2005 à 2008 porté par l'INL en collaboration avec le laboratoire SIMaP, la société Esterline-AUXITROL et le CNES, et permet de mesurer la contrainte en fonction de la déformation d'une structure autoportante de section connue. On peut ainsi extraire les propriétés élastique, plastique et de rupture sur l'ensemble de la couche. L'inconvénient de la technique est qu'elle nécessite des outils de préparation d'échantillons très lourds. Enfin, un banc de gonflement de membranes développé à l'INL a permis d'extraire les propriétés élastiques et les contraintes internes de membranes submicroniques autoportantes.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier s'attachera à présenter les liens existant entre les procédés d'élaboration des couches minces et leurs propriétés microstructurales. Nous présenterons en particulier les modes de dépôts utilisés dans le cadre de cette étude, un état de l'art sur la thermodynamique et la cinétique du dépôt. Nous présenterons enfin les contraintes résiduelles propres à ces dépôts, en présentant plus particulièrement leur origine physique ainsi que leur état par rapport à la classification des microstructures.

Le deuxième chapitre présentera les outils utilisés pour réaliser la caractérisation

---

physico-chimique et microstructurale complète de l'ensemble des échantillons étudiés. Les résultats expérimentaux sur la caractérisation microstructurale et physico-chimique des couches minces étudiées seront ensuite présentés. Une discussion finale permettra d'établir le lien entre les paramètres de dépôt et les propriétés microstructurales, et de les situer par rapport à la littérature.

Le troisième chapitre s'attachera à présenter les moyens de caractérisation mécanique utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que les développements théoriques et techniques qui y sont associés. Plus précisément, une première partie dressera l'état de l'art sur la mécanique du matériau métallique, suivie d'une présentation des paramètres impactant les propriétés mécaniques. Les parties suivantes présenteront la caractérisation mécanique des couches minces sur substrat, avec en particulier la présentation et l'évaluation de modèles de nanoindentation en pointe Berkovich et en pointe sphérique, puis la caractérisation mécanique des couches minces autoportantes, avec en particulier la présentation des bancs de caractérisation, la fabrication des structures de test et les résultats expérimentaux.

Le quatrième et dernier chapitre s'attachera à établir le lien entre les propriétés microstructurales des couches minces métalliques étudiées et leurs propriétés mécaniques. Plus particulièrement, nous étudierons l'impact des recuits sur les microstructures et sur les propriétés mécaniques.



---

## RÉFÉRENCES

---

- [DN88] M.F. DOERNER et W.D. NIX. « Stresses and deformation processes in thin films on substrates ». Dans : *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 14.3 (1988), p. 225–268.
- [Gui+03] DF GUILLOU et al. « Low Cost Manufacturing/Packaging Process for MEMS Inertial Sensors ». Dans : *PROCEEDINGS-SPIE THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING*. International Society for Optical Engineering ; 1999. 2003, p. 398–401.
- [GMA07] ZJ GUO, NE MCGRUER et GG ADAMS. « Modeling, simulation and measurement of the dynamic performance of an ohmic contact, electrostatically actuated RF MEMS switch ». Dans : *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 (2007), p. 1899.
- [Hua+01] J.M. HUANG et al. « Mechanical design and optimization of capacitive micromachined switch ». Dans : *Sensors and Actuators A : Physical* 93.3 (2001), p. 273–285.
- [HM99] D. HYMAN et M. MEHREGANY. « Contact physics of gold microcontacts for MEMS switches ». Dans : *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on* 22.3 (1999), p. 357–364.
- [Lee+96] A.P. LEE et al. « A practical microgripper by fine alignment, eutectic bonding and SMA actuation ». Dans : *Sensors and Actuators A : Physical* 54.1-3 (1996), p. 755–759.
- [Nix89] W.D. NIX. « Mechanical properties of thin films ». Dans : *Metallurgical and Materials Transactions A* 20.11 (1989), p. 2217–2245.
- [Reb03] G.M. REBEIZ. « RF MEMS switches : status of the technology ». Dans : *TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference on, 2003*. T. 2. IEEE. 2003, p. 1726–1729.
- [Sto+94] C.W. STORMENT et al. « Flexible, dry-released process for aluminum electrostatic actuators ». Dans : *Microelectromechanical Systems, Journal of* 3.3 (1994), p. 90–96.
- [TP98] NH TALBOT et AP PISANO. « Polymolding : two wafer polysilicon micromolding of closed-flow passages for microneedles and microfluidic devices ». Dans : *Tech. Dig. Solid-State Sensor and Actuator Workshop*. 1998, p. 265–268.
- [TH89] J.A. THORNTON et DW HOFFMAN. « Stress-related effects in thin films ». Dans : *Thin solid films* 171.1 (1989), p. 5–31.
- [Wan+00] J. WANG et al. « Thickness dependence of elastic modulus and hardness of on-wafer low-k ultrathin polytetrafluoroethylene films ». Dans : *Scripta materialia* 42.7 (2000).

# CHAPITRE 1

## DÉPÔT ET MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES

---



---

**INTRODUCTION DU CHAPITRE 1**

---

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique des procédés d'élaboration des couches minces utilisées dans les microsystèmes.

Il existe plusieurs procédés de dépôt des couches minces métalliques, classables en deux grandes catégories : les dépôts physiques et les dépôts chimiques. La distinction entre les deux processus mis en jeu est notable : dans le premier les énergies nécessaires sont importantes, comme la fusion d'un matériau ou l'arrachement des atomes à déposer par bombardement d'autres atomes plus lourds, alors que dans le deuxième la croissance du dépôt se fait uniquement par réaction chimique d'un gaz contenant les atomes à déposer avec le substrat (amorcée par des précurseurs). Le premier type de dépôt a été utilisé au cours de cette étude (cf. §1.1), pas le second qui ne sera donc pas présenté.

Les atomes en se déposant vont s'organiser de sorte à minimiser l'énergie, et ce phénomène sera d'autant plus marqué que la température sera élevée, favorisant ainsi la mobilité des atomes et donc les structures de plus faible énergie. Trois étapes se distinguent au cours du dépôt : la nucléation, la coalescence et l'épaississement. Ces processus feront l'objet du §1.2. On pourra ainsi expliquer selon les énergies et les températures du dépôt les différentes morphologies adoptées.

Les morphologies des dépôts ont été classifiées dans la littérature en quatre grandes zones établissant ainsi le « Modèle des zones de structures » (« *Structure Zone Model* » ou *SZM*). Ces zones de structures sont établies selon la morphologie du dépôt vue selon une coupe transverse à travers l'épaisseur, *ie* dans la direction et le sens de la croissance du dépôt. Ce modèle suppose que la largeur du film est grande devant son épaisseur (hypothèse orthotrope), les films minces seront donc étudiés sur les zones dites « pleines plaques », *i.e.* dans les zones de bords de plaque où le dépôt n'a pas été usiné pour créer les structures de test. Selon ce modèle, on peut s'attendre à obtenir des propriétés mécaniques différentes selon les structures obtenues.

Enfin, un état de l'art sur l'établissement des contraintes dans la couche mince sera établi. Ainsi, seront étudiées les contraintes d'origine thermique et microstructurale. Par exemple, les structures de zones peuvent avoir une influence notable sur l'état des contraintes internes dans la couche. En particulier, un gradient de structure au sein de la couche va provoquer un gradient de contraintes internes.

## 1.1 DÉPÔT DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES PAR VOIE PHYSIQUE

---

Les couches minces métalliques ont été déposées sur un substrat silicium grâce à des dépôts par voie physique, incluant des dépôts par voie sèche et des dépôts par voie humide. Les dépôts par voie sèche, appelés en anglais « *Physical Vapor Deposition* » (PVD), ont pour principe d'évaporer le matériau à déposer, appelé la cible, dans une enceinte sous vide et de le re-déposer sur le substrat. La pulvérisation cathodique radio-fréquence et l'évaporation par arc électrique, utilisées dans le cadre de cette étude, font partie des dépôts par voie sèche. Nous avons aussi déposé des métaux en couches minces par voie électrolytique. Si la réaction de réduction du métal oxydé en solution aqueuse en un métal solide non oxydé sur substrat est purement chimique, ce mode de dépôt a quelques similarités avec les dépôts par voie physique pour deux raisons :

- ceux-ci sont différents des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) car ils ne nécessitent pas de précurseurs,
- la réduction du métal n'est pas spontanée mais activée par l'application d'un potentiel électrique.

Nous présenterons les dépôts par voie physique utilisés dans le cadre de cette étude dans le §1.1, à savoir la pulvérisation cathodique, l'évaporation par arc ainsi que les dépôts électrolytiques. Nous présenterons ensuite la thermodynamique et les étapes cinétiques des dépôts par voie sèche dans le §1.2. Dans le §1.3, nous présenterons la classification microstructurale des dépôts et l'influence des paramètres du dépôt sur les types de microstructures obtenus. Enfin, le §1.4 sera consacré à l'influence du dépôt sur les contraintes internes dans la couche mince métallique. Nous verrons en particulier comment le procédé de dépôt influence les microstructures et donc par conséquent les contraintes internes.

### 1.1.1 Évaporation par arc électrique

---

Le principe de l'évaporation par arc électrique est de vaporiser un métal solide dans un creuset afin de le redéposer sur le substrat. Cette technique est schématisée en figure 1.1. Ce schéma est propre au bâti de marque Alcatel utilisé dans le cadre de cette étude.

Les atomes du métal à déposer sont évaporés par chauffage de leur support solide grâce au bombardement des électrons générés par un canon à électrons. Ces atomes en phase vapeur sont ainsi libérés avec une énergie cinétique qui leur permet d'aller se déposer sur le substrat. Ainsi, la plupart des matériaux peuvent être évaporés, y compris ceux qui ont une haute température de fusion. En effet, le paramètre contrôlant l'évaporabilité de la cible est sa tension de vapeur, qui doit donc être inférieure à celle de la pression régnant dans la chambre. La pression dans la chambre est obtenue par un vide cryogénique, qui permet de descendre le niveau de vide jusqu'à environ  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar. Ce niveau de vide permet par ailleurs de limiter la présence d'impuretés, telles que l'oxygène ou l'azote. Le métal à évaporer (environ 15 cm) est introduit dans un creuset situé sous l'échantillon en bas de la chambre (cf. figure 1.1). Il est évaporé en surface par les arcs électriques qui le chauffent, et les atomes qui sont libérés peuvent aller se déposer sur l'échantillon situé à une distance de travail fixe. Les vitesses de dépôt peuvent varier de  $50 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  à environ

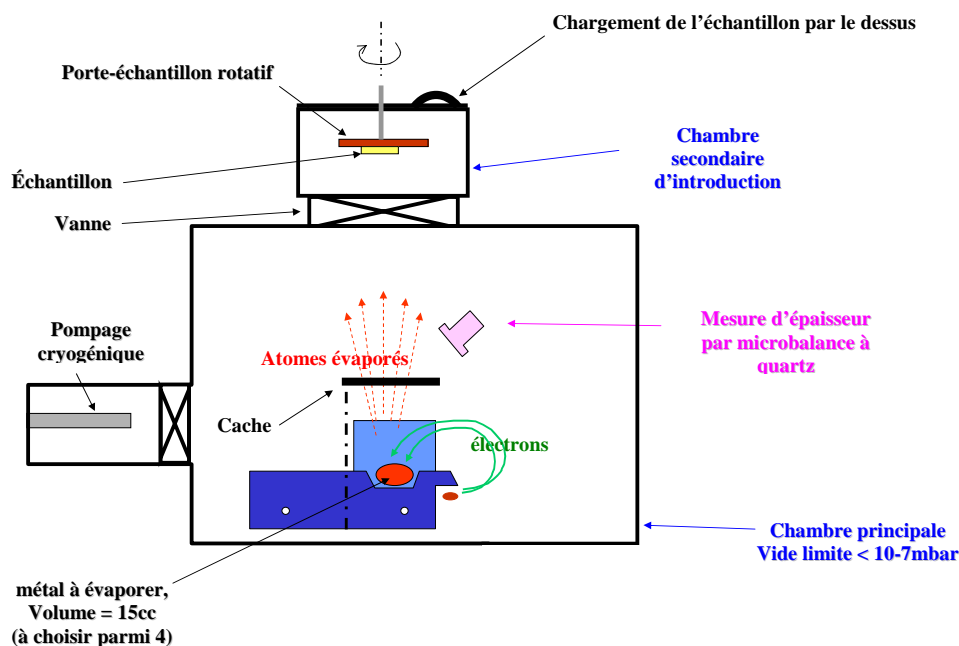


FIGURE 1.1 – Schéma de principe du bâti d'évaporation par canon à électron Alcatel.

$500 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  [Mal00]. Celles-ci sont établies par une balance à quartz qui permet de mesurer la masse déposée en temps réel. Le porte-échantillon est tournant pour assurer une bonne homogénéité de l'épaisseur du film. Ces dépôts ont une application d'avantage tournée vers les dépôts fonctionnels (amélioration de la conductivité de surface, dépôts optiques). Tous les dépôts par évaporation par arc électrique ont été réalisés à l'INL par madame Joëlle Grégoire et monsieur Khaled Ayadi.

### 1.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique a été découverte en 1852 par W.R. Grove : lors de la décharge électrique dans une ampoule sous vide, celui-ci s'est rendu compte que le métal de la cathode se redéposait sur l'anode [RDC95]. Cette découverte est restée plus d'un siècle inexploitée car les scientifiques n'arrivaient pas à déposer des métaux purs à cause de problèmes de contamination, en particulier avec l'oxygène. Ce n'est que lors des 30 dernières années, grâce à l'amélioration des techniques de pompage pouvant atteindre jusqu'à  $10 \cdot 10^{-8}$  mbar que le dépôt de matériaux non contaminés est devenu possible. Le principe de la pulvérisation cathodique (cf. figure 1.2) repose sur l'accélération d'un plasma de gaz lourd sur un matériau cible à déposer sur substrat. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique entre une cathode, la cible qui fournit les atomes à déposer, et une anode, à savoir le substrat. Cette tension peut être continue ou alternative. Quant au plasma, celui-ci est composé d'atomes, d'ions et d'électrons. La plupart des métaux sont évaporables en mode continu, mais pour les matériaux isolants il est nécessaire d'appliquer une tension alternative, sinon la cible (cathode) devient un condensateur à cause de la non écoulabilité des charges électroniques. La tension alternative radiofréquence est la plus utilisée aujourd'hui car elle offre la possibilité d'évaporer les matériaux isolants et les métaux.

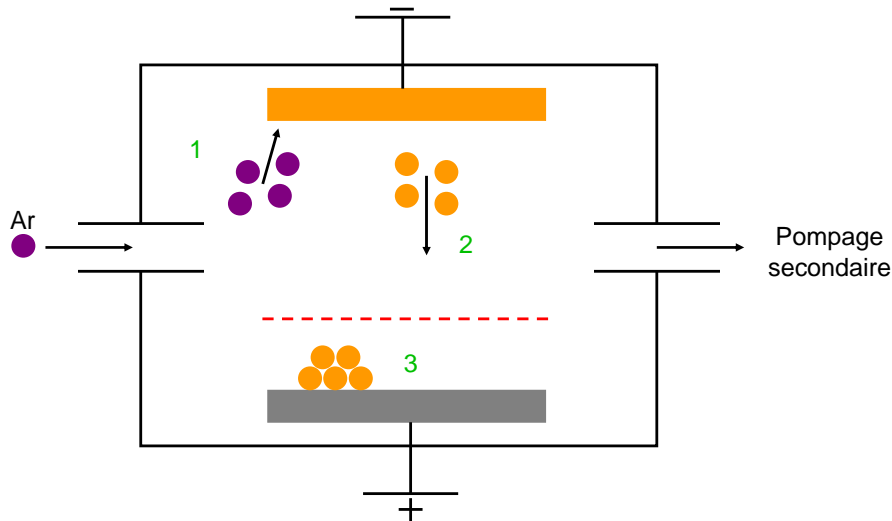


FIGURE 1.2 – Principe de la pulvérisation cathodique.

L'énergie cinétique des atomes du gaz ionisé va permettre l'arrachement des atomes de la cible, qui vont, grâce à l'énergie cinétique acquise, se redéposer sur le substrat. Le gaz utilisé est la plupart du temps de l'argon, atome neutre lourd qui offre par sa masse atomique élevée un excellent potentiel cinétique pour arracher les atomes de la cible. Le processus de dépôt peut se diviser en trois étapes physiques majeures, résumées sur la figure 1.2 :

1. Les atomes d'argon sont introduits dans la chambre de dépôt et ionisés au sein de ce plasma. Pour ioniser un plasma, il faut noter qu'il faut dépasser une tension et une puissance critique entre l'anode et la cathode pour initier la réaction d'ionisation du gaz neutre. Plusieurs paramètres clés, telle que la puissance transmise au plasma, la polarisation du substrat, la pression ou encore la distance cible-substrat contrôlent ensuite le plasma. Les atomes d'argon ionisés sont accélérés vers la cathode, où leur énergie cinétique va permettre l'arrachement physique des atomes de celle-ci.
2. Les atomes de la cible acquièrent une fois libérés une énergie cinétique qui leur permet de se libérer et d'aller vers le substrat. Il est possible de faciliter le parcours de ces atomes en polarisant le substrat et en concentrant le faisceau d'atomes ionisés avec un champ magnétique : on parle alors de pulvérisation cathodique magnétron.
3. Les atomes ionisés rencontrent le substrat et se lient moléculairement avec celui-ci. Les étapes de la croissance du dépôt sont expliqués dans le paragraphe suivant.

Les paramètres cités précédemment agissent chacun sur des processus physiques particuliers. La puissance incidente, réglable sur un générateur de tension, agit directement sur la tension d'autopolarisation (en mode radio fréquence). Cette tension correspond à un potentiel de stabilisation de la cible. En effet, lors de la demi-période positive du potentiel appliqué, les électrons sont attirés vers la cathode. Lors de la demi période négative, les ions sont à leur tour attirés vers la cathode, mais moins facilement que les électrons car leur mobilité est beaucoup plus faible. Il en résulte qu'il y a en moyenne beaucoup plus d'électrons que d'ions au voisinage de la cathode, ce qui induit la tension d'autopolarisa-

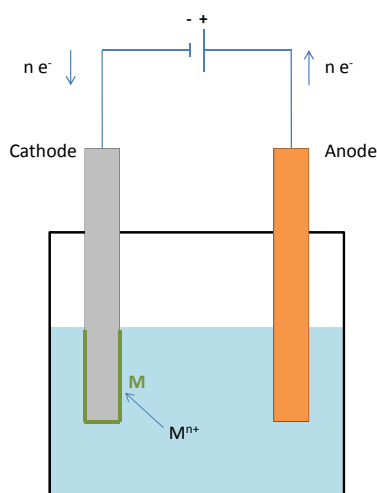


FIGURE 1.3 – Schéma simplifié d'un réacteur de dépôt électrolytique.

tion. Plus cette tension d'autopolarisation est importante, plus les ions  $Ar^+$  seront attirés vers la cible, augmentant ainsi la vitesse et la densité des atomes libérés de la cible, et augmentant donc la vitesse de dépôt. La polarisation du substrat permet éventuellement, celui-ci étant souvent de potentiel nul, d'accélérer les ions  $Ar^+$  et les atomes ionisés de la cible vers le substrat, augmentant éventuellement la vitesse de dépôt mais augmentant aussi le bombardement de celui-ci par les ions  $Ar^+$ . Ce bombardement peut avoir pour conséquence de modifier l'état des contraintes intrinsèques au dépôt [HR97]. Enfin, la pression d'argon dans la chambre influence directement la quantité d'ions argon venant impacter la cible, et donc également la vitesse du dépôt. Il est par ailleurs intéressant de noter que le bombardement ionique, et plus généralement la cinétique et la température de dépôt auront chacun une influence sur les propriétés microstructurales ainsi que sur les contraintes internes. Ces thématiques seront étudiées dans les §1.3 et 1.4.

### 1.1.3 Dépôt par voie électrolytique

Le principe du dépôt par voie électrolytique est de réduire un métal oxydé en phase aqueuse dans un réacteur électrolytique, le métal étant donc à l'état d'ion soluté, sous l'action d'un potentiel électrochimique. Le schéma de principe est résumé dans la figure 1.3. La réaction chimique qui régit la réaction d'oxydo-réduction est la suivante pour la réduction du métal :



$M^{n+}$  correspond à l'ion métallique en solution,  $n e^-$  les  $n$  électrons apportés par le courant électrique que fournit un générateur. A l'anode, la réaction d'oxydo-réduction se fait avec les ions hydroxyde :



La réduction se produit à la cathode, ce qui permet au métal de se déposer. Il faut cependant que l'accroche du métal sur le matériau de la cathode soit bonne, sinon le métal se réduit sous forme de précipités en suspension dans la solution. La surface est



ainsi totalement nettoyée des composés organiques (jusqu'au niveau atomique) avec des solvants adaptés. Pour amorcer l'accroche du métal réduit sur le substrat, une couche intermédiaire est parfois déposée (soit par électrochimie, soit par une autre technique de dépôt).

Pour déposer de l'or sur le substrat silicium, une bi-couche d'accroche en titane - cuivre a été déposée au préalable par pulvérisation cathodique. L'or ionique de la solution est issu de la dissolution d'un sel de AuCN. L'or a été déposé avec un réacteur électrochimique RENA Fontaine<sup>©</sup> au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes de Toulouse (LAAS). Une fois la gravure en face arrière du silicium effectuée (procédé de gravure détaillé dans le §3.4.2), la bi-couche a été retirée par une attaque chimique sélective pour ne laisser en théorie que de l'or autoportant.

## 1.2 THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DU DÉPÔT PAR VOIE PHYSIQUE

La croissance d'un film métallique est composée de trois grandes étapes thermodynamiques[Tho00] :

- la nucléation,
- la coalescence,
- l'épaississement.

Ces trois étapes peuvent éventuellement se dérouler en parallèle ou en série (dans un ordre éventuellement différent) suivant leurs paramètres physiques et influencer directement sur la microstructure du dépôt.

### 1.2.1 La nucléation

Lors des premiers instants du dépôt, les premiers atomes incidents en phase vapeur s'assemblent sur le substrat par des mécanismes de tension de surface, s'agglomèrent et créent des îlots : cette étape est appelée la nucléation. Selon Thompson[Tho00], on peut faire l'hypothèse que ces îlots sont de forme sphérique, et l'équilibre entre les forces de tension de surface (projetées dans le plan du substrat) peuvent se résumer selon l'équation 1.3, dont les composantes (non projetées) par unité d'aire sont schématisées sur la figure 1.4.

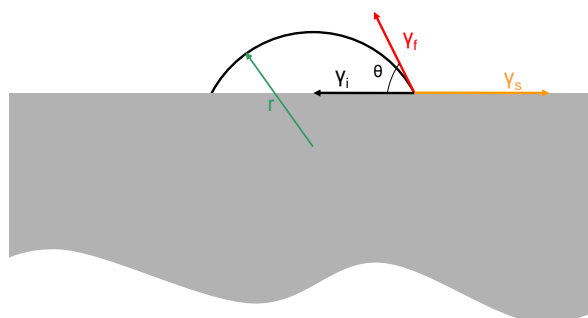
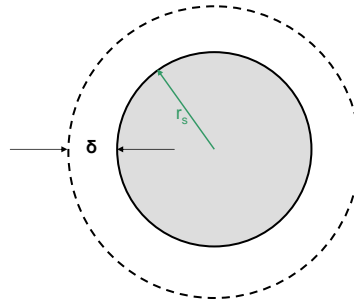


FIGURE 1.4 – Composantes des tensions de surface d'un îlot en nucléation.



**FIGURE 1.5** – Vue de dessus d'un îlot en cours de nucléation.  $\delta$  est la distance à laquelle les atomes déposés sur le substrat sont intégrés à la croissance de l'îlot.

$$\gamma_f \cos(\theta) + \gamma_i = \gamma_s \quad (1.3)$$

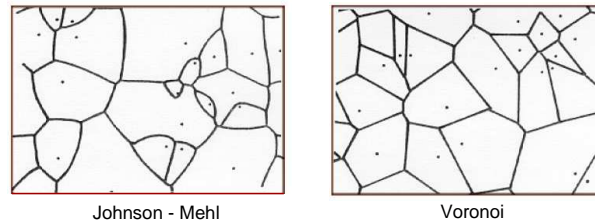
avec  $\gamma_s$  l'énergie de surface du substrat,  $\gamma_i$  la tension de surface entre l'îlot et la surface du substrat et  $\gamma_f$  la résultante entre l'îlot et l'environnement. Cet îlot est donc en équilibre avec la phase vapeur de son propre constituant présent dans la chambre durant le dépôt. Cet îlot, de rayon  $r$  tel que représenté en figure 1.4, va croître en absorbant les atomes adsorbés sur la surface du substrat à une distance  $\delta$  de l'îlot, comme le représente la figure 1.5. Cette figure est une vue de dessus de la figure 1.4

Les atomes adsorbés par l'îlot sont retenus durant un certain temps dépendant du taux de désorption de cet îlot. Ainsi, la croissance d'un îlot ne sera possible que si le taux d'adsorption de l'îlot est supérieur à sa désorption. Plusieurs auteurs ont analysé le taux de nucléation des îlots [LA78][Neu70][Tho00]. Il en ressort que le taux de nucléation  $I$  suit une loi d'Arrhénius :

$$I = I_0 R^{n^*} \exp\left(\frac{-\Delta G_{n^*}}{kT}\right) \quad (1.4)$$

avec  $I_0$  une constante indépendante de la température et du flux d'atomes incident,  $n^*$  la taille critique de l'îlot,  $R$  le taux de dépôt,  $k$  la constante de Boltzmann et  $\Delta G_{n^*}$  l'énergie de formation d'un cluster de taille  $n^*$ . La taille critique  $n^*$  (qui correspond à la taille d'équilibre entre les flux d'adsorption et de désorption) et l'énergie de formation  $\Delta G_{n^*}$  des îlots croissent avec la température. Ainsi, le taux de nucléation aura tendance à décroître avec la température. Cette information est importante : la température conditionne ainsi la cinétique et la morphologie du dépôt dans ses premiers instants. Une fois que la taille critique de l'îlot atteint une grandeur suffisamment importante pour que ses atomes s'organisent en cristaux, celui-ci va minimiser son énergie interne (qui comprend une composante volumique et une composante interfaciale) en orientant préférentiellement les plans cristallins. Selon les paramètres mis en jeu, deux scénarii sont possibles [Ohr92] :

- les îlots sont de taille suffisante pour que l'énergie soit minimisée sur une surface importante, favorisant ainsi une croissance selon la structure cristallographique qui minimise cette énergie ; La structure cristalline est alors prédéfinie par celle des nucléons, et détermine la structure cristalline de toute la couche. Ce procédé est favorisé par la température,
- les îlots sont de tailles très faibles (comme c'est souvent le cas dans les dépôts en



**FIGURE 1.6** – Représentation morphologique des structures de type Johnson-Mehl et Voronoi.

phase vapeur) : les quelques orientations préférentielles établies par ces îlots pourront ne pas être suffisantes pour déterminer dans la suite du dépôt l'orientation cristalline. La minimisation des énergies d'interface peut être plus forte, et de nouvelles orientations cristallines différentes de celles des nucléons peuvent ainsi apparaître. Ce procédé apparaît aux températures plus faibles.

Une fois de plus, on constate que la température du dépôt joue un rôle essentiel, en influençant directement son orientation cristalline.

Une fois ces îlots suffisamment grands pour couvrir la surface du substrat, on peut écrire la taille des grains  $d_i$  la composant comme une fonction de  $\delta$  et de  $\frac{G_0}{I}$  [Tho99] :

$$d_i \approx 1.351\delta + 1.203 \left( \frac{G_0}{I} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

avec  $G_0$  une constante indépendante de la température mais proportionnelle au taux de dépôt  $R$  et  $\delta$  la distance de capture des atomes adsorbés sur le substrat.

Quand  $\frac{G_0}{I}$  est le terme prédominant devant  $\delta$ , la structure est de type Johnson-Mehl. Quand  $\delta$  est prédominant devant  $\frac{G_0}{I}$ , la structure est de type Voronoi [FT87]. Ces deux structures sont représentées en figure 1.6 : Les paramètres  $I$  et  $\delta$  décroissent avec la température. Ainsi, une température élevée aura tendance à favoriser la structure de type Johnson-Mehl, alors qu'une température plus faible aura tendance à favoriser la structure de type Voronoi.

Une fois que toute la surface du substrat est recouverte par le dépôt et qu'une structure est établie, la nucléation prend fin et une nouvelle étape thermodynamique s'enclenche : la coalescence et la croissance des grains.

Pour résumer, l'étape de nucléation est l'étape préliminaire du dépôt. Cette étape a un impact non négligeable sur la suite du dépôt, en particulier sur sa morphologie. Les paramètres tels que la tension de surface des différents métaux à déposer et du substrat leur sont intrinsèques, et ne peuvent pas être modifiés. Le seul paramètre physique permettant d'impacter la cinétique et la thermodynamique de la nucléation est la température. Aux faibles températures, le dépôt adopte dans un premier temps une structure de type Voronoi. Aux températures élevées, le dépôt aura une structure de type Johnson-Mehl (cf. figure 1.6).

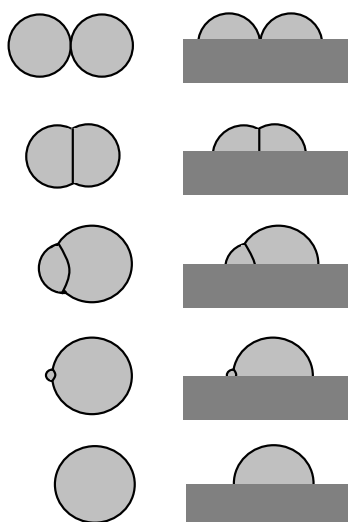


FIGURE 1.7 – Coalescence d'îlots isolés et sur substrat.

### 1.2.2 La coalescence

Le phénomène de coalescence est bien connu, et peut s'appliquer aux liquides aussi bien qu'aux solides. La seule différence est la cinétique du phénomène. Si nous considérons deux îlots sphériques de même dimension rentrant en contact (cf. figure 1.7), ceux-ci minimisent leur énergie de surface libre avec l'environnement en se rassemblant pour ne former qu'un seul îlot de plus grande taille, mais dont l'énergie de surface libre totale est inférieure à la somme des énergies de surface libre des îlots initiaux séparés. Le processus peut éventuellement s'arrêter en cours pour former un assemblage de deux grains reliés l'un à l'autre par un joint de grain. Dans ce cas là, il faut ajouter une tension de surface liée au joint de grain à l'énergie totale du système.

La coalescence peut se dérouler de deux manières : soit les atomes sont mobiles, et les îlots coalescent par des processus de diffusion, soit les îlots s'assemblent par accommodation élastique entre les deux réseaux cristallins. Autrement dit, les atomes du réseau cristallin du premier îlot s'alignent avec les atomes du réseau cristallin du deuxième îlot, engendrant ainsi des contraintes internes importantes [NC99]. Le premier phénomène se déroulera à des températures où la diffusivité des éléments est suffisante pour provoquer la migration des atomes d'un îlot vers l'autre. De manière générale, l'îlot le plus grand, où la tension de surface libre est la plus faible, absorbera le petit. Cet état de fait aura une incidence majeure sur la distribution des tailles des îlots en sortie. En effet, si deux îlots de même taille rentrent en contact, leur tension de surface étant la même, seul un déséquilibre pourra favoriser l'absorption d'un des deux îlots par l'autre. Ainsi, au début du dépôt, la coalescence est inexistante jusqu'à l'apparition des premiers joints de grains, puis de vitesse modérée au début de la coalescence, car il n'y a à priori pas de raison que les îlots aient des tailles différentes. Ce phénomène va par la suite s'accélérer jusqu'à atteindre le ratio volume/surface nécessaire à l'équilibre des différentes tensions de surface. Cette coalescence diffusive sera donc accompagné d'une réduction de la surface occupée (les îlots gagnent en volume et perdent donc en surface de contact avec le substrat, comme cela est illustré sur la figure 1.7). Ainsi, une renucléation peut apparaître si

le substrat se retrouve dénudé, impliquant une distribution des tailles de grains bimodale. La coalescence diffusives peut également s'accompagner d'une réorganisation du réseau, et voir apparaître une nouvelle configuration cristallographique qui minimise aussi l'énergie totale (énergie de surface et énergie de volume) du dépôt.

Le deuxième phénomène cité est la coalescence par accommodation élastique entre les réseaux cristallins. Il se produira si la température n'est pas suffisante. En effet, les coefficients de diffusion des matériaux étant plus faibles aux basses températures, les liaisons chimiques prédominent. Pour minimiser l'énergie d'interface, le matériau va donc s'accommoder élastiquement aux joints de grains pour les supprimer. Ce phénomène n'implique pas de réorganisation du réseau, juste une déformation élastique de celui-ci à l'interface, d'où les contraintes en tension engendrées dans les matériaux ayant une faible diffusivité de surface (on parle de la surface des grains, autrement dit des joints de grains)[NC99].

La température du dépôt joue une nouvelle fois un rôle important, en particulier sur la taille des grains, leur orientation et la présence de contraintes internes. Plus celle-ci augmente, plus les grains vont se réorganiser à l'interface (aux joints de grains) pour minimiser l'énergie d'interface : cette réorganisation est totale, aussi bien au niveau de l'interface des grains que dans leur volume, engendrant ainsi une réorganisation cristallographique. Aux faibles températures, si l'énergie d'interface est trop grande, la matière la minimise en supprimant les joints de grains et en accommodant les deux réseaux localement à l'interface. Il en découle une désorientation cristalline au sein du grain localisée à l'emplacement du joint de grain disparu.

Une fois la coalescence des îlots achevée, un processus plus homogène se met en place : l'épaississement du dépôt.

---

### 1.2.3 L'épaississement du dépôt

---

Une fois la coalescence des îlots suffisamment avancée, le dépôt va s'épaissir de manière plus homogène en alignant les atomes incidents sur les cristaux de la surface du dépôt. Ce processus se fera une nouvelle fois par minimisation de l'énergie de surface des cristaux, à la nuance près qu'à présent les tensions de surface comportent désormais trois grandeurs : la tension de surface libre, la tension de surface entre le grain et le substrat dans les premiers instants, et surtout la tension de surface aux joints de grains, prédominante une fois que plusieurs grains sont présents dans l'épaisseur. Cependant, une température élevée lors du dépôt peut toujours favoriser les processus de diffusion et donc la coalescence des grains. On parlera à partir de cette étape de croissance des grains, la diffusion des atomes étant réalisée aux joints de grains et non plus désormais à la surface du substrat. Ce paragraphe va s'attacher en particulier à expliquer les mécanismes de croissances des grains, ainsi que l'influence de l'enchaînement des étapes sur la structure finale du dépôt.

Dans le cas d'un grain entouré par d'autres grains, seule la réduction de l'énergie d'interface des joints de grains pilote la croissance des grains. La cinétique de cette croissance est bien connue [Atk88] :

$$\frac{dr}{dt} \propto \frac{m\gamma_{gb}}{r} \quad (1.6)$$

avec  $r$  le rayon moyen des grains,  $\gamma_{gb}$  l'énergie moyenne des joints de grains, et  $m$  la mobilité moyenne des joints de grains. La mobilité moyenne est un paramètre activé thermiquement par une loi d'Arrhénius :

$$m = m_0 \exp\left(\frac{-Q_{gb}}{kT}\right) \quad (1.7)$$

avec  $m_0$  une constante indépendante de la température,  $k$  la constante de Boltzmann,  $Q_{gb}$  l'énergie d'activation de mobilité des joints de grains et  $T$  la température (en kelvins). En résolvant ainsi l'équation différentielle 1.6, on constate que la croissance des grains est une fonction de la racine carrée du temps écoulé. Ces équations peuvent être appliquées à des grains individuels, et sont ainsi utilisées dans les modèles de simulation par éléments finis [FTH+88].

Ces équations peuvent être complétées dans le cas de grains traversant l'épaisseur du dépôt pour tenir compte de :

- la minimisation des énergies d'interface et de surface libre,
- la minimisation des énergies de déformation cristalline.

Pour cela, on rajoute à l'équation 1.6 deux nouveaux termes. Cette équation devient donc :

$$\frac{dr}{dt} = v = m\gamma_{gb} \left( \frac{1}{r} + \Gamma_{s/i} + \Gamma_\varepsilon \right) \quad (1.8)$$

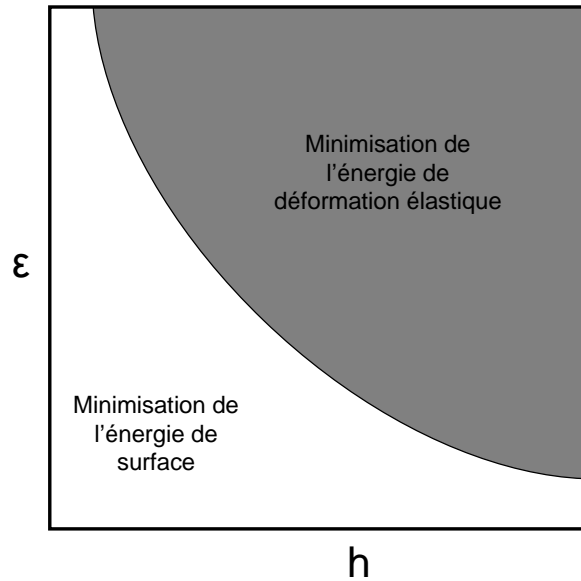
avec  $\Gamma_{s/i}$  le terme associé à l'énergie des interfaces libres et avec le substrat, et  $\Gamma_\varepsilon$  l'énergie de déformation élastique. On a pour le terme de minimisation des énergies de surface :

$$\Gamma_{s/i} = \frac{\Delta\gamma_s + \Delta\gamma_i}{\gamma_{gb}h} \quad (1.9)$$

avec  $\Delta\gamma_s$  et  $\Delta\gamma_i$  les différences des énergie, respectivement, de surface et d'interface entre deux grains reliés par un joint de grain.  $\gamma_{gb}$  est l'énergie de surface de ce joint de grain, et  $h$  l'épaisseur du dépôt. Ce terme met simplement en équation l'influence des énergies de surfaces libres et d'interface. Pour le terme de minimisation de l'énergie de déformation élastique on aura :

$$\Gamma_\varepsilon = \frac{\varepsilon^2 \overline{\Delta E}}{\gamma_{gb}} \quad (1.10)$$

avec  $\varepsilon$  la déformation élastique, supposée homogène entre deux grains,  $\Delta E$  la différence entre les modules élastiques biaxiaux des deux grains adjacents considérés. Ce terme correspond à l'énergie relaxée lorsque le réseau cristallin se déforme pour relaxer les contraintes induites lors de la coalescence par accommodation élastique. En égalisant les termes de ces deux équations, Thompson [TC95] dresse une carte de domaine de prédominance des deux mécanismes précédemment cités : minimisation de l'énergie de surface - minimisation de l'énergie de déformation élastique. Cette carte (cf. figure 1.8) décrit cette transition en représentant le paramètre  $\varepsilon$  (la déformation élastique) en fonction de  $h$  (l'épaisseur). La figure 1.8 met en avant le fait que le mécanisme de minimisation de l'énergie de surface peut se dérouler par exemple pour des déformations importantes dans

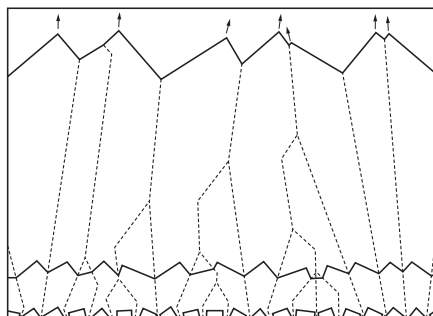


**FIGURE 1.8** – Domaines de prédominance des mécanismes de minimisation d'énergie.

le film mais avec une épaisseur faible. Ce mécanisme crée en règle générale des textures cristallines denses, en particulier la structure (111) qui sera ainsi majoritairement favorisée dans la plupart des métaux cubiques à faces centrées. Inversement, le mécanisme de minimisation de l'énergie de déformation élastique peut être prédominant pour de faibles déformations du réseau mais avec des épaisseurs importantes. Ce mécanisme favorise des textures où les constantes d'élasticité sont plus faibles, donc les réseaux moins denses. Ainsi, dans la plupart des métaux cubiques à faces centrées (cas le plus simple), la texture (100) sera favorisée au détriment de la texture (111) (ces deux textures peuvent être inversées dans le cas d'autres matériaux, comme le TiN par exemple). En conséquence, outre la température, jouer sur l'épaisseur totale du film peut être un moyen de contrôler ses propriétés cristallines.

Ces mécanismes de minimisation des énergies de surface, qui contribuent à la croissance des grains, peuvent intervenir dans n'importe quelle étape du dépôt, que ce soit à la coalescence des nucléons, en cours d'épaississement ou après (dans le cas d'un recuit par exemple). De manière générale, la mobilité des atomes est le facteur déterminant. Par conséquent, des métaux connus pour leur grande mobilité atomique à faible température verront leurs grains croître tout le long du dépôt, résultant en une structure où les grains traversent l'épaisseur du dépôt, et dont le diamètre est largement supérieur à la taille du dépôt.

Cependant, des impuretés peuvent inhiber la croissance [LS63], en opposant des obstacles à la diffusion aux joints de grains. Ainsi, des structures dont la taille de grain augmente avec l'épaisseur peuvent être favorisées. Ce phénomène peut être réduit en effectuant les dépôts dans des chambres sous ultra-vide. Ces structures sont aussi favorisées si les joints de grains sont immobiles. Dans ce cas là, la croissance du dépôt s'effectuant à la surface de celui-ci subit une compétition entre les mécanismes de minimisation de l'énergie précédemment cités : minimisation de l'énergie de surface et minimisation de



**FIGURE 1.9** – Construction de Van der Drift : l'anisotropie des vitesses de dépôt accentue la rugosité.

**Tableau 1.1** – Paramètres physiques influençant la morphologie des dépôts polycristallins.

Facteur influençant la morphologie du dépôt		Conséquences sur le dépôt
Facteurs cinétiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusivité de la surface du substrat</li> <li>- Diffusivité des nucléons sur le substrat</li> <li>- Taux de désorption des îlots</li> <li>- Diffusivité aux joints de grains</li> <li>- Mobilité des joints de grains</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taille et cinétique de formation des nucléons</li> <li>Vitesse de croissance des nucléons</li> <li>- Vitesse de coalescence des nucléons et des grains</li> <li>- Vitesse de croissance des grains</li> </ul>
Paramètres du dépôt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vitesse de dépôt</li> <li>- Température du substrat</li> <li>- Pression de la chambre</li> <li>- Polarisation du substrat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusion des atomes sur le substrat avant nucléation</li> <li>- Cinétique de tous les phénomènes cités</li> <li>- Pureté du film</li> <li>- Distribution angulaire de la surface des grains, bombardement ionique (contraintes compressives)</li> </ul>
Facteurs extrinsèque au procédé de dépôt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Type de matériau déposé</li> <li>- Présence d'impuretés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Diffusivité des espèce atomiques déposées, températures de fusion</li> <li>- Type de dépôt et cinétique de croissance des grains</li> <li>- Énergie cinétique des atomes déposés</li> </ul>

l'énergie de déformation élastique. Dans ce cas là, la topographie de surface s'accroît, augmentant la rugosité. Ce phénomène est appelé en anglais *Kinetic Roughening*, la rugosité cinétique [KPZ86]. Cette rugosité de surface peut être entretenue par ailleurs par un phénomène d'anisotropie des vitesses de dépôt. En effet, les taux d'adsorption et de croissance sont différents selon les directions cristallines. En particulier, les plans denses, dont la croissance est facilitée par la minimisation des énergies de surface, ont une meilleure cinétique de dépôt. Ainsi, la surface d'un grain incliné par rapport à la normale du plan du substrat verra son orientation cristalline elle aussi inclinée par rapport à l'angle d'incidence des atomes en solution dans la plasma du dépôt. Ce mécanisme est représenté par les constructions de Van Der Drift (cf. figure 1.9)[Dri67].

Le mécanisme de minimisation dominant sera influencé par les conditions appliquées au dépôt en cours de formation. Ainsi, pour un film dont les contraintes internes sont suffisamment élevées, le mécanisme de minimisation de l'énergie de déformation prédominera, aussi bien dans le cas de contraintes en tension que de contraintes compressives. Le tableau 1.1 résume les différents paramètres pouvant affecter la morphologie des dépôts durant la croissance. Ces paramètres et mécanismes physiques permettent de contrôler



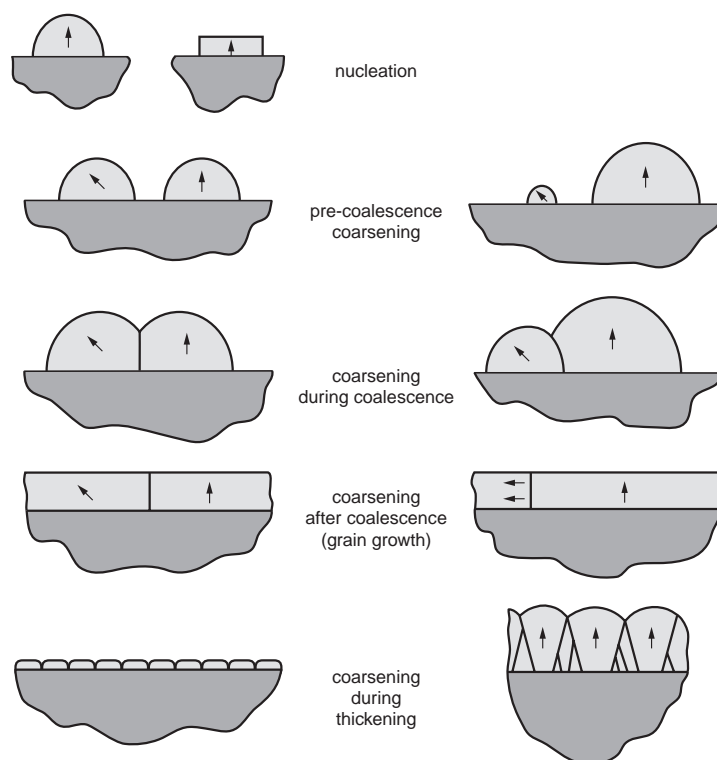


FIGURE 1.10 – Évolution des microstructures durant le dépôt [Tho00].

chacune des étapes précédemment étudiées. On retient de ce tableau que les facteurs pouvant influencer la température des atomes au cours du dépôt, comme la vitesse de dépôt, la température du substrat, sa polarisation, ou encore la pression dans la chambre, ont une influence sur les types de structures obtenus.

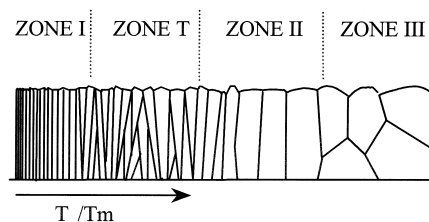
Pour comprendre l'influence de ces paramètres sur la microstructure finale, le schéma 1.10 fournit une bonne explication pour comprendre l'impact de l'enchaînement des étapes de coalescence et de croissance des grains. Ainsi les structures homogènes dans l'épaisseur sont souvent associées à une croissance des grains tardive (mouvements des joints de grains), ou à une coalescence présente tout au long du dépôt (température de dépôt importante). Les structures inhomogènes dans l'épaisseur rendent compte d'une coalescence prématurée et qui est présente tout le temps du dépôt (durant la nucléation et tout au long de l'épaississement). [Tho00].

La figure 1.10 montre ici deux exemples simplifiés de type de structure. La sous-partie suivante présente la classification complète des microstructures en fonction de leur morphologie.

### 1.3 TYPES DE DÉPÔT

Le procédé de dépôt des couches minces métalliques est, comme nous l'avons décrit dans le §1.2, susceptible de produire différents types de microstructures. De manière générale, les auteurs de la littérature s'accordent, dans le cas des dépôts à l'échelle du micromètre, à classer les microstructure en quatre grandes catégories :

- les dépôts de type I,



**FIGURE 1.11** – *Modèle des zones des structures selon Thornton en fonction du rapport température de dépôt / température de fusion du matériau déposé ( $T/T_m$ ) [BA98].*

- les dépôts de type T,
- les dépôts de type II,
- les dépôts de type III.

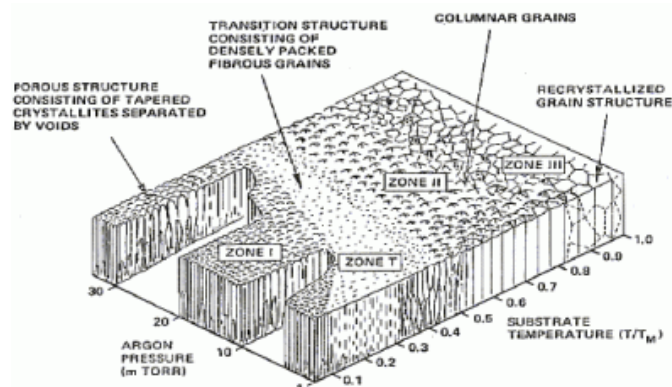
Cette classification est admise par la plupart des auteurs : le type de structure dépend de la température de dépôt (souvent assimilée à la température du substrat). Cette classification est celle de Thornton [Tho74] (cf. figure 1.11), et a été construite pour les dépôts par pulvérisation cathodique.

Si l'on se réfère à cette classification, la zone I existe aux faibles températures, suivie de la zone T pour des températures plus élevées, puis de la zone II et de la zone III quand la température de dépôt augmente. Une classification plus généralisée a été proposée par Thornton : la figure 1.12 représente les types de structures obtenues en fonction du ratio température de dépôt / température de fusion du matériau et de la pression d'argon, ce qui correspond dans le cas des dépôts par pulvérisation cathodique à la pression totale régnant dans la chambre de dépôt. On retrouve sur cette figure les quatre zones évoquées précédemment, mais aussi leurs évolutions respectives en fonction de la pression d'argon montrant clairement que la température de dépôt n'est pas le seul paramètre physique pouvant changer la microstructure finale d'un dépôt. Dans ce cas précis, augmenter la pression totale d'argon privilégie la zone I au détriment de la zone T. Les paragraphes qui suivent vont présenter les différentes structures qui existent. Nous choisissons de les présenter toutes les quatre afin de bien comprendre leurs domaines d'existence respectifs, malgré le fait que la structure de type I est très rare et n'a jamais été détectée sur les couches minces étudiées dans ce manuscrit.

### 1.3.1 Dépôt de type I

Les dépôts de type I sont des dépôts réalisés à faible température. Leur taille de grain est très faible, de l'ordre de la taille des nucléons. Cette structure est une structure fibreuse pour la plupart des auteurs, en particulier pour Thornton si l'on se réfère aux figures 1.11 et 1.12. Selon lui, le substrat est le meilleur moyen de contrôler la microstructure en sortie. Ainsi, un substrat bien refroidi favorisera la formation de ce type de structure [Tho86]. Cependant, au vu de la faible température, la diffusion en volume et en surface est excessivement faible. Ainsi, les dépôts sont dans ce cas là excessivement sensibles à plusieurs paramètres :

- la rugosité du substrat,



**FIGURE 1.12** – Modèle des zones de structures selon Thornton en fonction du rapport température de dépôt / température de fusion du matériau déposé ( $T/T_m$ ) et de la pression partielle d'argon [Tho74].

- la pression de la chambre,
- la polarisation du substrat.

Cette microstructure est définie pour des températures de l'ordre de 10% de la température de fusion dans le cas des faibles pressions de dépôt. Si l'on prend pour exemple l'aluminium, dont la température de fusion est de 930 K, la température nécessaire pour obtenir en théorie une microstructure de type I est de 93 K, soit  $-180^\circ\text{C}$ . Cet exemple montre la difficulté pour mettre en œuvre ce type de microstructure dans ce cas précis. Pour favoriser cette structure, il est possible d'augmenter la pression partielle dans la chambre, comme le montre la figure 1.12, permettant d'étendre le domaine d'existence de celle-ci à 30% de la température de fusion, soit 279 K ( $6^\circ\text{C}$ ). Dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron, le domaine d'existence de la zone I semble décalé vers de plus faibles températures, voire inexistant (le domaine frontière de la zone II est décalé à 15% de la température de fusion [KA98]).

La taille latérale des fibres qui composent cette structure est contrôlée par le processus de nucléation, et donc directement par la diffusion superficielle des éléments déposés sur le substrat. Ainsi, plus cette dernière est faible, plus les grains auront une taille faible, élevant ainsi le facteur de forme. En règle générale, les dimensions latérales de ces types de grains sont nanométriques. On peut donc les associer à la famille des nanomatériaux et nano-revêtements, largement étudiés dans la littérature [TC04] [May+06] mais étant hors contexte dans le cadre de cette étude. Très peu de structures de ce type ont à ce jour été observées directement : le taux d'impuretés a un rôle prépondérant dans la croissance des grains, comme nous l'avons expliqué dans le §1.1. Ainsi, seules les chambres sous ultravide peuvent prétendre à créer ce type de microstructure, les vides secondaires n'étant pas suffisants pour éliminer les impuretés.

Seules des simulations atomistiques permettent de rendre compte de la morphologie et des propriétés de ces types de dépôts [Bar74], même si celles-ci ont tendance à créer des structures dont la morphologie bascule progressivement vers des structures de type T au cours de l'épaississement numérique du dépôt. D'un point de vue expérimental, des observations sous microscopie électronique de ces structures a été réalisée par Barna et

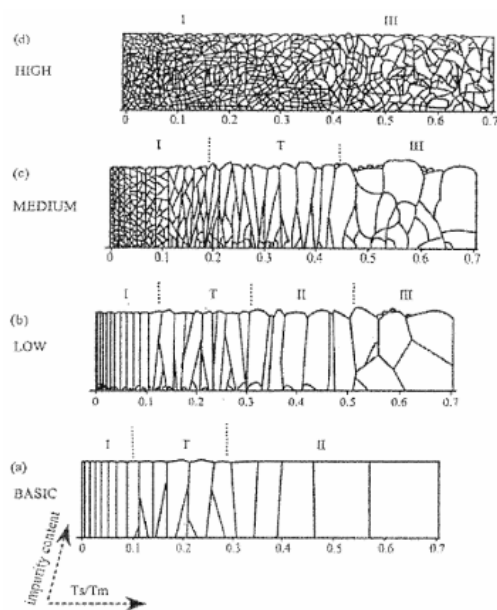


FIGURE 1.13 – Évolution du modèle des zone de structures en fonction du taux d'impuretés [BA95].

Adamik [BA95](cf. figure 1.13). L'introduction d'impuretés favorise une deuxième nucléation au niveaux des zones I, T et II. Plus le niveau d'impureté augmente, plus le nombre de renucléations augmente, tout en inhibant la croissance des grains. Ainsi, on constate que la taille de grain moyenne diminue avec l'augmentation du taux d'impuretés dans la chambre. Il y a beaucoup plus de grains dans l'épaisseur au niveau des structure de type I. Au final, si le taux d'impuretés est suffisamment élevé, les structures colonnaires disparaissent, éliminant ainsi la possibilité de réaliser des dépôt de type T ou I.

Les zones de types I sont aussi très sensibles au bombardement ionique, provoqué par une polarisation du substrat. Ainsi, Messier *et al.* [MGR84] ont établi que la zone I était progressivement réduite au profit de la zone T si la polarisation du substrat était augmentée, comme illustré en figure 1.14 (essais réalisés sur des échantillons de  $TiB_2$ ,  $WO_3$  et  $SiC$ ). L'auteur met ainsi en exergue que la température n'est pas le seul moyen de contrôler efficacement le type de microstructure, et que la polarisation du substrat permet aussi d'augmenter la mobilité atomique pour permettre une meilleur croissance au cours du dépôt, favorisant ainsi la zone T. Il souligne d'ailleurs que cette zone n'est a priori pas définie, en théorie, pour des dépôt dont le substrat n'est pas polarisé.

La structure de type I n'existe pas en pulvérisation cathodique magnétron. Ce résultat a été publié par Kelly *et al.* [KA00], et est illustré en figure 1.15.

La zone I est dans son ensemble une structure peu dense et instable à cause de la grande proportion de joints de grains, et surtout difficile à réaliser (faible température, polarisation du substrat et forte pression sont nécessaires). Cette structure est, d'un point de vue mécanique, peu intéressante dans le contexte de cette étude. En effet, une faible densité implique un module d'élasticité plus faible que son équivalent sur une structure dense. Il est cependant intéressant de connaître son domaine d'existence, ne serait-ce que pour éviter de fabriquer des films minces qui ont cette structure.

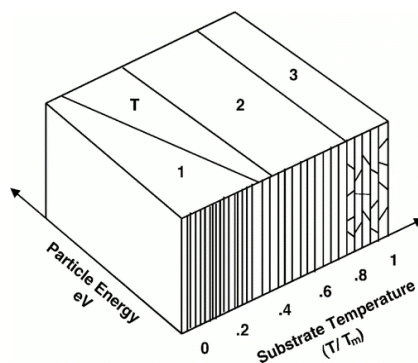


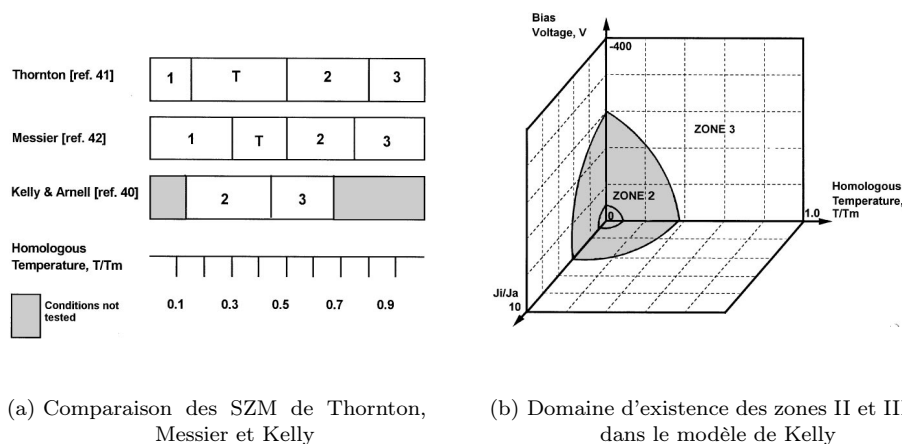
FIGURE 1.14 – *Modèle des zones de structures proposé par Messier pour tenir compte du bombardement ionique*[MGR84].

### 1.3.2 Dépôt de type T

Les dépôts de type T, sont issus d'une croissance compétitive où plusieurs mécanismes de nucléation et de croissance des grains définissent simultanément la cinétique et l'équilibre thermodynamique du dépôt. La classification la plus répandue est celle admise par Barna et Adamik [BA98]. Dans celle-ci, la zone T est une structure inhomogène dans l'épaisseur, avec des grains de taille très faible (même taille que les nucléons) au voisinage du substrat et des grains plus large au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit. Il en résulte une structure en « V » typique de cette structure (cf. figure 1.11). Cette structure résulte d'une compétition entre les différents grains : au voisinage du substrat, seule la densité de nucléation prédomine au détriment de la migration des joints de grains. Les grains proches du substrat sont de taille voisine de celle des nucléons. Ces nucléons sont d'orientation cristalline aléatoire. Au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit, la température à la surface du dépôt augmente et permet une meilleure mobilité des joints de grains : les grains s'élargissent jusqu'à devenir colonnaires. Passé ce stade, les grains restent colonnaires, et les processus de croissance se font par minimisation de l'énergie d'interface et de surface. Les structures de zone T sont définies selon Barna pour des températures de dépôt allant de 20% à 40% de la température de fusion. Au delà, la température est suffisamment importante pour que la mobilité atomique provoque la prédominance des mécanismes de minimisation de l'énergie de surface et d'interface.

Pour Thornton, cette zone peut être assimilée à une zone de type I dont il est difficile de définir la taille des grains. Elle apparaît ainsi fibreuse et possède une densité de joints de grains suffisante pour que le matériau ait la cohésion intergranulaire nécessaire pour assurer la tenue mécanique du matériau [Tho86].

Les dépôts de type T sont peu ou prou influencés par l'inclusion d'impuretés. Ainsi, si l'on se réfère à la figure 1.13, on constate qu'il est nécessaire d'inclure une quantité importante d'impuretés pour déclencher des renucléations en nombre suffisant pour que la deuxième partie du dépôt, habituellement colonnaire, soit entièrement morcelée. Dans ce cas là, il est difficile de faire la différence entre une zone I et une zone III, les frontières qu'étaient les zone T et II ayant disparu. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que l'inclusion d'une quantité intermédiaire d'impuretés permet de favoriser la zone T au



**FIGURE 1.15** – *Modèle de Kelly relatif aux dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.*

détriment de la zone II. En effet, les impuretés se déposent aux joints de grains dès la nucléation, permettant les renucléations. Si toutes les impuretés de la chambre sont ainsi consommées dans les premiers instants du dépôt, rien n'empêche la croissance colonnaires des grains. Cependant, les impuretés déjà incluses empêchent la mobilité des joints de grains, empêchant ainsi la formation de la zone II.

En ce qui concerne le bombardement ionique, la figure 1.14 illustre, comme cela a été précisé précédemment, que la structure de type T est favorisée par le bombardement ionique au détriment de la zone I. En effet, le bombardement ionique induisant un réchauffement local à la surface du dépôt, la mobilité atomique est améliorée et favorise donc la croissance des grains, éliminant les petits grains typiques de la zone de type I. Il est intéressant de remarquer qu'augmenter la polarisation du substrat ne permet pas à la zone II de se développer au détriment de la zone T. Cela prouve que les mécanismes favorisant la nucléation initiale avec une orientation aléatoire des nucléons sont prédominants sur la minimisation des énergies de surface que pourrait provoquer un bombardement atomique.

La structure de type T n'existe a priori pas en pulvérisation cathodique magnétron si l'on se réfère aux travaux de Kelly et Arnell [KA00] [KA98]. Dans le cas des dépôts magnétrons, ces auteurs ont proposé une classification résumée en figure 1.15

Les dépôts de type T sont très largement répandus en pulvérisation cathodique. Leur taille de grain s'élargissant au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit, leur densité est a priori correcte pour assurer une bonne tenue mécanique.

### 1.3.3 Dépôts de type II

Comme cela a été évoqué précédemment, la structure de type II est une zone dite de restructuration. Autrement dit, la mobilité atomique est suffisante pour permettre une réorganisation complète du réseau cristallin en minimisant l'énergie de surface et d'interface. Il en résulte une structure colonnaire dont la taille des grains est largement supérieure à la taille des nucléons. Si l'on se réfère à Thompson et aux éléments de croissance des grains présentés dans le §1.2, les joints de grains sont donc suffisamment mobiles pour permettre

une croissance des grains jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique où l'énergie de volume, qui tend à faire croître les grains, compense l'énergie de surface et d'interface, ce qui permet de contenir les grains dans un volume fini. La croissance des grains se fait selon plusieurs processus de diffusion, à savoir diffusion à travers les joints de grains (qui permettent la mobilité de ceux-ci), en surface des joints de grains, diffusion à la surface du substrat et sur la surface libre du dépôt. Par contre, la diffusion en volume ne fait pas partie des mécanismes participant à l'élaboration de ce type de structure. Les plans cristallographiques dominants sont ceux qui minimisent l'énergie de surface et d'interface, à savoir les plans denses. Dans le cas de dépôts métalliques cubiques à faces centrées, ce sont donc des plans (111).

Le domaine d'existence de la structure de type II n'est pas influencé par le bombardement ionique et dépend seulement de la température, comme le montre Messier [MGR84] (cf. figure 1.14). En effet, selon l'auteur, le bombardement ionique intervient sur l'ordonnement des atomes à courte distance (de 1 à 10 nm). Ainsi, seule les structures atomiques de faible taille ont une mobilité atomique élevée, ce qui impacte seulement les structures de type I et T.

En revanche, l'existence de la zone de type II est fortement influencée par les impuretés présentes lors du dépôt, comme l'ont montré Barna et Adamik [BA95] (cf. figure 1.13). Ainsi, la zone II voit sa taille de grain diminuer en même temps que les grains perdent leur aspect colonnaire, et ce au fur et à mesure que le taux d'impureté augmente. Ceci est dû une nouvelle fois à l'inhibition de la croissance des grains par des impuretés se plaçant aux joints en formant des précipités et créant ainsi des barrières de diffusion.

En ce qui concerne l'existence de la zone II sur les bâtis de pulvérisation cathodique magnétron, la zone II existe pour des faibles températures [KA98], de 15% à 35% de la température de fusion (cf. figure 1.15). L'apport énergétique du magnétron, qui concentre l'ensemble du plasma dans une colonne située entre la cible et le substrat, permet en effet une mobilité atomique élevée, et donc un processus physique de minimisation des énergies de surface et d'interface, favorisant l'orientation des grains vers une structure colonnaire.

### 1.3.4 Dépôts de type III

---

La zone de type III est une zone dont le domaine d'existence est situé à de plus hautes températures de dépôt (aux alentours de 70 à 90% de la température de fusion). Dans ces conditions, la diffusion en volume prédomine et les grains deviennent équiaxes, c'est à dire d'orientation cristalline aléatoire. Il en résulte ainsi une structure avec plusieurs grains dans l'épaisseur, de tailles homogènes et rugueuse en surface. C'est le type de structure le plus répandu parmi les métaux issus des procédés de fonderie, du fait de la température élevée (proche de la température de fusion). Dans le cas des dépôts métalliques, cette structure se retrouve assez fréquemment dans les dépôts issus des procédés d'évaporation par arc. En effet, les atomes étant évaporés par arc électrique, leur température est localement élevée lors du dépôt, et ce malgré un éventuel refroidissement du substrat. Les tailles de grains sont donc relativement importantes par rapport à la taille des nucléons.

Cependant, pour Barna et Adamik [BA98], on peut aussi attribuer cette structure à

des grains nanométriques orientés aléatoirement, qui auraient été créés durant le dépôt suite à l'inclusion d'impuretés. Ainsi, la seule différence entre une zone I et une zone III dans le cas d'un dépôt avec un taux d'impuretés important est la taille des grains.

Pour les dépôts avec magnétron, le domaine d'existence se situe à partir de 50% environ de la température de fusion, comme le montre la figure 1.15. En ce qui concerne le bombardement ionique, celui-ci permet de décaler vers de plus faibles températures les domaines d'existence des différents types de dépôts.

Cette structure n'est pas forcément la plus stable, et tend à évoluer vers la structure de type II.

## Pour conclure

Cette partie a présenté les différents types de microstructures propres aux couches minces déposées sur substrat. Cette classification permet de les situer par rapport aux modes de dépôt et à leurs différents paramètres. Nous présentons dans la partie suivante les contraintes résiduelles qui peuvent être présentes dans les couches minces sur substrat. Nous en présentons plus particulièrement les origines ainsi que les différents mécanismes physiques qui amènent la création de contraintes résiduelles dans les couches minces.

### 1.4 CONTRAINTES RÉSIDUELLES

Le dépôt de couches minces métalliques engendre des contraintes en leur sein. Ces contraintes ont deux origines : thermique, due au refroidissement de la couche mince et de son substrat après le dépôt, et microstructurale, due à la microstructure et à l'enchaînement des étapes thermodynamiques de croissance de la couche. La notion de contrainte sera développée en détails dans le chapitre 3, car il s'agit d'une notion de mécanique. Cependant, afin de comprendre cette sous-partie, cette notion sera dans un premier temps succinctement introduite.

Au cours du dépôt, des contraintes peuvent apparaître au sein du matériau. Il s'agit du rapport de l'ensemble des forces que subit le système divisée par la surface, et est exprimée en MPa. Ces notions sont introduites plus en détails dans le chapitre 3

Les déformations dans un film mince sont supposées biaxiales, c'est à dire isotropes dans le plan défini par la surface de la couche mince. Autrement dit on suppose que la valeur de la contrainte est égale dans les deux directions principales du repère principal du plan défini par la surface du film (cf. figure 1.16). Dans ce cas là, la relation entre le

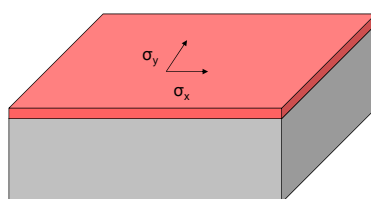


FIGURE 1.16 – Contrainte biaxiale dans un film plan sur un substrat.



module d'élasticité et la contrainte biaxiale est définie selon la loi de Hooke :

$$\sigma = E_b \varepsilon = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon \quad (1.11)$$

L'étude des contraintes internes dans les films minces est connue d'un point de vue théorique depuis Stoney en 1909 [Sto09], où celui-ci a mis en équation l'influence des contraintes internes d'un dépôt sur substrat circulaire en analysant la courbure de celui-ci. Les principales hypothèses qu'il a utilisées sont les suivantes :

- l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat,
- les déformations sont supposées faibles (de l'ordre de 1% au maximum).

La forme simplifiée par ces hypothèses est la suivante :

$$\sigma = \frac{1}{6} \times \frac{1}{R} \times \frac{t_s^2}{t_f} \times \frac{E_s}{1 - \nu_s} \quad (1.12)$$

avec  $\sigma$  la contrainte biaxiale du film mince,  $t_s$  l'épaisseur du substrat,  $t_f$  l'épaisseur du film,  $R$  le rayon de courbure du substrat,  $E_s$  le module d'élasticité du substrat et  $\nu_s$  son coefficient de Poisson. Des définitions plus détaillées sur les modules d'élasticité, les coefficients de Poisson et les notions de contrainte seront données dans le chapitre 3. Cette équation pose la base de l'étude des contraintes internes par la méthode expérimentale de la courbure de wafer. Après les travaux de Stoney, les études des contraintes et des déformations ont été délaissées jusqu'au début des années 70[DN88]. Depuis, bon nombre d'auteurs se sont intéressés à cette problématique [Cam70][Kin72].

De par sa nature, le procédé va engendrer des contraintes dites thermique dans le dépôt et sur le substrat. Ces contraintes sont issues de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du dépôt et du substrat et sont expliquées dans le §1.4.1. Ces contraintes peuvent être suffisantes pour induire un endommagement du matériau.

L'autre type de contrainte est celui d'origine microstructurale, ou contrainte interne. En effet, il a été expliqué dans les sous-parties 1.1 1.3 que les dépôts pouvaient avoir des différences morphologiques, des phases de densification et des orientations cristallines différentes : ces caractéristiques peuvent amener à des contraintes au sein du dépôt : on les appelle parfois les contraintes internes, ou contraintes intrinsèques.

---

### 1.4.1 Contraintes thermiques

---

Les contraintes thermiques sont issues soit de la différence de température entre deux matériaux possédant les mêmes propriétés thermiques, soit de la différence de coefficient de dilatation thermique de deux matériaux à la même température. Si l'on considère un barreau unidimensionnel, comme illustré en figure 1.17 soumis à une différence de température  $T_1 - T_2$ , celui-ci subira un dilatation dimensionnelle  $L - L_0$  dont la déformation ( $\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$ ) dépendra directement de la température. Le coefficient de proportionnalité entre la différence de température et la déformation est appelé le coefficient de dilatation



FIGURE 1.17 – Dilatation thermique d'un barreau refroidi.

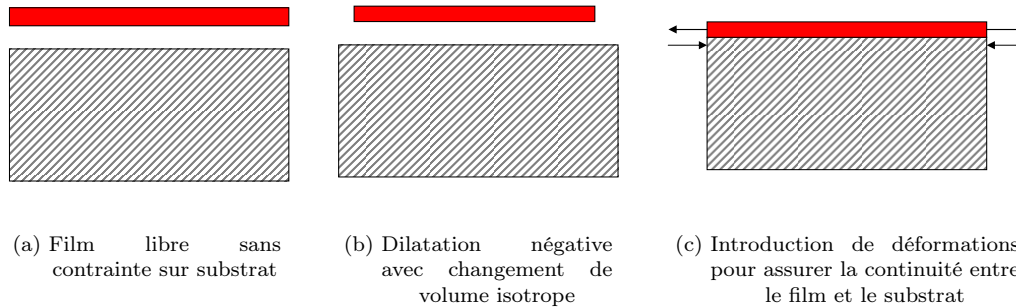


FIGURE 1.18 – Développement des contraintes thermiques lors du dépôt d'un film mince.

thermique, et est défini par l'équation 1.13.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha(T_2 - T_1) \quad (1.13)$$

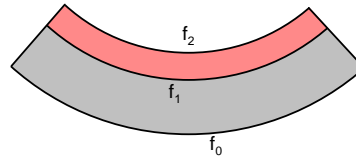
Le cas du barreau unidimensionnel s'étend aux trois dimensions de l'espace. Si l'on considère un film mince déposé sur un substrat à une température  $T_1$  qui refroidit à une température  $T_2$  sans contrainte initiale, la différence entre les coefficients de dilatation thermique crée une différence de dilatation entre les deux matériaux, comme illustré en figure 1.18. Le processus de formation peut être divisé en trois étapes :

- dépôt d'un film sur substrat à température homogène (figure 1.18(a)),
- changement isotrope du volume du film lors du refroidissement par dilatation thermique (figure 1.18(b)),
- le film est attaché au substrat et compense donc la dilatation thermique par une contrainte (en tension dans le cas de la figure 1.18(c)) pour en rester solidaire.

En combinant l'équation 1.12, relative à la contrainte d'un film sur substrat circulaire selon Stoney [Sto09], avec l'équation 1.13, relative à la dilatation thermique créée par une variation de température  $T_2 - T_1$ , on obtient une relation entre la courbure du wafer, les épaisseurs, les modules d'élasticité et les coefficients de Poisson du film et du substrat :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{t_s^2}{6t_f} \frac{1}{R} = \frac{-E_f}{1 - \nu_f} \Delta\alpha(T_2 - T_1) \quad (1.14)$$

Ces équations rendent donc compte de l'évolution de la courbure du substrat lors d'une différence de température : celle-ci peut être retirée à la courbure finale du substrat pour ne mesurer que les contraintes internes dues à la microstructure de la couche.



**FIGURE 1.19** – Courbure du substrat sous l'effet des tensions de surface exercées par le dépôt du film.

### 1.4.2 Contraintes microstructurales

Outre les contraintes thermiques inhérentes à la chaleur créée lors de l'évaporation des espèces atomiques au cours du dépôt, l'ordonnement de ces atomes en réseaux cristallins, la réorganisation des plans cristallins en vue de minimiser les énergies d'interface et la réduction de densité liée à la croissance des grains peuvent amener à la création de contraintes internes. Doerner et Nix classent ces contraintes en deux grandes catégories [DN88] :

- les contraintes sur films très minces et discontinus,
- les contraintes sur films épais et continus.

Le premier cas est celui des films dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm. A ces dimensions, seules les énergies de surfaces et d'interfaces ont un effet sur une éventuelle courbure du substrat. Ces énergies de surfaces, dans le cas d'un film déposé sur substrat, induisent des contraintes de surface et d'interface dépendantes de l'aire de ces surfaces. Dans le cas isotropique, on aura [VMKW68] :

$$f_i = \gamma_i + A \frac{d\gamma_i}{dA} \quad (1.15)$$

avec  $\gamma_i$  la tension de surface et  $A$  l'aire de contact moyenne entre les différentes interfaces. Ainsi, la contrainte équivalente à celle qui serait présente dans le film pour que le substrat présente la même courbure est :

$$\sigma = \frac{f_2 + f_1 - f_0}{t_f} \quad (1.16)$$

avec  $t_f$  l'épaisseur du film,  $f_2$  la contrainte de tension de surface libre du dépôt,  $f_1$  la contrainte de tension d'interface entre le dépôt et le substrat et  $f_0$  la contrainte de surface libre de la face arrière du substrat. Cette contrainte, pour des valeurs de  $f_2 + f_1 - f_0 = 0,5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  et une épaisseur d'environ 10 nm vaut environ 50 MPa. Des modèles plus complets sont exposés dans les travaux de Spaepen [Spa00].

Le deuxième cas est celui des films continus et homogènes. De manière générale, les contraintes introduites microstructurellement sont généralement en tension. Plusieurs mécanismes inhérents au dépôt peuvent intervenir dans la création des contraintes internes :

- les effets cinétiques d'une croissance non équilibrée,
- la croissance des grains,

- la disparition des lacunes atomiques,
- la relaxation aux joints de grains,
- la contraction des vides aux joints de grains,
- les précipitations et transformations de phases liées aux impuretés.

Les effets cinétiques, mis en préambule dans la revue de Doerner et Nix [DN88], sont donnés comme étant une cause nécessaire à la formation de contraintes et ont été expliqués dans la sous-partie 1.2. Pour rappel : la cinétique de dépôt doit être supérieure à la cinétique de réarrangement des atomes de la surface pour créer des contraintes. Une deuxième considération cinétique à prendre en compte est la relaxation des contraintes. Ce phénomène est directement dépendant de la diffusion des espèces atomiques dans la couche mince et du niveau de contrainte présent : plus celui-ci est élevé, plus la relaxation sera importante. Cette relaxation des contraintes, suivant sa cinétique, peut ainsi être directement en compétition avec la génération des contraintes internes.

Les cinq autres mécanismes reposent sur une densification du matériau, autrement dit sur une contraction de la matière qui résulte en une contrainte en tension pour rester solidaire du substrat. Nous détaillons ici deux modèles : la croissance des grains et la disparition des lacunes atomiques (les plus courants lors des dépôts). La croissance des grains est un moteur pour la création de contraintes biaxiales en tension au sein du film. Comme cela a été détaillé dans le §1.2, la croissance des grains permet de minimiser l'énergie de surface. La densité des joints de grains étant plus importante que celle des grains, la croissance des grains impliquerait un rétrécissement volumique si la couche n'était pas solidaire du substrat : les contraintes sont donc en tension. La contrainte  $\sigma_{xx}$  résultant de la croissance des grains dont la taille varie de  $L_0$  à  $L$  peut être exprimée en fonction de ces valeurs selon le modèle de Chaudhari [Cha72], dont la démonstration est en annexe A.1.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 2 \frac{-E}{1-\nu} \Delta a \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \quad (1.17)$$

avec  $E$  et  $\nu$  le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du dépôt,  $\Delta a$  le volume des joints de grains appelés à disparaître par unité d'aire. Cette formule permet donc de calculer la contrainte ajoutée à la contrainte initiale pour un dépôt recuit dont la taille de grain a varié de  $L_0$  à  $L$ . En tenant compte de l'équilibre avec l'énergie de tension des joints de grains, et en la minimisant, le critère d'arrêt de la croissance des grains est effectif quand :

$$\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} = \frac{3\gamma(1-\nu)}{4E(\Delta a)^2} \quad (1.18)$$

D'un point de vue cinétique, la cinétique de croissance des grains suit le modèle de Shewmon [She69] :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D\Omega}{kT\delta} \Delta P \quad (1.19)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion du dépôt,  $\Omega$  le volume atomique en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\Delta P$  la différence de pression hydrostatique

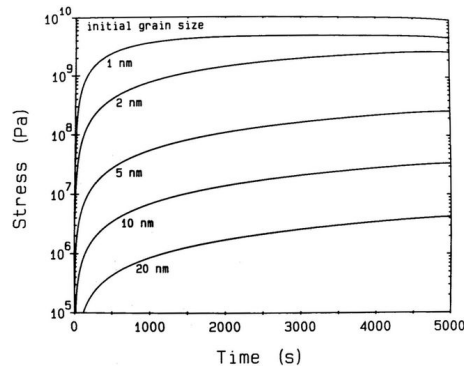


FIGURE 1.20 – Cinétique de la contrainte pour plusieurs tailles de grains initiales.

conduisant à une diffusion des joints de grains. Au final on a :

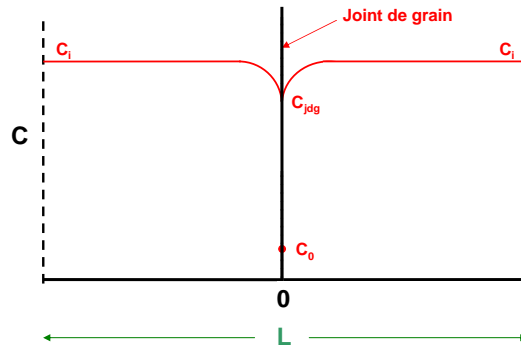
$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{4E}{1-\nu} \frac{\Delta a D \Omega \gamma}{kT \delta L^3} \left( 1 + \frac{4E (\Delta a)^2}{3\gamma (1-\nu)} \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \right) \quad (1.20)$$

Cette équation traduit la variation de la contrainte au cours du temps : celle-ci est directement dépendante des divers paramètres matériaux, et en particulier de la taille de grain initiale. La figure 1.20 représente une abaque des cinétiques de croissance des grains pour différentes tailles de grains initiales : on constate que plus la taille de grain initiale est faible, plus la cinétique de la contrainte sera rapide, et plus le niveau de contrainte sera élevé. Il faut noter que si les contraintes maximales atteignent, pour une taille initiale minimale de 1 nm, des valeurs de l'ordre du GPa (contrainte largement supérieure à la limite d'élasticité et à la contrainte à rupture de la grande majorité de métaux voire même des céramiques), cette théorie ne prend pas en compte l'écoulement de ces contraintes par relaxation aux joints de grains où simplement par écoulement plastique. Ce modèle donne des indices importants sur la capacité des dépôts à créer des contraintes pouvant atteindre plus de 1 GPa par croissance des grains jusqu'à l'équilibre, ainsi que les cinétiques associées. On peut retenir, outre les valeurs de contrainte très importantes, que les cinétiques sont très rapides, en particulier pour les grains dont la taille initiale est faible. Dans le cas où les contraintes dépassent largement les limites élastiques, il faut évidemment tenir compte de l'écoulement plastique de la matière et de la relaxation des contraintes.

Un autre mécanisme de génération des contraintes est l'annihilation des lacunes atomiques au joints de grains. Les lacunes sont mobiles au sein du réseau, selon des processus diffusionnels identiques à ceux des atomes : les lacunes possèdent donc un coefficient de diffusion  $D_L$ , dont la cinétique est régie par la loi de Fick (exprimée ici dans la direction  $x$ ) :

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = \frac{1}{D_L} \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (1.21)$$

avec  $C_L$  la concentration des lacunes. Le modèle proposé par Doerner et Nix [DN88] est représenté en figure 1.21 et permet d'établir les conditions aux limites pour résoudre l'équation 1.21. Dans ce modèle, on considère que le joint de grain est perpendiculaire au dépôt et au substrat. Ainsi, les lacunes peuvent s'annihiler soit dans le plan du dépôt



**FIGURE 1.21** – Concentration des lacunes au voisinage d'un joint de grain : modèle du joint de grain perpendiculaire au substrat.

(création de contraintes), soit à la surface libre du dépôt (réduction de l'épaisseur). On suppose dans notre cas l'apparition d'une contrainte biaxiale en tension, selon plusieurs hypothèse :

- $L$  la taille de grain est grande devant le libre parcours moyen des lacunes par diffusion,
- $C_0$  est la concentration de lacunes pour une contrainte nulle au joint de grain,
- la concentration de lacunes au joint de grain  $C_V$  est la valeur d'équilibre après l'établissement d'une contrainte biaxiale  $\sigma$ .

Les autres conditions aux limites sont les suivantes :

- conditions initiales :  $C(x, 0) = C_i$  et  $C(0, 0) = C_0$  (discontinuité entre la concentration des lacunes du grain et la concentration du joint de grain à  $t = 0$ ),
- condition aux limites :  $C(\infty, t) = 0$ .

On peut trouver en annexe A.1 le reste de la résolution de l'équation de Fick. La solution de cette équation (cf. équation 1.21) est la suivante :

$$\frac{\sigma\Omega}{kT} = \left( \frac{C_i}{C_0} - 1 \right) (1 - \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z)) \quad (1.22)$$

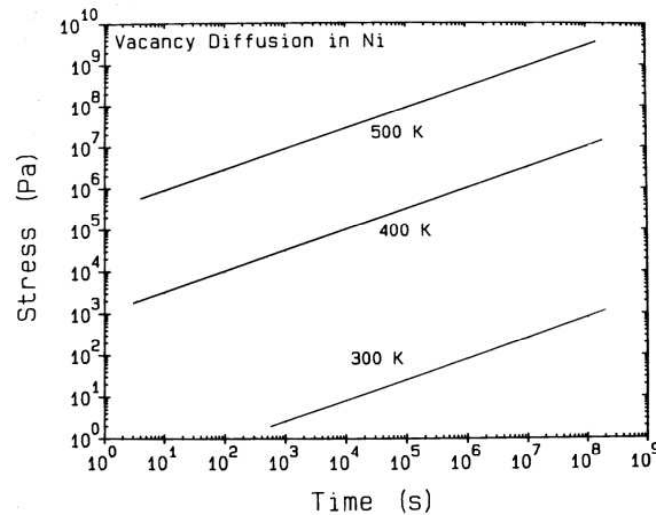
avec  $z$  qui vaut :

$$z = \frac{2E}{1-\nu} \frac{\Omega D_L}{LkTD_V} (D_V t)^{1/2} \quad (1.23)$$

Pour les faible valeur de  $z$ , on peut écrire :

$$\sigma = \frac{4E}{L(1-\nu)} \left( \frac{C_i}{C_0} - 1 \right) \frac{D_L}{D_V} \left( \frac{D_V t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

Doerner et Nix ont représenté, en figure 1.22, le niveau de contrainte en fonction du temps dans le cadre de cette théorie pour du Ni colonnaire dont la taille latérale des grains est 30nm et pour une concentration initiale de lacune de 1%. La diffusion des lacunes est un phénomène thermiquement activé. Plus la température est élevée, plus le niveau des contraintes dues à l'annihilation des lacunes est élevé, et atteint des valeurs de contrainte de l'ordre du GPa, et ce pour seulement 1% de lacunes initialement. Encore une fois, ce modèle permet de comprendre la capacité importante qu'ont les lacunes atomiques à



**FIGURE 1.22** – Niveau de contrainte théorique pour un échantillon de Ni à 1% de lacune dans les grains, et pour une taille de grain de 30nm.

créer des contraintes d'un point de vue théorique, et ne tient pas compte de la limite d'élasticité des matériaux et de leur capacité à écouler ces contraintes par plasticité ou visco-plasticité.

Les autres modèles (la relaxation aux joints de grain [Hof66] et la contraction des vides aux joints de grain [RA75]), sont détaillés en annexe A.1. Une fois encore, les niveaux de contrainte peuvent atteindre environ 1 GPa et ne tiennent pas compte de l'écoulement plastique de la matière, mais permettent de rendre compte de la capacité qu'ont ces défauts à créer des niveaux de contrainte importants, et ce pour de faibles fractions volumiques initiales de défauts (environ 1%). Le modèle important à retenir est celui de la croissance des grains, car celle-ci conditionne les types de structures rencontrées. Suivant le type de structure, le type et le niveau de contrainte ne sera pas le même.

### 1.4.3 Contraintes selon le type de dépôt

Les différents types de structures présentés dans le §1.3 n'ont pas le même niveau de contrainte interne car ils n'ont pas subi le même historique physique de croissance des grains.

**Dépôts de type I** Les dépôts de type I, existant pour de faibles températures de dépôt, ont un niveau de contrainte très élevé. En effet, leur faible taille de grain, proche de la taille des nucléons implique, comme expliqué dans le §1.2, une densification importante lors de la coalescence des îlots. Ainsi, le niveau de contrainte est élevé au voisinage du substrat et est transmis, si les grains restent colonnaires, aux joints de grains. Thornton illustre cela en figure 1.23 par un parallèle direct entre l'état de contrainte et la température de dépôt. Si on considère que les températures de ce schéma correspondent aux modèles des zones de structures, les zones de types I correspondent donc aux zones où les contraintes sont les plus fortes. Si les contraintes sont supérieures à la limite à rupture, le dépôt crée des décrochements de grains ponctuels ou se détache du substrat. Dans le cas

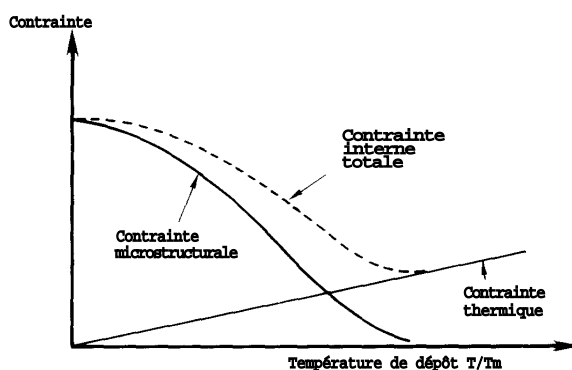


FIGURE 1.23 – Représentation schématique des contraintes microstructurales et thermiques en fonction de la température de dépôt.

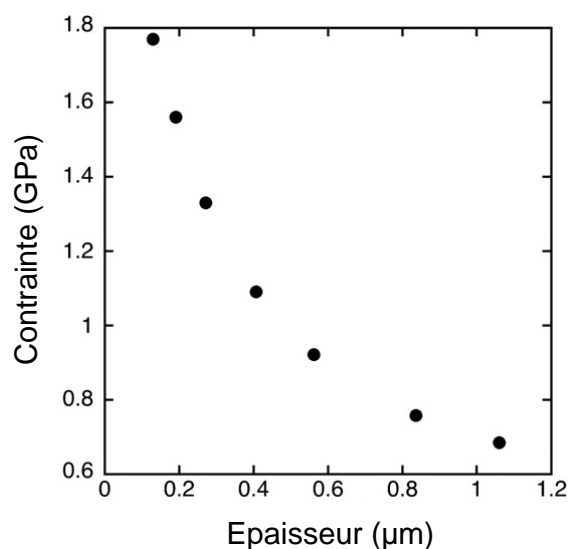
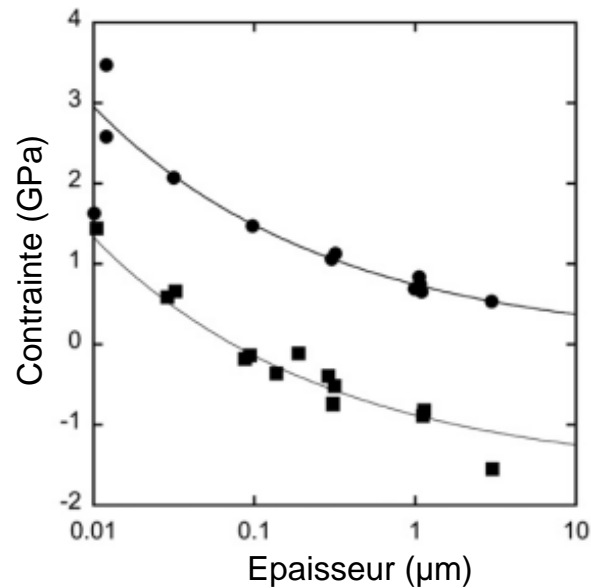


FIGURE 1.24 – Contrainte moyenne d'une couche de Cr en fonction de son épaisseur.

où le dépôt se fait en présence d'impuretés, il a été vu que les grains fibreux de la zone I n'existaient plus au profit de grains nanométriques équiaxes rassemblés en une structure proche morphologiquement de la structure de type III. Dans ce cas là, le niveau de contrainte diminue et se rapproche des niveaux de contrainte des températures de dépôt élevées.

**Dépôts de type T** L'état de contrainte dans un dépôt de type T est particulier car ce dépôt est morphologiquement inhomogène. Ainsi, au voisinage du substrat, le niveau de contrainte est élevé car les grains sont issus directement de la nucléation. Plus on s'éloigne du substrat, plus le niveau de contrainte baisse au fur et à mesure que le dépôt devient colonnaire. Cette constatation est mise en évidence dans les travaux de Janssen [Jan07]. La figure 1.24 illustre l'évolution de la contrainte dans le film au cours du dépôt par la méthode de courbure de wafer [JK04]. Le niveau de ces contraintes diminue au fur et à mesure que le dépôt s'épaissit. Deux explications sont possibles : tout d'abord, il a été vu que la contrainte pouvait être fonction du nombre de joints de grains par unité de volume. Dans le cas de la zone de type T, le nombre de joints de grains dépend de l'épaisseur (plus





**FIGURE 1.25** – Évolution des contraintes biaxiales en fonction de l'épaisseur. ● : Sans polarisation du substrat. ■ : polarisation du substrat 75V.

t est grand, plus la fraction de joints de grains diminue) : par conséquent, la contrainte dépend de l'épaisseur. La deuxième explication serait une relaxation des contraintes dans l'épaisseur du dépôt par diffusion aux joints de grains. Cette hypothèse est cependant remise en cause par Janssen qui a constaté que l'évolution des contraintes allait dans le sens d'une augmentation au fur et à mesure que l'épaisseur diminue. Dans ce cas là, les contraintes ne se sont donc pas relaxées mais sont « noyées » dans l'épaisseur du film. Il en découle donc un état de contraintes inhomogène dans l'épaisseur pour un film de structure de type T.

Par ailleurs, les structures de type T sont favorisées par le bombardement ionique dans le cas des dépôts par pulvérisation cathodique. Ceci est aussi le cas pour l'état des contraintes internes. Avec une polarisation du substrat et/ou en diminuant la pression de la chambre, l'état des contraintes internes passe progressivement de la tension à la compression. Ce phénomène est illustré en figure 1.25. L'évolution des contraintes internes est la même que précédemment mais décalée en ordonnée vers des niveaux de contraintes compressives. Ce phénomène est effectif pour tous les types de structures. Le bombardement ionique, s'il n'a que peu d'effet pour modifier une microstructure [HR97], permet par un phénomène d'implantation ionique d'étendre le réseau cristallin (par implantation des ions argon), dont l'état de contrainte entre en compression [TH89]. Des compléments d'informations se trouvent dans les travaux de Thornton [TH89], en particulier sur l'influence du numéro atomique du métal pulvérisé sur la réflectivité des ions argon sur la cible, ou encore sur l'influence de la pression d'argon sur l'état de contrainte de la couche. Par ailleurs, on peut citer les travaux de Davis [Dav93] qui a développé un modèle permettant d'évaluer l'apport du niveau de polarisation du substrat sur l'état des contraintes compressives de la couche en sortie.

Pour résumer, les dépôts de type T ont une contrainte inhomogène dans l'épaisseur, qui est positive (en tension) et très élevée au plus proche du substrat, et diminue pour se

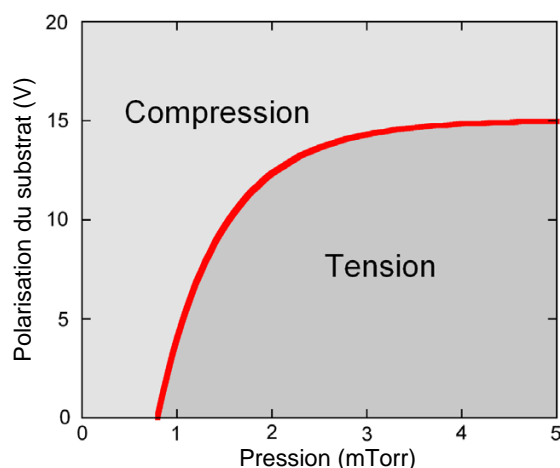


FIGURE 1.26 – Frontière entre les contraintes en tension et les contraintes en compression.

rapprocher de 0 au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. Cette contrainte peut devenir négative (en compression) si l'échantillon est soumis à un bombardement ionique. Cette possibilité a une grande probabilité d'occurrence car les dépôts de type T sont favorisés par le bombardement ionique.

**Dépôts de zone II** Les dépôts de zone II sont les dépôts à structures colonnaires présentées dans le §1.3. Ces structures, comme cela a été expliqué dans le §1.2, sont issues de mécanismes de croissance des grains avec densification du matériau. Par conséquent, si l'on se réfère au §1.4.2, les dépôts de type II sont sujets à de larges contraintes internes en tension. Ces données ont été confirmées par Thornton [TH89], par Janssen [Jan07] et plus récemment par Detor *et al* [Det+09]. Ce dernier a cependant établi une frontière entre les contraintes compressives et les contraintes de tension, en fonction de la pression partielle d'argon et de la polarisation du substrat pour un échantillon de béryllium, représentée en figure 1.26. La présence de contraintes en compression pour les grande valeurs de polarisation du substrat (bombardement ionique) est en adéquation avec les travaux de Thornton [TH89] sur les effets du bombardement ionique.

Dans les travaux de Janssen les contraintes suivent dans l'épaisseur du dépôt une répartition compression - tension - compression, depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la surface libre du dépôt. La compression au voisinage du substrat peut s'expliquer par deux hypothèses : elle est soit issue des tensions de surfaces des îlots issus de la nucléation [Lau81] [CTS00] [CSS00], ou créée par une population d'atomes en excès (bombardement ionique, impuretés) [Cha+02] [FT02]. La tension s'explique par les mécanismes de coalescence et de croissance des grains expliqués précédemment. La compression à la surface libre du substrat a trois explications proches des précédentes : les tensions de surfaces, noyées par les contraintes de tension jusqu'à présent, se révèlent à nouveau [CTS00], ou bien des espèces atomiques sont introduites en excès par la surface [Spa00], ou bien des espèces atomiques sont introduites en excès par diffusion aux joints de grains [Cha+02].

Les contraintes de la zone II sont donc majoritairement en tension, ce qui s'accorde avec les mécanismes de croissance des grains. Cependant, d'autre mécanismes tels que les

tensions de surface ou l'inclusion d'atomes supplémentaire dans le réseau, peuvent amener à la création de contrainte en compression. Dans ce cas là, on a observé à ce jour une alternance compression - tension - compression des contraintes dans la couche.

Nous ne présentons pas ici les contraintes de la zone III, car peu d'auteurs se sont intéressés à la présence des contraintes dans ce type de dépôt. Ces structures étant issues de procédés de recristallisation, ce qui implique une densification du matériau, on peut s'attendre à ce que les contraintes présentes dans ce type de dépôt soient des contraintes en tension.

---

**CONCLUSION DU CHAPITRE 1**

---

Ce chapitre a présenté les différentes techniques de dépôts, la thermodynamique qui y était associée ainsi que leur classification selon leur microstructure et les contraintes internes. La technique de la pulvérisation cathodique est la plus utilisée, la plus référencée dans la littérature et donc la plus maîtrisée. Cette technique, très adaptée pour les dépôts métalliques épais (en particulier avec les bâtis magnétron) est idéale pour réaliser des dépôts structuraux ayant une fonction mécanique à remplir. L'évaporation par arc est d'avantage utilisée pour les matériaux fonctionnels (électrique ou optique). Les cinétiques de dépôt sont plus lentes et les dépôts sont moins denses que ceux fabriqués par pulvérisation cathodique : cette technique, bien que moins adaptée pour le dépôt de métaux épais structuraux, a été utilisée pour synthétiser des couches minces d'aluminium et d'or, dont les propriétés mécaniques sont présentées dans le chapitre 4. Enfin, le dépôt électrolytique est utilisé pour son faible coût de revient et ses cinétiques de dépôt intéressantes : les couches d'or électrolytique ont été analysées mécaniquement lors des travaux de thèse de Cédric Segueineau [Seg09] et les résultats seront aussi présentés dans le chapitre 4 et comparés avec les résultats de l'or évaporé.

Ce chapitre a aussi permis de nous doter d'outils d'identification et de classification des microstructures en fonction de leur morphologie. Cette classification sera utilisée dans le chapitre suivant pour identifier les microstructures des couches minces d'or et d'aluminium.

---

**RÉFÉRENCES**

---

- [Atk88] HV ATKINSON. « Overview no. 65 : : Theories of normal grain growth in pure single phase systems ». Dans : *Acta Metallurgica* 36.3 (1988), p. 469–491.
- [Bar74] P.B. BARNA et . « growth mechanisms of polycrystalline thin films ». Dans : *Applied Physics Letters* 25.11 (1974), p. 641–643.
- [BA98] PB BARNA et M. ADAMIK. « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models ». Dans : *Thin Solid Films* 317.1-2 (1998), p. 27–33.
- [BA95] P.B. BARNA et M. ADAMIK. *Simulation of structural anisotropy and void formation in amorphous thin films*. Sous la dir. de F.C. MATA COTTA et G. OTTAVIANI. World Scientific Publishing Co, 1995, p. 1–28.
- [CSS00] RC CAMMARATA, K. SIERADZKI et F. SPAEPEN. « Simple model for interface stresses with application to misfit dislocation generation in epitaxial thin films ». Dans : *Journal of Applied Physics* 87.3 (2000), p. 1227–1234.
- [CTS00] RC CAMMARATA, TM TRIMBLE et DJ SROLOVITZ. « Surface stress model for intrinsic stresses in thin films ». Dans : *Journal of Materials Research* 15.11 (2000), p. 2468–2474.
- [Cam70] D.S. CAMPBELL. *Handbook of thin film technology*. Sous la dir. de L.I. MAISSEL et R. GLANG. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, 1970.
- [Cha+02] E. CHASON et al. « Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films ». Dans : *Physical review letters* 88.15 (2002), p. 156103.
- [Cha72] P. CHAUDHARI. « Grain growth and stress relief in thin films ». Dans : *Journal of Vacuum Science and Technology* 9.1 (1972), p. 520–522.
- [Dav93] CA DAVIS. « A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment ». Dans : *Thin solid films* 226.1 (1993), p. 30–34.
- [Det+09] A.J. DETOR et al. « Stress and microstructure evolution in thick sputtered films ». Dans : *Acta Materialia* 57.7 (2009), p. 2055–2065.
- [DN88] M.F. DOERNER et W.D. NIX. « Stresses and deformation processes in thin films on substrates ». Dans : *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 14.3 (1988), p. 225–268.
- [Dri67] A. Van der DRIFT. « Evolutionary Selection, A Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers ». Dans : *Philips Research Paper* 1967 (1967), p. 267–288.
- [FT02] C. FRIESEN et CV THOMPSON. « Reversible stress relaxation during pre-coalescence interruptions of Volmer-Weber thin film growth ». Dans : *Physical review letters* 89.12 (2002), p. 126103.
- [FT87] HJ FROST et CV THOMPSON. « The effect of nucleation conditions on the topology and geometry of two-dimensional grain structures ». Dans : *Acta metallurgica* 35.2 (1987), p. 529–540.

- [FTH+88] HJ FROST, CV THOMPSON, CL HOWE et al. « A two-dimensional computer simulation of capillarity-driven grain growth : preliminary results ». Dans : *Scripta metallurgica* 22.1 (1988), p. 65–70.
- [HR97] J.M.E. HARPER et K.P. RODBELL. « Microstructure control in semiconductor metallization ». Dans : *J. Vac. Sci B* (1997), p. 763–779.
- [Hof66] RW HOFFMAN. « The mechanical properties of thin condensed films ». Dans : *Physics of thin films* 3 (1966), p. 211–273.
- [Jan07] G. JANSSEN. « Stress and strain in polycrystalline thin films ». Dans : *Thin Solid Films* 515.17 (2007), p. 6654–6664.
- [JK04] G. JANSSEN et J.D. KAMMINGA. « Stress in hard metal films ». Dans : *Applied physics letters* 85 (2004), p. 3086–3088.
- [KPZ86] M. KARDAR, G. PARISI et Y.C. ZHANG. « Dynamic scaling of growing interfaces ». Dans : *Physical Review Letters* 56.9 (1986), p. 889–892.
- [KA98] PJ KELLY et RD ARNELL. « Development of a novel structure zone model relating to the closed-field unbalanced magnetron sputtering system ». Dans : *Journal of vacuum science and technology. A. Vacuum, surfaces, and films* 16.5 (1998), p. 2858–2869.
- [KA00] PJ KELLY et RD ARNELL. « Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications ». Dans : *Vacuum* 56.3 (2000), p. 159–172.
- [Kin72] K. KINOSITA. « Recent developments in the study of mechanical properties of thin films ». Dans : *Thin Solid Films* 12.1 (1972), p. 17–28.
- [Lau81] M. LAUGIER. « Intrinsic stress in thin films of vacuum evaporated LiF and ZnS using an improved cantilevered plate technique ». Dans : *Vacuum* 31.3 (1981), p. 155–157.
- [LA78] B. LEWIS et J.C. ANDERSON. *Nucleation and growth of thin films*. Academic Press New York, 1978.
- [LS63] K. LÜCKE et HP STÜWE. « Recovery and recrystallization of metals ». Dans : *Interscience, New York* 131 (1963).
- [Mal00] N. MALUF. *An introduction to microelectromechanical systems engineering*. Microelectromechanical systems series. Artech House, 2000. ISBN : 9780890065815.
- [May+06] P.H. MAYRHOFER et al. « Microstructural design of hard coatings ». Dans : *Progress in materials science* 51.8 (2006), p. 1032–1114.
- [MGR84] R. MESSIER, AP GIRI et RA ROY. « Revised structure zone model for thin film physical structure ». Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 2.2 (1984), p. 500–503.
- [Neu70] CA NEUGEBAUER. « Handbook of Thin Film Technology ». Dans : *Eds. LI Maissel And R. Glang, Mcgraw Hill, New York* (1970).
- [NC99] WD NIX et BM CLEMENS. « Crystallite coalescence : A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films ». Dans : *Journal of materials research* 14.08 (1999), p. 3467–3473.

- [Ohr92] M. OHRING. *The materials science of thin films*. Academic Pr, 1992.
- [RA75] R. RAJ et MF ASHBY. « Intergranular fracture at elevated temperature ». Dans : *Acta Metallurgica* 23.6 (1975), p. 653–666.
- [RDC95] A. RICHARDT, A.M. DURAND et H. CURIEN. *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*. Editions In Fine, 1995.
- [Seg09] C. SEGUINEAU. « Caractérisation micromécanique de matériaux en couche mince destinés aux micro-et nano-technologies ». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [She69] P.G. SHEWMON. *Transformations in metals*. McGraw-Hill, 1969.
- [Spa00] F. SPAEPEN. « Interfaces and stresses in thin films ». Dans : *Acta Materialia* 48.1 (2000), p. 31–42.
- [Sto09] G.G. STONEY. « The tension of metallic films deposited by electrolysis ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 82.553 (1909), p. 172–175.
- [Tho99] C.V. THOMPSON. « On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films ». Dans : *Journal of materials research* 14.07 (1999), p. 3164–3168.
- [Tho00] CV THOMPSON. « Structure evolution during processing of polycrystalline films ». Dans : *Annual review of materials science* 30.1 (2000), p. 159–190.
- [TC95] CV THOMPSON et R. CAREL. « Texture development in polycrystalline thin films ». Dans : *Materials Science and Engineering : B* 32.3 (1995), p. 211–219.
- [Tho74] J.A. THORNTON. « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings ». Dans : *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.4 (1974), p. 666–670.
- [Tho86] J.A. THORNTON. « The microstructure of sputter-deposited coatings ». Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 4.6 (1986), p. 3059–3065.
- [TH89] J.A. THORNTON et DW HOFFMAN. « Stress-related effects in thin films ». Dans : *Thin solid films* 171.1 (1989), p. 5–31.
- [TC04] SC TJONG et H. CHEN. « Nanocrystalline materials and coatings ». Dans : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 45.1-2 (2004), p. 1–88.
- [VMKW68] JS VERMAAK, CW MAYS et D. KUHLMANN-WILSDORF. « On surface stress and surface tension : : I. Theoretical considerations ». Dans : *Surface Science* 12.2 (1968), p. 128–133.

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE  
DES COUCHES MINCES D'OR ET  
D'ALUMINIUM

---





---

**INTRODUCTION DU CHAPITRE 2**

---

L'objet de ce chapitre est de présenter les différentes microstructures et analyses physico-chimiques caractéristiques des échantillons d'or et d'aluminium. Nous rappelons que le choix de ces matériaux (cf. introduction de la thèse) est justifié par leur utilisation dans la fabrication de microsystèmes et par la possibilité de pouvoir comparer les résultats avec une bibliographie très riche. Nous étudierons en particulier l'impact des conditions de dépôt sur les microstructures, et émettrons quelques hypothèses (qui seront étudiées dans le chapitre 4) sur les éventuels impacts des microstructures observées sur les propriétés mécaniques.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des moyens de caractérisation microstructurale. Outre les techniques d'observation classiques (microscopie optique et microscopie électronique), succinctement expliquées, nous nous attacherons à présenter également les techniques d'analyse chimique, à savoir l'Energie de Dispersion des rayons X (EDX), la microsonde de Castaing ou encore la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS). Enfin seront présentées deux techniques d'analyse cristallographique, la diffraction des rayonnements dans la matière, et en particulier la diffraction des électrons rétro-diffusés (EBSD).

La deuxième partie de ce chapitre présentera l'analyse des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse. Ainsi, seront présentés :

- l'aluminium pulvérisé,
- l'aluminium évaporé,
- l'or électrodéposé,
- l'or évaporé.

La troisième et dernière partie s'attachera à comprendre les liens entre les microstructures et les procédés de dépôt ayant servi à les fabriquer, ainsi qu'avec le matériau déposé. Dans un premier temps, on étudiera l'influence du matériau choisi en comparant l'or et l'aluminium issus du bâti d'évaporation. Puis dans un deuxième temps, nous étudierons l'influence du procédé en comparant d'abord l'aluminium évaporé et l'aluminium pulvérisé, et en comparant ensuite l'or évaporé et l'or électrodéposé.

---

## 2.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE

---

### 2.1.1 Préparation des échantillons

---

La préparation des échantillons est essentielle pour effectuer une observation de bonne qualité. De nombreux artéfacts peuvent venir polluer l'échantillon biaisant ainsi les conclusions que l'on pourrait tirer de ces observations. Il existe plusieurs techniques de préparation des échantillons, chacune étant adaptée à la technique d'observation utilisée. Nous présenterons succinctement les cas qui nous intéressent : les coupes transverses par polissage, et les coupes transverses par ablation ionique (FIB pour « Focused ion Beam »).

#### 2.1.1.1 coupe transverse par polissage

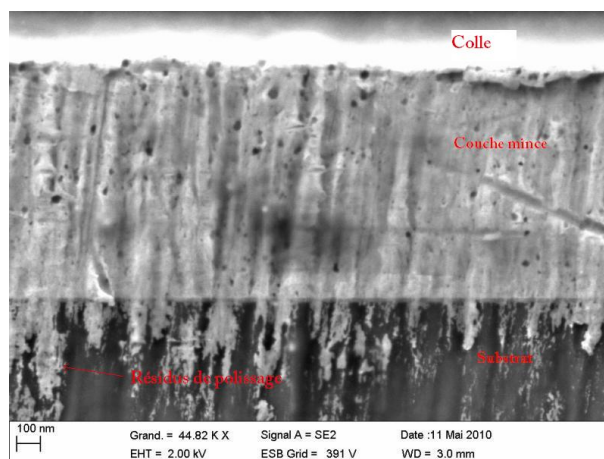
Le polissage est une technique très utilisée en métallographie pour révéler les microstructures des métaux. Sa mise en œuvre est simple, et ne nécessite qu'une polisseuse, schématisée simplement par un disque en rotation, et des disques de polissage granuleux. Le principe du polissage est le suivant : réduire la rugosité de surface en arrachant la matière à l'aide de grains abrasifs, la taille de ces grains conditionnant la rugosité. En réduisant successivement la granulométrie, on réduit la rugosité de surface. Cette technique a cependant un inconvénient : en arrachant de la matière, on plastifie le matériau en profondeur d'un facteur de trois fois la taille des grains des disques de polissage (règle empirique donnée par les constructeurs). Il est donc nécessaire de s'attarder sur chaque disque afin d'éliminer la couche écrouie par l'étape précédente. Les disques et solutions de polissage mécanique peuvent se diviser en deux catégories :

- Le polissage mécanique,
- Le polissage mécano-chimique.

Dans le premier cas, on utilise des disques avec des grains de carbure de silicium (SiC) pour le pré-polissage du disque 180 au disque 1200 (granulométrie décroissante, cf. annexe A.3). La finition est assurée par des disques feutrés non abrasifs sur lesquels est pulvérisée une solution colloïdale diamantée jusqu'à une taille de 1  $\mu\text{m}$ . Le polissage mécano-chimique est quant à lui utilisé pour la finition « poli miroir » et utilise une solution d'OPH<sup>©</sup> (particules de silicium de 50 nm dans une solution basique) sur un disque feutré non abrasif. Le matériau est poli mécaniquement par les particules de Si et chimiquement par la solution, contribuant à réduire davantage la rugosité en surface.

Pour polir correctement et de manière reproductible une coupe transverse d'une couche mince de 1  $\mu\text{m}$ , nous avons utilisé un outil utilisé pour les préparations en microélectronique : une polisseuse ALLIED MultiPrep<sup>©</sup>, représentée en annexe A.2. Cet outil permet une bonne reproductibilité des polissages et du parallélisme du front de coupe, contrairement au polissage manuel des échantillons massifs qui dépend entièrement de l'opérateur.

Ce dispositif expérimental a montré ses limites sur certains matériaux très ductiles, en particulier l'or. On peut voir sur la figure 2.1 un essai de polissage de l'or, poli de la couche mince vers le substrat, et dans lequel l'or a été étalé sur le substrat. On remarque aussi que la surface polie est très endommagée, avec des traces de rayures provenant



**FIGURE 2.1** – Artéfacts liés au polissage d'une coupe transversale d'or.

probablement des grains et des disques de polissage. Pour s'affranchir des effets liés à la ductilité du matériau, une autre technique de préparation des coupes transverses a été utilisée : l'ablation par faisceau d'ions focalisé, ou FIB.

### 2.1.1.2 Coupe transversale par faisceau d'ions focalisés

Le faisceau d'ions focalisés, ou FIB, est un appareil très semblable au microscope électronique à balayage présenté dans le §2.1.2, et remplit une triple fonction :

- Imagerie d'ions secondaires,
- Dépôt métallique assisté par faisceau ionique,
- Ablation ionique.

L'ablation ionique se présente comme une alternative technologiquement intéressante au polissage pour plusieurs raisons : elle permet d'obtenir des rugosités largement plus faibles que celle obtenues par polissage, en particulier sur les matériaux ductiles. Ensuite, le fait de pouvoir focaliser un faisceau dans une zone bien définie permet de choisir des zones d'intérêt, ce qui rend cette technique très utile en analyse technologique : on ne détruit l'échantillon que localement. Cette technique est cependant coûteuse en temps et en matériel. Le rendement ionique (ratio d'ions éjectés sur ions incidents) est compris entre  $10^{-1}$  et  $10^2$  particules arrachées par ion incident [GS05]. La direction d'ablation au sein du matériau peut dépendre de son orientation cristalline. De plus, celle-ci peut par un effet d'endommagement par radiations, amorphiser le matériau sur quelques nanomètres, dégradant ainsi la qualité d'observation des microstructures. Cette couche amorphe peut être enlevée en effectuant plusieurs passes de faisceau successives combinées à une diminution du courant d'émission ionique. Au final, la préparation par FIB permet généralement de visualiser des détails microstructuraux que ne nous permet pas le polissage mécanique, mais n'est pas efficace sur tous les matériaux. Dans le cadre de cette étude, les meilleures observations des coupes ont été réalisées grâce à une préparation par FIB dans le cas de l'or, et par une préparation par polissage dans le cas de l'aluminium.

### 2.1.2 L'imagerie optique et l'imagerie électronique

---

Deux techniques de microscopie ont été utilisées afin d'extraire les paramètres microstructuraux : la microscopie optique et la microscopie électronique. La première technique utilise l'interaction de la lumière avec la matière solide, la deuxième l'interaction des électrons. Par conséquent, les informations recueillies par chacune de ces techniques sont sensiblement différentes.

#### 2.1.2.1 L'interaction lumière-matière

Deux appareils utilisant de la lumière blanche ont été utilisés au cours de cette étude. Le premier est le microscope optique. Cette technique permet d'observer la matière dans les conditions ambiantes pour des grossissements pouvant aller jusqu'à  $\times 100$  dans le cadre de ces travaux. Si cette technique n'est pas adaptée à l'observation microstructurale, elle permet cependant de valider les différentes étapes de polissage et de repérer des structures particulières, comme des empreintes d'indentation instrumentée (cf. chapitre 3). Des informations complémentaires sur la microscopie optique sont disponibles dans les ouvrages suivants : [CE02] [GG90].

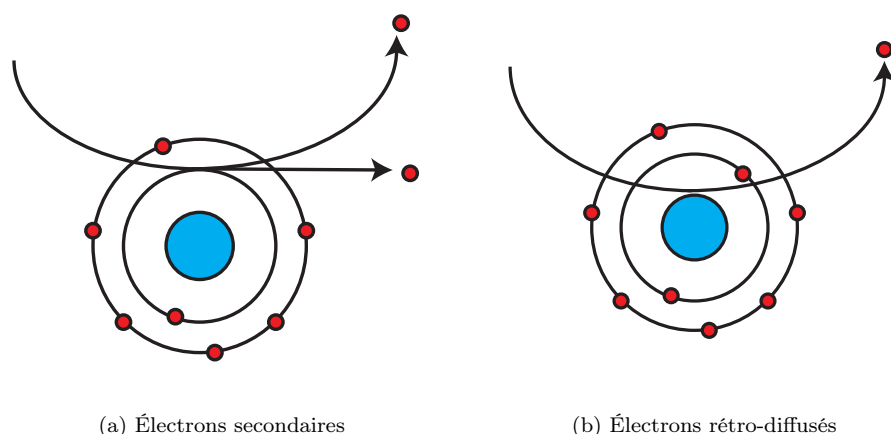
Les mesures de rugosité ont été obtenues à l'aide d'un autre appareil utilisant de la lumière blanche : le profilomètre interférométrique. Le microscope interférométrique est un appareil mesurant la topographie d'un matériau en se servant des franges d'interférence de Michelson [Ste83]. Le principe est détaillé en annexe A.4 [Laf+03]. Les résolutions sont, pour le FOGALE ZoomSurf 3D<sup>©</sup> utilisé, de l'ordre de 1 Å en résolution verticale et de 300 nm environ en résolution latérale (cette résolution dépend de l'objectif utilisé, celle indiquée correspond à une résolution maximale pour un objectif  $\times 100$ ) [BBP05].

#### 2.1.2.2 Interaction électron-matière

Un autre type d'instrument permettant d'imager à de faibles échelles de mesure est le microscope électronique à balayage, ou MEB (SEM en anglais pour « *Scanning Electron Microscope* »). Son principe repose sur la collecte des données d'interaction du balayage des électrons sur la surface d'un échantillon conducteur (métallique ou métallisé) à analyser.

Le microscope utilisé est une ZEISS Ultra 55 à émission de champ, FEG pour « *Field Emission Gun* » en anglais (schéma de principe en annexe A.5). Avec cette technique, les électrons sont créés par effet tunnel à l'aide d'une pointe très fine (en oxyde de zirconium) placée dans un champ électrique de forte intensité (environ  $1 \cdot 10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). L'avantage majeur de cette technique est une résolution permettant des images nettes pour des grossissements allant jusqu'à environ  $\times 500000$ , permettant la résolution de détails de l'ordre du nanomètre.

La figure 2.2 présente les deux types d'interactions utilisées en imagerie électronique. Les électrons secondaires (figure 2.2(a)) sont les électrons éjectés directement par collision électronique entre les électrons incidents et les électrons des couches supérieures du nuage atomique. Ces électrons, émis directement depuis la couche superficielle du matériau et



**FIGURE 2.2** – Interactions utilisées en microscopie électronique.

de faible énergie, renseignent sur la topographie de surface du matériau, et sont collectés par des détecteurs de Everhart-Thornley[Com04] (mode SE). Les électrons rétrodiffusés (figure 2.2(b)) sont les électrons qui interagissent avec les électrons du nuage électronique de l'atome sans collision avec ceux-ci, et sont donc de haute énergie. L'énergie convoyée par les électrons rétrodiffusés est proportionnelle à la racine carrée du numéro atomique de l'atome analysé. Ces électrons sont ainsi utilisés pour l'analyse de contraste chimique dans un échantillon : les phases riches en éléments lourds apparaîtront plus brillantes que les phases riches en éléments légers [Gol03] (mode BSE).

Quatre types de détecteurs ont été utilisés, à savoir deux détecteurs d'électrons secondaires et deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés :

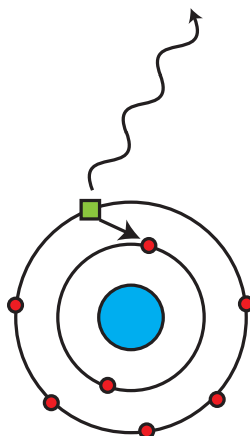
- le détecteur d'électrons secondaires « *in-lens* », situé directement dans la colonne : haute résolution (grandissement jusqu'à  $\times 500000$ ),
- le détecteur d'électrons secondaires « *SE2* », situé à l'extérieur de la colonne : visualisation du relief (grandissement jusqu'à  $\times 100000$ ),
- le détecteur d'électrons rétrodiffusés « *ESB* », situé dans la colonne : faibles tensions d'accélération (faible contraste chimique),
- le détecteur d'électrons rétrodiffusés « *ASB* », situé sous la colonne (détecteur annulaire) : bon contraste chimique pour des tensions d'accélération supérieures à 5 kV.

### 2.1.3 Analyse chimique

Pour identifier clairement les espèces chimiques présentes au sein d'un matériau, nous avons utilisé au cours de cette étude trois moyens techniques :

- l'énergie de dispersion des rayons X,
- la microsonde de Castaing,
- la spectroscopie de masse d'ions secondaires.

Les deux premières techniques reposent sur une interaction entre les électrons et la matière, la dernière est basée sur la détection d'ions secondaires arrachés à l'échantillon par un faisceau d'ions primaires.



**FIGURE 2.3** – Interaction électron-matière : génération des rayons X.

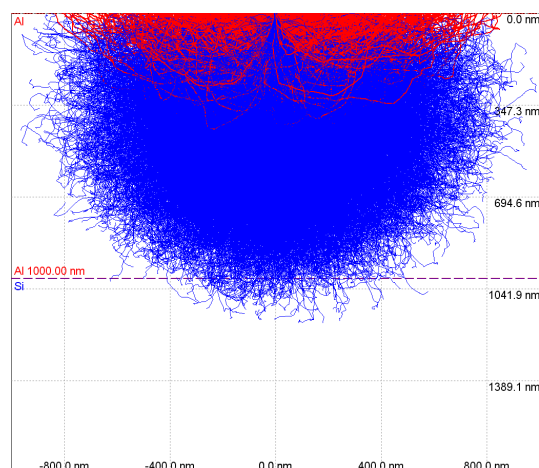
### 2.1.3.1 L'énergie de dispersion des rayons X

Les détecteurs d'énergie de dispersion des rayons X, ou EDX (EDS en anglais pour « Energy Dispersive x-ray Spectroscopy »), sont des équipements directement implantés dans les MEB. Ils s'utilisent en balayant les matériaux, comme en imagerie, et recueillent les informations chimiques en analysant les rayons X émis par l'échantillon soumis au faisceau électronique. Plus précisément, l'énergie du photon X émis par la matière correspond à l'énergie de désexcitation de l'atome, traduisant un retour à l'état d'équilibre (cf. figure 2.3)[Gol03][Bri08]. Nous avons utilisé deux types de détecteur : un détecteur à diode refroidie par azote, et un détecteur SDD (cf. annexe A.6).

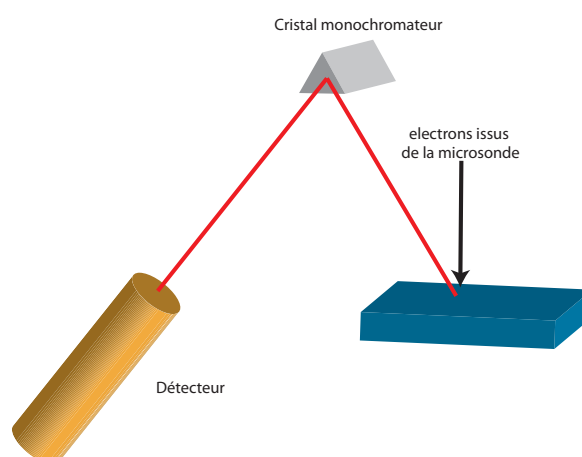
L'objectif des analyses chimiques est d'identifier les cas de diffusion chimique des éléments du substrat au sein de la couche, et dans notre cas la diffusion du silicium à travers la couche métallique d'aluminium ou d'or. En ce qui concerne l'EDX, il existe deux modes opératoires : le premier consiste à analyser directement la surface par pointage de la zone d'intérêt et détecter d'éventuelles traces chimiques du substrat (diffusion par exemple). Cette technique est cependant limitée par le fait que la poire d'interaction des électrons avec l'aluminium effleure le substrat, comme cela est illustré en figure 2.4 (simulation réalisée avec le logiciel CASINO pour une tension d'accélération des électrons de 10 kV et une épaisseur d'aluminium de 1  $\mu\text{m}$ ). Une autre technique consiste à analyser en EDX un profil d'éléments chimiques directement sur une coupe transversale. Cependant, la poire d'interaction présentée en figure 2.4 a aussi une dimension latérale du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche. Ainsi, même si les interfaces sont bien nettes, les profils de concentration indiqueront une transition de concentration progressive.

### 2.1.3.2 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing, implantée dans les équipements MEB, se distingue de l'analyse EDX par le fait qu'elle nécessite un courant électronique plus important. C'est pourquoi un équipement adapté à ce type d'analyse est nécessaire. Le principe est simple (cf. figure 2.5) : une sonde génère un courant d'électrons important sur un échantillon, lequel réémet des rayons X selon le même principe que celui de l'EDX (cf. figure 2.3). Ces



**FIGURE 2.4** – Poire d'interaction des électrons accélérés à 10 kV avec une couche d'aluminium de 1  $\mu\text{m}$ .



**FIGURE 2.5** – Principe de l'analyse par microsonde de Castaing.

rayons X passent à travers un cristal monochromateur qui permet de séparer les longueurs d'onde selon les angles de diffraction régis par la loi de Bragg. En sortie du cristal, les longueurs d'onde sont analysées à l'aide d'un détecteur à l'argon. Le principe de celui-ci, illustré en figure 2.6, est basé sur la récolte du courant d'ionisation des ions argon provoqué par les rayons X. Ce courant est lui aussi proportionnel à l'énergie, ou longueur d'onde, de ces rayons X [Gol03]. Les spectres RX sont donc reconstitués en analysant tous les angles de diffraction, qui correspondent chacun à une longueur d'onde à analyser.

L'avantage principal de la microsonde de Castaing est une meilleure résolution des spectres, qui permet une analyse quantitative si des étalons sont utilisés en préambule de chaque analyse. Les concentrations minimales détectables sont de 100 ppm. Cette technique est très adaptée à l'étude des couche minces, car elle permet de discréditer les effets de substrat si l'épaisseur de la couche est connue. L'inconvénient de cette technique est le temps d'acquisition beaucoup plus long en raison du balayage en longueur d'onde réalisé [Cha+07].



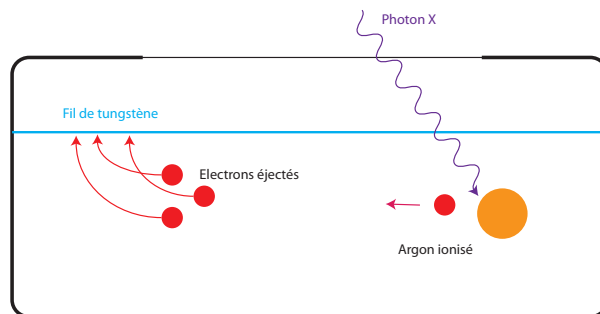


FIGURE 2.6 – Détecteur de photons X pour microsonde de Castaing.

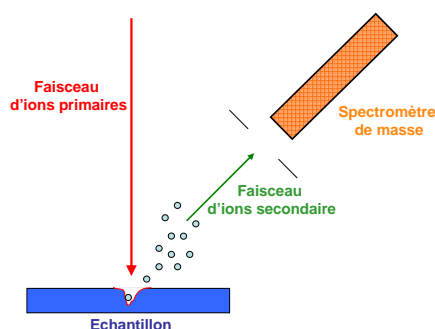


FIGURE 2.7 – Principe de l'analyse SIMS.

### 2.1.3.3 Spectroscopie de masse des ions secondaire

La spectroscopie de masse des ions secondaires (ou « *Secondary Emission Ion Spectroscopy* » en anglais, ou SIMS) repose sur l'analyse des ions extraits de l'échantillon par bombardement ionique (cf. figure 2.7). Pour cela, un faisceau d'ions primaires (césium pour une source cationique ou oxygène pour une source anionique) bombarde dans une enceinte sous vide l'échantillon à analyser. Les courants d'émission doivent être suffisamment importants pour provoquer une érosion du matériau à analyser, qui se traduit par l'émission d'ions secondaires issus de l'échantillon [BRW87]. Ces ions secondaires sont ensuite dirigés vers le spectromètre de masse magnétique, où ils sont séparés selon leur numéro atomique. Les courbes obtenues correspondent à des nombres de coups par éléments identifiés en fonction du temps d'érosion ionique. Si les vitesses d'érosion sont connues et calibrées, il est alors possible de remonter directement à la profondeur d'érosion. Les nombres de coups renseignent ainsi qualitativement sur les concentrations des espèces détectées en fonction de la profondeur d'érosion. En ce qui concerne l'analyse quantitative, les rendements ioniques, *i.e.* le nombre d'atomes secondaires éjectés par ion primaire incident, diffèrent selon les matériaux. Pour obtenir des profils de concentration quantitatifs, il est nécessaire de calibrer les instruments avant chaque mesure [Nie08].

### 2.1.4 Analyse cristallographique par diffraction des électrons rétrodiffusés

Le MEB permet d'analyser la topographie d'un échantillon aux échelles micrométriques, voire nanométriques dans le cas d'un MEB-FEG, alors que l'EDX, la sonde de Castaing et le SIMS permettent de recueillir les informations sur l'identification chimique

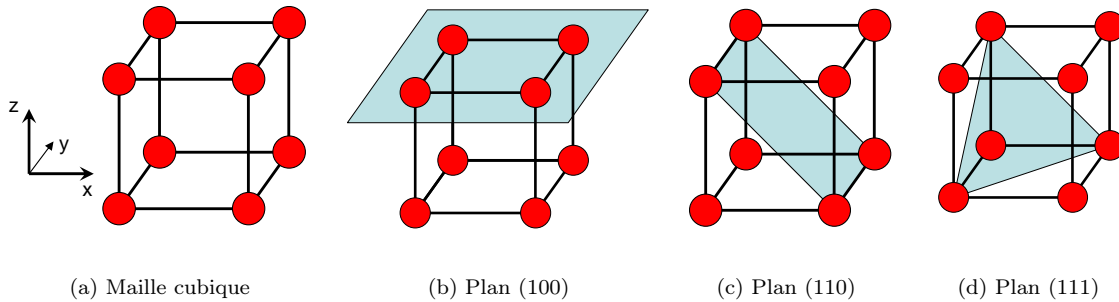


FIGURE 2.8 – Représentations schématiques de la maille cubique et de leur plans principaux.

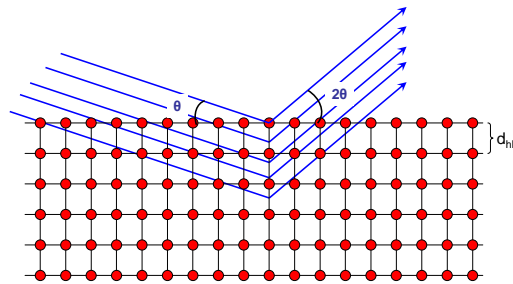


FIGURE 2.9 – Principe de la diffraction d'un faisceau électro-magnétique incident sur un cristal de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ .

des éléments à l'échelle atomique. A une échelle plus large, il s'agit de savoir comment les atomes, identifiés par analyse chimique, s'organisent entre eux pour former des structures cristallographiques. Cette analyse a été réalisée avec un appareil directement implanté dans un MEB-FEG : une caméra d'analyse de la diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD pour « *Electron Back Scattered Diffraction* »).

Un cristal est une organisation périodique des atomes selon des orientations bien définies. Au sein de ces structures répétitives, appelées réseaux, des structures géométriques révélatrices de ces réseaux apparaissent et permettent de les identifier. Prenons le cas d'une maille cristalline simple : la maille cubique, caractéristique de beaucoup de métaux purs et représentée en figure 2.8. Un cristal de maille cubique est constitué d'une reproduction quasi-infinie du motif représenté en figure 2.8(a). Les plans géométriques représentés dans les figures suivantes sont des plans possibles de diffraction. Ces plans sont caractérisés par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ , représentée en figure 2.9 : il s'agit de la distance entre deux plans équivalents successifs dans le réseau.

Le principe de la diffraction des électrons rétrodiffusés repose sur la capacité des cristaux à diffracter des rayonnements à travers leur propre réseau. Le principe de la diffraction est résumé en figure 2.9. Le faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  arrive sur le plan d'un réseau cristallin de distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  selon un angle  $\theta$ . Ce faisceau est diffracté, et les maxima d'intensité sont détectés en sortie pour des angles de  $2\theta$  qui vérifient la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

avec  $n$  un nombre entier, et  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde incidente, ici directement liée

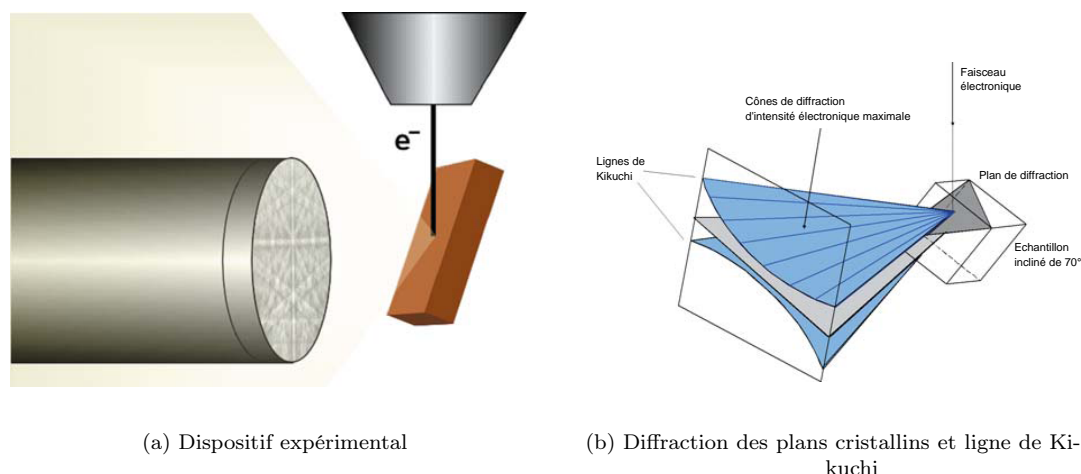


FIGURE 2.10 – Principe de l'EBSD.

à l'énergie des électrons. Dans le cas de l'EBSD, l'incidence  $\theta$  est fixée à  $70^\circ$ , seuls les angles de sortie sont mesurés par projection des plans de diffraction sur un écran phosphorescent, sensible aux électrons. Les projections des plans de diffraction sur le détecteur sont appelées les lignes de Kikuchi, comme représenté sur la figure 2.10(b)[SK09]. La mesure de l'inclinaison de ces lignes ainsi que leur position sur l'écran permet de remonter à l'orientation des plans de diffraction, et donc à l'orientation du cristal. Pour pouvoir identifier la nature des structures cristallines et leur orientation, les logiciels comparent les clichés de diffraction avec une base de données de la plupart des phases cristallines connues. Cette analyse associée avec un balayage électronique du matériau permet de reconstituer des cartographies d'orientation cristalline des échantillons. Cette technique est particulièrement utile pour l'étude de l'élasticité des matériaux, directement dépendante des orientations cristallines.

Cette technique, dont les premiers clichés furent observés par Nishikawa et Kikuchi en 1928, a atteint une maturité technologique grâce aux algorithmes de reconnaissance des clichés, à l'automatisation du dispositif et l'amélioration de la résolution des caméras. Celles-ci sont aujourd'hui suffisamment résolues pour pouvoir mesurer des angles d'environ un dixième de degré, ce qui permet de mesurer des variations de déformation du réseau de l'ordre de 1%, et donc un état de contrainte interne.

## 2.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Deux éléments de la table de Mendeleïev ont été étudiés : l'aluminium et l'or. Ces deux matériaux ont été fabriqués à l'aide des techniques expliquées dans le §1.1. Les résultats de cette étude seront comparés aux paramètres microstructuraux de l'aluminium et de l'or massifs, dont les principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau 2.1, d'après [Lym+61].

Les différents échantillons sont déposés sur substrat de silicium, avec des sous-couches de diélectrique de  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ , et parfois avec des couches d'accroches. Le tableau 2.2

référence tous les échantillons fabriqués et analysés. Le champ « type d'échantillon » est appelé « Eprouvettes » dans le tableau 2.2 s'il s'agit d'un lot d'éprouvettes dont les analyses microstructurales ont été réalisées sur les bords de plaques. S'il est appelé « dépôt », il s'agit d'un dépôt pleine plaque témoin n'ayant pas été utilisé pour fabriquer des structures de test. Il est appelé « Membranes » s'il s'agit d'un lot de membranes

**Tableau 2.1** – Propriétés physiques de l'aluminium et de l'or massifs[Lym+61].

Matériau	Densité ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Chaleur de fusion ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Aluminium	2,698 9	660,2	395,4
Or	19,32	1 063,0	67,4

**Tableau 2.2** – Références et géométries de l'ensemble des échantillons fabriqués et analysés.

Référence	Type d'échantillon	$\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$	Couche d'accroche	Epaisseur
Alu-AUX-W1	Eprouvettes	NON	NON	$\approx 950$ nm
Alu-AUX-W2	Eprouvettes	NON	NON	$\approx 900$ nm
Alu-CRP-GLW5	Eprouvettes	OUI	NON	$\approx 1\ 000$ nm
Alu-CRP-GLW7	Eprouvettes	OUI	NON	$\approx 1\ 000$ nm
Alu-CRP-GLW8	Eprouvettes	OUI	NON	$\approx 1\ 000$ nm
Alu-INL-PP	Dépôt	NON	NON	$\approx 750$ nm
Alu-INL-1007	Eprouvettes	OUI	NON	$\approx 1\ 700$ nm
Alu-INL-1103	Eprouvettes	OUI	Cr	$\approx 1\ 200$ nm
Alu-INL-GM	Membranes	OUI	Cr	$\approx 1\ 300$ nm
Au-INL-PP	Dépôt	NON	Cr	$\approx 1\ 000$ nm
Au-INL-1105	Eprouvettes	OUI	Cr	$\approx 1\ 000$ nm
Au-LAAS	Eprouvettes	NON	Ti-Cu	$\approx 5\ 600$ nm
Au-INL-GM	Membranes	OUI	Cr	$\approx 1\ 600$ nm

### 2.2.1 Aluminium pulvérisé et aluminium évaporé

Lors de la synthèse de l'aluminium, deux techniques, présentées dans le §1.1, ont été utilisées : l'évaporation par arc et la pulvérisation cathodique. L'évaporation par arc a été réalisée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) avec un bâti Alcatel<sup>®</sup> pour évaporer de l'or et de l'aluminium. La pulvérisation cathodique a été réalisée par la société AUXITROL avec un bâti UNIVEX 450 C<sup>®</sup>, et par le Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann (CRP-GL), du Luxembourg, avec un bâti de pulvérisation cathodique assistée par plasma, « *Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* » (PIII & D), assistance non mise en œuvre lors du dépôt d'aluminium. Les différentes conditions de dépôt sont résumées dans le tableau 2.3.

Le procédé AUXITROL effectue une pulvérisation cathodique à courant continu, nécessitant plus de puissance incidente, contrairement au procédé du CRP-GL qui effectue une pulvérisation cathodique RF, nécessitant une puissance incidente plus faible.

Les conditions de dépôt par évaporation sont résumées dans le tableau 2.4. Le niveau de vide est proche de celui des dépôts AUXITROL. La distance de travail est importante afin de réduire le rayonnement sur l'échantillon. Deux lots ont été réalisés à des dates différentes, dates renseignés directement dans la référence de l'échantillon.

**Tableau 2.3** – Références et conditions de dépôt de l'aluminium pulvérisé.

Fabricant	Référence	Puissance incidente (W)	Pression (mbar)	Distance de travail (mm)	Polarisation du substrat (V)	Température du substrat (°C)
AUXITROL	Alu-AUX	4 000(DC)	$8 \cdot 10^{-6}$	20	380	25
CRP-GL	CRP-GLW5	300	$3,7 \cdot 10^{-3}$	10	0	25
CRP-GL	CRP-GLW8	300	$1,2 \cdot 10^{-1}$	20	0	25

**Tableau 2.4** – Références et conditions de dépôt de l'aluminium évaporé.

Fabricant	Référence	Tension d'accélération (V)	Courant (mA)	Pression (mbar)	Distance de travail (mm)
INL	Alu-INL	9 000	200-300	$1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	500

### 2.2.1.1 Observation des surfaces

Les surfaces des dépôts d'aluminium pulvérisé sont représentées en figure 2.11. Le grandissement est de  $\times 15\,000$ . On constate que les morphologies de surface sont différentes pour les trois modes de dépôt. Pour les dépôts pulvérisés, on a les caractéristiques suivantes :

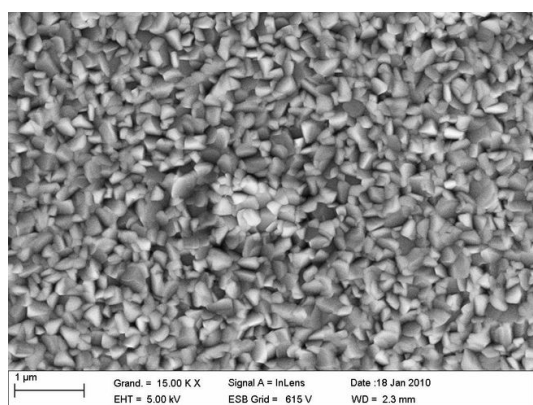
- Dépôt AUXITROL : grains petits, dépôt dense et rugueux (pointes des grains vers la surface),
- Dépôts CRP-GL W5 : dépôt dense, grains de taille importante, distribution bimodale (cf. figure 2.11(b) : un grain plus gros que ses voisins), rugosité importante. Les petites particules blanches sont probablement des particules d'oxyde d'aluminium, trop petites pour pouvoir être identifiées en EDX,
- Dépôts CRP-GL W8 : dépôt d'aspect poudreux avec un faible cohésion intergranulaire, rugueux, taille de grain importante (proche CRP-GL W5)

Les dépôts d'aluminium évaporé (cf. figure 2.12) ont les caractéristiques suivantes : le dépôt est dense, rugueux, les grains de taille importante avec là aussi une distribution bimodale.

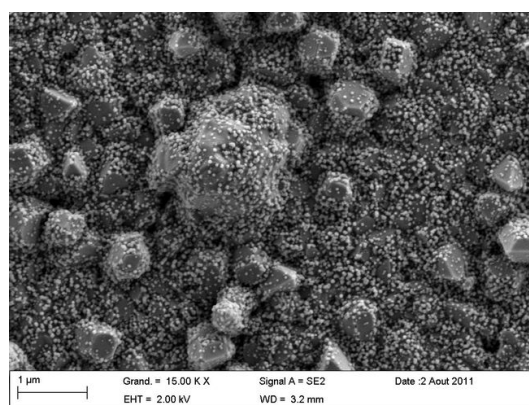
Les rugosités de ces échantillons d'aluminium ont été extraites à l'aide du profilomètre interférométrique FOGALE <sup>©</sup>présenté dans le §2.1.2 sur les parties « pleine plaque » des éprouvettes. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.5, les dispersions d'une éprouvette à l'autre au sein d'un même lot sont faibles.

**Tableau 2.5** – Rugosité des échantillons d'aluminium sur substrat silicium.

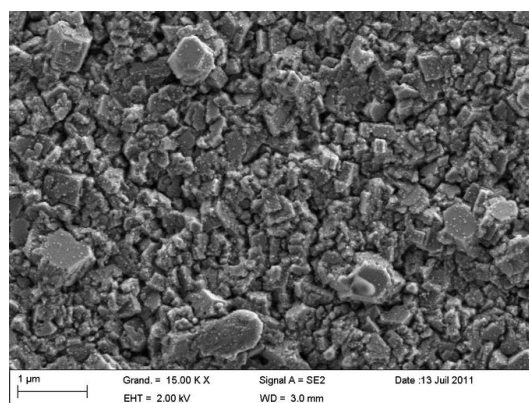
Échantillon	Ra (nm)	Rq (nm)
Alu-AUX	3	5
Alu-CRP-GL-W5	23	30
Alu-CRP-GL-W8	33	44
Alu-INL-1007	28	45



(a) Aluminium pulverisé AUXITROL Brut

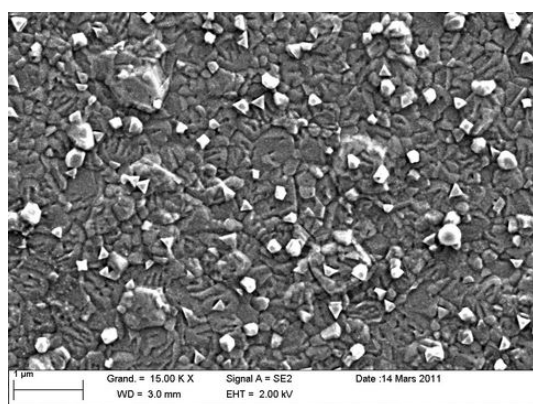


(b) Aluminium pulverisé CRP-GL Wafer 5 Brut

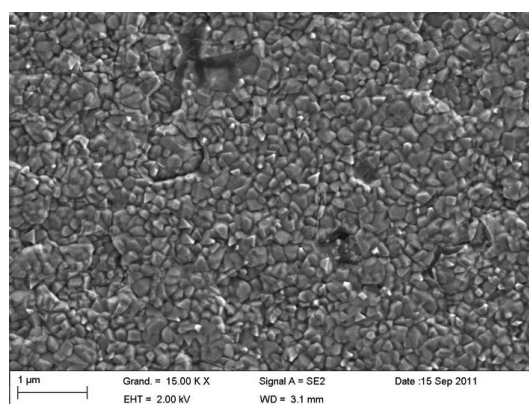


(c) Aluminium pulverisé CRP-GL Wafer 8 Brut

**FIGURE 2.11** – Surface à  $\times 15\,000$  des dépôts d'aluminium pulvérisés.



(a) Aluminium évaporé INL 1007



(b) Aluminium évaporé INL-1103

**FIGURE 2.12** – Surface à  $\times 15\,000$  des dépôts d'aluminium évaporés.

**Tableau 2.6** – Identification des types de structure selon le modèle de Thornton sur les dépôts d'aluminium.

Echantillon	Type de structure
Auxitrol	Zone T
CRP-GL-W5	Zone III
CRP-GL-W7	Zone III
CRP-GL-W8	Zone T ou III
INL-1210	Zone II ou III
INL-0311	Zone II ou III

### 2.2.1.2 Coupe transverse

Les échantillons ont été observés en coupe au microscope électronique à balayage après avoir été préparés par polissage mécanique. La figure 2.13 présente les différentes coupes transverses des dépôts d'aluminium pulvérisé. Les échelles ne sont pas forcément identiques, rendant difficile la comparaison, car la prise d'image au MEB doit être rapide à cause des effets de charge et de contamination de l'échantillon par les électrons. Nous retenons les caractéristiques suivantes pour les coupes d'aluminium pulvérisé :

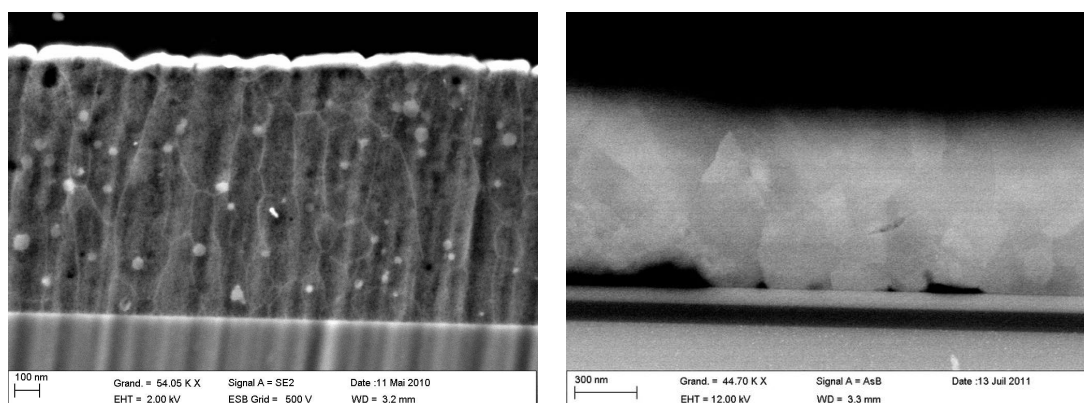
- Aluminium AUXITROL : grains petits au voisinage du substrat, et colonnaires au voisinage de la surface, 4-5 grains dans l'épaisseur, épaisseur 1,05  $\mu\text{m}$  (estimée sur les images MEB),
- Aluminium CRP-GL W5 : grains équiaxes, 3-4 grains dans l'épaisseur, épaisseur : 1,1  $\mu\text{m}$ ,
- Aluminium CRP-GL W8 : grains équiaxes, 5-6 grains dans l'épaisseur, épaisseur : 1,01  $\mu\text{m}$ .

Les coupes transverses de l'aluminium évaporé sont représentées en figure 2.14. Les caractéristiques retenues sont proches du dépôt d'aluminium CRP-GL : les grains sont équiaxes, avec 3 à 4 grains dans l'épaisseur. L'épaisseur de ces dépôts semble inhomogène à l'échelle d'un cliché, mais il s'agit probablement d'un effet lié au contraste très poussé qui ombre la surface libre du dépôt combinée à un effet du polissage.

Le modèle utilisé pour identifier ces structures est le modèle de Thornton, présenté dans le §1.3 [Tho74]. Les structures des dépôts d'aluminium sont présentées dans le tableau 2.6. Certaines structures sont difficilement identifiables de par le fait qu'elles sont situées à la frontière entre deux zones. De manière générale, les dépôts d'aluminium AUXITROL ont une structure assez proche de ce que l'on trouve dans la littérature sur les dépôts par pulvérisation cathodique [Jan07], aussi bien pour l'observation de surface que sur les coupes transverses. Les dépôts d'aluminium du CRP-GL ressemblent donc d'avantage aux aluminiums évaporés en terme de structure transverse (et de topographie de surface cf. paragraphe précédent).

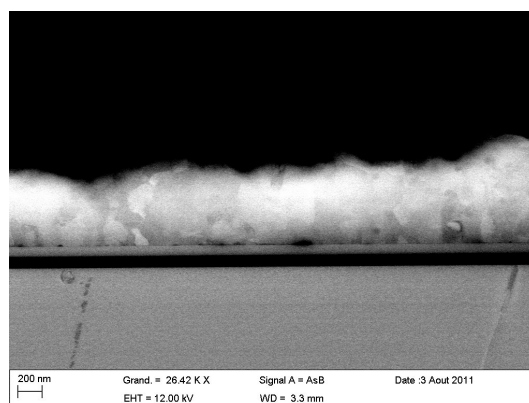
### 2.2.1.3 Analyse chimique

Les échantillons d'aluminium ont été analysés avec différentes techniques de caractérisation chimique. L'analyse EDX ne permet pas de faire d'analyse quantitative mais



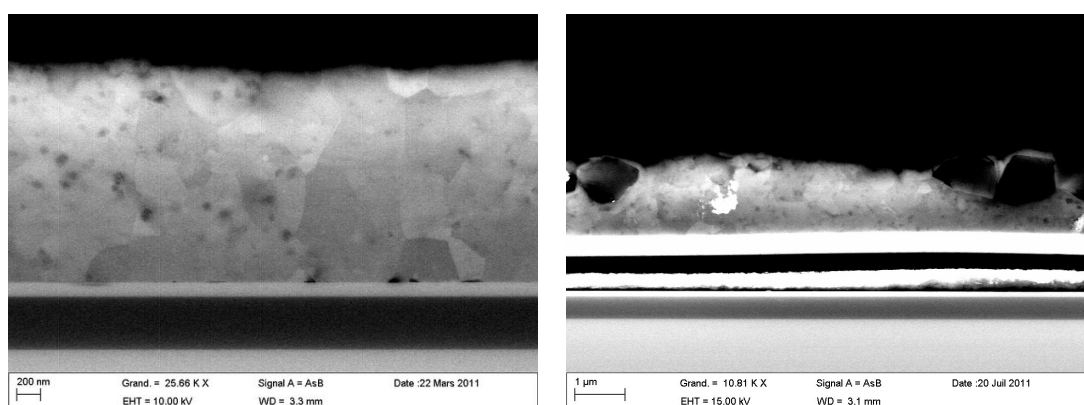
(a) Aluminium pulvérisé AUXITROL Brut

(b) Aluminium pulvérisé CRP-GL-W5 Brut



(c) Aluminium pulvérisé CRP-GL-W8 Brut

**FIGURE 2.13** – Coupes transverses des dépôts d'aluminium pulvérisés. Les contrastes sont forts pour révéler la microstructure, mais cachent les surfaces libres des dépôts.

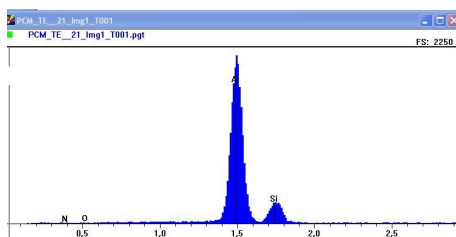


(a) Aluminium évaporé INL 1007

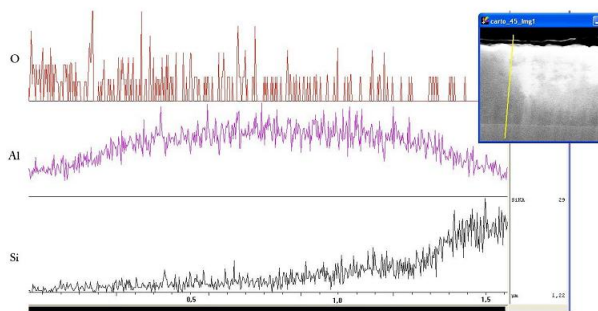
(b) Aluminium évaporé INL-1103

**FIGURE 2.14** – Coupes transverses des dépôts d'aluminium évaporés. Les contrastes sont forts pour révéler la microstructure, mais cachent les surfaces libres des dépôts.





**FIGURE 2.15** – Spectre EDX de la surface d’une couche mince d’aluminium AUXITROL de 1  $\mu\text{m}$  d’épaisseur.



**FIGURE 2.16** – Analyse EDX sur coupe transverse d’aluminium pulvérisé AUXITROL.

est utile pour identifier rapidement et simplement les éléments chimiques présents, et en particulier détecter les impuretés. La microsonde de Castaing a été utilisée pour analyser les dépôts d’aluminium AUXITROL et INL et permet d’établir une quantification des espèces chimiques dans la couche mince. Le SIMS a été utilisé pour analyser les échantillons AUXITROL, INL et CRP-GL. Cette technique est elle aussi non quantitative dans le cas des analyses effectuées dans le cadre de cette étude, mais permet d’identifier les cas de diffusion.

La figure 2.15 représente le spectre de l’analyse EDX réalisé sur la surface d’un échantillon d’aluminium pulvérisé AUXITROL. On peut identifier deux éléments chimiques sur ce spectre : l’aluminium et le silicium. Les différents échantillons ont été analysés suivant le même procédé. Les éléments détectés pour chaque échantillon sont reportés dans le tableau 2.7.

**Tableau 2.7** – *Eléments chimiques détectés par analyse EDX sur les couches minces d’aluminium.*

Auxitrol	Al, Si
CRP-GL-W5	Al
CRP-GL-W7	Al, O
CRP-GL-W8	Al, Si, O
INL-1210	Al, Si

La figure 2.16 représente un profil EDX sur une coupe transverse d’aluminium pulvérisé réalisé par la société AUXITROL. Le profil en rouge est celui de l’oxygène. Le nombre de coups d’oxygène est faible, indiquant donc une très faible quantité, voire pas d’oxygène, dans la couche d’aluminium. Les deux profils étudiés sont celui du silicium en noir et celui de l’aluminium en violet. Ils présentent une transition progressive à l’interface, laissant présumer ainsi d’une interdiffusion des deux éléments. A ce stade, il est difficile

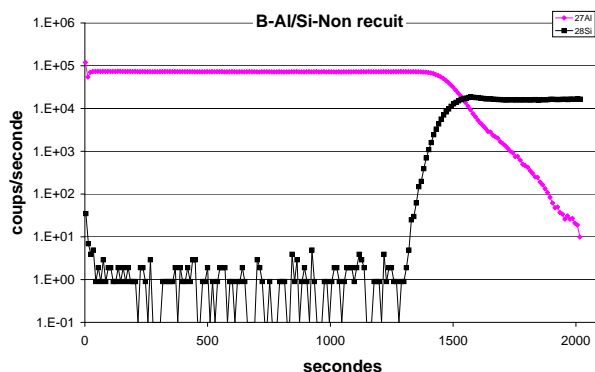


FIGURE 2.17 – Analyse SIMS sur une surface d'aluminium pulvérisé AUXITROL.

de confirmer la nature de cette diffusion, de la quantifier ni même de la valider, en raison de la taille de la poire d'interaction qui fait 1,6  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. simulation §2.1.3).

La figure 2.17 représente un profil SIMS du même échantillon d'aluminium pulvérisé AUXITROL. Les profils (silicium en noir, aluminium en violet) présentent une continuité caractéristique des phénomènes de diffusion. Dans ce cas, il semblerait qu'il y ait interd-diffusion, *i.e.* l'aluminium diffuse dans le silicium et le silicium diffuse dans l'aluminium. Il semblerait que les échantillons n'ayant pas de sous-couche en oxyde-nitride soient soumis à une diffusion du silicium dans la couche d'aluminium. Des analyses EDX ont été menées sur des coupes transverses d'aluminium INL ayant une sous-couche, mais la poire d'interaction des électrons ne permet pas de résoudre les cas de diffusion. Pour ces échantillons, des analyses SIMS sont prévues et permettront de lever les incertitudes sur la diffusion du silicium dans la couche métallique. On peut donc s'attendre d'un point de vue microstructural à l'apparition probable de précipités de Al-Si dans la couche d'aluminium, pouvant entraîner un renforcement structural vis à vis du comportement mécanique.

Des analyses en microsonde de Castaing ont été réalisées sur les échantillons d'aluminium pulvérisé AUXITROL et d'aluminium évaporé INL. Les résultats bruts sont présentés dans le tableau 2.8. Ces taux de silicium sont importants, mais sont des artéfacts de mesure dus à la faible épaisseur de l'aluminium, dont la masse ne suffit pas à absorber la totalité des électrons incidents. Le logiciel a permis de calculer l'épaisseur théorique du dépôt INL-PP si on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de silicium dans la couche d'aluminium : 650 nm. Cette valeur étant inférieure à la valeur réelle mesurée par coupe transversale (1 050 nm environ), on peut en déduire, en renversant les hypothèses, qu'il y a bien du silicium dans la couche d'aluminium, confirmant la diffusion de celui-ci à travers la couche d'aluminium. L'analyse en microsonde de Castaing dans les mêmes conditions est prévue sur les échantillons du lot Alu-INL-1007 afin d'évaluer l'efficacité de la couche  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  en tant que barrière de diffusion.

Tableau 2.8 – Taux massiques de silicium mesurés par microsonde de Castaing.

Échantillon	Taux massique de Si
AUXITROL	34%
INL	26%

**Tableau 2.9** – Taux d’indexation en analyse EBSD des échantillons d’aluminium. Le champ de l’analyse englobe plusieurs centaines de grains.

Échantillon	Taux d’indexation (%)
Auxitrol	66.1
CRP-GL-W5	23.4
CRP-GL-W7	33.4
CRP-GL-W8	49.1
INL	69.3

#### 2.2.1.4 Analyse cristallographique par EBSD

Les différents échantillons ont ensuite été analysés par EBSD. La distance de travail est de 14 mm, et la tension d’accélération est comprise entre 10 kV et 15 kV. Les diaphragmes, qui permettent de contrôler le courant d’émission, sont choisis en fonction de leur capacité à fournir des clichés d’EBSD identifiables et à éviter les effets de charges sur l’échantillon (diaphragmes de 60  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$ ). Par ailleurs, il est d’autant plus difficile d’obtenir des clichés identifiables si la rugosité des échantillons est importante. Ceci est problématique dans la mesure où il est impossible de polir la surface d’une couche mince de 1  $\mu\text{m}$  d’épaisseur sans l’endommager et sans perdre l’information cristallographique de surface.

Les taux d’indexation des différents échantillons, c’est à dire le pourcentage de pixels dont le spectre est identifiable par logiciel, sont résumés dans le tableau 2.9. Ces taux d’indexation indiquent le pourcentage de pixels indexés. Certains taux d’indexation sont faibles car les algorithmes sont réglés de sorte que la fiabilité d’indexation soit la meilleure possible, au détriment de la quantité de pixels indexés. Les analyses sont par conséquent (pour les faibles taux d’indexation) fiables en ce qui concerne la texture cristallographique, mais non fiables pour la mesure des tailles de grain. Les cartographies ont révélé, dans le cas des échantillons CRP-GL très rugueux, que seuls certains grains (les plus gros) ont pu être indexés, ces grains masquant les petits grains dans son voisinage. L’information granulométrique sur les échantillons CRP-GL est à priori sur-évaluée.

Un exemple de cartographie sur l’aluminium AUXITROL est montré figure 2.18. La légende représente les orientations cristallines principales, [100], [110] et [111], dans un triangle avec des codes couleur associés en IPFZ, *i.e.* les orientations cristallines mesurées par rapport à la normale du plan de l’échantillon (la direction « Z » par convention). Cela permet ainsi de représenter directement l’angle entre les plans cristallins de chaque grain et la normale de l’échantillon. Cette représentation ne permet pas de savoir, pour deux grains de même orientation par rapport à la normale de l’échantillon, si ceux ci ont tourné autour de cette direction (l’orientation dans le plan du dépôt). Cette direction normale a été choisie car il est supposé que la couche mince est orthotrope (isotrope dans le plan du dépôt, et anisotrope dans le sens normal au dépôt).

Trois paramètres sont analysés :

- la taille de grain (tableau 2.10),
- les figures de pôle, qui indiquent l’orientation cristalline de chaque pixel de la carte dans un cercle gradué de 0° (centre) à 90° représentant l’angle entre la direction

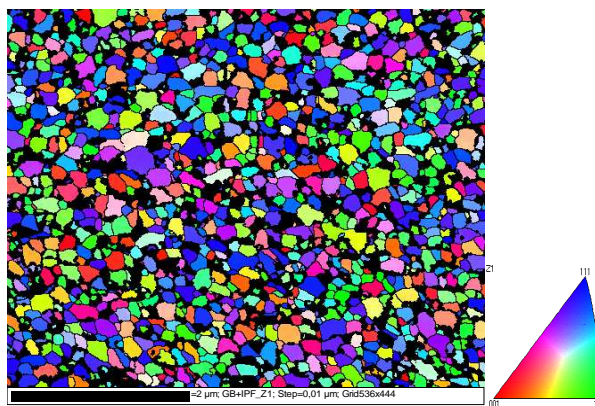


FIGURE 2.18 – Cartographie de l'aluminium AUXITROL en IPFZ.

Tableau 2.10 – Tailles des grains des dépôts d'aluminium pulvérisés et évaporés (intervalles de confiance à 95%).

AUXITROL	$116 \pm 4$ nm
W5-2	$208 \pm 32$ nm
W8-2	$166 \pm 21$ nm
INL	$658 \pm 27$ nm

cristallographique et le repère  $((X_0, Y_0, Z_0))$  de l'échantillon,

- les textures dominantes à  $20^\circ$ , c'est à dire le pourcentage de pixels dont la direction choisie est située dans un angle solide de  $20^\circ$  autour de la normale de l'échantillon.

Les grains de l'aluminium AUXITROL sont plus fins que les grains des deux échantillons d'aluminium CRP-GL. Concernant ces deux échantillons, la microstructure du W8 est plus fine que celle du W5. En ce qui concerne l'orientation cristalline, les textures dominantes sont reportées dans le tableau 2.11.

Une texturation apparaît sur l'échantillon AUXITROL : les familles de plans (110) et (111) sont prédominantes. Les dépôts d'aluminium du CRP-GL sont isotropes concernant la cristallographie, malgré de légères variations entre les trois lots de ce fondeur. Ainsi, si le W5 est parfaitement isotrope, le W8 voit sa texture (110) augmenter au détriment des textures (100) et (111) (cf. tableau 2.11). L'échantillon d'aluminium évaporé semble plus texturé selon les plans (100). Une analyse détaillée de la figure de pôles (cf. figure 2.19) permet d'établir qu'il ne s'agit pas d'une texture prononcée (100), mais d'une texture (111) désorientée d'environ  $50^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon vers la direction « Y » (texture qui apparaît sur la figure de pôles de droite en rouge). Autrement dit, l'ensemble des grains a sa direction [111] (« coin » de la maille cubique) tournée à  $50^\circ$

Tableau 2.11 – Texture dominantes des aluminiums.

Echantillon	Textures principales et prédominance		
	(100)	(110)	(111)
Auxitrol	8%	23%	23%
CRP-GL-W5	25%	25%	25%
CRP-GL-W8	17%	35%	21%
INL-PP	38%	17%	13%

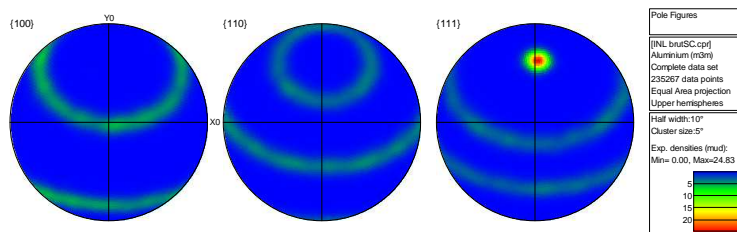
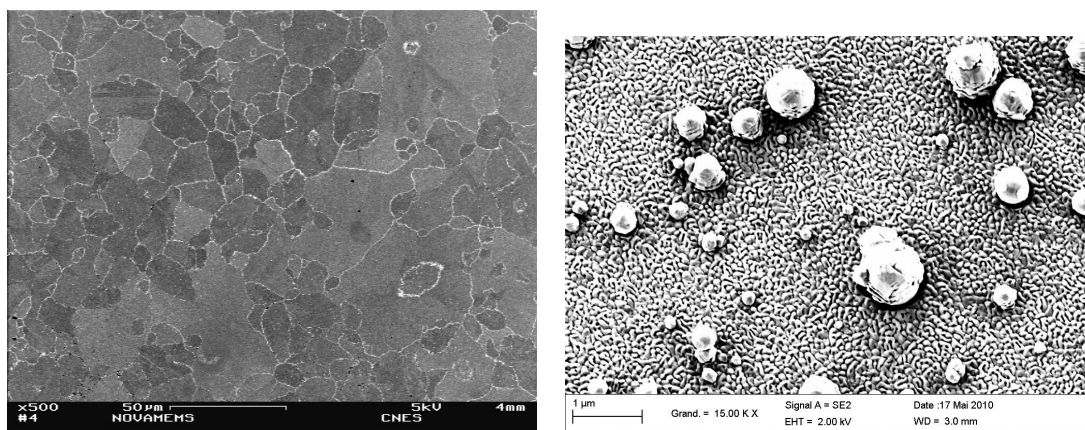


FIGURE 2.19 – figure de pôles d'un aluminium évaporé INL.



(a) Or électrodéposé

(b) Or évaporé

FIGURE 2.20 – Surface des échantillons d'or. Les échelles sont délibérément différentes pour montrer les microstructures (différence de taille de grain importante).

par rapport à la normale de l'échantillon ; les grains tournent autour de cet axe comme le montrent les bandes circulaires présentes dans les figures de pôles. L'analyse des figures de pôles des autres échantillons d'aluminium a confirmé que ceux-ci ont bien une texture isotrope dans les directions « X » et « Y » (dans le plan de la couche mince).

## 2.2.2 Or évaporé et or électrolytique

L'or a été réalisé selon deux procédés de dépôt. Le premier a été électrodéposé, les résultats étant publiés dans le cadre de la thèse de Cédric Segueineau [Seg09] et dans la revue [Mar+]. Les résultats sont ici repris et complétés d'une analyse microstructurale. L'épaisseur de l'or électrolytique est de 5,6 µm.

Le deuxième type d'or est évaporé (réalisé à l'INL). Son épaisseur est de 1 µm et les conditions de dépôt sont les mêmes que celles de l'aluminium évaporé (cf. tableau 2.3).

### 2.2.2.1 Observation des surfaces

Les surfaces des dépôts d'or évaporé et électrolytique sont représentées en figure 2.20. Les échelles sont délibérément différentes en raison de la grande différence de taille de grains (l'or électrolytique a une taille de grain plus grande que l'or évaporé d'un facteur 10).

Nous retenons les caractéristiques suivantes pour ces deux échantillons :

**Tableau 2.12** – Rugosité des échantillons d'or sur substrat silicium.

Échantillon	Ra (nm)	Rq (nm)
Au électrolytique LAAS	25	36
Au évaporé INL	8	11

- Or électrolytique : Grande taille de grain, grains anguleux, faible porosité, faible rugosité
- Or évaporé : faible taille de grain, grains arrondis, faible rugosité de surface, artefacts de dépôt (amas sphériques de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre environ)

Le taux de porosité de l'or électrolytique a été mesuré par analyse d'image (en surface) avec le logiciel ImageJ, et ne dépasse pas 1%. Les artefacts de l'or évaporé sont des projections sphériques de matière par arrachage de celle-ci, probablement à cause d'une calibration de la vitesse de dépôt trop élevée entraînant l'évaporation périodique d'une quantité importante de matière. Cette matière évaporée s'ordonne ainsi sous la forme géométrique la moins énergétique (sphère) et se dépose avec le reste du dépôt. Ces billes contribuent à augmenter la rugosité globale du dépôt, alors que celle-ci est au niveau de la surface (sans les billes) très faible.

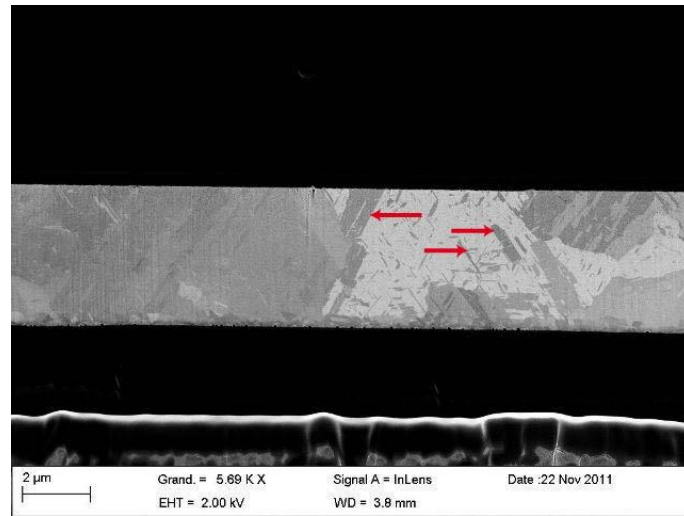
La rugosité des différents échantillons d'or est reportée dans le tableau 2.12. La rugosité de l'or électrolytique est plus importante que celle de l'or évaporé, à cause probablement de sa taille de grain plus grande que la taille de grain de l'or évaporé.

### 2.2.2.2 Coupe transverse

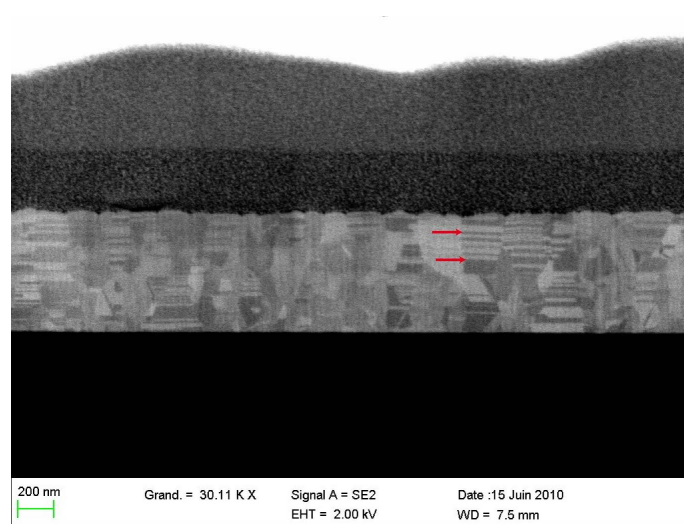
Les coupes transverses des dépôts d'or électrolytique et évaporé sont représentées en figure 2.21. L'or électrolytique montre majoritairement une structure de type II, avec des grains colonnaires plus larges que l'épaisseur du dépôt, son épaisseur mesurée au MEB est de 5,6  $\mu\text{m}$ . Cependant, des grains plus petits sont présent à la surface de l'échantillon. Les différences de contraste délimitées par des lignes droites sont des macles. Il s'agit de défauts du réseau cristallin dans lesquels une symétrie miroir à 60° sépare deux rangées atomique de plans (111). Avec cette symétrie, un atome du réseau sur trois est en coïncidence avec son homologue de l'autre coté de la macle (cf. figure 2.22). L'or évaporé a une structure de type III très maclée elle aussi, on compte plusieurs macles par grain, au point qu'il est difficile de distinguer les macles des joints de grains. Ces macles sont toutes parallèles à la surface du dépôt. On distingue également à mi-épaisseur du dépôt une ligne de séparation, montrant que le dépôt a été réalisé en deux étapes (dans la même chambre d'évaporation).

### 2.2.2.3 Analyse chimique

L'or électrolytique et l'or évaporé ont été analysés chimiquement par EDX, microsonde de Castaing et SIMS. Nous examinons tout d'abord l'or électrolytique. L'épaisseur de la couche d'or a été mesurée sur une coupe transverse polie à l'ALLIED : 5,6  $\mu\text{m}$ . Afin de mieux comprendre la quantité de matière analysée lorsque un faisceau électronique frappe perpendiculairement la couche par sa surface libre, nous présentons en figure 2.23

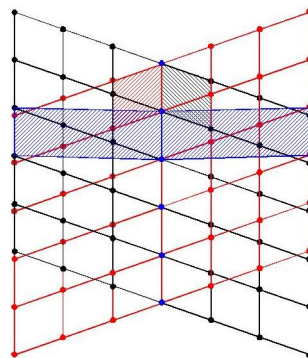


(a) Coupe transverse d'Au électrolytique

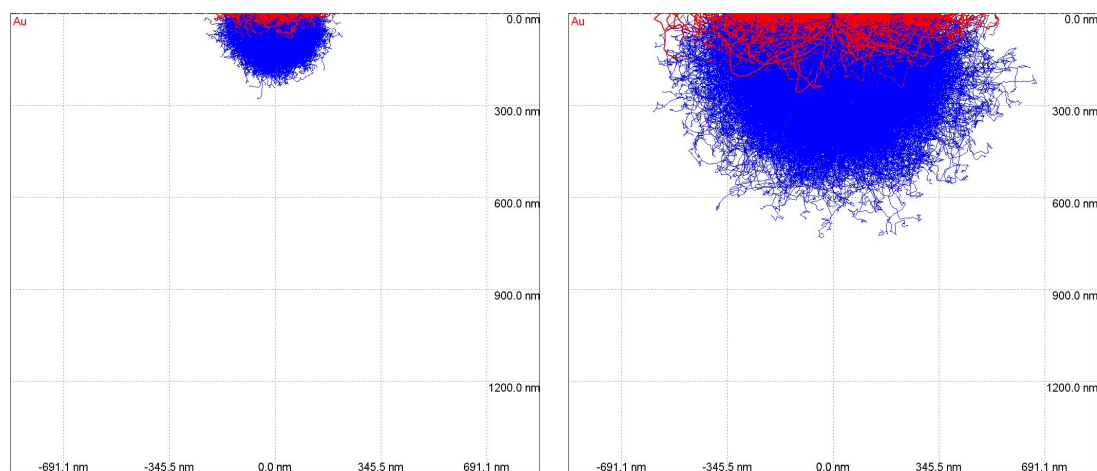


(b) Coupe transverse d'Au évaporé

**FIGURE 2.21** – Coupes transverses des échantillons d'or. Flèches rouges = macles



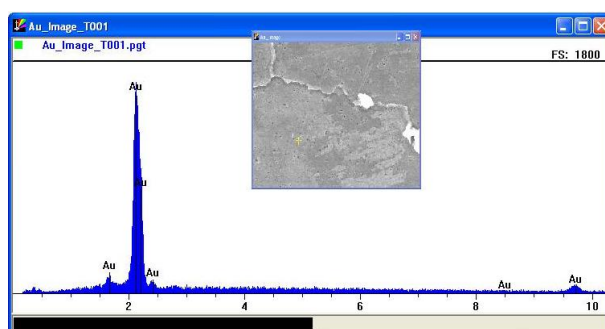
**FIGURE 2.22** – Macle d'ordre 3 : coïncidence d'un atome sur trois de chacune des deux mailles.



(a) Faisceau électronique à 10 kV.

(b) Faisceau électronique à 20 kV.

**FIGURE 2.23** – Simulation de Monte-Carlo de deux faisceaux électroniques sur une couche d'or de 5,6  $\mu\text{m}$ .



**FIGURE 2.24** – Analyse EDX à 20 kV sur la surface de l'or électrolytique.

une simulation de Monte-Carlo réalisée avec le logiciel CASINO des trajectoires électroniques d'un faisceau électronique de 10 kV (cf. figure 2.23(a)) et 20 kV (cf. figure 2.23(b)) impactant perpendiculairement la couche mince d'or de 5,6  $\mu\text{m}$  sur substrat silicium. Les poires d'interaction simulées (en bleu sont représentés les électrons secondaires) s'enfoncent respectivement d'environ 200 nm pour une tension de 10 kV, et de 450 nm pour une tension de 20 kV. Si on se fie à ces simulations, il est donc impossible que les électrons atteignent le substrat en silicium et renvoient des rayons X caractéristiques de celui-ci, et ce aussi bien pour le dépôt électrolytique que pour le dépôt d'or évaporé qui fait 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Le spectre EDX de l'or électrolytique est représenté dans la figure 2.24. La couche mince ne contient, selon cette analyse, que de l'or dans les 450 nm proches de la surface.

Une analyse SIMS a été effectuée sur la face arrière de la couche mince libérée (sur une membrane). Cette analyse est représentée en figure 2.25. On rappelle qu'il s'agit d'une couche d'or déposée sur une couche d'accroche de titane et une couche d'accroche de cuivre, le tout sur silicium (Si-Ti-Cu-Au). Plusieurs points ressortent de cette analyse :

- les couches d'accroche de titane et de cuivre sont détectées : paliers en début de courbe
- les points d'inflexions de ces paliers sont simultanés : le cuivre et le titane on vrai-



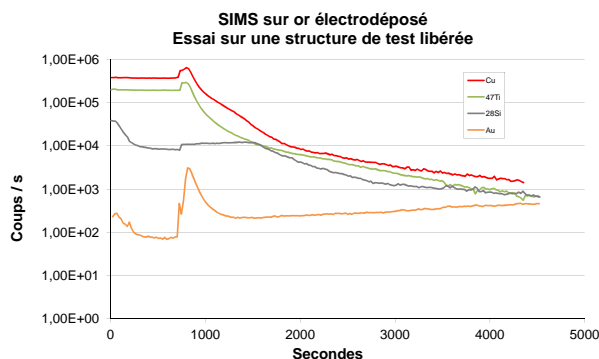


FIGURE 2.25 – Analyse SIMS sur la face arrière d’une structure de test libérée.

semblent formé un alliage, probablement un binaire  $\text{Cu}_4\text{Ti}_3 - \text{CuTi}_2$  (diagramme de phase consultable à [CT12])

- la décroissance des paliers est progressive, tout comme la croissance de la courbe d’or : il y a à priori interdiffusion entre l’alliage Ti-Cu et l’or

Une diffusion du cuivre et du titane à travers la couche d’or a donc été identifiée. Ceci peut avoir comme conséquence une déformation de la maille cristalline, voire la création d’une nouvelle phase, impactant au final les propriétés mécaniques de la couche.

L’or évaporé a lui été analysé en microsonde de Castaing directement sur la surface libre du dépôt. La structure est composée d’un empilement or sur substrat silicium (Au-INL-PP du tableau 2.2). L’analyse a été réalisée pour une tension d’accélération de 20 kV, le logiciel a renvoyé une valeur de concentration de 0,06% massique de silicium dans la couche d’or, silicium réparti sur les 450 nm sous la surface libre du dépôt. Nous confirmons, malgré un faible taux de silicium détecté, que le silicium a diffusé dans la couche d’or. Il est donc probable qu’un eutectique Au-Si, dont la température de fusion est 355 °C, se forme [AS12]. Une température de fusion aussi faible peut ainsi avoir des répercussions les types de dépôt obtenus dans le cas de l’alliage Au-Si.

#### 2.2.2.4 Analyse cristallographique par EBSD

L’or électrolytique a été observé en EBSD (taux d’indexation de 94%), contrairement à son homologue évaporé. Cette impossibilité de réaliser l’acquisition des données EBSD peut s’expliquer par la faible taille de ses grains qui empêche l’indexation, ainsi que par les effets de charges et de contamination de la surface. Ce dernier artéfact est probablement dû la résine PROTEC (cf. §3.4.2) qui laisse des résidus carbonés. La figure 2.26 représente une cartographie en figure de pôles inverse par rapport à l’axe Z. Les deux textures dominantes sont, par rapport à l’axe normal de l’échantillon : (100) à 71% et (111) à 29%. Il y a moins de 1% de texture (110).

L’or électrolytique se texture donc très fortement lors de la croissance électrolytique selon la direction cristalline [100]. Dans le plan du dépôt, les textures sont isotropes.

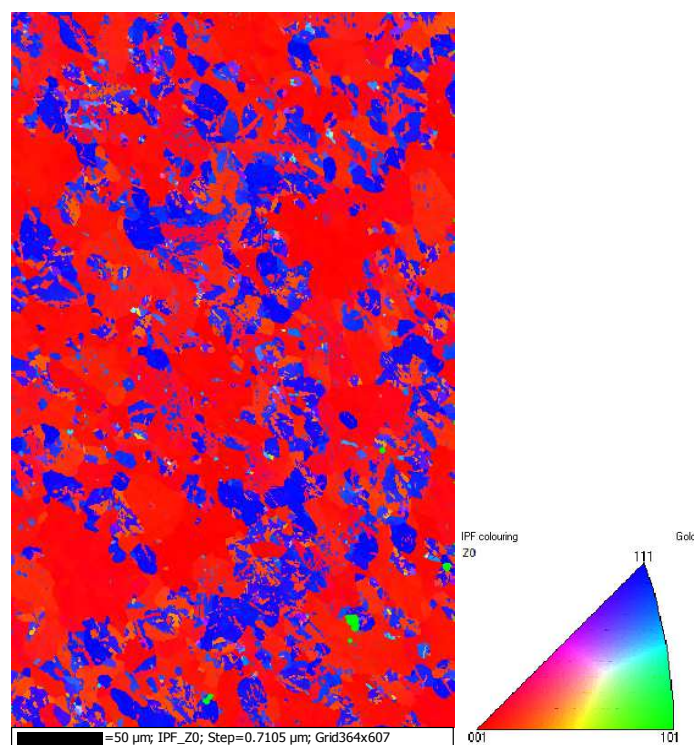


FIGURE 2.26 – Cartographie EBSD IPFZ d'un échantillon d'or électrodéposé.

## 2.3 DISCUSSION : CORRÉLATION ENTRE LES PARAMÈTRES DU DÉPÔT ET LES PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES

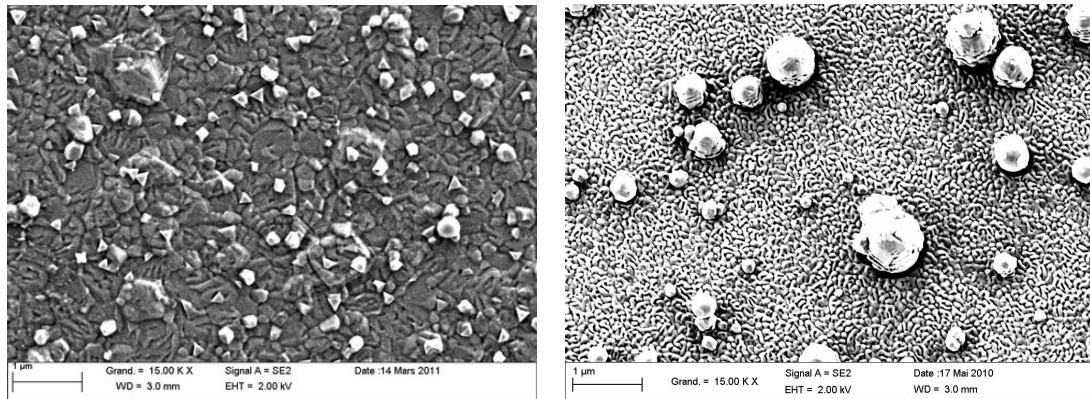
Cette partie a pour objectif de corrélérer les microstructures des couches minces d'aluminium et d'or observées avec leurs paramètres de fabrication. La démarche est de comparer les échantillons qui ont en commun soit leur procédé de fabrication afin de différencier les effets dus à la chimie de l'échantillon, soit de comparer les matériaux de même nature chimiques fabriqués avec des procédés de dépôt différents afin d'établir leur influence.

### 2.3.1 Influence du matériau : aluminium et or évaporés

L'objet de cette sous-partie est de comparer les matériaux issus du même procédé de dépôt. En particulier, nous comparons ici l'or et l'aluminium évaporés.

Le premier critère est le critère des zones de structure. Sur l'or et l'aluminium évaporé, la structure est de type III, dont le domaine d'existence est situé aux fortes températures de dépôt. Ainsi, on constate que la température de dépôt est suffisamment élevée pour permettre une organisation structurale des atomes en minimisant l'énergie de surface et de déformation, indépendamment de l'élément chimique déposé. Il faut cependant nuancer ce propos par le fait que le modèle des zones de structure a été conçu pour les dépôts par pulvérisation cathodique, et non pour les dépôts par évaporation par arc électrique.

Le second critère de comparaison est le critère morphologique des grains. Ainsi, si l'on observe l'aluminium et l'or évaporés (cf. figure 2.27), on constate que les grains n'ont pas la même morphologie, ni la même taille. Alors que les grains d'or ont une forme circulaire, sans angles, on remarque que les grains du dépôt d'aluminium sont anguleux. La structure



(a) Surface de l'aluminium évaporé.

(b) Surface de l'aluminium évaporé.

**FIGURE 2.27** – Comparaison entre les surfaces d'aluminium évaporé et d'or évaporé.

de l'or se rapproche ainsi d'une structure de Johnson Mehl, alors que l'aluminium est de type Voronoi (cf. §1.2). Si nous faisons l'hypothèse que le silicium en diffusant forme des eutectiques Al-Si et Au-Si, l'observation de ces structures semble être en accord avec le fait que la température de fusion de l'eutectique Al-Si est plus élevée que celle du Au-Si. En effet, les structures de Johnson-Mehl sont favorisées par la température relative de dépôt (rapport température de dépôt / température de fusion) : celle du système Au-Si est donc plus élevée que celle du Al-Si (température absolue de dépôt identique mais température de fusion plus faible pour l'or), expliquant la structure de Johnson-Mehl. En ce qui concerne le critère taille de grains, les deux structures semblent avoir la même taille de grain en coupe transverse. Combiné avec le fait que la structure est une structure de type III (autrement dit une structure à priori à l'équilibre thermodynamique), on confirme, en se basant sur la théorie de la croissance des grains présentée dans §1.4 et sur l'équation 1.18, que les énergies interfaciales de l'or et de l'aluminium sont sensiblement proches, en particulier la tension de surface des joints de grains et le volume des joints de grains qui ont disparu. (cf. tableau 2.13 [HH04]). Les deux inconnues restantes de l'équation 1.18 sont la taille de grain initiale avant la coalescence, et  $\Delta a$  le volume de joints de grains qui a disparu. L'analyse microstructurale des dépôts durant la nucléation (dépôt de quelques nanomètres d'épaisseur) permettra d'obtenir ces paramètres manquants.

**Tableau 2.13** – Tensions d'interface des joints de grains de l'aluminium et de l'or.

Matériau	Tension d'interface des joints de grains
Al	$0,324 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$
Au	$0,378 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$

Le paramètre déterminant les microstructures étant majoritairement la température relative de dépôt, le paramètre clé contrôlant le dépôt de deux matériaux différents avec la même technique et dans les mêmes conditions (même température en particulier) est sa température de fusion. Nous avons donc avancé l'hypothèse dans ce cas précis que la température de fusion de l'or est celle de l'eutectique or - silicium pour expliquer les

microstructures observées.

### 2.3.2 Influence du procédé de dépôt

Nous allons maintenant comparer des matériaux d'éléments chimiques identiques mais ayant été fabriqués par des procédés de dépôt différents. Nous comparerons aussi au sein du même procédé de dépôt les variations qu'induisent les changements des paramètres du dépôt. Nous comparerons dans un premier temps l'aluminium évaporé avec l'aluminium pulvérisé, avant de nous intéresser à l'or évaporé et à l'or électrolytique.

#### 2.3.2.1 Aluminium évaporé et aluminium pulvérisé

Si l'on compare la surface de l'aluminium évaporé avec celle de l'aluminium pulvérisé, des différences morphologiques apparaissent. Les tailles des grains (mesurées par EBSD) sont reportées dans le tableau 2.10. Les grains de l'aluminium pulvérisé sont plus petits que ceux de l'aluminium évaporé. Ce résultat est assez surprenant compte tenu du fait que l'énergie transportée par le matériau déposé est plus importante dans le cas de la pulvérisation que dans celui de l'évaporation (10 - 100 eV dans le cas de la pulvérisation cathodique contre 0,5 eV dans le cas de l'évaporation [VK91]). Il faut cependant tenir compte du fait que le dépôt se fait sous ultra-vide dans le cas de l'évaporation par arc. De plus, l'évaporation a été réalisée de sorte à accélérer la cinétique, ce qui implique d'augmenter l'énergie de l'arc électrique. Au final, l'aluminium évaporé a une structure de type III et des grains de grande taille, ce qui est caractéristique des dépôts en haute température, alors que l'aluminium pulvérisé AUXITROL a une structure de type T avec des grains de petite taille, ce qui est caractéristique des dépôts à faible température.

En ce qui concerne l'aluminium pulvérisé CRP-GL, les tailles de grain importantes sont elles aussi caractéristiques des dépôts à haute températures, tout comme les structures de type III. Cependant, la différence de type de structure par rapport à l'aluminium AUXITROL ne suit pas le modèle de Thornton [TH89] : avec l'augmentation de la pression, le type de structure devrait rester une zone de type T, voire devenir une zone de type I dans le cas du CRP-GL. L'explication la plus probable doit provenir du mode de pulvérisation : la pulvérisation AUXITROL est continue, alors que la pulvérisation réalisée au CRP-GL est une pulvérisation RF (plus énergétique). Si l'on s'intéresse à l'évolution microstructurale des différents échantillons du CRP-GL, les évolutions suivent le modèle de Thornton. Ainsi, une augmentation de la pression est suivie d'une diminution de la taille des grains (plus proche de la zone I), tout en restant une structure de type de III. Cet état structurel figé s'expliquerait par la présence d'impuretés dans la couche, de l'oxygène à priori. Cet oxygène a été détecté en faible quantité en EDX sur les échantillons CRP-GL-W7 et CRP-GL-W8.

La cristallographie de ces échantillons d'aluminium révèle elle aussi une corrélation visible entre elle et le type de structure. Ainsi, les dépôts d'aluminium pulvérisés sont globalement anisotropes, à la nuance que l'échantillon CRP-GL-W8 se texture légèrement selon les plans (110) par rapport à la normale. L'aluminium INL a lui une texture (111) très marquée mais inclinée d'environ 50°. Cette texturation prononcée indique à priori que

le dépôt par évaporation se fait dans des conditions qui minimisent l'énergie de surface et d'interface de la couche (les plans (111) sont denses). En revanche, il est difficile d'expliquer son inclinaison par rapport à la normale, d'autant plus que la distance de travail entre le creuset d'évaporation et le substrat est grande (50 cm, ce qui correspond à une déviation maximale de 5° pour un wafer de 4 pouces).

L'aluminium pulvérisé présente deux caractéristiques des dépôts à faible température selon le modèle de Thornton :

- texture isotrope,
- taille de grain qui diminue avec la pression.

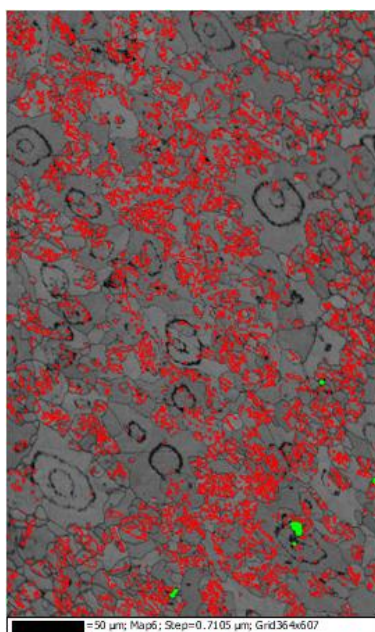
Le modèle de Thornton ne s'applique pas dans le cas où la pression de la chambre de dépôt est augmentée (dépôt CRP-GL), mais la structure de type III observée peut s'expliquer par la présence d'oxygène. L'aluminium évaporé présente lui trois caractéristiques des dépôts à haute température :

- taille de grain importante,
- structure de type III,
- texture (111) qui minimise l'énergie d'interface.

### 2.3.2.2 Or électrolytique et or évaporé

Les deux types d'or sont microstructurellement différents, que ce soit en terme de type de structure ou en terme de taille de grain. L'or électrolytique a une structure de type II et des grains de taille importante ( $9,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$ ), caractéristiques généralement associées à des dépôts en haute température. Cependant, le dépôt électrolytique se fait à température modérée dans une solution électrolytique. Il est donc étonnant, si on se fie uniquement au critère température de dépôt, que cet échantillon ait ce type de structure. La texture cristallographique dominante est la famille des plans(100), orientés parallèles à la normale de l'échantillon. Cette famille de plans cristallographiques est celle qui minimise l'énergie de déformation, et semble typique des dépôts électrolytiques [Vol+02]. La texture (111) est elle aussi présente : il s'agit de la texture qui minimise l'énergie de surface. Il semble donc qu'il y ait compétition entre les deux mécanismes de minimisation d'énergie au cours du dépôt d'or électrolytique. La structure de l'or évaporé est plus proche des structures évaporées (type III, comme pour l'aluminium évaporé). L'analyse EBSD sur cet échantillon, réalisée une fois que seront levés tous les problèmes de charge liés aux résidus carbonés et aux faibles tailles de grain, permettra par l'analyse de la texture de comprendre les mécanismes de minimisation d'énergie mis en jeu lors du dépôt.

L'observation de ces deux types d'or a révélé la présence de nombreuses macles dans l'épaisseur. Des macles en surface ont aussi été détectées par EBSD sur la surface de l'or électrolytique (38% des joints de grain sont des macles sur cet échantillon). Ces macles sont dispersées sur l'ensemble de la surface analysée, comme illustré dans la figure 2.28(macles représentées en rouge). Dans l'épaisseur, les macles sont elle aussi dispersées, comme l'illustre la figure 2.21. Les macles de l'échantillon d'or évaporé sont elles toutes parallèles à la surface libre du dépôt. Les macles sont à priori inhérente au matériau, d'autant plus que très peu de macles ont été détectées en EBSD sur les échantillons d'aluminium.



**FIGURE 2.28** – Représentation des macles de l'échantillon d'or électrolytique par analyse EBSD (en rouge).

Dans le cas du dépôt électrolytique, les macles s'organisent dans les grains aléatoirement, contrairement au dépôt par évaporation avec lequel elles sont fortement orientées par rapport à la direction de croissance du dépôt. Elles sont généralement révélatrices de contraintes internes au matériau, car il s'agit de déformations du réseau cristallin.

### Pour conclure

Cette partie a permis de confronter avec la littérature les résultats des analyses microstructurales réalisées sur les échantillons d'aluminium et d'or en couches minces. Les dépôts d'aluminium évaporé et pulvérisé ont une structure différente, avec des grains dont la taille varie entre 100 nm (pour l'aluminium pulvérisé) et 600 nm (pour l'aluminium évaporé) environ. Si on considère une taille de grain plus grande comme étant issue d'un dépôt à température importante, ce résultat s'accorde avec le fait que le dépôt évaporé a une structure de type III (température importante), alors que le dépôt pulvérisé AUXITROL (pulvérisation à tension continue) a une structure de type T (plus faible température). Le dépôt CRP-GL (pulvérisation RF) est lui de type III. Ce résultat ne s'accorde pas avec le fait que ces dépôts ont été réalisés à une pression plus importante que les dépôts AUXITROL (le dépôt devrait rester de type T voir devenir de type I). Ceci peut s'expliquer par deux hypothèses : la pulvérisation RF est nettement plus énergétique que la pulvérisation continue, et la présence d'impuretés (oxygène détecté par EDX) peut avoir contribué à créer la structure de type III. Enfin, tous les dépôts pulvérisés sont cristallographiquement isotropes, contrairement aux dépôts évaporés qui présentent une texture (111) inclinée par rapport à la normale de la surface de l'échantillon de 50° environ.

Les échantillons d'or présentent tous deux des macles en quantité importante. Dans le cas de l'or évaporé, les macles sont majoritairement orientées dans la direction de croissance du dépôt, contrairement au dépôt électrolytique dans lequel elles sont orientées

aléatoirement. La texture dominante du dépôt électrolytique est une texture (100) dans l'axe normal à l'échantillon. Cette texture est celle qui minimise l'énergie de déformation. On note cependant la présence d'une texture (111) (à 30% environ), texture qui permet de minimiser l'énergie de surface. On peut donc supposer que la croissance électrolytique de l'or se fait selon des mécanismes de minimisation d'énergie compétitifs.

---

**CONCLUSION DU CHAPITRE 2**

---

Ce chapitre a présenté les différentes techniques de caractérisation microstructurale et les résultats associés aux couches minces. Concernant les techniques de caractérisation microstructurale, nous avons présenté des techniques spécifiques à l'étude microstructurale des couches minces. On peut ainsi retenir les coupes par polissage mécanique pour la préparation de l'observation, l'utilisation du MEB, avec les électrons secondaires et rétrodiffusés, pour la visualisation de la topographie des couches minces et de la microstructure. On peut également retenir l'analyse EDX, la microsonde de Castaing et le SIMS pour l'analyse chimique, et l'EBSD pour l'analyse cristallographique.

Différents résultats d'analyse microstructurale réalisée sur couches minces métalliques d'or et d'aluminium ont été comparés avec la littérature. L'aluminium obtenu par évaporation a tendance à se comporter comme s'il était réalisé à température relativement élevée par rapport au dépôt pulvérisé. En effet la présence de structure de type III, ainsi qu'une taille de grain élevée confirme cette tendance. Concernant les paramètres de pulvérisation, nous avons relevé une différence importante entre les dépôts par pulvérisation continue (dépôt AUXITROL) et les dépôts par pulvérisation RF (CRP-GL) : les premiers ont les caractéristiques des dépôts réalisés à faible température [TH89] (dépôt de type T, faible taille de grain) alors que les seconds ont les mêmes caractéristiques que des dépôts réalisés à plus haute température (dépôt de type III, taille de grain plus importante). D'un point de vue cristallographique, les différents dépôts d'aluminium pulvérisé sont tous isotropes. Le dépôt d'aluminium évaporé présente une anisotropie : la famille de plans (111) est majoritairement présente et est inclinée d'environ  $50^\circ$  par rapport à la normale du plan de la surface du dépôt.

Des différences microstructurales importantes apparaissent entre les dépôts électrolytique et évaporé. Le dépôt électrolytique est un dépôt de type II, alors que le dépôt évaporé est un dépôt de type III. De plus la taille de grain du dépôt électrolytique est de deux ordres de grandeur supérieure à celle du dépôt évaporé :  $(9,7 \pm 0,6 \mu\text{m})$  contre une quarantaine de nanomètre pour le dépôt évaporé (taille déterminée empiriquement sur les clichés MEB). Il y a ici un paradoxe : le type III est caractéristique des températures importantes, tout comme une taille de grain importante. Ici, le dépôt de type III (évaporé) a une taille de grain plus faible que le dépôt de type II (électrolytique). Le modèle de Thornton, pour l'influence des températures, ne s'applique pas.



---

**RÉFÉRENCES**

---

- [AS12] Diagramme de phase AU-SI. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?fileAu-Si.jpg&dirSGTE](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?fileAu-Si.jpg&dirSGTE). 2012.
- [BRW87] A. BENNINGHOVEN, FG RUDENAUER et HW WERNER. *Secondary ion mass spectrometry : basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*. John Wiley et Sons, New York, NY, 1987.
- [BBP05] Cédric BRÉLUZEAU, Alain BOSSEBOEUF et Sylvain PETITGRAND. « Revue des méthodes de démodulation de phase pour la microscopie interférométrique et développements récents ». Dans : *MajecSTIC 2005 : Manifestation des Jeunes Chercheurs francophones dans les domaines des STIC*. Sous la dir. de Sylvie Saget ALEXANDRE VAUTIER. 2005, p. 3–18.
- [Bri08] F. BRISSET. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2008.
- [Cha+07] F. CHARLOT et al. « TECHNOLOGIE APPLIQUEE-Le point sur la microanalyse X ». Dans : *Spectra Analyse* 36.256 (2007), p. 22–42.
- [CE02] A.R. CLARKE et C.N. EBERHARDT. *Microscopy techniques for materials science*. Woodhead Publishing, 2002.
- [Com04] Electronic Device Failure Analysis Society. Desk Reference COMMITTEE. *Microelectronics failure analysis : desk reference*. ASM International, 2004.
- [CT12] Diagramme de phase CU-TI. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?fileCu-Ti.jpg&dirSGTE](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?fileCu-Ti.jpg&dirSGTE). 2012.
- [GS05] L.A. GIANNUZZI et F.A. STEVIE. *Introduction to focused ion beams : instrumentation, theory, techniques, and practice*. Springer Verlag, 2005.
- [Gol03] J. GOLDSTEIN. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. T. 1. Springer Us, 2003.
- [GG90] R.D. GUENTHER et R.D. GUENTHER. *Modern optics*. Wiley New York, 1990.
- [HH04] F.J. HUMPHREYS et M. HATHERLY. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Pergamon Materials Series. Elsevier, 2004.
- [Jan07] G. JANSSEN. « Stress and strain in polycrystalline thin films ». Dans : *Thin Solid Films* 515.17 (2007), p. 6654–6664.
- [Laf+03] X. LAFONTAN et al. « The advent of MEMS in space ». Dans : *Microelectronics Reliability* 43.7 (2003), p. 1061–1083.
- [Lym+61] T. LYMAN et al. *Properties and selection of metals*. 8<sup>e</sup> éd. T. 1. Metals handbook. ASM, 1961.
- [Mar+] J. MARTEGOUTTE et al. « Influence of microstructure and internal stress on the mechanical behavior of electroplated gold freestanding thin films ». Dans : *ICEM 14–14th International Conference on Experimental Mechanics*. Sous la dir. d’EPJ Web of CONFERENCES. T. 6.

- [Nie08] J.W. NIEMANTSVERDIET. *Spectroscopy in Catalysis : An Introduction*. John Wiley & Sons, 2008. ISBN : 9783527614134. URL : <http://books.google.fr/books?id=3Tmu1DAkLvAC>.
- [SK09] A.J. SCHWARTZ et M. KUMAR. *Electron backscatter diffraction in materials science*. Springer Verlag, 2009.
- [Seg09] C. SEGUINEAU. « Caractérisation micromécanique de matériaux en couche mince destinés aux micro-et nano-technologies ». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [Ste83] W.H. STEEL. *Interferometry*. Cambridge studies in modern optics. Cambridge University Press, 1983.
- [Tho74] J.A. THORNTON. « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings ». Dans : *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.4 (1974), p. 666–670.
- [TH89] J.A. THORNTON et DW HOFFMAN. « Stress-related effects in thin films ». Dans : *Thin solid films* 171.1 (1989), p. 5–31.
- [Vol+02] A.A. VOLINSKY et al. « Residual stress and microstructure of electroplated Cu film on different barrier layers ». Dans : *MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS*. T. 695. Warrendale, Pa. ; Materials Research Society ; 1999. 2002, p. 27–34.
- [VK91] J.L. VOSSEN et W. KERN. *Thin film processes II*. Thin Film Processes. Academic Press, 1991. ISBN : 9780127282510. URL : <http://books.google.fr/books?id=esrnRuSz2u8C>.



CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES  
MATÉRIAUX MÉTALLIQUES EN COUCHES  
MINCES

---



---

## INTRODUCTION DU CHAPITRE 3

---

Ce chapitre introduit quelques notions de mécanique générale avant d'en étudier l'applicabilité aux échelles micrométriques. Ces notions portent sur la définition des contraintes et des déformations et sur la notion de loi de comportement. En particulier, les notions d'élasticité et de plasticité seront présentées avant d'introduire la mécanique appliquée aux couches minces, en détaillant les effets liés à la présence d'un substrat, dont l'épaisseur est largement supérieure à celle de la couche mince.

Nous étudierons ensuite les liens entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'impact des précipités, de la taille des grains ou encore de l'écoulement des dislocations dans le matériau sur les propriétés plastiques.

L'étude des propriétés mécaniques des couches minces est à adapter en fonction des échantillons. Ainsi, il convient de distinguer les couches minces sur substrat des couches minces autoportantes. D'un point de vue mécanique, les couches minces sur substrat ont une surface libre et une interface, alors que les couches minces autoportantes ont deux surfaces libres.

Nous présenterons l'indentation instrumentée, plus communément appelée la nanoindentation en raison des faibles efforts détectés pour la caractérisation des couches minces sur substrat. Cet outil consiste à introduire une pointe pyramidale dans la couche mince en contrôlant et mesurant la force et le déplacement. Les méthodes seront évaluées sur les couches minces d'aluminium évaporé.

Nous présenterons ensuite les essais de traction uniaxiale sur couches minces autoportantes, ou microtraction. A l'instar de son homologue macroscopique, la microtraction permet d'extraire les courbes contraintes - déformation. La libération des couches minces de leur substrat nécessite bien plus qu'une simple préparation d'échantillon : un procédé complexe, issu des technologies salle blanche du secteur de la microélectronique, est nécessaire pour libérer ces couches. Ce procédé sera présenté dans le §3.4.2. Enfin, nous présenterons la méthode du gonflement de membrane, ou « *bulge-test* ». Cette méthode repose sur la sollicitation d'une membrane carrée, rectangulaire ou circulaire, par une différence de pression entre la face arrière et la face avant. Cette méthode, qui repose une nouvelle fois sur la libération d'un dépôt sur substrat par les technologies de la salle blanche, a l'avantage de renseigner sur un autre paramètre mécanique que ne procurent pas les deux techniques précédentes : l'état des contraintes internes.

Tous les résultats finaux sont présentés avec des incertitudes correspondant à un intervalle de confiance à 95% et calculées selon la loi de Student.

### 3.1 NOTIONS GÉNÉRALES DE MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX

Nous présentons dans cette partie les définitions et les lois de comportement de la mécanique des matériaux massifs. Ces notions seront réutilisées et adaptées à la mécanique des couches minces.

#### 3.1.1 Contraintes et déformations

Nous introduisons la notion de contrainte dans le cas d'une traction uniaxiale (barreau en figure 3.1). Ce barreau est soumis à une contrainte, positive par convention dans le cas de la traction :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.1)$$

avec  $F$  la force de traction (cf. figure 3.1) et  $S$  la section normale à la direction de la traction. Cette contrainte se mesure en mégapascals, ce qui correspond à des newtons par millimètre carré. Cette contrainte génère une déformation  $d\varepsilon$  dont la définition est :

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} \quad (3.2)$$

avec  $L$  la longueur du barreau. Si l'on intègre cette équation entre  $L_0$  (longueur initiale) et  $L$ , on obtient :

$$\varepsilon = \ln \left( \frac{L}{L_0} \right) \quad (3.3)$$

Dans le cas des faibles déformations, on approxime :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.4)$$

En trois dimensions, l'état de contraintes est défini selon la figure 3.2, avec la matrice des contraintes associées (appelées aussi tenseur des contraintes) dans le repère (1,2,3) :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{1,1} & \sigma_{1,2} & \sigma_{1,3} \\ \sigma_{2,1} & \sigma_{2,2} & \sigma_{2,3} \\ \sigma_{3,1} & \sigma_{3,2} & \sigma_{3,3} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

De la même manière on peut définir un état de déformation selon les mêmes conventions :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1,1} & \varepsilon_{1,2} & \varepsilon_{1,3} \\ \varepsilon_{2,1} & \varepsilon_{2,2} & \varepsilon_{2,3} \\ \varepsilon_{3,1} & \varepsilon_{3,2} & \varepsilon_{3,3} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$



FIGURE 3.1 – Barreau soumis à une contrainte uniaxiale

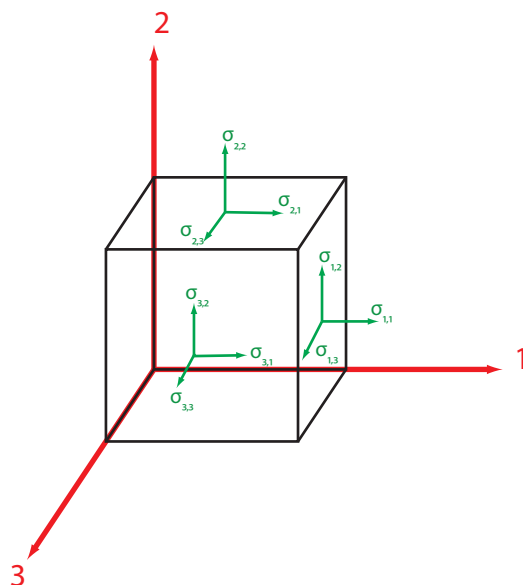


FIGURE 3.2 – Représentation spatiale d'un état de contrainte d'une unité de volume

Les matrices sont symétriques, et on a  $\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{j,i}, \forall i \neq j$  et  $\sigma_{i,j} = \sigma_{j,i}, \forall i \neq j$ . On peut ainsi écrire les coefficients sous forme d'une matrice à 6 coefficients (appelée aussi le tenseur des déformations) :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{1,1} \\ \varepsilon_{2,2} \\ \varepsilon_{3,3} \\ \varepsilon_{2,3} \\ \varepsilon_{3,1} \\ \varepsilon_{1,2} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Contraintes et déformations sont étroitement liées par les lois de comportement mécanique, une contrainte causant une déformation et vice-versa.

### 3.1.2 Lois de comportement

Les lois de comportement permettent d'établir le lien entre contraintes et déformations et renseignent sur la réversibilité ou non des déformations. Les lois de comportement varient en fonction des matériaux. On peut cependant distinguer trois grandes familles de matériaux classées en fonction de leurs comportements mécaniques :

- les métaux, au comportement élasto-plastique, objet de ce travail doctoral
- les céramiques, au comportement élastique fragile
- les polymères, au comportement élastique et plastique

La dernière famille citée ne sera pas étudiée dans le cadre de ce manuscrit.

La figure 3.3 représente une courbe contrainte - déformation d'un essai de traction uniaxiale sur une éprouvette. Cette courbe est composée de trois stades distincts : l'élasticité, la plasticité et la rupture.

L'élasticité concerne les faibles déformations qui sont réversibles. Il s'agit de la partie linéaire de la courbe représentée en figure 3.3. L'élasticité est régie par la loi de Hooke,



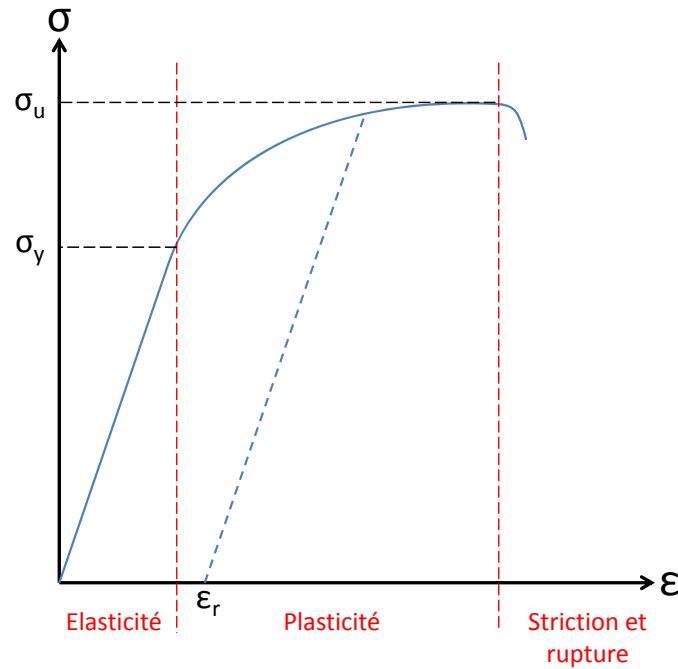


FIGURE 3.3 – Courbe contrainte déformation avec les trois stades : élasticité, plasticité et rupture

découverte en 1676 par Robert Hooke [LC06], et relie la contrainte à la déformation par une simple relation de proportionnalité. Le coefficient de proportionnalité est appelé le module d'élasticité. On écrira ainsi dans le cas du barreau unidimensionnel :

$$\sigma = E\epsilon \quad (3.8)$$

En élasticité, les déformations ne se définissent quasiment jamais à volume constant. Ainsi, si un solide est soumis à une contrainte dans la direction 1, il sera déformé dans cette direction selon la loi de Hooke précédemment définie, mais aussi dans la direction 2 et 3. Le coefficient reliant la déformation  $\epsilon_{1,1}$  à  $\epsilon_{2,2}$  est appelé le coefficient de Poisson :

$$\nu = -\frac{\epsilon_{2,2}}{\epsilon_{1,1}} = -\frac{\epsilon_{3,3}}{\epsilon_{1,1}} \quad (3.9)$$

De la même manière que l'on peut définir une contrainte en trois dimensions, on peut ainsi définir la matrice symétrique d'élasticité à 21 coefficients (cas anisotrope) et qui vérifie la loi de Hooke. Dans le cas isotrope et pour des contraintes planes, on définit la relation entre déformations et contraintes sous la forme vectorielle suivante : [LC06]

$$|\epsilon| = \frac{1+\nu}{E} |\sigma| - \frac{\nu}{E} \text{Tr} |\sigma| |Id| \quad (3.10)$$

avec  $Id$  la matrice identité (1 sur sa diagonale, 0 sinon). Dans le cas où les contraintes sont biaxiales (cas des couches minces), on aura :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{1,1} \\ \epsilon_{2,2} \\ \epsilon_{1,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1+\nu}{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{1,1} \\ \sigma_{2,2} \\ \sigma_{1,2} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

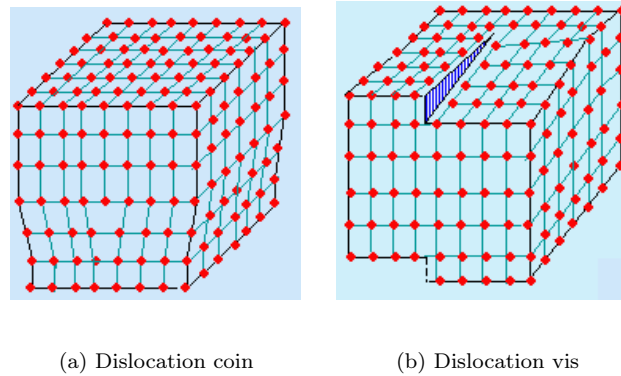


FIGURE 3.4 – Dislocations coin et vis

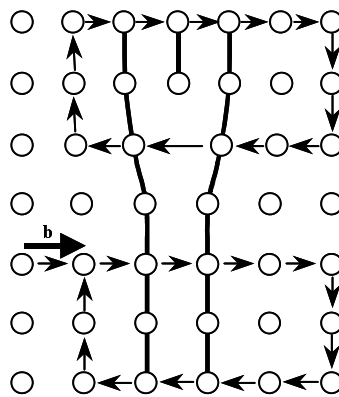
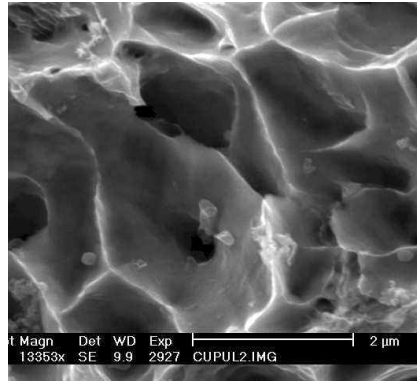


FIGURE 3.5 – Construction du vecteur de Burgers  $b$ .

La plasticité intervient lorsque la phase élastique dépasse un certain critère (Tresca ou Von Mises), et au delà duquel les déformations sont irréversibles. Cette irréversibilité est due à l'écoulement des dislocations créées lorsque la limite d'élasticité est atteinte. La notion de dislocation est essentielle à la compréhension de l'écoulement plastique : il s'agit d'un défaut ponctuel ou linéaire du réseau cristallin qui se propage d'atome en atome. Plus précisément, une dislocation est un défaut d'empilement des atomes, où un atome prend la place de son voisin, créant ainsi une dislocation. Il existe deux types de dislocations, représentées en figure 3.4 : les dislocations coin (figure 3.4(a)), et les dislocations vis (figure 3.4(b)). Ces dislocations sont caractérisées par une composante vectorielle appelée le vecteur de Burgers, représenté en figure 3.5. Ce vecteur correspond à la composante vectorielle à ajouter pour compléter une boucle dans le réseau en passant par la dislocation.

Pour modéliser la plasticité, on utilise l'approche de Ramberg-Osgood qui décompose la déformation totale en une composante élastique et une composante plastique. La loi de Ramberg-Osgood est la suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma_R}{E} \left( \frac{\sigma}{\sigma_R} \right)^N \quad (3.12)$$



**FIGURE 3.6** – Rupture ductile avec cupules [ECA12]

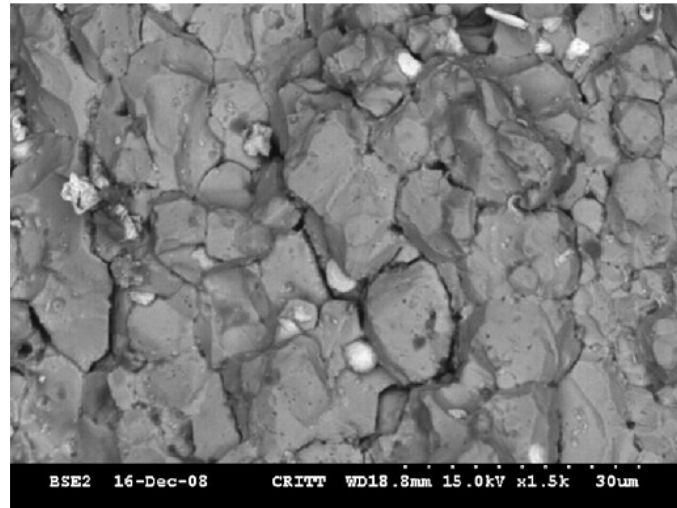
Pour identifier les différents paramètres caractéristiques de ces deux lois, nous avons utilisé plusieurs méthodes de régression avant de valider le modèle. Ainsi, on détermine  $E$  par régression sur la partie linéaire,  $\sigma_R$  et  $N$  sont déterminés par régression logarithmique sur la loi de Ramberg-Osgood.

La plasticité est homogène jusqu'à la contrainte maximale  $\sigma_u$ . Une fois cette contrainte maximale atteinte, la plasticité devient hétérogène et une zone particulière de l'éprouvette s'endommage et se rétrécit. Ce phénomène qui précède la rupture de l'éprouvette est appelé la striction.

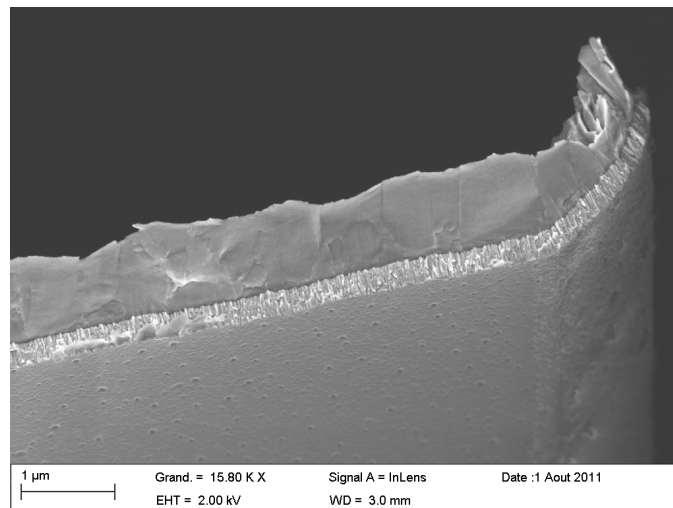
La rupture survient quand la contrainte devient trop importante sur cette zone de striction, et les chaînes atomiques se séparent. Il est important de distinguer deux types de rupture, propres chacun à un type de comportement :

1. la rupture ductile, ayant une phase plastique et un faciès de rupture présentant des déchirements de matière et éventuellement des cupules (cavités circulaires autour desquelles la matière s'est déchirée),
2. la rupture fragile, n'ayant pas de phase plastique, où le matériau rompt en fin d'élasticité; les faciès de rupture sont soit intergranulaire (rupture autour des joints de grains) ou intragranulaire (rupture à travers les joints de grains)

Un exemple de faciès de rupture ductile est représenté en figure 3.6 : il s'agit d'une rupture avec cupules de l'acier d'un arbre de transmission (source ECAM). Des exemples de faciès de rupture fragile sont représentés figure 3.7. La première figure représente une rupture fragile intergranulaire d'une pièce en laiton pour transport de liquide frigorigène (source CRITT), la deuxième figure représente la rupture fragile intragranulaire d'une de nos éprouvettes d'aluminium évaporé (Alu-INL-1103).



(a) rupture fragile intergranulaire [Sur12]



(b) rupture fragile intragranulaire - Epreuve du lot Alu-INL-1103

**FIGURE 3.7** – *Différents types de rupture fragile*

## 3.2 PARAMÈTRES MICROSTRUCTURAUX ET PHYSIQUES IMPACTANT LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Nous présentons dans cette partie comment les paramètres microstructuraux, tels que l'orientation cristallographique, la taille des grains, la présence de précipités ou encore de dislocations, influencent les propriétés mécaniques des métaux.

### 3.2.1 Modification des propriétés élastiques

Si l'on se réfère à la loi de Hooke présentée dans le §3.1.2, la contrainte est reliée à la déformation en trois dimensions par le biais de la matrice d'élasticité. Les composantes de cette matrice d'élasticité sont directement reliées à l'orientation cristalline des monocristaux [Nye85]. Si l'on connaît la texture du matériau, il est alors possible de connaître son module d'élasticité pour une direction donnée. La direction qui nous intéresse ici est la direction de traction, située dans le plan. Les couches minces étant supposées cristallographiquement isotropes dans leur plan (orthotropie), la valeur attendue de leur module d'élasticité correspond au module d'un matériau massif. Nous retiendrons donc comme valeurs de référence : 68 GPa pour l'aluminium et 77,2 GPa pour l'or [DC98].

### 3.2.2 Modification des propriétés plastiques

Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans la modification des propriétés plastiques : la diffusion d'éléments chimiques, la précipitation d'éléments chimiques additionnels et la présence de joints de grains.

Le premier mécanisme qui permet d'augmenter la limite d'élasticité est le blocage des dislocations par précipitation d'éléments chimiques additionnels. Lorsque la concentration en atomes additionnels est suffisante, un système binaire se crée avec de nouvelles phases cristallographiques. Ces phases cristallographiques nouvelles peuvent se cristalliser sous la forme de précipités inclus dans la matrice. Ces précipités sont un obstacle au mouvement des dislocations par deux mécanismes bien distincts [CR10]. Selon la taille du précipité la contrainte de franchissement varie. Ainsi, dans le cas où les rayons des précipités sont faibles, les dislocations cisailent les précipités, autrement dit elles traversent les précipités en les séparant en deux (cf. figure 3.8(a)). La contrainte de cisaillement de ces précipités est la suivante :

$$\tau = \frac{r\gamma\pi}{bL} \quad (3.13)$$

avec  $r$  le rayon des précipités,  $\gamma$  l'énergie de surface du précipité dans la matrice,  $b$  le vecteur de Burgers et  $L$  la distance entre deux précipités. Dans le cas des grands rayons de précipités, les dislocations le contournent, et laissent une empreinte enroulée autour du précipité après l'avoir franchi (cf figure 3.8(b)). La contrainte nécessaire à la montée des dislocations contournant un précipité est la suivante :

$$\tau = \frac{Gb}{2r - L} \quad (3.14)$$

avec  $b$  le vecteur de Burgers de la dislocation,  $G$  le module de cisaillement,  $L$  la distance

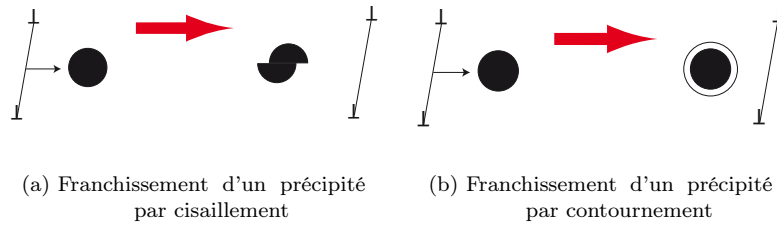


FIGURE 3.8 – Principe du franchissement des précipités par des dislocations.

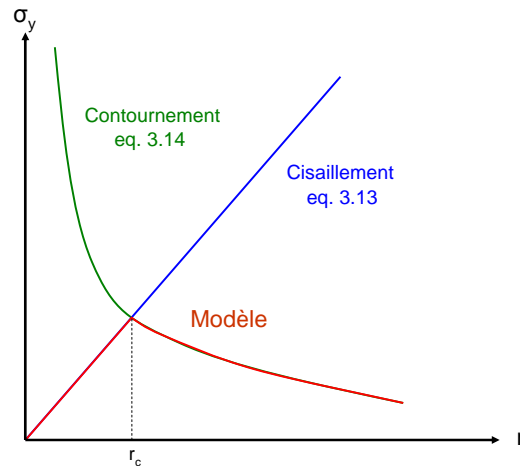


FIGURE 3.9 – Contrainte d'écoulement en fonction du rayon des précipités.

entre deux précipités et  $r$  le rayon des précipités. Le mode de franchissement des dislocations coorespond à celui où la contrainte est la plus faible. Si l'on trace la contrainte d'écoulement des dislocations, autrement dit la limite d'élasticité en cisaillement, on obtient une courbe par parties issue de l'assemblage des courbes caractéristiques des deux équations précédemment décrites, illustrée en figure 3.9. On constate que la contrainte croît au fur et à mesure qu'augmente le rayon des précipités jusqu'à atteindre une limite maximale pour un rayon critique  $r_c$ . Ensuite, la limite d'élasticité décroît quand le rayon des précipités augmente. Le rayon critique a donc pour expression :

$$r_c = \frac{1}{4} \left( L + \sqrt{L^2 - \frac{8Gb^2L}{\gamma\pi}} \right) \quad (3.15)$$

Dans le cas où le terme sous la racine est nul (autrement si  $L = \frac{8Gb^2}{\gamma\pi}$ ), on aura simplement

$$r_c = \frac{L}{4} \quad (3.16)$$

Ce rayon critique est donc le rayon de précipité correspondant à une limite d'élasticité maximale.

Le mécanisme de durcissement par les joints de grains a été découvert par Hall et Petch dans les années 50[Hal51][Pet53]. Ces auteurs ont découvert empiriquement que la limite d'élasticité des métaux augmente si la taille des grains diminue, selon l'équation

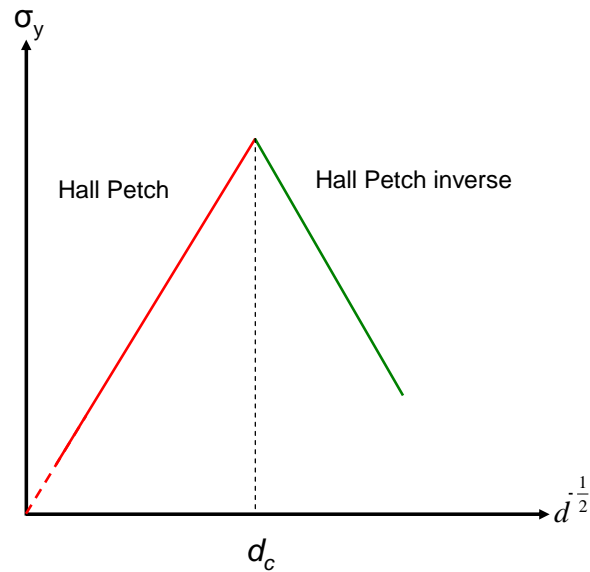


FIGURE 3.10 – Effet Hall-Petch et Hall-Petch inverse.

suivante :

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (3.17)$$

avec  $\sigma_y$  la limite d'élasticité,  $\sigma_0$  une contrainte constante qui correspond à la contrainte théorique du monocristal,  $K$  une constante propre au matériau et  $d$  la taille des grains. Cette relation reflète un phénomène physique très simple : les joints de grains sont des obstacles à la transmission des dislocations d'un grain à l'autre. Ainsi, plus la taille de grains diminue, plus la proportion de joints de grains est importante, ce qui contribue à bloquer les dislocations. Si les dislocations sont bloquées, la limite d'élasticité augmente.

Cette loi trouve ses limites lorsque la taille des grains devient critique. A ce moment-là, les dislocations n'ont plus la capacité de se déplacer d'un grain à l'autre car la contrainte est trop grande. Dans ce cas là, les énergies d'interface étant plus faibles que les énergies de déformation plastique, les grains adoptent un mode de déformation basé sur le glissement des grains les uns sur les autres. La contrainte chute au fur et à mesure que la taille de grains diminue, car la taille des interfaces diminue. On parle dans la littérature d'effet Hall-Petch inverse [Tak00][TC04][May+06]. Si l'on schématise la loi de Hall-Petch et son effet inverse sur un graphe, on obtient des courbes contrainte en fonction de  $d^{-1/2}$ , du type de celle représentée dans la figure 3.10.

On peut nommer enfin comme phénomène changeant les propriétés plastiques le phénomène de restauration [LC06]. Ce phénomène n'a pas de répercussion microstructurale visible, en tout cas pas par imagerie électronique à balayage. En effet, ce phénomène de restauration est activé thermiquement, et nécessite donc un recuit. Il implique un écoulement des dislocations présentes dans le matériau, et donc un adoucissement de celui-ci. Cet effet d'écoulement des dislocations provoque un adoucissement, *i.e.* une baisse de la limite d'élasticité, mais aussi des coefficients d'écrouissage : on évoque une baisse de la résistance mécanique. Un moyen de vérifier les effets de la restauration microstructurellement est de réaliser des observations au TEM ou bien de mesurer les propriétés mécaniques.

---

### 3.3 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES COUCHES DÉPOSÉES

---

Nous présentons dans cette partie les outils, la théorie ainsi que les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation mécanique des couches minces sur substrat.

#### 3.3.1 Outil de caractérisation

---

Cette sous-partie a pour objet de présenter la nanoindentation, utilisée pour caractériser les couches minces métalliques sur substrat. Cette méthode consiste à déformer localement la couche par une pointe pyramidale en diamant (pointe par conséquent indéformable sur des matériaux métalliques) directement sur sa surface libre.

Le principal avantage de la nanoindentation est sa mise en œuvre, ne nécessitant pas de préparation particulière des échantillons, si ce n'est d'avoir une faible rugosité de surface pour permettre une bonne reproductibilité des résultats. Les modèles de Oliver et Pharr [OP92], présentés dans le §3.3.2, sont aujourd'hui la référence des essais d'indentation standards. Le principe consiste à enfoncer verticalement une pointe en diamant dans le matériau à analyser en contrôlant la force et en mesurant le déplacement.

Le nanoindenteur utilisé est composé d'une colonne actionnée verticalement par des composants capacitifs directement montés en amont de lames ressorts de rigidité calibrée et recalibrable, ce qui permet d'assurer une bonne verticalité de l'effort ainsi qu'une bonne continuité des mesures. Au bout de la colonne est montée la pointe en diamant : les pointes utilisées sont des pointes Berkovich, dont un exemple est illustré en figure 3.11. Ces pointes ont la forme d'une pyramide à base triangulaire et ont été conçues pour restituer la charge d'une pointe Vickers. Le demi angle au sommet fait  $70^\circ$ , illustré en figure 3.11. Le porte-échantillon est monté sur une table motorisée en (x,y) ; quant à la colonne, elle est associée à une deuxième colonne sur laquelle est monté un objectif de grandissement  $\times 10$  qui permet un positionnement précis des empreintes (précision de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ ). La distance entre la colonne d'indentation et l'objectif de positionnement est elle aussi calibrable. Nous disposons au CNES de deux nanoindenteurs : tous deux de marque Agilent<sup>®</sup>, l'un d'eux est un modèle XP standard muni d'un module forte charge pouvant appliquer des forces de l'ordre de 10 N. Ce modèle n'est pas adapté à l'étude des couches, mais a été utilisé pour étudier la nanoindentation en pointe sphérique sur matériaux massifs. Le deuxième modèle est lui aussi un modèle XP, mais celui-ci est muni d'une colonne d'indentation DCM qui permet une meilleure précision, en particulier sur les faibles profondeurs. Il est limité en force maximale ( $F_{max} = 10\ \text{mN}$ ). Avec ce module, la précision en déplacement est de l'ordre du nanomètre et en force de l'ordre du micronewton. Ce module est particulièrement adapté à l'étude des couches minces sur substrat.

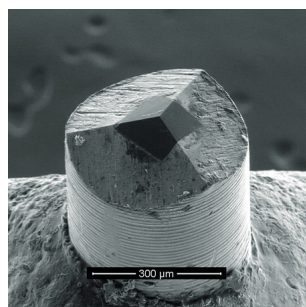
#### 3.3.2 Évaluation de modèles de nanoindentation pour les couches minces

---

##### 3.3.2.1 Modèles en pointe Berkovich

La pointe Berkovich, conçue pour être un équivalent angulaire à la pointe Vickers, est une pointe autosimilaire (pyramidale). Le principe d'autosimilarité traduit le fait que





(a) Pointe Berkovich observée au SEM

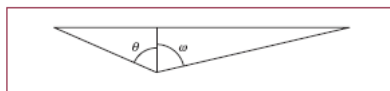


Tableau 2 – Paramètres géométriques du contact pour les pyramides à base triangulaire									
	$\theta$	$\omega$	$\theta + \omega$	Aire de contact réelle	Aire de contact projetée	$A_r/A_p$	Demi-angle de cône équivalent	Volume	Taille de l'empreinte
Berkovich initiale	65,03°	76,89°	141,92°	$\sim 26,385 h^2$	$\sim 23,919 h^2$	1,103	$\sim 70,08^\circ$	$\sim 7,973 h^3$	$\sim 7,44 h$
Berkovich modifiée	65,27°	77,03°	142,30°	$\sim 26,968 h^2$	$\sim 24,494 h^2$	1,101	$\sim 70,30^\circ$	$\sim 8,165 h^3$	$\sim 7,52 h$

(b) Géométrie de la pointe Berkovich originelle et de la pointe modifiée, d'après [MA07]

**FIGURE 3.11** – Indentations d'un poinçon plat et d'une pointe Berkovich dans un film d'épaisseur  $t$ 

quelle que soit l'échelle d'observation d'un objet, celui-ci conserve sa géométrie. Ainsi, on peut décrire la géométrie par une grandeur adimensionnelle : l'angle de la pointe. Ceci ne s'applique pas à un cercle qui est décrit par une grandeur dimensionnelle (le rayon). Le modèle en pointe Berkovich le plus utilisé et le plus reconnu est le modèle de Oliver et Pharr, publié en 1992 [OP92].

**Modèle de Oliver et Pharr** Le modèle de Oliver et Pharr [OP92] est directement inspiré des travaux de Sneddon [Sne65] et de Doerner et Nix [DN86]. Les premiers avaient établi analytiquement le lien entre la rigidité du contact  $S$ , la surface de contact  $A$  et le module d'élasticité réduit  $E_r$  par la formule dite de Sneddon :

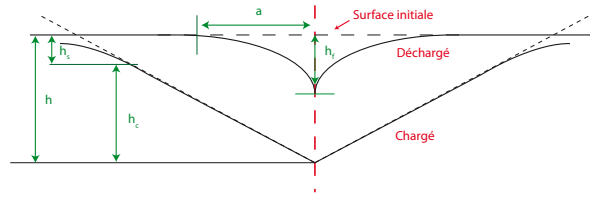
$$S = 2\beta E_r \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3.18)$$

avec  $\beta$  un coefficient qui tient compte des asymétries des pointes. Ce module réduit  $E_r$  est la somme des composantes du module et du coefficient de Poisson du matériau analysé et de la pointe en diamant. Le lien entre toutes ces composantes est établi par la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (3.19)$$

avec  $\nu_i$  et  $\nu$  les coefficients de Poisson respectifs de la pointe et du matériau analysé, et  $E_i$  et  $E$  les modules d'élasticité biaxiaux de la pointe et du matériau. Ce modèle repose sur la décharge d'une pointe et combine l'analyse des deux précédents auteurs. Le schéma 3.12 représente les conventions utilisées pour la désignation des différentes profondeurs d'indentation en charge maximale et en fin de décharge. Oliver et Pharr ont déterminé que les grandeurs de cette figure sont reliées par la formule suivante :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (3.20)$$



**FIGURE 3.12** – Modèle de Oliver et Pharr : géométrie du contact entre la pointe et la matière [OP92].

avec  $h_c$  la profondeur de contact (distance à laquelle la pointe est en contact permanent avec la matière),  $\varepsilon$  le coefficient de Oliver et Pharr, fixé à 0,75 pour la pointe Berkovich,  $P$  la charge appliquée et  $S$  la rigidité de contact (calculée à la décharge). Cette profondeur de contact permet de calculer directement l'aire de contact entre la pointe et la matière, utilisée ensuite pour le calcul du module d'élasticité avec la formule de Sneddon (cf équation 3.18). Cette aire de contact se calcule pour une pointe sans défaut par la formule suivante :

$$A_c = C_0 h^2 \quad (3.21)$$

avec  $C_0$  qui vaut environ 24,5 dans le cas de la pointe Berkovich. Cependant, une pointe réelle présente des défauts géométriques, en particulier à son extrémité qui faussent aux faibles profondeurs d'indentation le calcul de l'aire de contact. Le calcul de l'aire de contact se fait en utilisant une fonction d'aire rendant compte des imperfections de la pointe, et est décrite par la formule suivante :

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n h^{2-n} \quad (3.22)$$

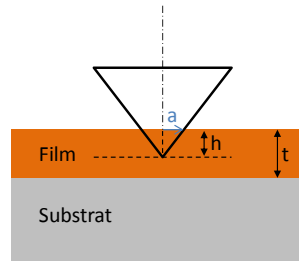
Cette fonction d'aire est déterminée lors des opérations de calibration de la pointe sur des étalons de silice fondue dont le module est connu. Les coefficients  $C_n$  sont calculés afin d'obtenir un module d'élasticité constant sur toute la profondeur d'indentation. Plus l'ordre du coefficient  $C_n$  est important, plus les profondeurs impactées par les modifications de module sont faibles.

Un module CSM (Continuous Stiffness Measurement) permet d'extraire le module d'élasticité en toute profondeur durant la charge par réponse de la matière à une sollicitation harmonique de la pointe [OP92].

Cette méthode est sensible au montage des échantillons et aux souplesses parasites. Il est cependant possible de les compenser en introduisant des corrections de raideur, correspondant à un ressort ajouté en série à la raideur du cadre et à la raideur de contact. Le critère  $\frac{P}{S^2}$  constant, indépendant de la dureté et du module d'élasticité, permet de régler cette correction de raideur :

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi H}{4\beta^2 E_r^2} \quad (3.23)$$

Si  $H$  et  $E$  sont constants,  $\frac{P}{S^2}$  est constant. On ajuste donc les corrections de raideur de



**FIGURE 3.13** – Indentations d’une pointe Berkovich dans un film d’épaisseur  $t$

sorte à obtenir un  $\frac{P}{S^2}$  constant. Un fois que les raideurs sont corrigées, le module et la dureté sont théoriquement constants sur toute la profondeur d’indentation, à condition que la pointe ait été calibrée.

Le modèle de Oliver et Pharr présente des limites : les matériaux fortement ductiles comme l’aluminium ont tendance à créer des « bourrelets » de matière autour de la pointe, et le modèle avec la profondeur de contact telle que modélisée dans la figure 3.12 ne s’applique plus. Les couches minces subissent quant à elles l’influence du substrat, influence d’autant plus marquée que l’épaisseur de la couche diminue. Dans le cas de couches minces plus souples que le substrat (métal sur substrat silicium), la dureté et le module augmentent progressivement et se stabilisent aux propriétés du substrat une fois que la pointe pénètre dans celui-ci. Nous présentons un modèle qui permet de tenir compte de l’influence du substrat : le modèle de Saha et Nix.

**Influence du substrat : modèle de Saha et Nix** Le modèle de Saha et Nix [SN02] est une adaptation du modèle de King [Kin87] qui lui-même est une adaptation du Modèle de Doerner et Nix [DGN86].

Son principe est basé sur l’équation de King modifiée, qui tient compte de l’enfoncement de la pointe d’une profondeur  $h$  dans le film d’épaisseur  $t$  (cf. figure 3.13) :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \left(1 - e^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \left(e^{-\frac{\alpha(t-h)}{a}}\right) \quad (3.24)$$

avec  $\alpha$  un coefficient caractéristique du contact fonction de  $\frac{a}{t}$ ,  $t$  l’épaisseur du film et  $a$  le rayon de contact du poinçon plat [Kin87]. Les valeurs de  $\alpha$  sont celles proposées par King, et sont décrites par l’équation suivante :

$$\alpha = m_0 + \sum_{i=1}^3 m_i \left(\frac{a}{t}\right)^{\frac{1}{2^i-1}} \quad (3.25)$$

Les valeurs des coefficients  $m_i$  sont indiquées dans le tableau 3.1 :

**Tableau 3.1** – Coefficients  $m_i$  de l’équation (3.25) pour un indenteur triangulaire

$m_0$	$m_1$	$m_2$	$m_3$
-0.37828	-0.0056092	0.34744	1.197

L’application directe de ce formalisme ne suffit pas à compenser les effets du substrat

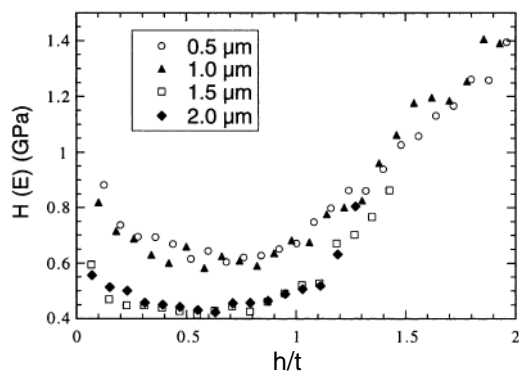
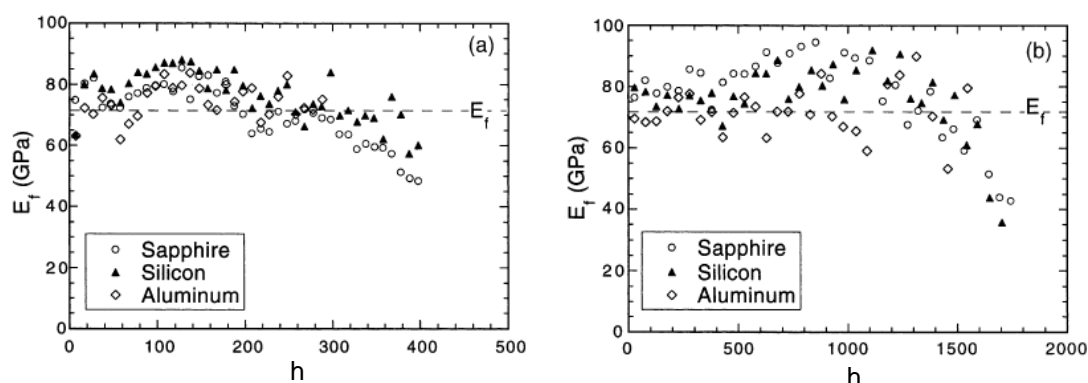


FIGURE 3.14 – Dureté  $H(E)$  en fonction du ratio profondeur d'indentation sur épaisseur d'un film d'aluminium sur substrat de silice fondue, d'après [SN02]

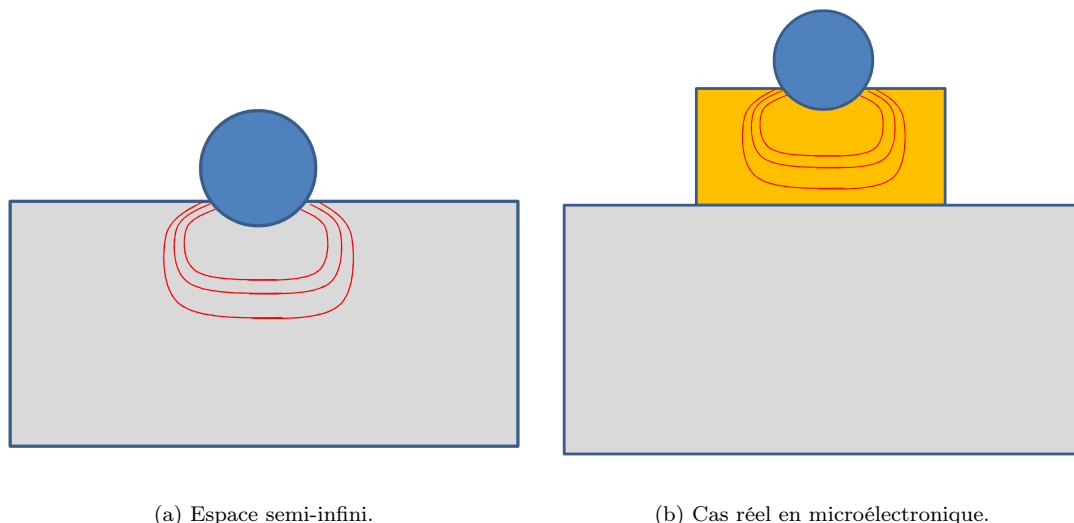


(a) Film d'aluminium de 500 nm sur substrat saphir, silicium et aluminium

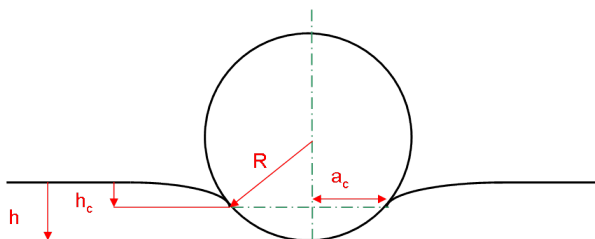
(b) Film d'aluminium de 2000 nm sur substrat saphir, silicium et aluminium

FIGURE 3.15 – Module d'élasticité d'un film d'aluminium de 500 nm et 2000 nm sur trois substrats différents par la méthode de Saga et Nix [SN02]

sur la mesure du module d'élasticité. Doerner et Nix font l'hypothèse d'une dureté et d'un module constants quelle que soit la profondeur d'indentation. En reprenant l'équation 3.23, nous déterminons le module d'élasticité après avoir extrait la dureté. La démarche proposée par Doerner et Nix se fait en deux étapes. Tout d'abord il s'agit de mesurer la dureté en se basant sur l'hypothèse d'un module d'élasticité constant d'après l'équation 3.23. Les auteurs représentent ensuite la valeur extraite de  $H(E)$  en fonction du ratio profondeur indentée / épaisseur du film  $\frac{h}{t}$ , résultats représentés en figure 3.14. La valeur minimale relevée est prise comme valeur de dureté, considérée constante, et utilisée dans l'équation 3.23 pour extraire le module d'élasticité (cf. figure 3.15). En règle générale, on s'accorde dans la littérature à considérer qu'une indentation à moins de 10% de l'épaisseur est la limite de non influence du substrat. En général, cette règle s'applique pour les films dont l'épaisseur dépasse le micromètre. Pour les films submicroniques, il faut compter moins que 10%. Ce modèle permet donc de mesurer le module d'élasticité des couches minces par nanoindentation, qu'elles soient épaisses ou submicroniques, dans la mesure où les mesures du module d'élasticité sont stables sur une profondeur d'indentation d'environ 50% de l'épaisseur du film.



**FIGURE 3.16** – Champ de contrainte (en traits rouges) sous une pointe sphérique dans un espace semi infini et dans une piste métallique sur substrat (cas de la microélectronique ou des MEMS).



**FIGURE 3.17** – Géométrie du contact d'une pointe sphérique de rayon  $R$

### 3.3.2.2 Modèles en pointe sphérique

Les limites de l'utilisation des pointes pyramidales (influence du substrat, bourrelets) nous ont conduit à évaluer des modèles en pointes sphériques. Ces modèles sont établis dans la littérature pour des pointes dont le rayon est généralement supérieur à une centaine de micromètres. Nous avons choisi de tester ces modèles pour des pointes de rayon  $5,9\ \mu\text{m}$  et  $10\ \mu\text{m}$ , car elles sont bien adaptées à la problématique des tests mécaniques sur les microsystèmes. En effet, ces systèmes ont des dimensions latérales de quelques dizaines ou centaines de micromètres, et l'utilisation d'une pointe de plus de  $100\ \mu\text{m}$  risquerait de provoquer des effets de bord lors des essais d'indentation (cf. figure 3.16).

**Modèle de Herbert *et al.*** Le modèle de Herbert *et al.* est une application directe de la méthode de Oliver et Pharr [Her+01] : il est basé sur la formule de Sneddon (cf eq 3.18) et s'applique aux déformations élastiques. La figure 3.17 représente la géométrie du contact d'une pointe sphérique de rayon  $R$  ainsi que les grandeurs associées au modèle. La profondeur d'indentation est la somme de la profondeur de contact et de la profondeur correspondant au tassement élastique de la matière autour de la pointe. Ainsi, on utilise la formule de Oliver et Pharr :

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (3.26)$$

On mesure le rayon de contact par la formule suivante, application directe du théorème de Pythagore :

$$a_c = \sqrt{2h_c R - h_c^2} \quad (3.27)$$

avec  $R$  le rayon de la pointe. L'aire de contact vaut :

$$A_c = \pi a_c^2 \quad (3.28)$$

Il ne reste plus qu'à extraire le module d'élasticité réduit par la formule de Sneddon, sans appliquer de coefficient correcteur (pointe axisymétrique) :

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (3.29)$$

Ce modèle, tout comme le modèle de Oliver et Pharr, a ses limites, en particulier dans les cas de bourrelets et dans les cas où la couche mince est influencée par le substrat. Le paragraphe suivant investit une méthode, décrite par Field et Swain pour évaluer et quantifier le phénomène de bourrelet et de tassement en pointe sphérique.

**Modèle de Field et Swain** Le modèle de Field et Swain repose sur la réévaluation du rayon de contact entre la pointe sphérique et la matière, plus élevé avec un bourrelet que sans, en utilisant les travaux de Meyer[Mey08]. Cet auteur du début du XX<sup>e</sup> siècle avait établi le lien via une loi puissance entre la pression moyenne sous la pointe, son rayon et le rayon de contact entre la pointe et la matière. Cette loi est la suivante :

$$p_m = \frac{P}{\pi a^2} = K \left( \frac{2a}{R} \right)^{1/n} \quad (3.30)$$

avec  $n$  le coefficient de Meyer et  $K$  une constante, tous deux dépendants du matériau analysé. Ce coefficient de Meyer est relié à l'évaluation du nouveau rayon de contact par la formule suivante, établie par Norbury et Samuels [NS28] :

$$\left( \frac{a}{a'} \right)^2 = c^2 \quad (3.31)$$

avec  $a'$  le rayon de contact évalué à partir de la profondeur de contact (cf. figure 3.17) et  $a$  le rayon de contact réajusté. Matthews a proposé un formalisme pour l'évaluation de  $c$  à partir du  $n$  de Meyer [Mat80] :

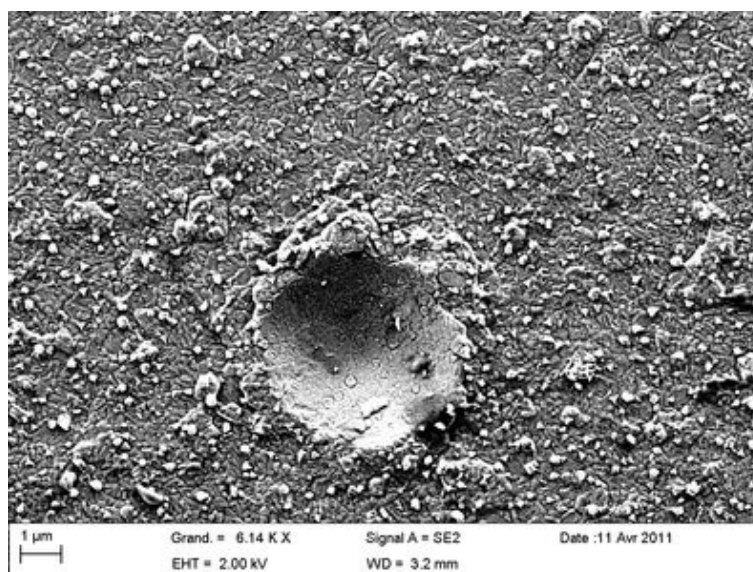
$$c^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{2n+1}{2n} \right)^{2n-1} - 1 \quad (3.32)$$

Plus récemment, Hill [HSZ89] a proposé un formalisme, simplifié par rapport à celui de Matthews, qui possède une meilleure corrélation avec l'équation de Norbury et Samuels :

$$c^2 = \frac{5}{2} \frac{2n-1}{4n+1} \quad (3.33)$$

**Tableau 3.2** – Indices de Meyer extraits sur les couches minces d'aluminium de 750 nm et 1 500 nm

Echantillon	Aluminium 750 nm	Aluminium 1 500 nm
Indice de Meyer	$3,73 \pm 0,69$	$3,95 \pm 0,22$

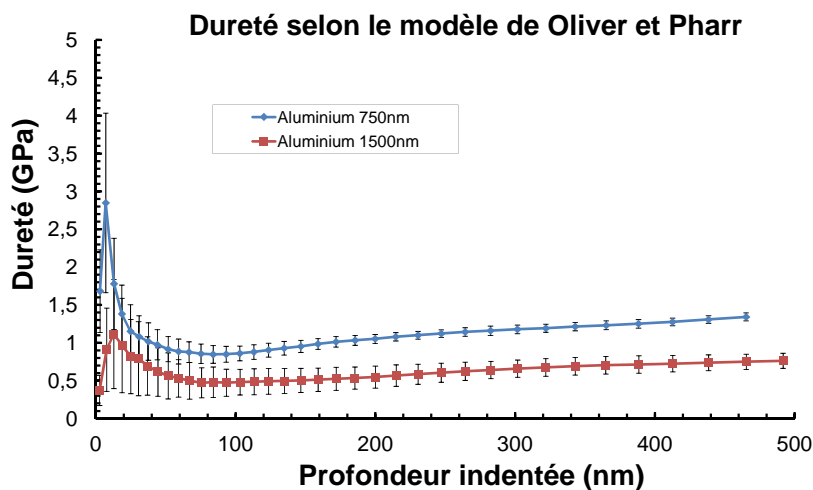
**FIGURE 3.18** – Photo MEB d'un indenteur réalisé avec une pointe sphérique de  $5,9 \mu\text{m}$  de rayon dans une couche mince d'aluminium évaporé (INL) de 1 500 nm d'épaisseur

Les coefficients de Meyer, déterminés par régression linéaire sur l'équation 3.30, des deux dépôts d'aluminium de 750 nm et 1 500 nm d'épaisseur sont donnés dans le tableau 3.2. On constate que les coefficients de Meyer sont supérieurs à 2,29, limite empirique proposée par Meyer entre le tassement et le bourrelet, et correspondant à un coefficient  $c^2$  égal à 1. Ces coefficients supérieurs à 2,29 indiquent à priori un cas de tassement. Une observation au MEB d'une empreinte résiduelle d'indentation est représentée en figure 3.18 : un bourrelet apparaît autour de l'empreinte de la pointe. La frontière de 2,29 fixée par Meyer peut éventuellement être remise en question, mais il est également possible que la détermination du coefficient par régression logarithmique soit influencée par la présence du substrat. Dans ce cas, le modèle de Field et Swain n'est pas applicable aux couches minces que nous avons caractérisées.

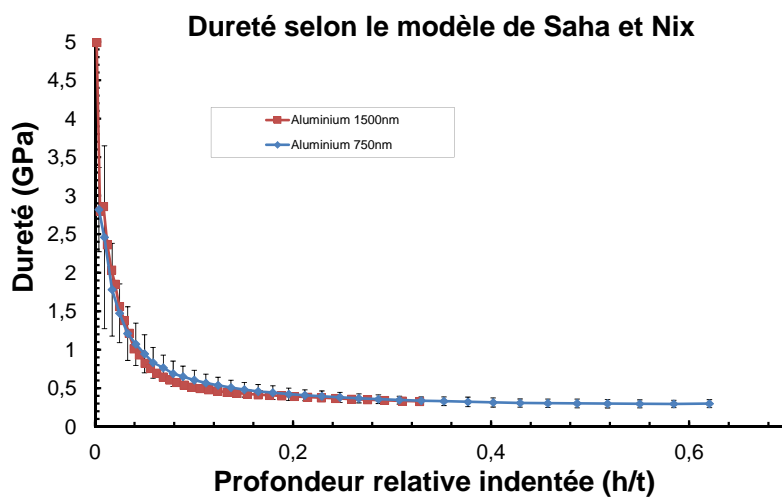
Cette méthode de Field et Swain n'a au final pas permis d'identifier des cas de bourrelet, sur matériaux massifs et sur couches minces, par analyse de l'indice de Meyer.

### 3.3.2.3 Résultats expérimentaux sur aluminium évaporé

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats expérimentaux de nanoindentation sur aluminium évaporé. Le modèle de Saha et Nix a été testé en pointe Berkovich sur nos couches minces d'aluminium évaporé de 750 nm et 1 500 nm d'épaisseur. Nous avons extrait d'abord la dureté selon le modèle d'Oliver et Pharr et l'avons comparée à celle extraite à l'aide du modèle de Saha et Nix en prenant comme valeur bibliographique un module de 70 GPa pour l'aluminium. Ces résultats sont présentés en figure 3.19. On constate sur la courbe de la figure 3.19(b) que le domaine d'application du modèle de Saha



(a) Dureté selon Oliver et Pharr



(b) Dureté selon Saha et Nix

**FIGURE 3.19** – Dureté de deux films d'aluminium évaporé de 750 nm et 1500 nm selon le modèle de Oliver et Pharr et selon le modèle de Saha et Nix



et Nix sur l'aluminium évaporé de l'INL est restreint, car le nanoindenteur DCM n'a pas permis de pénétrer à plus de 500 nm, ce qui correspond à environ 60% de l'épaisseur. Les essais à plus forte charge sur le module XP n'ont pas été réalisés car ce nanoindenteur a une résolution de mesure plus faible. L'extraction des propriétés plastiques par l'application simple du modèle de Oliver et Pharr donne des résultats exploitables : une décroissance initiale de la dureté, due à l'effet de taille par plasticité des gradients de déformation, est observée, suivie d'un léger plateau de stabilisation avant la croissance de celle-ci vers les valeurs du silicium. Nous en extrayons les valeurs de dureté de nos deux dépôts :

- $H = 0,7$  GPa pour l'aluminium dont l'épaisseur vaut 750 nm
- $H = 0,55$  GPa pour l'aluminium dont l'épaisseur vaut 1 500 nm

On peut noter que la dureté semble influencée par le substrat, le dépôt le moins épais ayant la valeur de dureté la plus forte. Cependant, une différence de propriétés plastiques n'est pas à exclure car les dépôts, bien que réalisés avec les mêmes conditions expérimentales, ne sont pas issus du même lot de fabrication (Alu-INL-PP pour le dépôt d'aluminium de 750 nm et Alu-INL-1007 pour le dépôt d'aluminium de 1 500 nm). Cette valeur de dureté conditionne les valeurs de modules extraites. Ces valeurs servent ensuite d'entrée pour extraire les modules d'élasticité selon le modèle de Saha et Nix. Les résultats sur ces mêmes films d'aluminium sont présentés en figure 3.20

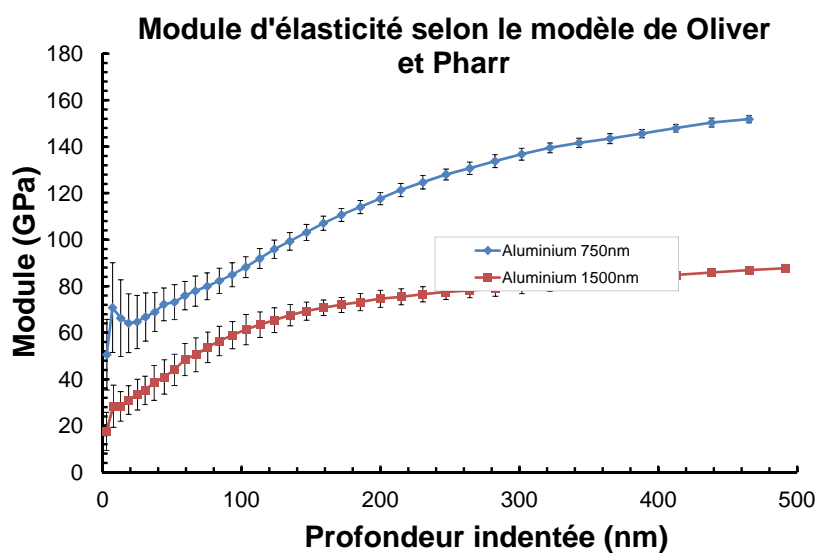
On constate une fois encore l'influence du substrat sur l'extraction du module d'élasticité par la méthode de Oliver et Pharr : le module converge plus rapidement vers le module du silicium sur le film d'aluminium de plus faible épaisseur. Concernant l'extraction du module d'élasticité, le modèle de Saha et Nix s'applique beaucoup mieux à nos films d'aluminium. On retrouve en effet la croissance - décroissance du module avec un plateau stabilisé jusqu'à une profondeur d'indentation de 20% de l'épaisseur du film, et ce pour les deux films d'aluminium de 750 nm et 1 500 nm. Par ailleurs, ces résultats permettent de valider l'applicabilité de la méthode en utilisant le coefficient  $\alpha$  (cf équation 3.25) tel qu'il fût introduit par King. Ce résultat est remarquable car il élargit le problème d'un indenteur plat modélisable en deux dimensions à un indenteur Berkovich triangulaire modélisable en trois dimensions indentant dans un film mince.

On retiendra donc comme valeurs de module pour ces deux aluminiums :

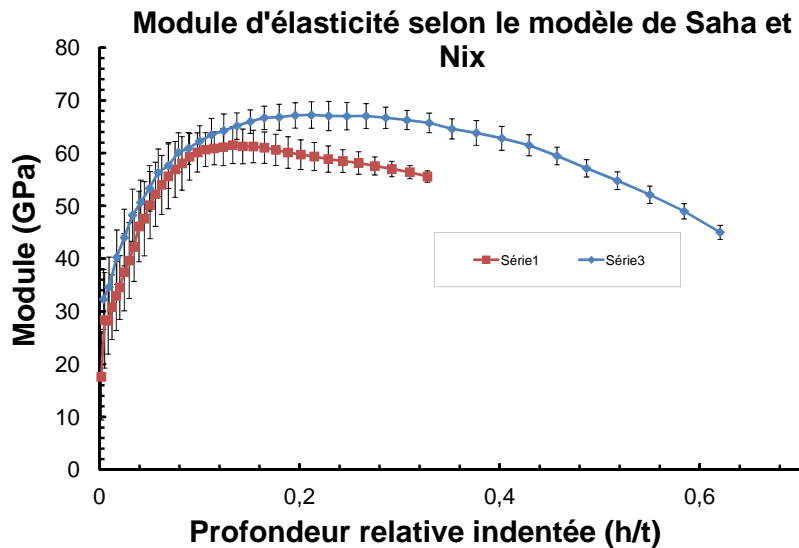
- $E = 67,2 \pm 1,0$  GPa pour l'aluminium épais de 750 nm
- $E = 61,5 \pm 1,3$  GPa pour l'aluminium épais de 1 500 nm

La différence entre ces deux valeurs de modules peut s'expliquer par deux hypothèses :

- le substrat a une influence sur l'extraction du module, en particulier parce que nous avons extrait la dureté avec la méthode de Oliver et Pharr. L'écart entre les modules s'expliquerait donc par l'écart entre les duretés ,
- il existe une différence de module liée au matériau, les deux dépôts étant intrinsèquement différents. Cette hypothèse sera étudiée à l'aide des analyses réalisées en microtraction et présentées dans le chapitre 4.



(a) Modules d'élasticité selon Oliver et Pharr



(b) Modules d'élasticité selon Saha et Nix

**FIGURE 3.20** – Modules d'élasticité de deux films d'aluminium évaporé de 750 nm et 1 500 nm selon le modèle de Oliver et Pharr et selon le modèle de Saha et Nix

## 3.4 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DES COUCHES AUTOPORTANTES

### 3.4.1 Outils de mesure des propriétés mécanique des couches autoportantes

#### 3.4.1.1 La traction

Le dispositif utilisé pour les essais de microtraction est une platine conçue à l'origine par le SiMaP de Grenoble. Son principe, détaillé dans la thèse de Cédric Segueineau [Seg09], est basé sur le principe du cric de voiture. Une vis sans fin permet d'écartier les deux mors de manière symétrique et permet ainsi une traction biaxiale. La figure 3.21 représente la platine utilisée au CNES pour effectuer des essais de traction sur couches minces autoportantes. Les choix technologiques retenus sont ceux d'un dépôt usiné à la forme d'une éprouvette sur un wafer rigide en silicium, qui contient douze éprouvettes. Ce wafer est ensuite gravé afin de libérer les éprouvettes tout en les entourant d'un cadre en silicium afin d'assurer la rigidité de la puce et permettre sa manipulation sans endommager la partie autoportante du dépôt. La figure 3.22 représente deux puces avec au centre la partie utile de l'éprouvette de traction. Le déroulement de l'essai se divise en quatre étapes, représentées sur la figure 3.23 :

1. montage de l'échantillon entre les mors,
2. serrage de l'échantillon,
3. découpage du cadre en silicium,
4. essai de traction.

L'essai se déroule en deux temps : l'opérateur rapproche les mors afin de déterminer le point où la force est nulle (éprouvettes en tension), puis l'essai de traction démarre.

#### 3.4.1.2 Le gonflement de membrane

Cette méthode consiste à mesurer la déformation d'une membrane encastrée sur les bords en fonction de la pression appliquée (figure 3.24) pour en déduire, après ajustement d'un modèle sur les points expérimentaux, le module d'élasticité et la contrainte résiduelle du matériau constituant la membrane (matériau supposé homogène et isotrope). Le banc développé à l'INL (figure 3.25) permet d'appliquer une pression dans la gamme  $[0 - 1]$  bar sur des membranes de taille millimétrique et dont l'épaisseur peut aller de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. La résolution sur la mesure de la pression est de 1 mbar. La précision est estimée à 2 ou 3 mbar. La pression est stable à  $\pm 1$  mbar le temps de la mesure (quelques secondes).

Pour une membrane carrée de côté  $2a$  et d'épaisseur  $t$ , la relation entre la pression appliquée  $P$  et la flèche maximale  $h$  mesurée au centre de la membrane est donnée par l'équation 3.34, valable dans le domaine des grandes déformations [VN92]. Dans cette équation,  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du matériau,  $\sigma_0$  est sa contrainte résiduelle. Pour une membrane carrée  $C_1$  est égal à 3,395. La fonction  $f(\nu)$  dépend du coefficient de Poisson selon la loi donnée par l'Équation

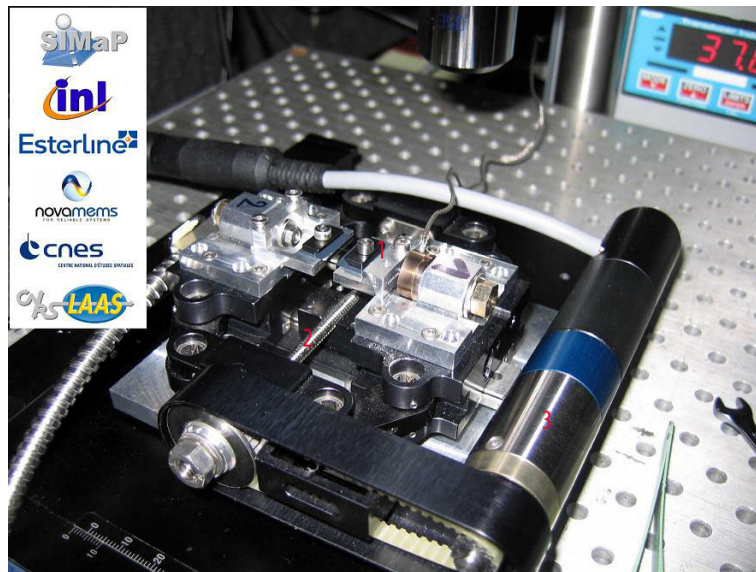


FIGURE 3.21 – Platine de microtraction. 1 : Mors, 2 : Vis sans fin, 3 : Moteur pas à pas.

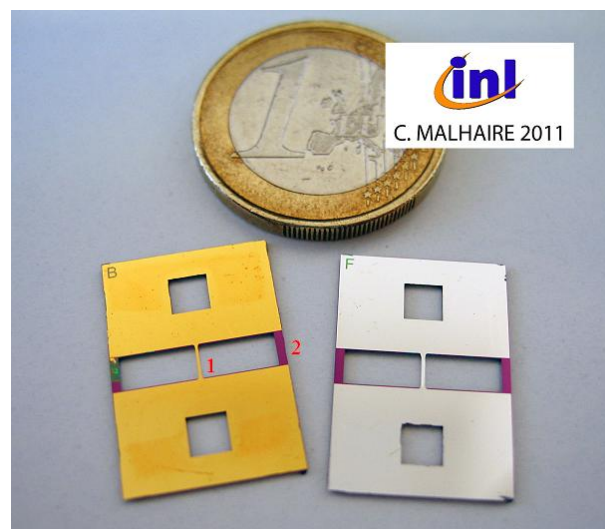


FIGURE 3.22 – Eprouvettes de microtraction en or et en aluminium. 1 : éprouvette, 2 : cadre en silicium.

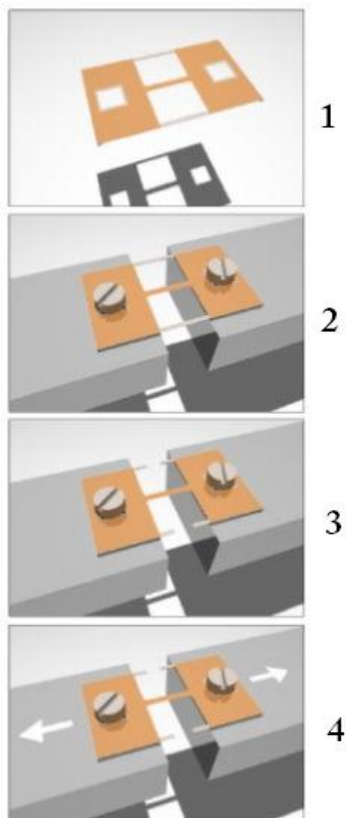


FIGURE 3.23 – Déroulement d'un essai de traction sur couches minces.

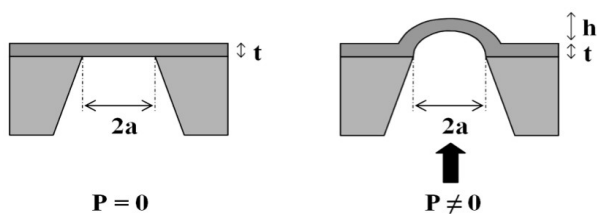


FIGURE 3.24 – Principe du gonflement de membranes

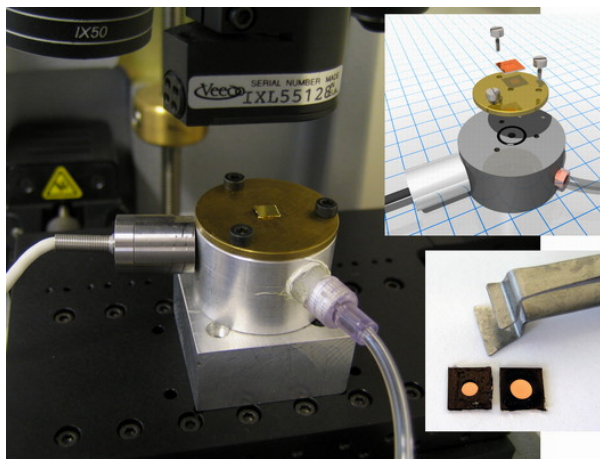


FIGURE 3.25 – Banc de gonflement de membranes avec porte-échantillon (en haut à droite), et deux membranes (en bas à droite).

3.35 [VN92]. La détermination du module d'élasticité  $E$  et de l'état de contrainte  $\sigma_0$  du matériau nécessite donc de connaître  $\nu$ . D'autre part, il est nécessaire expérimentalement d'avoir une relation  $P(h)$  suffisamment non linéaire pour déterminer  $E$ , ce qui implique qu'une pression suffisante puisse être appliquée à la membrane tout en restant dans le domaine élastique et en évitant les éventuels problèmes de délamination voire de rupture de la membrane.

$$P = C_1 \frac{t\sigma_0}{a^2} h + f(\nu) \frac{E}{1-\nu} \frac{t}{a^4} h^3 \quad (3.34)$$

$$f(\nu) = (0.8 + 0.062\nu)^{-3} \quad (3.35)$$

### 3.4.2 Fabrication des structures de test autoportantes

Les éprouvettes en aluminium pulvérisé ont été réalisées par la société AUXITROL. Les procédés de fabrication des éprouvettes de tractions et des membranes d'or et d'aluminium évaporés ont été développés par Christophe Malhaire (INL) et ont été publiés [Mal+09]. Nous sommes intervenus ponctuellement dans la réalisation de certaines de ces étapes lors de déplacements sur le site de l'INL.

#### 3.4.2.1 Etapes technologiques

La partie utile des éprouvettes de traction a pour dimensions : 3 mm de long, entre 200  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  de large et environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (épaisseur du dépôt souhaitée pour tous les films minces métalliques reportés dans ce manuscrit à l'exception de l'or électrodéposé dont l'épaisseur souhaitée était de 5  $\mu\text{m}$ ). Ces éprouvettes sont dotées d'un congé de raccordement qui permet de limiter les concentrations de contraintes. Le design et la fabrication de ces éprouvettes ont été publiés par C. Malhaire [Mal+09]. En ce qui concerne les membranes, celles d'environ 1 mm et 1,6 mm de côté ont été les seules étudiées car elles étaient très bien adaptées au grossissement du profilomètre optique (Wyko NT1100©) utilisé pour les caractériser.

**Procédé AUXITROL** Le procédé AUXITROL a été utilisé pour fabriquer les éprouvettes de traction d'aluminium pulvérisé, dont le dépôt a été réalisé au LAAS (Alu-AUXITROL), ainsi que les éprouvettes d'aluminium pulvérisé dont le dépôt a été réalisé au CRP-GL (Alu-CRPGL). Le procédé AUXITROL repose sur une mise en forme du dépôt (face avant) par gravure chimique et sur une gravure humide par KOH du silicium (face arrière). Les étapes de ce procédé sont représentées sur la figure 3.26. Le wafer de silicium est tout d'abord préparé par la croissance et le dépôt d'une bi-couche  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ , qui servent de couche d'arrêt à la gravure KOH (étapes 1 et 2). Le métal est ensuite déposé sur toute la plaque avant d'être gravé pour dessiner les éprouvettes (étapes 3 à 5). La face-arrière est ensuite usinée grâce à la gravure KOH (étapes 6 à 9), et l'éprouvette est finalement libérée de la bi-couche  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  par RIE. La vitesse de gravure du silicium par le KOH est comprise entre 0,5  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  à 2  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , pour une plage de température d'utilisation de 70 °C à 90 °C. Cependant, son rapport d'anisotropie de gravure des plans (111) par rapport aux plans (100) est de 100 :1. Autrement dit, le KOH grave les plans

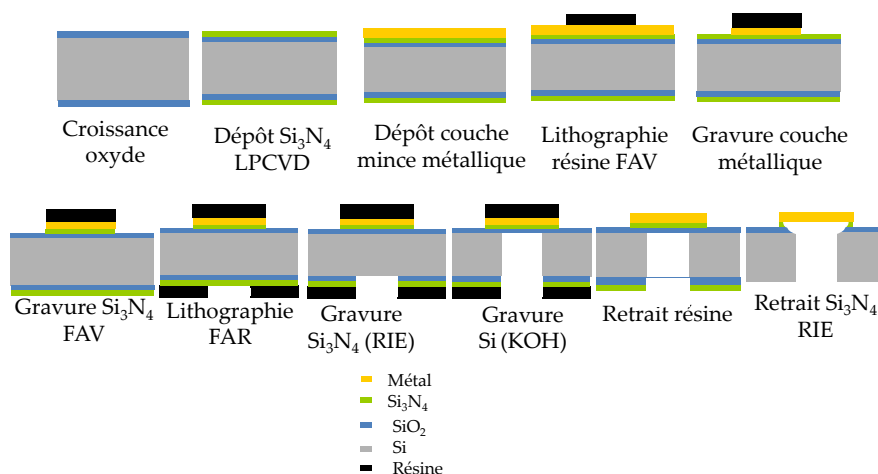
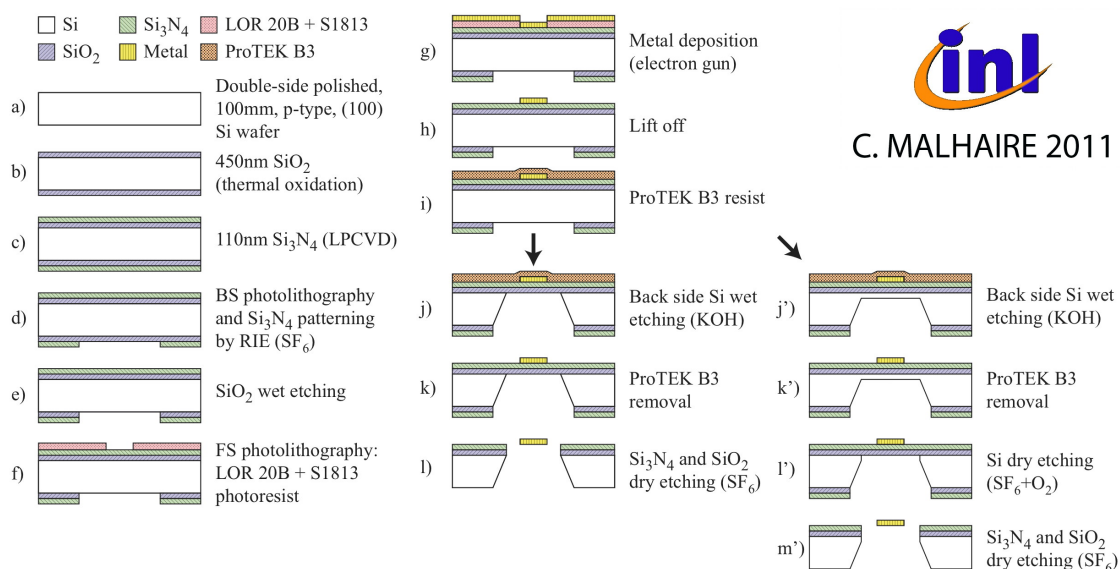


FIGURE 3.26 – Etapes technologiques de fabrication des structures de test AUXITROL.

(111) cent fois plus vite que les plans (100). Ce phénomène provoque un angle de gravure du silicium de  $54,7^\circ$  [SR+98]. Dans la mesure où les gravures se font en face arrière, et dans la mesure où le contrôle géométrique se doit d'être précis en face avant, il est nécessaire de prévoir dans la conception des masques une ouverture plus grande que celle qui est prévue afin de tenir compte de la déviation de  $54,7^\circ$ .

**Procédé INL** Une vue schématique des différentes étapes technologiques pour la réalisation des éprouvettes d'or ou d'aluminium est donnée en figure 3.27. Le procédé se distingue de celui présenté précédemment par l'utilisation de la technique du « *lift-off* » pour définir la géométrie de la poutre et par l'utilisation d'une résine de masquage spéciale résistant à l'agent de gravure du silicium. Les masques relatifs à la conception des éprouvettes de traction sont reportés en annexe A.7. Une vue schématique des différentes étapes technologiques pour la réalisation des éprouvettes d'or et d'aluminium est donnée en figure 3.27. Les dépôts  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LPCVD) (oxyde thermique), d'épaisseurs respectives 110 nm/450 nm ont été sous-traités à L'ESIEE. Les dépôts métalliques Al et Au ont été réalisés à l'INL (Mme Joëlle Grégoire, Assistante Ingénieur CNRS, et M. Khaled Ayadi, Assistant Ingénieur CNRS) par évaporation au canon à électrons dans un bâti Alcatel dont les principales caractéristiques sont résumées en figure 1.1 dans le premier chapitre. Dans les deux cas, l'expérience a montré qu'une fine couche d'accroche en chrome (quelques dizaines de nanomètres) était nécessaire. Sur les éprouvettes de traction, il est nécessaire de « patterner » (mise en forme par lithographie) la face avant pour dessiner les motifs des éprouvettes.

Pour la réalisation des structures en or évaporé, la bi-couche  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  a été au préalable gravée en face avant, l'or étant beaucoup moins sensible que l'aluminium à la solution de gravure du silicium (KOH). Néanmoins, l'expérience montre qu'il est nettement préférable de garder cette bi-couche pour former une couche d'arrêt franche lors de la gravure par KOH du silicium. La face avant métallisée du substrat est protégée du KOH grâce à un porte-échantillon spécial (non représenté). En plus de cette protection, il s'est avéré nécessaire d'utiliser une résine spéciale résistant au KOH (ProTek B3) en face



**FIGURE 3.27** – Etapes technologiques nécessaires à la fabrication des éprouvettes de traction (INL).

avant du substrat. Ainsi, même en cas d'infiltration accidentelle de la solution de KOH en face avant (fuite par le porte-échantillon, rupture de membrane, cassure du substrat), la couche métallique est protégée. L'inconvénient est que cette résine est assez difficile à enlever à l'acétone et qu'on ne peut pas l'enlever sur des structures fragiles (phénomène de tension de surface lorsque la plaque est plongée dans l'acétone qui provoque la casse immédiate des structures). C'est pourquoi la libération complète des micro-poutres est faite en trois étapes :

- première attaque très longue (plus de 24 heures à 70 °C) pour ne laisser que quelques microns de silicium derrière la membrane qui reste suffisamment rigide pour subir les prochaines étapes technologiques,
- enlèvement de la résine de protection en face avant et découpe des échantillons,
- gravure sèche (RIE) du silicium restant ( $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ ) puis de la bi-couche  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  ( $\text{SF}_6$ ).

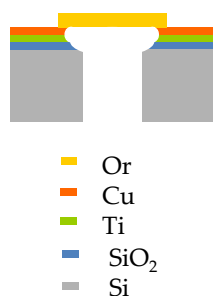
Il faut noter que la couche d'accroche n'a pas été enlevée étant donnée la difficulté à graver sélectivement les différents métaux.

La technologie de réalisation des membranes est proche de celle servant à produire les micro-éprouvettes de traction. Mais contrairement au cas des éprouvettes, un dépôt pleine plaque est réalisé en face avant, éliminant ainsi une étape dans le procédé de fabrication.

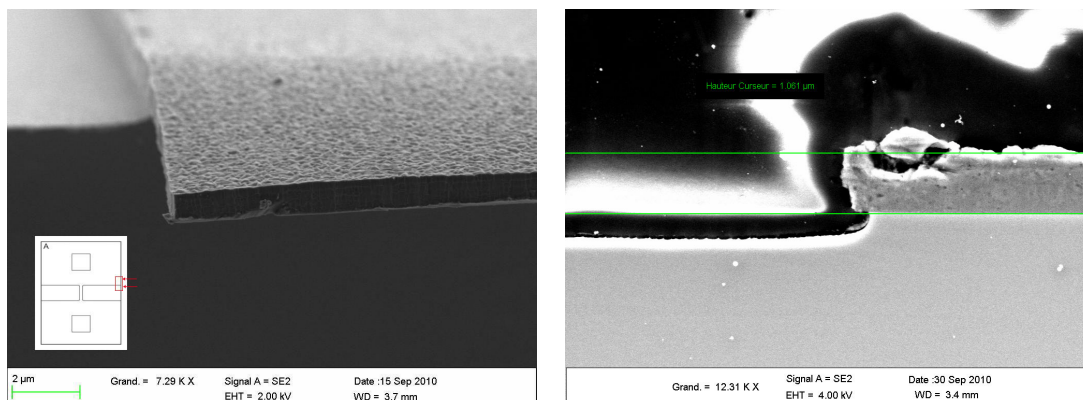
La cinétique et l'uniformité de gravure en fond de cavité ne sont pas les mêmes que pour une gravure en surface ce qui rend cette étape délicate. Des gravures successives sont cumulées et l'échantillon est contrôlé au microscope optique après chaque remise à l'air.

**Procédé LAAS** Le procédé de fabrication des éprouvettes en or électrolytique du LAAS est semblable au procédé INL concernant la méthode de mise en forme du dépôt. A la place de la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , une couche de titane et une couche de cuivre d'environ 50 nm chacune, sont déposées avant la couche d'or afin d'en améliorer l'accroche. Ce dernier est déposé par « *lift-off* ». Le silicium est gravé par la méthode de la gravure





**FIGURE 3.28** – Structure finale des éprouvettes d'or électrolytique fabriquées au LAAS.



(a) Coupe transverse d'aluminium pulvérisé gravé par acide

(b) Profil de gravure d'une éprouvette de micro-traction en aluminium pulvérisé

**FIGURE 3.29** – Comparaison entre le dépôt non gravé et le dépôt gravé en solution après patterning.

réactive ionique profonde (DRIE pour « *Deep Reactive Ion Etching* »)[Mal00][McA+01]. Les couches d'accroche sont gravées avec des acides sélectifs vis à vis de l'or. Le détail de la procédure a été publié dans la thèse de Cédric Segueineau [Seg09]. La structure finale est représentée en figure 3.28 : il s'agit d'un empilement Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-Cu-Au. La structure autoportante est a priori de l'or pur, sans les couches d'accroche.

### 3.4.2.2 Analyse technologique des procédés

**Procédé AUXITROL** La gravure chimique est la méthode utilisée par la société AUXITROL pour mettre en forme le dépôt. La figure 3.29 présente un flanc de gravure observé au niveau du bras de maintien de l'éprouvette (sur le coté) et sa comparaison avec une coupe sur ce même flanc de gravure.

La figure 3.29(b) illustre la bonne perpendicularité des flancs de gravure. Des essais de mesure directe au profilomètre mécanique sur cette zone ONT été menés afin de déterminer l'épaisseur des éprouvettes. On remarque aussi sur cette figure que le silicium est surgravé au pied de l'aluminium. Cette surgravure est probablement due à l'étape de gravure RIE en face avant utilisée pour enlever la bi-couche d'oxyde-nitride de silicium. Cette surgravure est problématique car elle fausse la mesure de l'épaisseur de l'éprouvette, capitale pour un bon calcul des propriétés mécaniques.

Dans ce procédé, la mesure des épaisseurs a été effectuée après l'essai de traction en

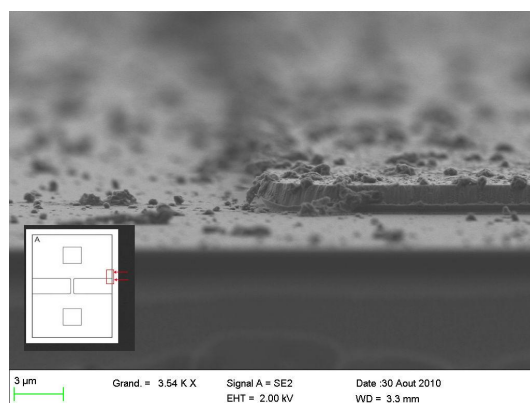


FIGURE 3.30 – Bord de puce d’une éprouvette de microtraction.

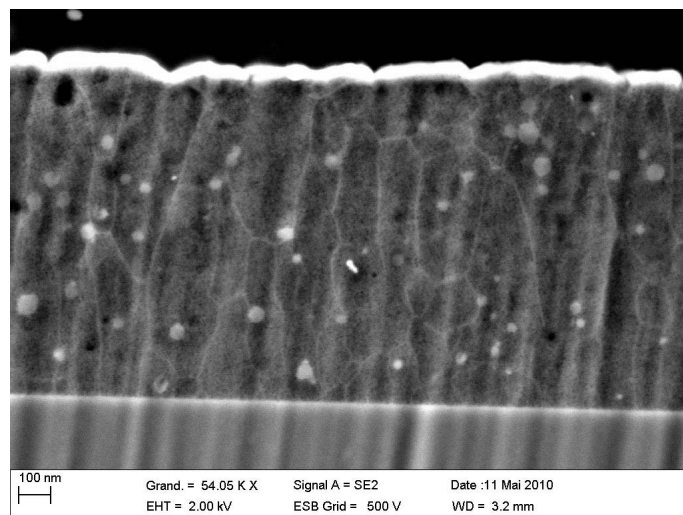
gravant une partie du dépôt avec une solution acide. Pour cela, une goutte de résine a été déposée sur la puce de sorte à ne recouvrir qu’une partie du dépôt, un recuit à 120 °C pendant 1 min30 s a ensuite été réalisé pour polymériser la résine. Le dépôt non recouvert a été gravé avec une solution composée d’acide phosphorique, d’acide nitrique et d’eau. Ce mélange est supposé ne pas graver le silicium, ou la bi-couche d’oxyde-nitride. Le critère d’arrêt de la gravure est visuel, et est établi lors du changement de couleur de la couche par rinçage à l’eau déionisée. La résine est ensuite enlevée avec de l’acétone, et une mesure au profilomètre mécanique permet de mesurer l’épaisseur du dépôt en mesurant la hauteur de marche du front de gravure. L’hypothèse faite pour valider cette mesure est que l’épaisseur du dépôt est homogène entre un bord de puce et son centre où se situe la partie utile de l’éprouvette (espacement entre les deux d’environ 1 cm).

**Procédé INL** La figure 3.30 représente le dépôt d’aluminium évaporé pleine plaque par procédé « *lift-off* » à la jonction entre le dépôt et le substrat, au niveau d’un bras de maintien en silicium. On remarque ici la présence de nombreux débris sur le dépôt et sur le substrat, probablement issus de la résine PROTEK®. Le profil de gravure est légèrement incliné, mais le procédé « *lift-off* » a l’avantage de ne pas utiliser un agent de gravure spécifique pour chaque matériau à mettre en forme. De plus, la non utilisation d’acide évite la surgravure du substrat. Par conséquent, la hauteur mesurée au profilomètre mécanique (sur les poutres directement après l’étape de « *lift-off* ») correspond à l’épaisseur exacte du dépôt. Par ailleurs, la légère inclinaison de ce profil n’empêche pas la mesure d’épaisseur par profilométrie mécanique.

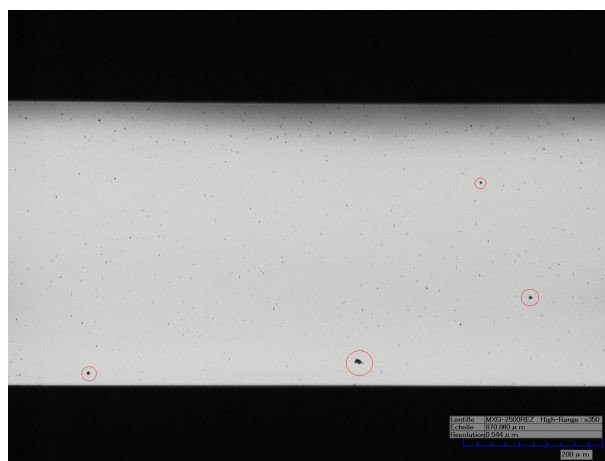
### 3.4.3 Résultats expérimentaux sur aluminium pulvérisé et évaporé

#### 3.4.3.1 Aluminium pulvérisé

Nous allons tout d’abord nous intéresser aux dépôts d’aluminium pulvérisé, fabriqués par la société AUXITROL, et référencés Alu-AUX-W1 et W2. Le dépôt a été effectué au LAAS selon les conditions mentionnées dans le tableau 2.3. Les structures ont été libérées par gravure KOH suivie d’une gravure par RIE. Les analyses des dépôts sur substrats ont confirmé l’absence d’une structure bi-couche oxyde-nitride de silicium, comme illustré



**FIGURE 3.31** – Coupe transversale de l'aluminium pulvérisé sur substrat.



**FIGURE 3.32** – Photo au microscope optique d'une éprouvette d'aluminium pulvérisé juste avant l'essai de traction. Mise en évidence de porosités (cercles rouges).

dans la figure 3.31. La couche de silicium est située au bas de la figure 3.31, suivie au centre de la couche d'aluminium et en haut de la colle carbone (qui charge au voisinage du dépôt, d'où la bande blanche à l'interface entre la colle et la couche d'aluminium). Les points blancs sur la couche de silicium sont des résidus de polissage.

Les éprouvettes présentent des porosités de quelques dizaines de micromètres, comme l'illustre la photo de la figure 3.32. Ces porosités sont en général de bons candidats à l'initiation et la propagation des fissures.

Un exemple de courbe de traction réalisée sur ces éprouvettes est présenté en figure 3.33. Cette courbe de traction, représentative de l'ensemble des éprouvettes exploitables dans le wafer, est une courbe typique d'un aluminium massif faiblement allié. On peut noter en particulier que l'allongement à rupture atteint environ 20%. Si ce niveau d'allongement est assez caractéristique de l'aluminium massif, il est relativement élevé pour une couche mince submicronique d'aluminium par rapport aux résultats traditionnellement reportés dans la littérature [EPP04][Hua+01][KH97][GJBD87]. Une autre caractéristique, similaire à ce qui peut être observé avec l'aluminium massif faiblement allié, est la présence d'un effet des bandes de Luders. Cet effet se manifeste par la présence d'un

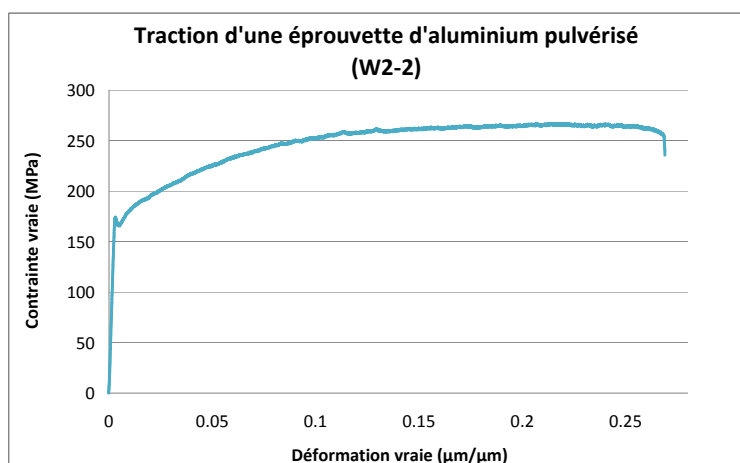


FIGURE 3.33 – Courbe de traction d'un aluminium pulvérisé AUXITROL (Alu-AUX-0912).

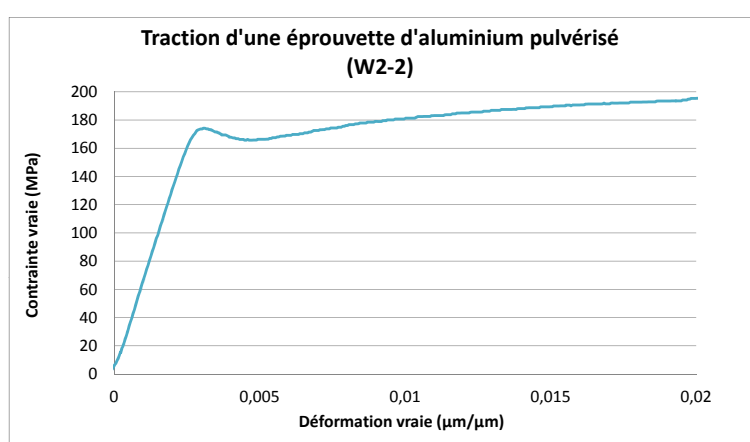


FIGURE 3.34 – Agrandissement de la courbe d'aluminium pulvérisé Alu-AUX-0912

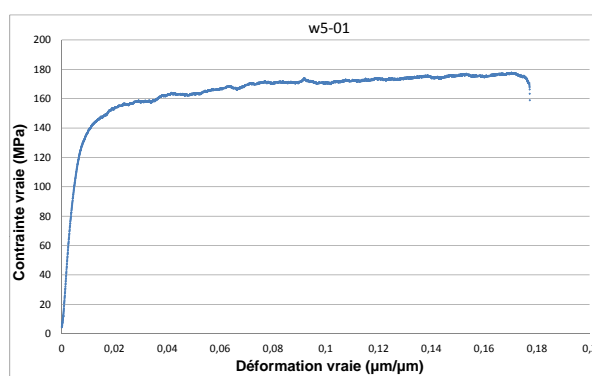
décrochement de la contrainte après la phase élastique, comme illustré sur la figure 3.34, qui est un agrandissement de la figure 3.33. Ces courbes ont permis d'extraire le module d'élasticité  $E$ , la limite d'élasticité  $\sigma_y$ , la contrainte maximale  $\sigma_u$  et le coefficient d'écrouissage de Ramberg-Osgood. Ces paramètres sont déterminés par régression logarithmique sur la loi de Ramberg-Osgood (cf. §3.1.2). Les résultats sont reportés dans le tableau 3.3 (intervalle de confiance à 95% calculés selon la formule de Student). Les éprouvettes ne figurant pas dans ce tableau sont des éprouvettes qui ont cassé au montage, ou qui présentaient trop de défauts pour être exploitées. Le module d'élasticité vaut en moyenne  $68,2 \pm 0,2$  GPa. Cette valeur est très proche de la valeur bibliographique de l'aluminium massif (68,0 GPa) [DC98].

Le deuxième type d'aluminium pulvérisé provient du CRP-GL. Trois lots différents, avec des conditions différentes de fabrication résumées dans le tableau 2.3, ont ainsi été testés. Les épaisseurs de ces éprouvettes ont été mesurées après essai par gravure acide sur les bords de puce.

Un exemple de courbe de traction d'un échantillon du lot CRP-W5 est représenté en figure 3.35. Comme pour les dépôts d'aluminium AUXITROL, les échantillons de ce lot présentent une transition élasto-plastique nette, et un allongement à rupture élevé

**Tableau 3.3** – Extraction des paramètres mécanique des essais de traction sur Alu-AUX-W1 et Alu-AUX-W2.

Référence	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_r$	$N$
w1-04	70,6	166,2	237,5	0,070	5,7
w1-05	65,3	146,5	241,4	0,132	5,1
w1-06	74,0	166,9	276,5	0,205	6,6
w1-10	63,9	145,1	222,3	0,098	5,8
w2-01	69,8	169,6	213,3	0,030	9,2
w2-02	71,1	179,0	288,5	0,267	8,0
w2-03	65,1	167,7	273,6	0,263	7,5
w2-04	66,2	161,3	264,1	0,135	6,3
w2-06	70,6	192,2	298,9	0,174	7,7
w2-08	65,6	165,5	254,0	0,108	6,0
Moyenne	$68,2 \pm 0,2$	$166 \pm 10$	$257 \pm 21$	$0,148 \pm 0,058$	$6,80 \pm 0,91$

**FIGURE 3.35** – Courbe de traction d'un aluminium évaporé CRP-GL-W5-1

(aux alentours de 20%). La figure 3.36 représente une courbe de traction d'un échantillon issu du lot CRP-GL-W8. La transition élasto-plastique est là encore bien marquée, mais l'érouissage est faible (contrainte constante en phase plastique). L'allongement à rupture est de l'ordre de 3 à 4%, largement plus faible que le wafer 5.

L'ensemble des propriétés mécaniques des deux lots CRP-GL W5 et W8 est reporté dans le tableau 3.4.

Le module d'élasticité, sur l'ensemble des deux lots, est très faible. Sur le lot CRP-GL-W5, le module d'élasticité est dépendant de sa position sur la wafer : les éprouvettes de la rangée centrale (éprouvettes 4 à 8 cf. Annexe A.7) ont un module d'élasticité deux fois plus élevé que le reste du wafer.

### 3.4.3.2 Aluminium évaporé

Nous nous intéressons ici au dépôt d'aluminium évaporé dont les structures de test ont été réalisées à l'INL. La particularité de ce lot est de disposer, en plus des structures de traction, de membranes pour l'étude des contraintes internes par la méthode du gonflement de membrane. En ce qui concerne la traction, nous disposons de deux lots d'éprouvettes, une sans couche d'accroche en chrome (Alu-INL-1007) et l'autre avec une couche d'accroche en chrome (Alu-INL-1103). Concernant le gonflement de membranes, nous disposons d'un wafer de bi-couche aluminium - chrome.

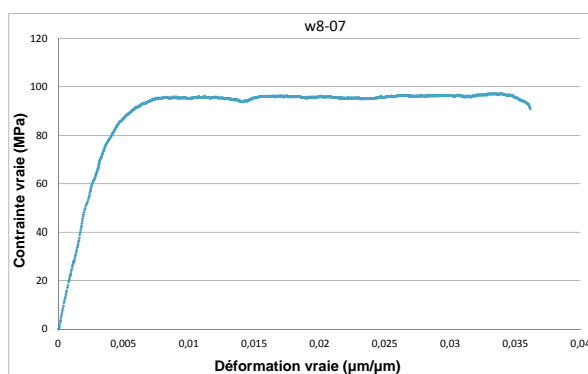


FIGURE 3.36 – Courbe de traction d'un aluminium évaporé CRP-GL-W8-7

Tableau 3.4 – Extraction des paramètres mécaniques des essais de traction sur Alu-CRPGL-W5 et Alu-CRPGL-W8.

Référence	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_u$	$N$
CRP-GL-W5-01	24,1	125	178	0,177	18,0
CRP-GL-W5-02	17,0	112	155	0,215	15,6
CRP-GL-W5-03	16,6	118	150	0,183	18,6
CRP-GL-W5-04	20,6	125	181	0,205	16,5
CRP-GL-W5-05	42,8	102	150	0,192	11,9
CRP-GL-W5-06	43,2	95	154	0,215	12,0
CRP-GL-W5-08	47,6	98	158	0,163	9,9
CRP-GL-W5-09	36,4	96	151	0,205	10,8
CRP-GL-W5-10	25,8	96	145	0,171	12,2
CRP-GL-W5-11	24,1	119	179	0,205	12,4
CRP-GL-W5-12	20,7	116	173	0,235	11,6
Moyenne	$29,0 \pm 7,5$	$109 \pm 8$	$161 \pm 9$	$0,197 \pm 0,014$	$13,1 \pm 1,8$
CRP-GL-W8-04	11,0	95	130	0,047	11,8
CRP-GL-W8-05	29,1	85	111	0,037	9,7
CRP-GL-W8-06	30,1	90	99	0,035	13,3
CRP-GL-W8-07	23,4	91	97	0,036	
Moyenne	$23,4 \pm 9,6$	$90 \pm 4$	$109 \pm 16$	$0,039 \pm 0,006$	$11,6 \pm 2,0$

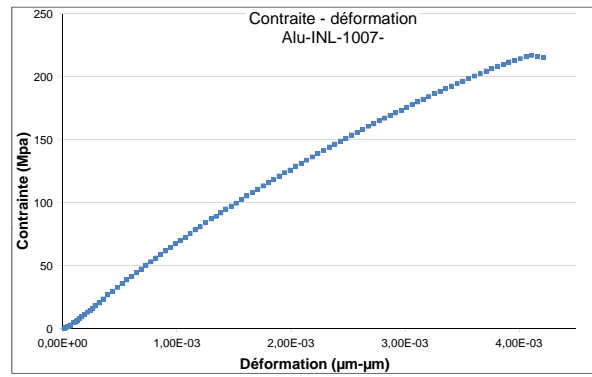


FIGURE 3.37 – Courbe de traction d'un aluminium Alu-INL-1007.

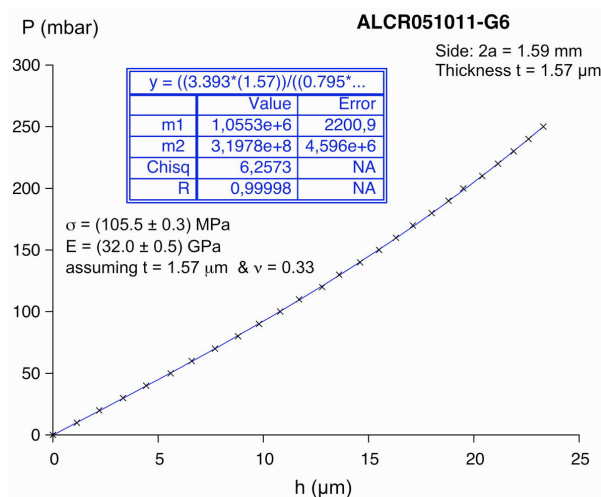
Tableau 3.5 – Extraction des paramètres mécaniques des essais de traction sur Alu-INL-1007 et Alu-INL-1103.

Référence	$E$ (GPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_r$
Alu-INL-1007-a	65,1	224	0,004 8
Alu-INL-1007-b	66,9	218	0,004 2
Alu-INL-1007-e	56,7	189	0,004 6
Alu-INL-1007-f	62,1	169	0,003 4
Alu-INL-1007-j	52,9	143	0,003 8
Alu-INL-1007-k	51,3	188	0,004 6
Alu-INL-1007-c	46,4	177	0,005 3
Alu-INL-1007-d	52,4	192	0,005 7
Moyenne	$59,2 \pm 6,8$	$187 \pm 30$	$0,004 2 \pm 0,000 5$
Alu-INL-1103-a	100,2	351	0,003 8
Alu-INL-1103-e	104,2	306	0,003 3
Moyenne	$102 \pm 6$	$328 \pm 70$	$0,003 5 \pm 0,000 7$

L'épaisseur de chaque éprouvette est mesurée au profilomètre mécanique avant la gravure en face arrière du silicium. Cependant l'épaisseur de chrome (pour le lot Alu-INL-1103) étant incluse dans cette mesure, nous avons mesuré l'épaisseur de chrome sur un bord de plaque, et faisons l'hypothèse que celle-ci est constante sur l'ensemble du wafer. La courbe figurant en figure 3.37 est un exemple de courbe de traction obtenue pour l'ensemble des deux lots INL.

Contrairement à l'aluminium AUXITROL, le comportement de cet aluminium présente une phase plastique très réduite, proche du comportement d'un matériau fragile. Par conséquent, nous n'avons pas pu extraire la limite d'élasticité et le coefficient d'écrouissage. Le tableau 3.5 recense les paramètres mécaniques extraits de l'ensemble des courbes de traction des éprouvettes exploitables, les autres ayant cassé au montage sur la platine en raison de leur fragilité, ou présentant des défauts qui ne permettent pas d'exploiter les résultats. Les éprouvettes 1007-c et d sont des éprouvettes recuites, et seront présentées plus en détail ultérieurement.

Le module d'élasticité du lot Alu-INL-1007 vaut  $59,2 \pm 6,8$  GPa (sans les éprouvettes recuite c et d), et est donc légèrement plus faible que le module de son homologue massif. En ce qui concerne le module d'élasticité du lot Alu-INL-1103 (bi-couche aluminium et chrome), une loi des mélanges permet de remonter à une valeur de  $E = 78$  GPa. Cette



**FIGURE 3.38** – Exemple de courbe  $P = f(h)$  par gonflement de membrane (INL).

valeur de module est cependant élevée par rapport au module de l'aluminium massif. La contrainte maximale de ce lot est quant à elle beaucoup plus élevée que la contrainte maximale du lot 1007 (sans chrome) :  $328 \pm 70 \text{ MPa}$  pour le lot avec chrome contre  $187 \pm 30 \text{ MPa}$  pour le lot sans chrome. Cette différence peut s'expliquer par le renforcement mécanique dû à la présence de cette couche de chrome, dont la contrainte maximale théorique est  $282 \text{ MPa}$  pour le chrome massif [DC98]. Cette valeur bibliographique ne suffit pas à expliquer une contrainte maximale aussi élevée, et la mesure des propriétés mécaniques du chrome évaporé submicronique avec la même technique de caractérisation est indispensable pour mieux comprendre son influence dans le matériau bi-couche aluminium - chrome.

Le niveau de contrainte de ces films a été mesuré par la méthode du gonflement de membranes (cf. §3.4.1.2) sur une bi-couche aluminium-chrome. La figure 3.38 montre un exemple de courbe  $P = f(h)$ , avec  $P$  la pression et  $h$  la flèche mesurée. Trois membranes carrées de 1,1 mm de côté et trois membranes de 1,59 mm, et dont l'épaisseur est  $1,57 \text{ μm}$ , ont été testées. Le module extrait vaut environ 41 GPa. Ce module est plus faible que le module mesuré en microtraction. Il est cependant difficile de comparer les deux méthodes, car les deux dépôts, bien qu'issus du même mode de dépôt avec les mêmes conditions, ne sont pas du même lot de fabrication. Ce résultat est inattendu car la couche de chrome ( $E = 282 \text{ GPa}$ ) devrait rehausser la valeur du module. La contrainte résiduelle extraite est en tension, et vaut :  $\sigma_0 = 80 \text{ MPa}$ .

### 3.4.4 Or électrolytique et or évaporé

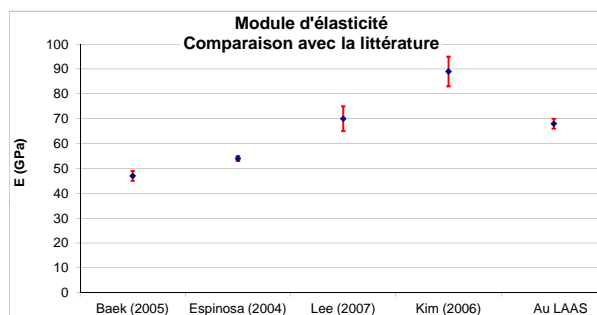
#### 3.4.4.1 Or électrolytique

Les propriétés mécaniques de l'or électrolytique sont présentées dans la thèse de Cédric Segueineau [Seg09]. Nous en reprenons ici les résultats afin de les corrélérer avec les propriétés microstructurales, présentées dans le §2.2.2. Des essais de nanoindentation, microtraction et gonflement de membranes ont été réalisés sur ces échantillons. Les propriétés mécaniques mesurées par chacun de ces dispositifs sont reportées dans le tableau 3.6. Les



**Tableau 3.6** – Propriétés mécaniques de l'or électrolytique mesurée par nanoindentation, micro-traction et gonflement de membranes

Moyen d'essai	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	H (MPa)	$\sigma_0$ (MPa)
Nanoindentation	$68,8 \pm 1,6$	$312 \pm 6$	$0,935 \pm 1,9\%$	
Microtraction	$80,1 \pm 4,8$	$310 \pm 25$		
Bulge-test	66 - 62			180

**FIGURE 3.39** – Comparaison de  $E$  avec quatre auteurs de la littérature.

essais de nanoindentation ont été réalisés sur une profondeur comprise entre 235 nm et 245 nm, afin de s'affranchir des effets du substrat [Seg09]. Concernant le gonflement de membranes, seules deux membranes ont pu être analysées et interprétées, car le dépôt, dans son ensemble, a une mauvaise adhérence sur le substrat. S'il est possible de prendre en compte cette perte partielle d'adhérence en microtraction, le gonflement de membrane est pour sa part beaucoup plus sensible à la qualité des encastremements.

Le module d'élasticité de l'or électrolytique mesuré en microtraction est plus élevé que celui mesuré en nanoindentation :  $80,1 \pm 4,8$  GPa en traction contre  $68,8 \pm 1,6$  GPa en nanoindentation (environ 7% d'écart). Ces valeurs sont aussi très proches du module d'élasticité de l'or massif ( $77,2$  GPa[DC98]). Les modules d'élasticité ont été comparés avec la littérature (cf. figure 3.39) [EPP04][Bae+05][Kim+06][Lee+07]. La limite d'élasticité vaut  $312 \pm 6$  MPa mesurée en nanoindentation (relation de Tabor :  $H = 3\sigma_y$ ), et  $309 \pm 24$  MPa mesurée en microtraction. Cette quasi égalité montre que la relation de Tabor s'applique bien au cas de l'or électrolytique. Cette limite d'élasticité est presque trois à quatre fois plus grande que la limite d'élasticité de l'or massif, 120 MPa étant la contrainte maximale de celui-ci. Enfin, le coefficient d'écrouissage mesuré selon la loi de Ramberg-Osgood vaut  $17,7 \pm 2,1$ .

#### 3.4.4.2 Or évaporé

L'or évaporé a été testé par gonflement de membranes et par microtraction. Des essais de nanoindentation ont été réalisés en pointe Berkovich mais la faible épaisseur du dépôt n'a pas permis de s'affranchir des effets du substrat.

La figure 3.40 représente une courbe de traction d'or évaporé. La transition élasto-plastique est bien marquée sur cet exemple. Cependant, certaines valeurs de  $\sigma_y$  à 0.02% n'ont pas été identifiées à cause des faibles allongements mis en jeu.

Les propriétés mécaniques mesurées par microtraction sont reportées dans le tableau 3.7. Les éprouvettes 2 à 6 ont été gravées par RIE en face arrière afin d'enlever le chrome,

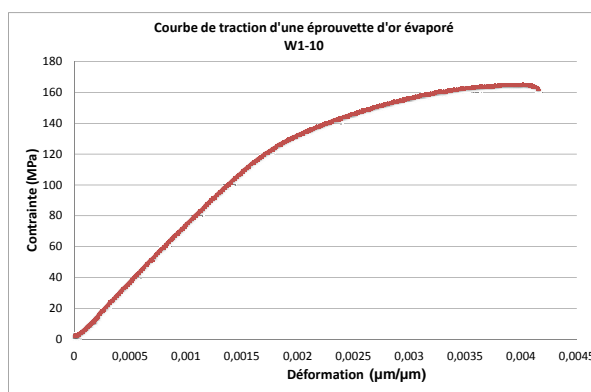


FIGURE 3.40 – Exemple de courbe de traction sur or évaporé Au-INL-1105-W1-09.

Tableau 3.7 – Propriétés mécaniques de l'or évaporé mesurées par la microtraction.

	Référence	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_r$	$N$
Sans Cr	w1-02	67,6	106,9	108,9	0,004 72	12,2
	w1-03	66,0		122,0	0,002 67	13,6
	w1-05	72,7	71,8	164,7	0,003 77	19,1
	w1-06	74,0	145,0	145,5	0,004 38	9,8
Moyenne		$70,1 \pm 4,1$	$108 \pm 46$	$135 \pm 27$	$0,003 9 \pm 0,001 0$	$13,7 \pm 4,4$
Au +Cr	w1-07	73,9	154,3	159,9	0,004 12	10,0
	w1-09	73,9		171,1	0,003 80	11,9
	w1-10	74,4	124,3	165,1	0,004 17	8,9
	w1-11	71,8		174,6	0,003 89	13,1
	w1-12	76,9		162,9	0,003 62	
Moyenne		$74,2 \pm 1,8$	154,3	$167 \pm 6$	$0,003 9 \pm 0,000 2$	$11,0 \pm 2,1$

le critère d'arrêt de la gravure se faisant sous microscope optique en examinant le changement de couleur. Les éprouvettes 7 à 12 ont une couche de chrome en face arrière. L'épaisseur de chrome a été mesurée sur des coupes MEB : elle vaut 60 nm environ.

Le module d'élasticité mesuré vaut en moyenne  $70,1 \pm 4,1$  GPa pour les éprouvettes sans chrome et  $74,2 \pm 1,8$  GPa avec chrome. Ces valeurs sont proches du module d'élasticité de l'or massif. Contrairement à l'aluminium évaporé, l'or évaporé a une phase plastique quantifiable. La contrainte maximale vaut en moyenne  $135 \pm 27$  MPa pour l'or sans chrome en face arrière, et  $167 \pm 6$  MPa pour l'or avec du chrome. L'allongement à rupture est le même pour l'or avec et sans chrome : 0,0039. Quant au coefficient d'écrouissage selon la loi de Ramberg-Osgood, il vaut respectivement  $13,7 \pm 4,4$  et  $11,0 \pm 2,1$  sans et avec la couche de chrome. Ces différences de module, de contrainte maximale et de coefficient d'écrouissage sont dues ici à la présence du chrome, qui représente environ 5% de la couche. Une loi des mélanges selon le critère de Voigt donne une valeur de module de 65 GPa, valeur légèrement plus faible que le module de l'or massif. L'allongement à rupture ne varie pas : son initiation doit se produire dans la couche d'or et se propager à la couche de chrome.

Les analyse en gonflement de membrane ont permis de mesurer les propriétés mécaniques suivantes : le module d'élasticité est estimé à 62 GPa, et la contrainte résiduelle vaut 114 MPa

---

**CONCLUSION DU CHAPITRE 3**


---

Ce chapitre a présenté les éléments de bases pour comprendre la mécanique des couches minces métalliques. En particulier, les notions de contraintes - déformation, les lois de comportement ou encore la notion de dislocation ont été introduites et vont permettre de comparer et de comprendre les comportements des différents types d'aluminium et d'or, dont les dépôts et les microstructures ont été présentés dans le chapitre 1. Nous étudierons en particulier l'impact de ces microstructures sur l'écoulement des dislocations.

Les différents moyens de caractérisation ont aussi été présentés, à savoir la nanoindentation, la microtraction et le gonflement de membranes. La finalité du chapitre 4 est d'utiliser ces trois moyens d'essais afin d'apporter des informations complémentaires sur le comportement mécanique des couches minces analysées, mais aussi de valider les mesures des paramètres mécaniques en effectuant des tests croisés (« *cross-test* » en anglais) sur le même matériau.

Les propriétés mécaniques des couches minces d'aluminium et d'or ont été mesurées à l'aide de ces trois bancs de tests. Nous retenons les propriétés mécaniques listées dans le tableau 3.8.

**Tableau 3.8** – *Propriétés mécaniques des couches minces d'or et d'aluminium.*

Référence	Moyen d'essai	$E$ (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\varepsilon_r$ (%)	$N$	$\sigma_{res}$ (MPa)
Alu-AUXITROL	Traction	$68,2 \pm 0,2$	$166 \pm 10$	$257 \pm 21$	$14,8 \pm 5,8$	$6,80 \pm 0,91$	
Alu-CRPGL-W5	Traction	$29,0 \pm 7,5$	$109 \pm 8$	$161 \pm 9$	$19,7 \pm 1,4$	$13,1 \pm 1,8$	
Alu-CRPGL-W8	Traction	$23,4 \pm 9,6$	$90 \pm 4$	$109 \pm 16$	$3,9 \pm 0,6$	$11,6 \pm 2,0$	
Alu-INL-1007	Indentation	$61,5 \pm 1,3$	166				
	Traction	$59,2 \pm 6,8$		$187 \pm 30$	$0,42 \pm 0,05$		
Alu-INL-1103	Traction	$102 \pm 6$		$328 \pm 70$	$0,35 \pm 0,07$		
Alu-INL-GM	Membrane	41					80
Au-LAAS	Indentation	$68,8 \pm 1,6$	$312 \pm 6$				
	Traction	$80,1 \pm 4,8$	$310 \pm 25$			$17,7 \pm 2,1$	
	Membrane	64					180
Au-INL sans Cr	Traction	$70,1 \pm 4,1$	$108 \pm 46$	$135 \pm 27$	$0,39 \pm 0,10$	$13,7 \pm 4,4$	
Au-INL avec Cr	Traction	$74,2 \pm 1,8$	154,3	$167 \pm 6$	$0,39 \pm 0,02$	$11,0 \pm 2,1$	
Au-INL-GM avec CR	Membrane	62					114

---

**RÉFÉRENCES**

---

- [Bae+05] C.W. BAEK et al. « Measurement of the mechanical properties of electroplated gold thin films using micromachined beam structures ». Dans : *Sensors and Actuators A : Physical* 117.1 (2005), p. 17–27.
- [CR10] W.D. CALLISTER et D.G. RETHWISCH. *Materials Science and Engineering*. 7<sup>e</sup> éd. Wiley, 2010.
- [DC98] J.R. DAVIS et ASM International. Handbook COMMITTEE. *Metals handbook*. Metals Handbook. ASM International, 1998. ISBN : 9780871706546. URL : <http://books.google.fr/books?id=IpEnvBtSfPQC>.
- [DGN86] MF DOERNER, DS GARDNER et WD NIX. « Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques ». Dans : *Journal of Materials Research* 1.06 (1986), p. 845–851.
- [DN86] MF DOERNER et WD NIX. « A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments ». Dans : *Journal of Materials Research* 1.04 (1986), p. 601–609.
- [ECA12] ECAM. <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/meb/images/imagesmeb/CUPUL2.jpg>. 2012.
- [EPP04] HD ESPINOSA, BC PROROK et B. PENG. « Plasticity size effects in free-standing submicron polycrystalline FCC films subjected to pure tension ». Dans : *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52.3 (2004), p. 667–689.
- [GJBD87] A.J. GRIFFIN JR, F.R. BROTZEN et C.F. DUNN. « Mechanical properties and microstructures of Al-1% Si thin film metallizations ». Dans : *Thin Solid Films* 150.2-3 (1987), p. 237–244.
- [Hal51] EO HALL. « The deformation and ageing of mild steel : II Characteristics of the Lüders deformation ». Dans : *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951), p. 742.
- [Her+01] EG HERBERT et al. « On the measurement of stress–strain curves by spherical indentation ». Dans : *Thin Solid Films* 398 (2001), p. 331–335.
- [HSZ89] R. HILL, B. STORAKERS et AB ZDUNEK. « A theoretical study of the Brinell hardness test ». Dans : *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 423.1865 (1989), p. 301–330.
- [Hua+01] J.M. HUANG et al. « Mechanical design and optimization of capacitive micromachined switch ». Dans : *Sensors and Actuators A : Physical* 93.3 (2001), p. 273–285.
- [KH97] Y.S. KANG et P.S. HO. « Thickness dependent mechanical behavior of submicron aluminum films ». Dans : *Journal of Electronic Materials* 26.7 (1997), p. 805–813.
- [Kim+06] KS KIM et al. « Relationship between mechanical properties and microstructure of ultra-fine gold bonding wires ». Dans : *Mechanics of materials* 38.1 (2006), p. 119–127.

- [Kin87] RB KING. « Elastic analysis of some punch problems for a layered medium ». Dans : *International Journal of Solids and Structures* 23.12 (1987), p. 1657–1664.
- [Lee+07] D. LEE et al. « Microfabrication and mechanical properties of nanoporous gold at the nanoscale ». Dans : *Scripta materialia* 56.5 (2007), p. 437–440.
- [LC06] J. LEMAITRE et J.L. CHABOCHE. *Mécanique des matériaux solides*. 2<sup>e</sup> éd. DUNOD, 2006.
- [MA07] O MACIEJAK et P AUBERT. « Mesure de dureté par nano-indentation ». Dans : *Techniques de l'ingénieur* (2007).
- [Mal+09] C. MALHAIRE et al. « Experimental setup and realization of thin film specimens for microtensile tests ». Dans : *Review of Scientific Instruments* 80 (2009), p. 023901.
- [Mal00] N. MALUF. *An introduction to microelectromechanical systems engineering*. Microelectromechanical systems series. Artech House, 2000. ISBN : 9780890065815.
- [Mat80] JR MATTHEWS. « Indentation hardness and hot pressing ». Dans : *Acta metallurgica* 28.3 (1980), p. 311–318.
- [May+06] P.H. MAYRHOFER et al. « Microstructural design of hard coatings ». Dans : *Progress in materials science* 51.8 (2006), p. 1032–1114.
- [McA+01] SA MCAULEY et al. « Silicon micromachining using a high-density plasma source ». Dans : *Journal of physics d : applied physics* 34 (2001), p. 2769.
- [Mey08] E. MEYER. « Untersuchungen über Härteprüfungen und Härte ». Dans : *Zeits. Ver. Dt. Ing* 52 (1908), p. 82–85.
- [NS28] AL NORBURY et T. SAMUEL. « The recovery and sinking-in or piling-up of material in the Brinell test, and the effects of these factors on the correlation of the Brinell with certain other hardness tests ». Dans : *J. iron steel Inst* 117 (1928), p. 673–87.
- [Nye85] J.F. NYE. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. 2<sup>e</sup> éd. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.
- [OP92] W.C. OLIVER et G.M. PHARR. « Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments ». Dans : *Journal of materials research* 7.6 (1992), p. 1564–1583.
- [Pet53] NJ PETCH. « The cleavage strength of polycrystals ». Dans : *J. Iron Steel Inst* 174.1 (1953), p. 25–28.
- [SN02] R. SAHA et W.D. NIX. « Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation ». Dans : *Acta Materialia* 50.1 (2002), p. 23–38.
- [Seg09] C. SEGUINEAU. « Caractérisation micromécanique de matériaux en couche mince destinés aux micro-et nano-technologies ». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [SR+98] L. SHON-ROY et al. *Advanced Semiconductor Fabrication Handbook*. Integrated Circuit Engineering, 1998.

- 
- [Sne65] I.N. SNEDDON. « The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile ». Dans : *International Journal of Engineering Science* 3.1 (1965), p. 47–57.
- [Sur12] Laboratoire Analyse de SURFACE. [www.analyses-surface.com/IMG/jpg/rupture-fragile6.jpg](http://www.analyses-surface.com/IMG/jpg/rupture-fragile6.jpg). 2012.
- [Tak00] S. TAKEUCHI. « The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals ». Dans : *Scripta Materialia(USA)* 44.8 (2000), p. 1483–1487.
- [TC04] SC TJONG et H. CHEN. « Nanocrystalline materials and coatings ». Dans : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 45.1-2 (2004), p. 1–88.
- [VN92] JJ VLASSAK et W.D. NIX. « A new bulge test technique for the determination of Young’s modulus and Poisson’s ratio of thin films ». Dans : *Journal of Materials Research* 7.12 (1992), p. 3242–3249.



## CHAPITRE 4

# CORRÉLATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES ET MÉCANIQUES DES COUCHES MINCES MÉTALLIQUES

---





---

**INTRODUCTION DU CHAPITRE 4**

---

Ce chapitre a pour objectif la corrélation entre les propriétés microstructurales de nos couches minces présentées dans le chapitre 2 et la mesure de leurs propriétés mécaniques, présentée dans le chapitre 3.

Les points microstructuraux analysés sont la taille de grain, évaluée par EBSD sur la surface des échantillons et par mesure directe sur les coupes transverses, le nombre de grains dans l'épaisseur, le type de structure, la composition chimique, la texture cristallographique et l'épaisseur du dépôt. Ceux ci sont corrélés directement avec les propriétés élastiques et plastiques de nos matériaux.

Plusieurs points seront examinés :

- la validité de la relation de Hall-Petch dans le cas des couches minces
- l'influence de la texture sur les propriétés élastiques
- l'influence de la diffusion du silicium ou des couches d'accroche sur les propriétés mécaniques

Des recuits ont été réalisés, et ont deux objectifs :

- faire évoluer les microstructures,
- évaluer l'impact du changement microstructural sur les propriétés mécaniques

## 4.1 ALUMINIUM PULVÉRISÉ ET ÉVAPORÉ

### 4.1.1 Aluminium pulvérisé

#### 4.1.1.1 Aluminium AUXITROL

L'aluminium AUXITROL est pour rappel un dépôt d'aluminium pulvérisé de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ, ayant une structure de type T. Une diffusion du silicium du substrat à travers la couche a été détectée sans pouvoir être quantifiée.

Nous présentons tout d'abord les corrélations entre les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques et microstructurale de l'aluminium AUXITROL. Une légère dépendance du module en fonction de l'épaisseur pourrait être identifiée (cf. figure 4.1), mais un coefficient de régression linéaire de 0,3 ne nous permet pas de conclure quant à une éventuelle influence de l'épaisseur sur le module d'élasticité.

Nous étudions la séparation des effets de l'épaisseur de la couche et des effets des joints de grains selon le modèle de Venkatraman [VB92]. Ce modèle avait été présenté pour des essais de mesure de contrainte par courbure de wafer sur des couches minces d'aluminium pulvérisé dont l'épaisseur variait entre 1  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ . La limite d'élasticité peut être décomposée en deux contributions : la composante liée au renforcement par l'épaisseur  $\sigma_t$  et la composante de Hall-Petch  $\sigma_{gb}$ .

$$\sigma_y = \sigma_t + \sigma_{gb} = \frac{m}{t} + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (4.1)$$

avec  $t$  l'épaisseur du dépôt,  $m$  un coefficient de corrélation linéaire entre  $\sigma_y$  et  $1/t$ ,  $K$  la constante de Hall-Petch et  $d$  la taille de grain moyenne. La figure 4.2 représente l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de l'épaisseur pour l'ensemble des courbes de traction du lot d'aluminium AUXITROL. Nos résultats sont comparés avec les travaux de Venkatraman [VB92] et les travaux de Kang [KH97] dans le tableau 4.1. Notre valeur de  $m$  est environ deux fois plus grande que celle des travaux de Venkatraman. Quant à la valeur de  $\sigma_{gb}$ , celle-ci est absurde car négative. Ces résultats surprenants peuvent s'expliquer de deux manières. Tout d'abord, les variations de limite d'élasticité sont effectivement importantes sur une si petite plage de variation d'épaisseur. Ceci implique que l'erreur sur la détermination de la pente a un impact très marqué sur la détermination de l'ordonnée à l'origine. Il faut ensuite noter que notre structure est de type T : la structure est inhomogène, et une réduction de l'épaisseur implique la sollicitation d'une

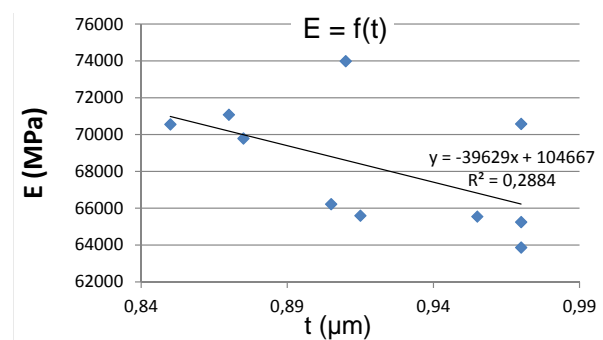


FIGURE 4.1 – Evolution du module d'élasticité de l'aluminium AUXITROL en fonction de l'épaisseur.

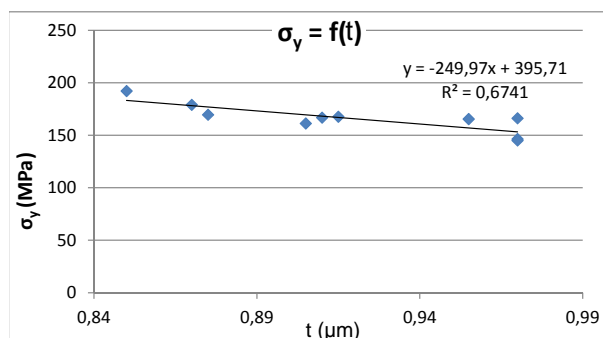


FIGURE 4.2 – Evolution de la limite d'élasticité de l'aluminium AUXITROL en fonction de l'épaisseur.

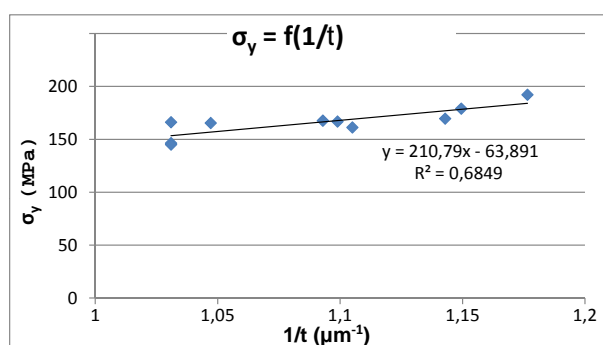


FIGURE 4.3 – Evolution de la limite d'élasticité de l'aluminium AUXITROL en fonction de l'inverse de l'épaisseur.

Tableau 4.1 – Comparaison de  $m$  et de  $\sigma_{gb}$  avec Venkatraman et Kang.

Référence	$m$ (MPa· $\mu\text{m}$ )	$\sigma_{gb}$ (MPa)
Aluminium AUXITROL	211	- 64
Venkatraman	83	80
Kang	13	175

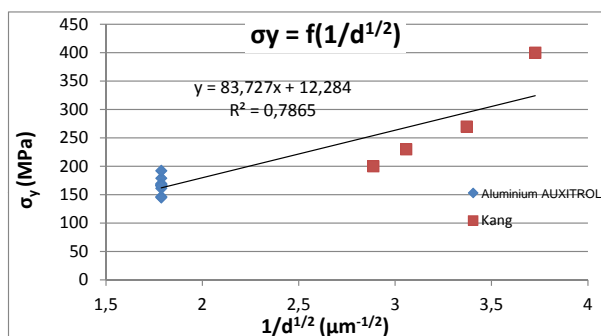


FIGURE 4.4 – Limite d'élasticité en fonction de  $1/d^{1/2}$ .

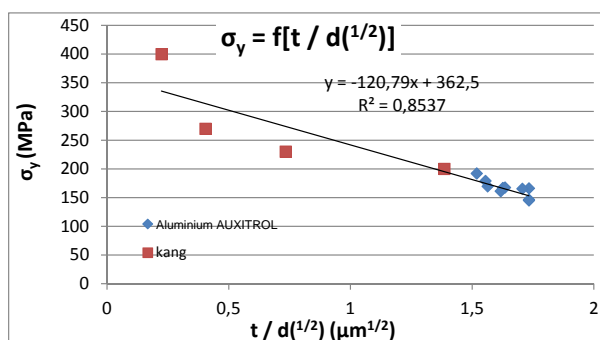


FIGURE 4.5 – Limite d'élasticité en fonction de  $t/d^{1/2}$ .

fraction beaucoup plus importante de joints de grains lors de la traction. Il est ainsi possible que la composante  $\sigma_{gb}$  soit dans ce cas dépendante de l'épaisseur.

La taille de grain mesurée sur en coupe transverse (déterminée avec le logiciel ImageJ sur un bord de plaque) vaut en moyenne  $310 \pm 70$  nm. La figure 4.4 représente l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de  $1/d^{1/2}$ . Les travaux de Kang [KH97], obtenus sur aluminium pulvérisé de 100 nm à 500 nm d'épaisseur, sont présentés pour comparaison dans la même figure. La relation de Hall-Petch semble bien vérifiée (coefficient de régression à 0,79). Cependant, cette relation est ici établie pour une taille de grain constante sur l'ensemble de nos échantillons (famille de points à gauche de la courbe de la figure 4.4). Nous avons ensuite voulu comparer l'effet combiné de l'épaisseur et de la taille de grain en normalisant : nous représentons en figure 4.5 l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de  $(t/d^{1/2})$ . Nous constatons que cette représentation permet une meilleure corrélation que la relation impliquant la seule taille de grain (coefficient de régression à 0,85 contre 0,79 précédemment). Nous avons utilisé cette représentation sur des dépôts qui ont peu de grains dans l'épaisseur (de 1 à 3,5 pour l'aluminium AUXITROL si on divise l'épaisseur par la taille de grain moyenne). Il faut cependant tenir compte du fait que le nombre de grains dans l'épaisseur pour les dépôts d'aluminium pulvérisé est plus élevé que ce que nous venons d'indiquer (environ 4-5 grains observés sur les coupes transverses car il s'agit d'une structure de type T). Au final, pour une structure de type T, la limite d'élasticité dépend à la fois de l'épaisseur et de la taille de grain, et il est difficile de décorréler les deux. Les structures de type T étant soumises à des contraintes en tension (cf. §1.4), il se peut que l'état de contrainte interne entre des éprouvettes d'épaisseurs différentes ne soit pas le même, et il est ainsi possible que le matériau s'écrasse lors du dépôt pour les plus faibles épaisseurs, augmentant ainsi la limite d'élasticité.

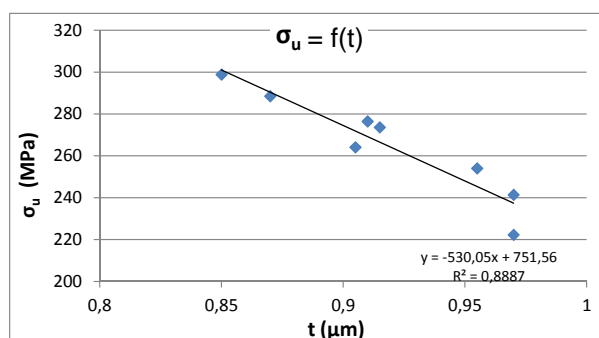


FIGURE 4.6 – Contrainte maximale en fonction l'épaisseur de l'aluminium AUXITROL.

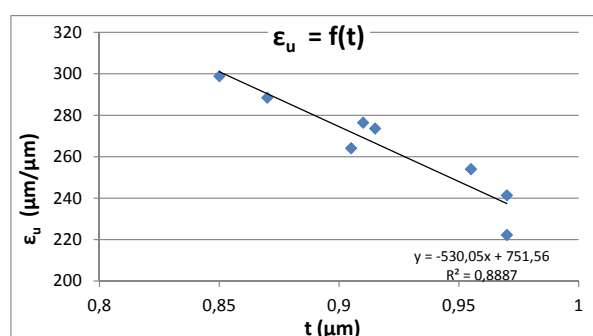


FIGURE 4.7 – Elongation à rupture en fonction l'épaisseur de l'aluminium AUXITROL.

La contrainte maximale évolue elle aussi en fonction de l'épaisseur (cf. figure 4.6). La dépendance est forte si l'on ne tient pas compte dans la régression des éprouvettes présentant de gros défauts (W1-04 et W2-01) : le coefficient de régression linéaire est de 0,89. Nous supposons que cette dépendance est due aux joints de grains qui bloquent les dislocations et empêche l'écoulement plastique de la matière, retardant la rupture. Cette tendance se confirme sur l'élongation à rupture, qui suit exactement la même évolution (cf. figure 4.7)

Nous présentons en figure 4.8 l'évolution du coefficient d'érouissage de Ramberg-Osgood en fonction de l'épaisseur. Ce coefficient d'érouissage diminue si l'épaisseur augmente. Autrement dit, la capacité du matériau à s'érouir augmente avec l'épaisseur. L'érouissage étant la plupart du temps lié à la présence des joints de grains, qui sont un obstacle à l'écoulement des dislocations, ce résultat est en accord avec la théorie car la proportion de joints de grains augmente quand l'épaisseur diminue sur les structures de type T. Les valeurs mesurées du coefficient d'érouissage (entre 5 et 9) sont proches de celles que l'on trouve dans la littérature pour de l'aluminium à 7% de silicium [TSC00] (entre 7 et 9).

Aucun précipité n'a été identifié pour l'aluminium AUXITROL sur les vues au MEB de la surface libre de l'aluminium (figure 2.11) ou sur ses coupes transverses (figure 2.13). On peut donc supposer que la couche mince d'aluminium n'a pas de précipités, ou que ceux-ci sont suffisamment petits pour ne pas être détectables par les équipements utilisés et les méthodes de préparation mises en œuvre. Si l'on se réfère au modèle de blocage des dislocations par précipitation présenté au §3.2.2, deux cas de figure se présentent :

1. il n'y a pas de précipités : le seuil de plasticité des dépôts d'aluminium AUXITROL est a priori situé dans la partie gauche de la courbe de la figure 3.9, et la limite d'élasticité n'est pas augmentée,

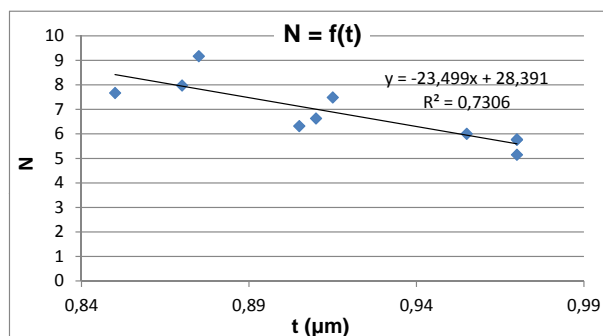


FIGURE 4.8 – Evolution du coefficient d'écroûissage en fonction de l'épaisseur

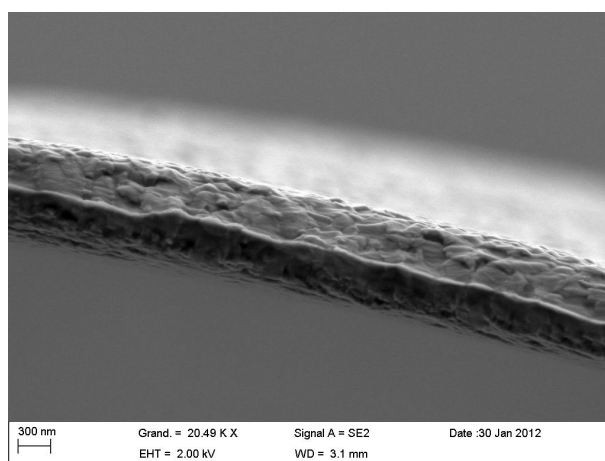


FIGURE 4.9 – Faciès de rupture d'une éprouvette d'aluminium AUXITROL

- les précipités sont de faible taille : il est nécessaire de connaître leur espacement moyen afin de connaître le régime de franchissement des dislocations ainsi que la contrainte nécessaire pour que les dislocations franchissent les précipités.

La figure 4.9 montre un faciès de rupture d'une éprouvette d'aluminium pulvérisé AUXITROL. Celui-ci confirme le caractère très ductile de ce type d'aluminium, avec des grains très déformés et la présence d'une zone de striction localisée au centre de l'éprouvette (dans l'épaisseur).

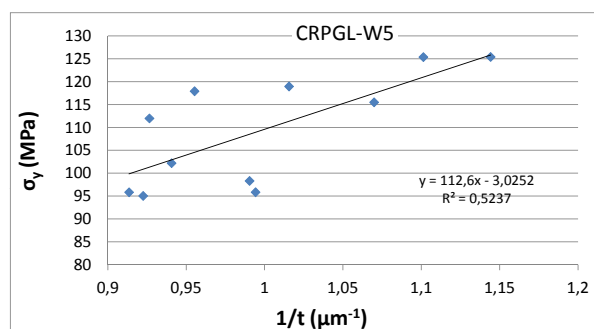
#### 4.1.1.2 Aluminium CRP-GL

Nous présentons ensuite la corrélation entre les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques de l'aluminium pulvérisé au CRP-GL.

Nous rappelons que le module d'élasticité des lots CRP-GL-W5 et CRP-GL-W8 mesuré par microtraction vaut respectivement  $29,0 \pm 7,5$  GPa et  $23,4 \pm 9,6$  GPa. Il est assez difficile d'expliquer un module d'élasticité si faible dans la mesure où les niveaux de contrainte sont proches des niveaux de contrainte des éprouvettes du lot AUXITROL. La cristallographie des dépôts ne peut pas fournir d'explication, car les analyses EBSD ont révélé que l'ensemble des trois lots CRP-GL sont cristallographiquement isotropes dans le plan du dépôt. Ces faibles valeurs de module sont peut-être un indicateur de faible densité du dépôt, mais cette hypothèse reste à confirmer. Une autre hypothèse, s'appliquant en particulier au lot CRP-GL-W8, est celle d'une faible cohésion intergranulaire. La surface de ces dépôts (cf. figure 2.11) semble en effet montrer une faible cohésion entre les grains (aspect poudreux, en particulier pour le lot CRP-GL-W8).

**Tableau 4.2** – Corrélation entre les différents paramètres géométriques et les propriétés mécaniques

	Longueur	Largeur	Epaisseur	E	$\sigma_y$	$\sigma_u$	eps_u	n_H	n_R
Longueur	1								
Largeur	0,31720845	1							
Epaisseur	0,16092291	0,10112984	1						
E	0,1284846	0,27430256	0,30070594	1					
$\sigma_y$	-0,18736982	-0,5122307	-0,71762116	-0,73656114	1				
$\sigma_u$	-0,24677248	-0,1748174	-0,88255035	-0,36011565	0,78566813	1			
$\epsilon_u$	-0,10397687	0,2813855	-0,16013264	-0,27380642	0,17007411	0,2829811	1		
n_H	0,01427588	0,79636715	-0,120753	0,51299044	-0,44057358	0,12636103	0,17565327	1	
n_R	-0,05269052	-0,77865354	-0,28617221	-0,70654987	0,74973086	0,27491969	-0,09688854	-0,87756963	1

**FIGURE 4.10** – limite d'élasticité en fonction de  $1/t$ .

Afin d'identifier les paramètres géométriques les plus influents sur les paramètres mécaniques, nous avons réalisé une analyse statistique de corrélation entre les différents paramètres du lot Alu-CRP-GL-W5. Le faible nombre d'éprouvettes du lot Alu-CRP-GL-W8 ne nous permet pas d'avoir une analyse statistique pertinente. Les résultats de cette analyse sont reportés dans le tableau 4.2. Comme pour les dépôts d'aluminium AUXITROL, l'épaisseur a une forte influence sur la limite d'élasticité et la contrainte maximale. Nous avons repris l'analyse de Venkatraman et évalué la taille de grain au MEB sur des coupes transverses (taille de grain déterminée ici manuellement en mesurant quelques grains, car les clichés MEB ne permettent pas de réaliser une analyse d'image avec imageJ) :  $d = 350$  nm. La figure 4.10 représente l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de  $1/t$ . On extrait de cette régression la pente  $m$  du modèle de Venkatraman [VB92] :  $m = 120$  MPa· $\mu\text{m}$ . Cette valeur est plus proche de celle évaluée par Venkatraman (environ 83 MPa· $\mu\text{m}$ ) que ne l'était la valeur relative aux aluminium AUXITROL. Il est probable que, la structure du dépôt de type III étant plus homogène, le modèle de Venkatraman s'applique, avec la composante  $\sigma_{gb}$  a priori indépendante de l'épaisseur. La figure 4.11 reprend le graphique de la figure 4.5 et y ajoute les données du lot CRP-GL-W5. La corrélation entre la limite d'élasticité et le paramètre  $t/d^{1/2}$  reste correcte, même si les paramètres du lot CRP-GL-W5 sont très proches de ceux de l'aluminium AUXITROL. Une étude complémentaire sur des dépôts plus épais et sur dépôt où il y a plus de grains dans l'épaisseur est à envisager pour étudier et compléter le modèle proposé.

La figure 4.12 représente le faciès de rupture d'une éprouvette du lot CRP-GL-W5 : celui-ci confirme le caractère ductile de la déformation liée à ce matériau. La striction est visible au centre du faciès de rupture, les grains sont déformés et sans cupules. On remarque de plus sur la face arrière de l'éprouvette (bas de figure, sous l'éprouvette) des résidus de gravure RIE. Ces artefacts n'ont probablement pas d'effet sur le comportement mécanique, car ceux ci sont dispersés sur la surface et en faible quantité sur la face arrière de l'éprouvette. Plus particulièrement ils participent à initier prématurément la rupture de l'éprouvette car les échantillons du lot CRP-GL-W5



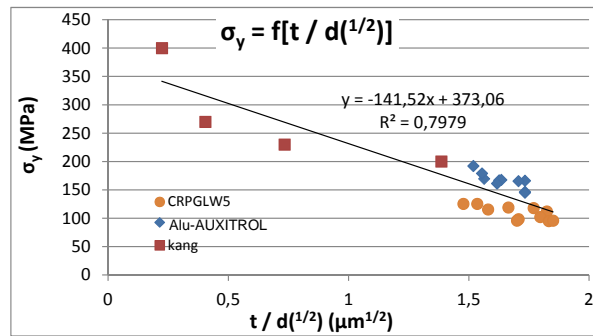


FIGURE 4.11 – Limite d'élasticité en fonction de  $t/d^{1/2}$ .

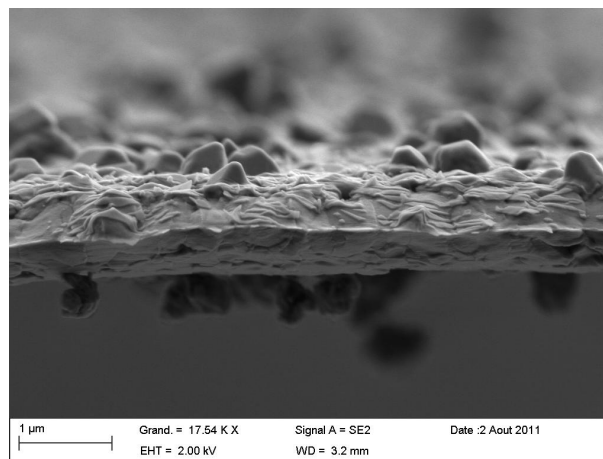


FIGURE 4.12 – Faciès de rupture ductile d'une éprouvette d'aluminium CRP-GL W5-3.

ont un allongement à rupture de 19%.

### 4.1.2 Aluminium évaporé

Le module d'élasticité des dépôts d'aluminium évaporé n'est pas dépendant de l'épaisseur, mais est dépendant de la largeur des éprouvettes (cf. figure 4.13). La grande particularité de ces films est l'absence de plasticité, d'autant plus inattendue qu'il s'agit d'un aluminium faiblement allié. Les déformations à rupture sont très faibles (ne dépassant pas 1%), mais la contrainte maximale est du même ordre de grandeur que celle que nous avons relevée sur l'aluminium pulvérisé AUXITROL. Cette faible élongation à rupture a déjà été relevée dans la littérature

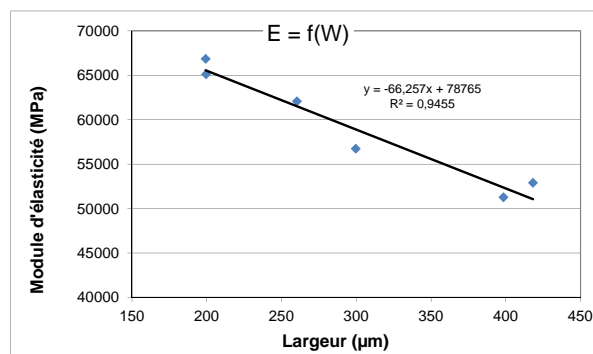
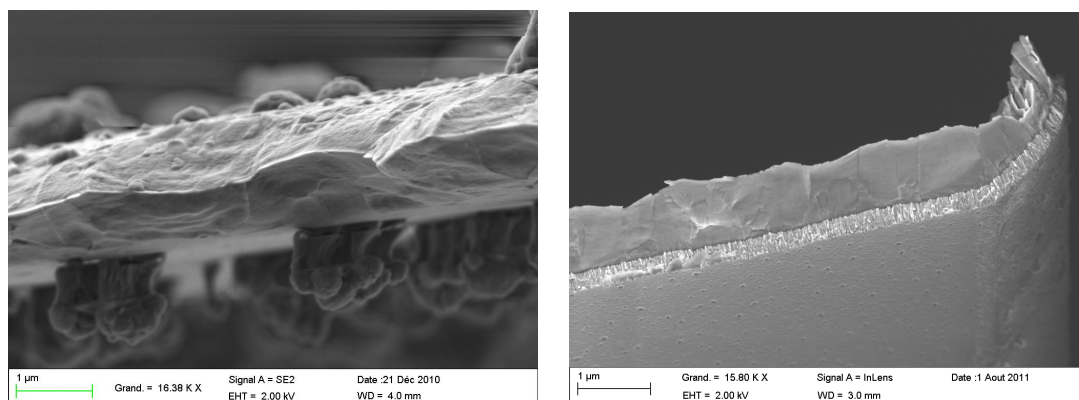


FIGURE 4.13 – Module d'élasticité en fonction de la largeur pour le lot Alu-INL-1007.



(a) Faciès de rupture d'un dépôt d'aluminium évaporé Alu-INL-1007.

(b) Faciès de rupture d'un dépôt d'aluminium-chrome évaporé Alu-INL-1103.

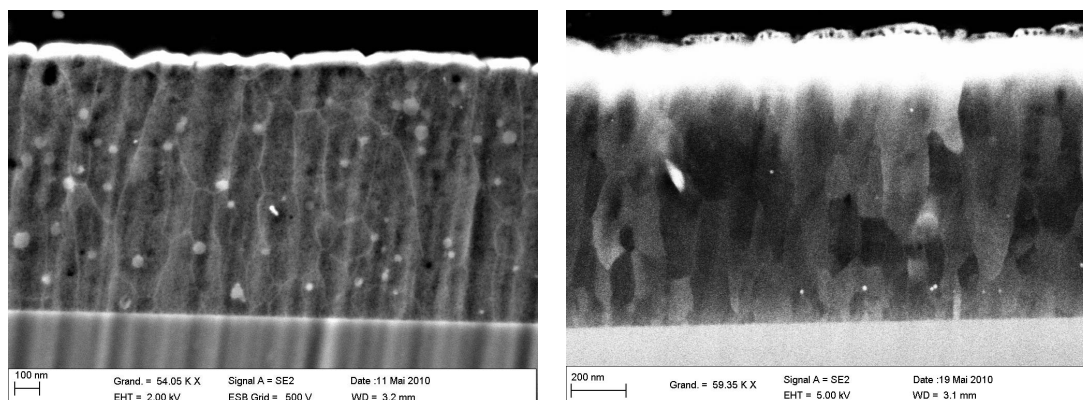
**FIGURE 4.14** – Observation en coupe transverse des dépôts d'aluminium évaporé Alu-INL-1007 et Alu-INL-1103.

[Gri86][Koc76] pour l'aluminium évaporé.

La figure 4.14(a) représente le faciès de rupture d'une éprouvette du lot Alu-INL-1007. Celui-ci présente une zone de striction en son centre. Ce faciès est celui d'une rupture ductile. Ce résultat est conforme à la nature de l'aluminium (cristal cubique à faces centrées [Lem04]), mais ne permet pas d'expliquer son comportement mécanique fragile. Des résidus de gravure RIE en face arrière sont aussi visibles (partie basse de l'image), et des résidus de résine sont aussi présents sur la face avant de l'éprouvette. La figure 4.14(b) représente le faciès de rupture d'une éprouvette du lot Alu-INL-1103. Celui-ci présente un faciès de rupture fragile intragranulaire : la rupture est nette, sans déformation, sans striction, et traverse les grains. Ce faciès de rupture est inattendu, dans la mesure où il s'agit du même type de couche mince d'aluminium que le lot Alu-INL-1007, à l'exception du lot Alu-INL-1103 qui a une couche d'accroche en chrome. La rupture fragile doit dans ce cas précis s'initier dans la couche de chrome et se propager dans la couche d'aluminium. Ainsi, à l'instant de la rupture de la couche de chrome, l'aluminium est soumis brutalement à une énergie mécanique importante provoquant une fissure qui se propage. L'aluminium évaporé ayant un comportement mécanique fragile, cette fissure se propage dans le matériau jusqu'à la rupture complète.

L'aluminium évaporé a un comportement mécanique original : la fragilité du comportement en traction, déjà observée dans la littérature [Gri86] sur de l'aluminium évaporé, est exacerbée par la présence d'une sous-couche fragile. La transition ductile-fragile (établie par l'observation des faciès de rupture) s'explique d'un point de vue énergétique par la couche de chrome qui libère son énergie lors de sa rupture et la transmet à la couche d'aluminium qui n'a pas la capacité de l'absorber, et qui casse selon un faciès de rupture fragile.

Ce comportement quasi-fragile pourrait s'expliquer par la présence de contraintes résiduelles (80 MPa), qui ont été mesurées par la technique du gonflement de membranes. Il est possible que le matériau s'écrouisse durant le dépôt à cause de ces contraintes. Par conséquent, l'essai de traction est effectué sur un matériau fortement écroui, et à la limite de la rupture. Ainsi, la contrainte maximale correspond à un seuil de plasticité, et le matériau se rompt une fois franchi ce seuil de contrainte.



(a) Aluminium AUXITROL non recuit.

(b) Aluminium AUXITROL recuit à 350 °C.

**FIGURE 4.15** – Observation en coupe transverse de l'aluminium Alu-AUX-W1 non recuit et recuit à 350 °C.

### 4.1.3 Influence des recuits sur les dépôts d'aluminium

Les échantillons d'aluminium ont subi des recuits afin d'en évaluer l'impact sur leur propriétés mécaniques. L'objectif de départ était de changer la microstructure en faisant croître les grains, et d'évaluer l'impact de cette variation microstructurale sur les propriétés mécaniques. Cette démarche a été appliquée aux lots d'aluminium pulvérisé AUXITROL Alu-AUX-W1 et Alu-AUX-W2, ainsi que sur le lot Alu-INL-1003. Les lots d'or (électrolytiques et évaporés) ne sont pas concernés à cause du faible nombre d'éprouvettes qui n'aurait pas permis d'avoir des résultats statistiquement significatifs.

#### 4.1.3.1 Aluminium pulvérisé

Nous avons tout d'abord évalué la capacité du recuit à faire évoluer la microstructure de l'aluminium pulvérisé AUXITROL. Des recuits variant de 250 °C à 350 °C ont été réalisés pendant trois heures sur les bords de plaques du lot Alu-AUX-W1. La figure 4.15 montre l'observation MEB d'un coupe transverse du dépôt non recuit et du dépôt recuit à 350 °C. : il n'y a pas d'évolution du type de structure (type T), contrairement à ce que prévoit le modèle de Thornton [TH89]. Des observation EBSD ont ensuite été effectuée sur les surfaces de chacun des dépôts recuits, permettant ainsi l'extraction des tailles de grain et des textures. Entre l'échantillon non recuit et celui recuit à 350 °C, la taille de grain (en surface) varie respectivement de  $116 \pm 3$  nm à  $172 \pm 2$  nm, soit une augmentation d'environ 50%. En ce qui concerne la texture en IPFZ (cf. tableau 2.11 pour les texture du dépôt non recuit), les familles de plans (110) et (111) dominant toujours (respectivement 29% et 28%), mais l'occurrence de la famille (100) passe de 8% à 19%, rendant le dépôt un peu plus isotrope. Le dépôt reste isotrope dans le plan de la surface du dépôt. Les changements microstructuraux majeurs se situent donc à la surface libre de l'échantillon, alors que la microstructure au voisinage de l'interface varie peu. Une explication possible à cette faible évolution microstructurale au voisinage du substrat est celle de l'inhibition de la croissance des grains par le silicium, qui immobilise les joints de grain en s'y agrégeant.

Les éprouvettes Alu-AUX-W1-7 et Alu-AUX-W1-8 ont été recuites à 350 °C. La figure 4.16 montre l'évolution du comportement mécanique des éprouvettes recuites par rapport à une éprou-

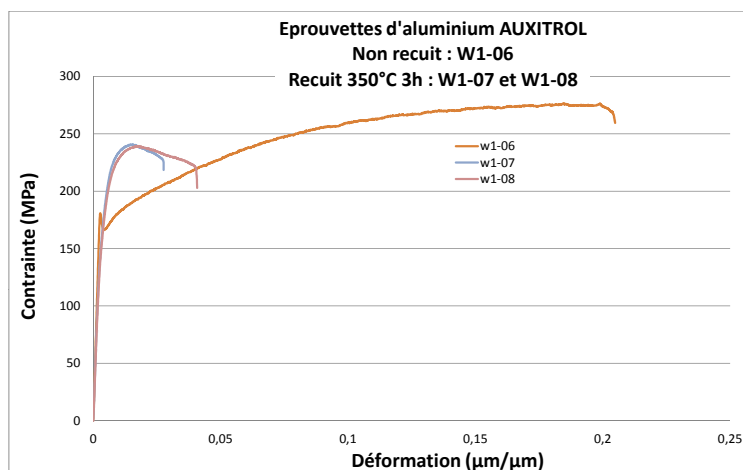


FIGURE 4.16 – Evolution du comportement mécanique de l'aluminium Alu-AUX-W1 après recuit.

vette non recuite. L'évolution du comportement mécanique est très marquée. On constate tout d'abord que la ductilité du dépôt diminue fortement : l'allongement à rupture passe de 15% environ pour une éprouvette non recuite à 3,5% environ. Une augmentation de la limite d'élasticité est aussi constaté (de 165 MPa à 195 MPa), alors que la contrainte maximale diminue de 257 MPa à 240 MPa. Une baisse du module d'élasticité semble aussi effective : 68,2 GPa pour le dépôt non recuit contre 61,5 GPa en moyenne sur les deux recuits. Le changement majeur réside dans la présence d'un phase de déconsolidation après avoir passé la contrainte maximale. Il s'agit de la phase où la contrainte diminue progressivement jusqu'à la rupture. Cette déconsolidation provoque un l'endommagement important sur le matériau [LC06].

La variation des propriétés élastiques vient probablement des variations de texture cristallo-graphique. Cependant, cette variation de texture a ici été identifié en IPFZ (normale à l'échan-tillon) sur un bord de plaque sans connaître le sens de traction correspondant aux deux éprou-vettes testées. Des essais portant directement sur la partie utile autoportante des éprouvettes ont été réalisés, mais la nature autoportante des structures fait obstacle à l'écoulement des charges provenant de la colonne du MEB, et parasitent ainsi l'expérimentation par des effets de dérive qui faussent la lecture des cartographies.

L'augmentation de la limite d'élasticité ne peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des grains car cela va à l'encontre de la théorie de Hall-Petch.

L'hypothèse de la restauration est aussi à exclure : le recuit est censé permettre d'éliminer les dislocations initialement présentes dans le matériau, augmentant ainsi sa ductilité. Des observa-tions en TEM haute résolution permettront d'observer l'évolution de la densité des dislocations.

Une explication possible à l'augmentation de la limite d'élasticité est celle de la diffusion du silicium à travers la couche d'aluminium. L'analyse en microsonde de Castaing a permis d'identifier une diffusion du silicium dans la couche pour différentes températures de recuit, illustrée en figure 4.17. faiblement mais significativement entre 250 °C et 350 °C : elle passe respectivement de  $12,00 \pm 0,05\%$  à  $12,15 \pm 0,08\%$  (pourcentages massiques). Ce silicium peut être à l'origine de la création de précipités de Al-Si, qui n'ont pas été identifiés en microscopie électronique, et qui permettent d'augmenter la limite d'élasticité par blocage des dislocations. Dans ce cas là, les précipités de l'aluminium non recuit sont de taille très faible, voir inexistant (partie gauche de la courbe du modèle décrit en figure 3.9 du §3.2.2).

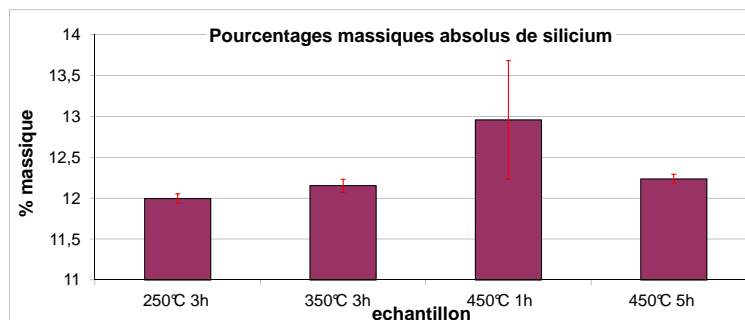


FIGURE 4.17 – Evolution du pourcentage massique de silicium dans la couche d'aluminium AUXITROL par analyse en microsonde de Castaing.

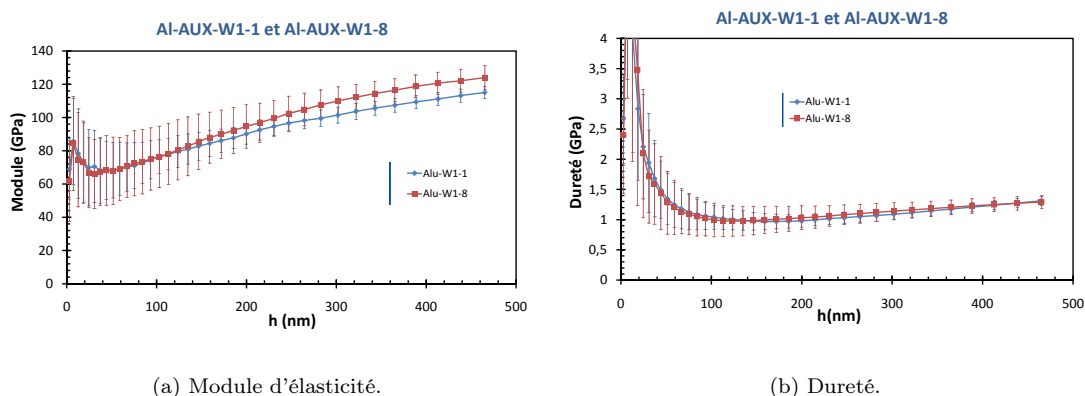


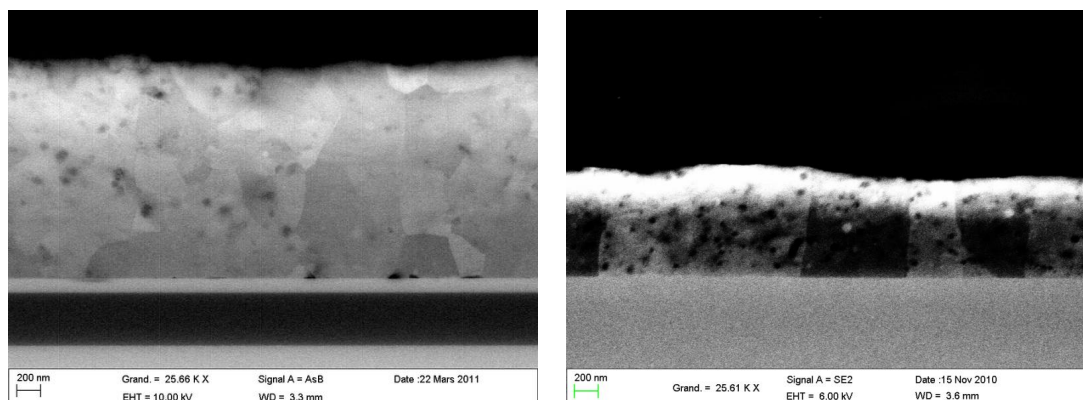
FIGURE 4.18 – Comparaison des propriétés mécaniques de l'aluminium AUXITROL recuit (W1-8) et non recuit (W1-1) en nanoindentation en pointe Berkovich.

Des essais de nanoindentation en pointe Berkovich ont été réalisés sur une puce recuite (Alu-AUX-W1-8) et une puce non recuite (Alu-AUX-W1-1). Les courbes de dureté et de module sont représentées dans la figure 4.18. Une analyse statistique des mesures de ces deux propriétés mécaniques a été réalisée pour une profondeur d'indentation de 40 nm à 80 nm pour le module et de 100 nm à 200 nm pour la dureté. L'analyse statistique des mesures ne met en évidence aucune différence significative, que ce soit pour les valeurs moyennes ou pour les incertitudes.

#### 4.1.3.2 Aluminium évaporé

Les échantillons d'aluminium évaporé INL référencés Alu-INL-PP (et ne correspondant pas aux éprouvettes) ont subi des recuits de trois heures, ainsi que les éprouvettes Alu-INL-1007-c et Alu-INL-1007-d. Pour les dépôts pleine plaque, des recuits ont été réalisés à 250 °C, 300 °C, 350 °C et 450 °C, de trois heures chacun. L'observation microstructurale a permis d'identifier un changement de type de structure apparaissant entre 300 °C et 350 °C : d'un type III, la structure de l'aluminium se réorganise pour devenir une structure de type II (cf. figure 4.19). La taille des grains a elle aussi été extraite par analyse EBSD sur la surface : le tableau 4.3 recense les différentes tailles de grains en fonction des températures de recuit. La taille des grains double entre l'état non recuit et le premier recuit à 250 °C. Le recuit a donc un impact microstructural important sur la microstructure de l'aluminium évaporé.

Les propriétés mécaniques sont reportées dans les deux dernières lignes (éprouvettes c et d) du



(a) Aluminium Alu-INL-PP non recuit.

(b) Aluminium Alu-INL-PP après recuit à 350 °C.

**FIGURE 4.19** – Aluminium Alu-INL-PP après recuit à 350 °C.**Tableau 4.3** – Evolution de la taille de grain de l'aluminium Alu-INL-PP

Température (°C)	taille de grain nm)
Non recuit	$306 \pm 6$
250	$619 \pm 8$
350	$686 \pm 10$
450	$990 \pm 22$

tableau 3.5. Le comportement mécanique global en traction n'évolue pas : la phase élastique est immédiatement suivie de la rupture du matériau (comportement fragile). Le module d'élasticité est plus faible :  $49,4 \pm 9,3$  GPa pour les deux éprouvettes recuites contre  $59,2 \pm 6,8$  GPa pour le reste du lot. La contrainte maximale est identique au reste du lot :  $185 \pm 24$  MPa pour les éprouvettes recuites contre  $189 \pm 30$  MPa pour le reste du lot. Quant à l'élongation à rupture, celle-ci augmente si les éprouvettes sont recuites :  $0,0055 \pm 0,0006$  pour ces dernières contre  $0,0042 \pm 0,0005$  pour le reste du lot non recuit.

L'influence des recuits sur l'aluminium a été étudiée en nanoindentation en pointe Berkovich. La figure 4.20 est une courbe de dureté en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. La dureté décroît jusqu'à un minimum (effet de taille [Nix89]) avant de croître à nouveau à cause de l'influence du substrat. Nous proposons de comparer statistiquement ce minimum de dureté des différents échantillons recuits. Les résultats de cette comparaison figurent en figure 4.21. Le recuit induit une hausse de la dureté de  $0,47 \pm 0,08$  GPa à  $0,58 \pm 0,06$  GPa. Cette hausse de la dureté est en contradiction avec l'augmentation de la taille de grain si l'on se fie au modèle de Hall-Petch.

Une cause possible de cette hausse est la diffusion du silicium à travers la couche, mais les analyses en microsonde de Castaing n'ont pas permis de l'identifier :  $26,2 \pm 0,3\%$  de silicium pour l'aluminium non recuit contre  $26,0 \pm 0,1\%$  pour l'aluminium recuit à 350 °C. Ces valeurs sont élevées à cause de l'effet du substrat sur la poire d'interaction des électrons, et les variations, légères, d'épaisseur d'un échantillon à l'autre ne permettent pas de tirer de conclusion sur la diffusion du silicium mesurée en microsonde de Castaing.

La légère augmentation de la déformation à rupture peut être attribuée au phénomène de restauration. Si l'on fait l'hypothèse que la limite d'élasticité est égale à la contrainte maximale

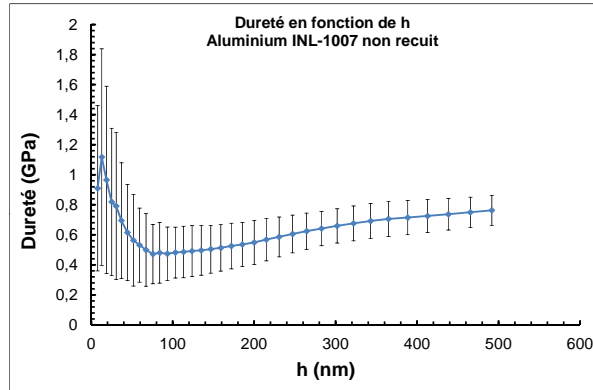


FIGURE 4.20 – Courbe de dureté de l'aluminium INL-1007 non recuit en fonction de la profondeur d'indentation  $h$ .

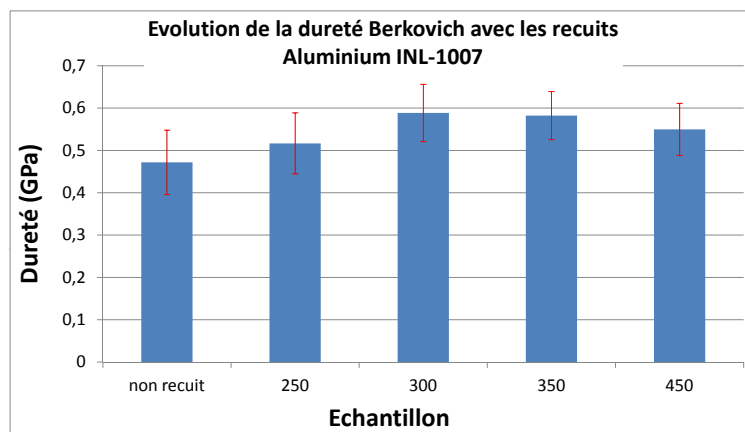


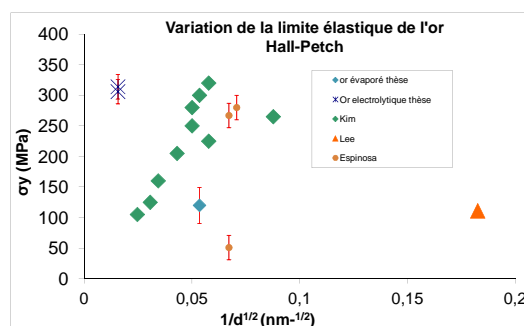
FIGURE 4.21 – Variation de la dureté de l'aluminium INL-10-07 en fonction des températures de recuit.

(matériau fragile), la restauration permet d'éliminer les dislocations présentes dans le matériau, entraînant une hausse de la ductilité. Pour confirmer l'hypothèse de la restauration, des analyses en microscopie en transmission sur échantillons recuit et non recuits sont nécessaires afin de visualiser et de compter les dislocations présentes.

Le dépôt d'aluminium INL a subi une évolution microstructurale importante. Celle-ci a été accompagnée d'une évolution des propriétés mécaniques en compression et en traction. En traction, le matériau reste fragile malgré une légère hausse de l'allongement à rupture. La dureté, assimilable à la limite d'élasticité par la relation de Tabor, est plus élevée sur les échantillons recuits. Cette augmentation pourrait être attribuée à la diffusion du silicium, mais les analyses en microsonde de Castaing n'ont pas permis de l'établir. Cette hausse de la dureté n'a pas d'équivalent avec les essais de traction (la contrainte maximale ne varie pas). Il faut noter que si la hausse de la dureté est bien due à la diffusion du silicium dans la couche d'aluminium, il est logique que la contrainte maximale en traction n'augmente pas car les processus de diffusion ne sont pas les mêmes pour une éprouvette de traction reliée au substrat par deux extrémités et un dépôt pleine plaque, où le contact avec le substrat est sur toute la surface d'analyse.

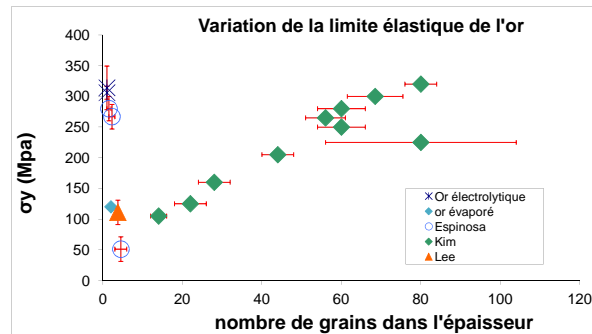
## 4.2 OR ÉLECTROLYTIQUE ET OR ÉVAPORÉ

Nous avons comparé la limite d'élasticité de l'or évaporé et de l'or électrolytique avec les travaux de différents auteurs afin de les corrélérer avec les propriétés microstructurales. La première relation que nous avons tenté de valider est la loi de Hall-Petch [Hal51]. La figure 4.22 représente la variation de la limite d'élasticité en fonction de l'inverse de la racine de la taille de grain. On constate que la relation entre ces deux paramètres n'est pas linéaire, et la relation de Hall-Petch ne s'applique pas dans ce cas précis. Si on trace la variation de la limite d'élasticité en fonction du nombre de grains dans l'épaisseur, on obtient la graphique de la figure 4.23. Le nombre de grains dans l'épaisseur est déterminé soit empiriquement sur les coupes MEB, soit en divisant l'épaisseur par la taille de grain (mesurée dans le sens de l'épaisseur). Deux tendances linéaires apparaissent ici : une première relation linéaire décroissante apparaît pour les faibles nombres de grains dans l'épaisseur jusqu'à 5 grains dans l'épaisseur ; au delà de ce nombre de grains critique, la limite d'élasticité est linéairement croissante. Dans le cas où il y a beaucoup de grains dans



**FIGURE 4.22** – Variation de la limite d'élasticité de différents dépôts d'or en fonction de  $1/d^{1/2}$ , avec  $d$  la taille de grain mesurée dans la direction de l'épaisseur.





**FIGURE 4.23** – Variation de la limite d'élasticité de différents dépôts d'or en fonction du nombre de grains dans l'épaisseur

l'épaisseur, l'augmentation de la contrainte peut s'expliquer directement par la relation de Hall-Petch, dans la mesure où il s'agit ici d'une réduction de la taille à épaisseur constante. Dans le cas où il y a peu de grains dans l'épaisseur, il est difficile d'expliquer pourquoi la contrainte augmente. Les données recueillies dans la littérature qui correspondent à cette plage où il y a peu de grains dans l'épaisseur englobent des grains de taille micrométrique (or électrolytique de l'étude) aussi bien que des grains de taille nanométrique (Lee [Lee+07]). Une explication est que la réduction du nombre de joints de grains réduit peut-être la capacité du matériau à générer des dislocations.

On a donc ici un modèle équivalent au modèle de Hall-Petch qui, au lieu de tenir de la taille de grain, tient compte du nombre de grains dans l'épaisseur. Autrement dit, ce modèle représente le nombre d'obstacles par unité de surface que les dislocations ont à franchir pour que le matériau se plastifie. Le modèle semble marcher ici pour l'écoulement des dislocations dans le sens de l'épaisseur, impliquant un rétrécissement de la section. Ce modèle reste à étoffer, en particulier pour les cas où il y a peu de grains dans l'épaisseur. De plus, l'or étant un matériaux prédisposé à créer des macles, il est envisageable que les macles interagissent avec les dislocations comme le feraient des joints de grains. Ainsi, sur des matériaux où il y a peu de grains dans l'épaisseur, mais avec plusieurs macles, les points situés à gauche du graphique de la figure 4.23 seraient déplacés vers la droite du graphique.

Le module d'élasticité de l'or électrolytique mesuré en microtraction est plus élevé que celui mesuré en nanoindentation :  $80,1 \pm 4,8$  GPa en traction contre  $68,8 \pm 1,6$  GPa en nanoindentation. Cette différence provient du mode de sollicitation de la couche. En nanoindentation, le poinçon pénètre de 240 nm, ce qui sollicite environ  $2,4 \mu\text{m}$  de la couche (règle des 10% [OP92]). La valeur de module mesurée est plus faible que l'or massif, en raison probablement de la domination de la texture (100) orientée dans la normale de l'échantillon. Cette texture correspond à des familles de plans peu denses et dont le module d'élasticité dans cette direction qui vaut  $E_{(100)} = 43$  GPa [Nye85]. Chaque empreinte est réalisée a priori sur un seul grain, en raison de leur grande taille, orienté (100) dans la direction de l'indentation. Le module mesuré est dans ce cas supérieur à la valeur attendue de 43 GPa. Il faut cependant noter que la texture mesurée correspond seulement à la surface libre de l'échantillon. La pointe interagit avec un volume de matière qui contient des macles orientées dans l'épaisseur du dépôt selon plusieurs directions différentes. Ces macles étant des désorientations du réseau cristallin, la sollicitation mécanique ne s'effectue pas sur un monograin orienté (100), mais sur un grain « composite » orienté majoritai-

rement (100) avec des désorientations locales du réseau qui rehaussent la valeur du module (la direction (100) étant la direction qui a le module le plus faible [Nye85]).

En traction, c'est l'ensemble de la couche qui est sollicité. Or, des traces de cuivre et de titane ont été détectées en face arrière par analyses SIMS (cf. §2.2.2), analyses qui ont permis de démontrer la diffusion de ces éléments à travers la couche d'or. Ce n'est donc pas une couche d'or « pur » qui est testée en microtraction, mais un système tri-couche Cu-Ti-Au avec diffusion du cuivre et du titane dans la couche d'or. Ceci est une explication qualitative possible pour la valeur plus élevée du module en traction. La mesure, par coupe transverse réalisée directement sur une éprouvette autoportante, de l'épaisseur et du gradient de composition chimique reste à faire afin d'établir le module d'élasticité en traction de la couche d'or uniquement.

---

**CONCLUSION DU CHAPITRE 4**

---

L'analyse réalisée dans ce chapitre a porté plus particulièrement sur les effets de la texture sur les propriétés élastiques, et sur les effets des joints de grain sur les propriétés plastiques. La contribution de la diffusion chimique du silicium ou des couches d'accroche a aussi été étudiée.

Les dépôts d'aluminium pulvérisé AUXITROL ont un comportement ductile très marqué avec un allongement à rupture important. Le faciès de rupture très déformé avec striction confirme la nature ductile du comportement mécanique de ce matériau. Les dépôts d'aluminium pulvérisé CRP-GL ont eux aussi un comportement ductile très marqué, avec déformations des grains très marqué et striction.

La limite d'élasticité et le coefficient d'érouissage de ces dépôts pulvérisés sont dépendants de l'épaisseur. Le modèle de Venkatraman n'est à priori pas applicable au dépôt d'aluminium AUXITROL, probablement parce que l'hétérogénéité de la couche (structure de type T) affecte la composante liée aux joints de grain lorsque l'épaisseur diminue.

Les dépôts d'aluminium évaporé INL ont un comportement mécanique fragile. Le faciès de rupture de la mono-couche d'aluminium est ductile, alors que celui de la bi-couche aluminium-chrome est fragile (rupture intra-granulaire). L'hypothèse retenue pour expliquer cette transition ductile-fragile est que la couche de chrome, qui est fragile, se fissure en premier et transmet cette fissure à la couche d'aluminium qui n'a pas la capacité d'engranger l'énergie acquise : la fissure se propage donc dans la couche d'aluminium, qui a ainsi un faciès de rupture fragile.

Les dépôts d'aluminium pulvérisé AUXITROL et d'aluminium évaporé INL ont été recuits afin de provoquer des changements microstructuraux et d'analyser leur impact sur les propriétés mécaniques. Le recuit a provoqué une augmentation de la taille de grain en surface pour les deux échantillons, ainsi qu'un changement de type de structure pour l'aluminium évaporé alors que l'aluminium AUXITROL est resté un dépôt de type T. Pour ce dernier, la variation des propriétés mécaniques a été très marquée : l'allongement à rupture est passé de 19% à 3%, et la limite d'élasticité a augmenté de 30 MPa. Ces deux changements microstructuraux ne sont pas attribués à l'évolution de la taille de grain, mais plutôt à une diffusion du silicium à travers la couche. Concernant l'aluminium évaporé, le comportement mécanique est resté fragile, avec une légère augmentation de l'allongement à rupture, attribuée à un phénomène de restauration durant le recuit. La dureté a aussi augmenté : ceci a été attribué à une hypothétique diffusion du silicium dans la couche, diffusion qui n'a à ce stade pas été démontrée.

Les dépôts d'or électrolytique et d'or évaporé ont chacun un comportement mécanique ductile. Concernant l'or électrolytique, le module d'élasticité mesuré est plus élevé en traction qu'en nanoindentation. Cette différence est attribuée à la diffusion du cuivre et du titane (de module d'élasticité supérieur à celui de l'or), et dont l'influence compte pour la traction qui teste l'ensemble de la couche. La plus faible valeur de module d'élasticité mesurée en nanoindentation est attribuée au fait que cette méthode ne teste la couche qu'au voisinage de la face avant du dépôt, et n'est donc pas influencée par la diffusion du cuivre et du titane en face arrière ; elle est aussi attribuée au fait que la texture dominante est la texture (100), dont le module d'élasticité est plus faible que celle de son homologue massif isotrope.

---

**RÉFÉRENCES**

---

- [Gri86] A.J. GRIFFIN. « The Mechanical Properties And Microstructures Of Thin Film Metallizations ». Thèse de doct. Rice University, 1986.
- [Hal51] EO HALL. « The deformation and ageing of mild steel : II Characteristics of the L "uders deformation ». Dans : *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951), p. 742.
- [KH97] Y.S. KANG et P.S. HO. « Thickness dependent mechanical behavior of submicron aluminum films ». Dans : *Journal of Electronic Materials* 26.7 (1997), p. 805–813.
- [Koc76] UF KOCKS. « Laws for work-hardening and low-temperature creep ». Dans : *Journal of Engineering Materials and Technology* 98 (1976), p. 76.
- [Lee+07] D. LEE et al. « Microfabrication and mechanical properties of nanoporous gold at the nanoscale ». Dans : *Scripta materialia* 56.5 (2007), p. 437–440.
- [Lem04] C. LEMAIGNAN. *Science des matériaux pour le nucléaire*. Génie atomique. EDP Sciences, 2004. ISBN : 9782868836724. URL : <http://books.google.fr/books?id=6yBukLhiRHQC>.
- [LC06] J. LEMAITRE et J.L. CHABOCHE. *Mécanique des matériaux solides*. 2<sup>e</sup> éd. DUNOD, 2006.
- [Nix89] W.D. NIX. « Mechanical properties of thin films ». Dans : *Metallurgical and Materials Transactions A* 20.11 (1989), p. 2217–2245.
- [Nye85] J.F. NYE. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. 2<sup>e</sup> éd. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.
- [OP92] W.C. OLIVER et G.M. PHARR. « Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments ». Dans : *Journal of materials research* 7.6 (1992), p. 1564–1583.
- [TH89] J.A. THORNTON et DW HOFFMAN. « Stress-related effects in thin films ». Dans : *Thin solid films* 171.1 (1989), p. 5–31.
- [TSC00] M. TIRYAKIOGLU, JT STALEY et J. CAMPBELL. « A comparative study of the constitutive equations to predict the work hardening characteristics of cast Al-7wt.% Si-0.20 wt.% Mg alloys ». Dans : *Journal of materials science letters* 19.24 (2000), p. 2179–2181.
- [VB92] R. VENKATRAMAN et J.C. BRAVMAN. « Separation of film thickness and grain boundary strengthening effects in Al thin films on Si ». Dans : *Journal of materials research* 7.08 (1992), p. 2040–2048.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

---

L'objectif principal de cette thèse a été l'étude du lien entre les propriétés mécaniques des couches minces d'or et d'aluminium utilisées dans les microsystèmes. La finalité étant d'améliorer la fiabilité des microsystèmes mécaniques, des éprouvettes spécifiques dont les caractéristiques géométriques sont proches de celles des microsystèmes (épaisseur, largeur) ont été fabriquées et analysées microstructurellement. Les propriétés mécaniques de ces couches minces ont été mesurées sur les couches minces sur substrat en silicium et sur les éprouvettes autoportantes.

L'étude bibliographique a permis de nous doter d'outils d'identification des microstructures. Plus particulièrement, nous avons présenté le modèle de Thornton, applicable aux couches minces fabriquées par pulvérisation cathodique, qui permet d'identifier en fonction de la pression de dépôt et de sa température le type de structure obtenue. Quatre types de structures sont prévus par le modèle, nous en avons identifiés trois comme étant potentiellement caractéristiques de nos dépôts : la structure de type T, de type II et de type III. L'étude bibliographique a aussi introduit, en fonction du procédé de dépôt, de l'enchaînement et des caractéristiques des étapes thermodynamiques, et du type de structure obtenu, les contraintes internes auxquelles sont soumises les couches minces. Ces contraintes peuvent être d'origine thermique (extrinsèque) ou microstructurale (intrinsèques). Ces dernières sont issues soit des processus de densification de la matière, par réduction de la fraction des joints de grains, qui compense la réduction de volume par des contraintes en tension, soit par des processus d'inclusion atomique au sein des réseaux cristallins, ce qui a pour effet de provoquer des contraintes en compression. La théorie montre, pour les contraintes en tension, que les niveaux de contraintes peuvent atteindre le giga-pascal, montrant la capacité des procédés de dépôts à créer des niveaux de contrainte importants et donc à déformer la matière.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude microstructurale des couches minces d'or et d'aluminium, et à l'identification du type de structure caractéristique de chaque dépôt. Nous avons ainsi pu comparer trois dépôts d'aluminium différents et deux dépôts d'or. Concernant les dépôts d'aluminium, deux techniques de dépôts ont été comparées : la pulvérisation cathodique a produit des dépôts de type T pour la pulvérisation cathodique continue, et des dépôts de type III pour la pulvérisation cathodique RF. La différence de type de dépôt peut provenir aussi bien du mode de pulvérisation (la pulvérisation RF est plus énergétique que la pulvérisation continue, ce qui corrobore le modèle de Thornton) que de l'inclusion d'impuretés pression de dépôt plus élevée) en pulvérisation RF, et favorisant donc le type III. Les dépôts pulvérisés ne présentent pas de texture cristallographique particulière, ils sont globalement isotropes. L'aluminium évaporé a été identifié comme étant de type III. Il présente une texturation des familles de plans (111) orientés à environ  $50^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon. Ces plans étant ceux qui minimisent l'énergie d'interface, on peut supposer que les dépôts par évaporation impliquent une mobilité atomique suffisante pour pouvoir minimiser l'énergie d'interface. Ainsi, d'un point de vue microstructural, un dépôt évaporé à température ambiante a les mêmes caractéristiques qu'un dépôt pulvérisé à haute température. Concernant les dépôts d'or, deux voies de fabrication ont été utilisées : l'évaporation par arc (avec les mêmes paramètres de dépôt que pour l'aluminium) et le dépôt électrolytique. L'analyse microstructurale a révélé la présence de nombreuses macles, aussi bien sur la surface libre du dépôt que dans son volume (observé par coupe transverse). Ces macles sont souvent caractéristiques des dépôts d'or, et sont généralement le témoin de la présence de contraintes internes au sein du dépôt. Le dépôt d'or électrolytique a les mêmes

---

caractéristiques morphologiques que les dépôts de type II, le dépôt d'or évaporé de type III.

Le troisième chapitre s'est ensuite attaché à la mesure des propriétés mécaniques des couches minces. Une étude bibliographique a tout d'abord introduit le lien entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Nous avons ensuite étudié la problématique de la mesure des propriétés des couches minces sur substrat par nanoindentation. Plus particulièrement, l'objet de cette partie était d'évaluer et d'étendre certains modèles théoriques de nanoindentation sur couches minces. Nous avons expérimenté ces modèles avec l'utilisation de deux types de pointes : la pointe Berkovich (pyramidale) et la pointe sphérique. Concernant la pointe Berkovich, le modèle de Oliver et Pharr sur couches minces montre des limites : des gradients de propriétés mécaniques (module d'élasticité et dureté) apparaissent à cause de l'influence du substrat. Pour contrer cela, nous avons évalué le modèle de Saha et Nix sur les couches minces d'aluminium évaporé. Il a permis d'extraire une valeur de module d'élasticité de  $61,5 \pm 1,3$  GPa. Nous avons ensuite cherché à évaluer le potentiel expérimental de la pointe sphérique et des modèles qui y sont associés avec des pointes de  $10\ \mu\text{m}$  et  $5,9\ \mu\text{m}$  de rayon. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des propriétés mécaniques des couches minces autoportantes. Plus particulièrement, les procédés de libération des structures de test (technologies silicium) ont été présentés. Une analyse technologique a permis de les valider pour chacun des échantillons. Les propriétés mécaniques ont été mesurées par microtraction et par gonflement de membranes, les résultats sont présentés dans la conclusion du chapitre 3.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la corrélation des propriétés mécaniques avec les propriétés microstructurales. Concernant l'aluminium, les propriétés mécaniques changent radicalement d'un mode de dépôt à l'autre. Ainsi, les dépôts par pulvérisation ont un comportement proche de l'aluminium massif, avec une longue phase plastique et une transition élasto-plastique caractéristique de l'aluminium faiblement allié. Ces propriétés mécaniques semblent en bonne corrélation avec l'analyse microstructurale, et en particulier l'analyse chimique qui a identifié la présence de silicium (issu du substrat par diffusion) au sein de la couche mince métallique. Les recuits appliqués à ces échantillons ont permis de modifier leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés microstructurales. Le paramètre qui explique ce changement de propriétés mécaniques est la diffusion du silicium dans la couche d'aluminium. Quant à l'aluminium évaporé, le comportement mécanique est très proche d'une céramique (pas de plasticité). Ce comportement est effectivement inattendu pour de l'aluminium faiblement allié, mais est en accord avec des résultats publiés par plusieurs laboratoires de recherche. Les recuits ont permis de changer les propriétés microstructurales, en particulier la taille de grain et le type de structure, mais le comportement mécanique reste a priori le même. Il faut cependant noter que ce dépôt d'aluminium n'a pas de phase plastique, et les paramètres microstructuraux modifiés par les recuits ont généralement un impact sur les propriétés plastiques, expliquant l'absence de changement du comportement mécanique. Le résultat le plus remarquable provient de l'observation au MEB des faciès de rupture de ces dépôts d'aluminium : l'aluminium qui a une couche d'accroche en or a les caractéristiques morphologiques d'une rupture fragile. Enfin, l'or évaporé et l'or électrolytique ont été testés mécaniquement et comparés. Sur l'or électrolytique, une différence d'une dizaine de giga-pascals a été constaté entre le module d'élasticité mesuré en nanoindentation et celui mesuré en microtraction (module le plus élevé). Cette différence a pu s'expliquer par la présence de résidus des couches d'accroche en cuivre et titane, dont les propriétés élastiques sont



---

plus élevées, qui sont partiellement sollicitées lors des essais de nanoindentation. Les propriétés plastiques de l'or électrolytique et de l'or évaporé ont ensuite été comparées avec la littérature. Il s'avère que nos résultats sur les limites d'élasticité, comme ceux d'autres auteurs, ne s'inscrivent pas dans le cadre théorique prévu par la loi de Hall-Petch relative à la taille de grain. Ce modèle a été élargi en normalisant par l'épaisseur pour obtenir l'évolution de la limite élastique en fonction du nombre de grains dans l'épaisseur du dépôt. Ce modèle semble être régi par une loi bilinéaire. C'est ainsi que l'or électrolytique, dont la taille de grain est grande comparée à celle de l'or évaporé, a une limite élastique très élevée, comme pour les dépôts dont la taille de grain est plus faible.

De manière générale, ce travail doctoral a permis d'élargir les connaissances sur le lien entre les procédés de fabrication, les microstructures et les propriétés mécaniques de l'or et de l'aluminium en couches minces. Ce travail a aussi permis d'identifier les limites des techniques de caractérisation liées à la taille de ces matériaux. En particulier, la caractérisation chimique de l'interface entre la couche mince et le substrat (par microsonde de Castaing et par SIMS) a permis d'identifier la diffusion du silicium dans les couches d'aluminium et d'or, et du cuivre et du titane dans la couche d'or électrolytique, mais pas de la quantifier. Cette information quantitative est nécessaire pour identifier les phases en présence à partir des diagrammes de phase. Une analyse EBSD sur une coupe transverse permettra éventuellement de confirmer la nature exacte des phases au voisinage de l'interface substrat - couche mince. Une autre problématique rencontrée au cours de ces travaux est celle de la caractérisation microstructurale de la couche autoportante, et plus particulièrement en coupe transverse. Des essais de préparation par polissage mécanique ont été menés (avec un collage EPOXY de chaque côté de la structure autoportante). Des mesures d'épaisseur au MEB ont été réalisées, mais l'identification du type de microstructure a été un échec. Des essais par ablation ionique permettront éventuellement d'identifier le type de structure des couches minces autoportantes. Il faut cependant préciser que ces méthodes de préparation étant destructives, la caractérisation mécanique n'est pas possible sur les échantillons les ayant subies. Inversement, caractériser microstructurellement une structure ayant été sollicitée mécaniquement ne rendra compte que d'un état microstructural après déformation, sauf si la contrainte n'a pas dépassé la limite élastique. L'analyse sur la même structure autoportante de la microstructure et des propriétés mécaniques pose donc un dilemme, car elle nécessite le sacrifice de l'éprouvette. Une dernière perspective d'étude est l'analyse EBSD sur la surface des structures autoportantes *in-situ*. La complexité expérimentale réside dans l'évacuation des charges électriques pendant l'analyse EBSD et dans l'encombrement de la platine dans la chambre du MEB. Cette analyse permettra de comprendre l'influence de la déformation mécanique sur la microstructure.

# CHAPITRE A

## ANNEXES

---

---

## A.1 CONTRAINTES INTERNES

---

### A.1.1 Contraintes créées par croissance des grains

---

Si on considère par unité d'aire :

- $\Delta a$  le volume des joints de grains appelés à disparaître,
- $L$  la taille des grains,
- $V_0$  le volume moyen de référence des cristaux sans compter les joints de grain.

le volume de joint de grains en excès associé à un cristal de volume  $V_0$  est :

$$V_{gb} = V_0 \frac{6}{L} \Delta a \quad (\text{A.1})$$

et le volume total dans un grain (incluant le joint de grain et le grain) est :

$$V_T = V_0 + V_{gb} = V_0 \left( 1 + \frac{6}{L} \Delta a \right) \quad (\text{A.2})$$

La déformation volumique par cristal est donc :

$$e^T = \frac{V_T - V_0}{V_0} = \frac{6\Delta a}{L} \quad (\text{A.3})$$

Dans le cas où les grains croissent de  $L$  à  $L_0$  :

$$e^T = 6\Delta a \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \quad (\text{A.4})$$

Cette déformation est une déformation en volume, selon les trois directions. Si l'on se réfère à une déformation dans les repères principaux liés à la surface du dépôt, on aura :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{-e^T}{3} \quad (\text{A.5})$$

et donc :

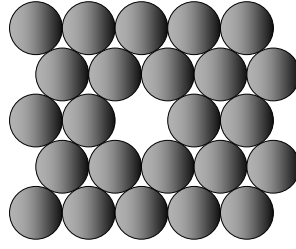
$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{-E}{1-\nu} \frac{e^T}{3} = \frac{-E}{1-\nu} 2\Delta a \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \quad (\text{A.6})$$

avec  $E$  et  $\nu$  le module d'élasticité et le coefficient de Poisson du dépôt. Cette formule permet donc de calculer la contrainte ajoutée à la contrainte initiale pour un dépôt recuit dont la taille de grain a varié de  $L_0$  à  $L$ . L'énergie de déformation associée à cette contrainte est :

$$W_{el} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} = \frac{E}{1-\nu} 4(\Delta a)^2 \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

Ainsi donc l'énergie totale  $W_t$  du dépôt est la suivante :

$$W_t = W_{gb} + W_{el} = \frac{6\gamma}{L} + \frac{E}{1-\nu} 4(\Delta a)^2 \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right)^2 \quad (\text{A.8})$$



**FIGURE A.1** – Représentation schématique d'une lacune au sein d'un réseau atomique.

La croissance des grains s'arrête quand cette énergie est minimale. La différentielle de cette équation étant :

$$dE = -\frac{6\gamma}{L^2}dL - \frac{8E}{1-\nu} \frac{(\Delta a)^2}{L^2} \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) dL \quad (\text{A.9})$$

la croissance des grains s'arrête quand :

$$\frac{1}{L_0} - \frac{1}{L} = \frac{3\gamma(1-\nu)}{4E(\Delta a)^2} \quad (\text{A.10})$$

D'un point de vue cinétique, la cinétique des croissances de grains suit le modèle de Shewmon [She69] :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D\Omega}{kT\delta} \Delta P \quad (\text{A.11})$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion du dépôt,  $\Omega$  le volume atomique en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\Delta P$  la différence de pression hydrostatique conduisant à une diffusion des joints de grains. Sachant que  $\Delta P$  induit directement une variation de l'énergie totale, on a :

$$dE = -3\Delta P \frac{dL}{L} \quad (\text{A.12})$$

En combinant les équations A.9 et A.12, on obtient :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{L} + \frac{8E}{3(1-\nu)} \frac{(\Delta a)^2}{L^2} \frac{1}{L} \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \quad (\text{A.13})$$

Ainsi donc, on obtient les données cinétique de la contrainte en dérivant l'équation A.6 par rapport au temps :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{2E\Delta a}{1-\nu} \frac{dL}{dt} \frac{1}{L^2} \quad (\text{A.14})$$

Au final :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{4E}{1-\nu} \frac{\Delta a}{kT\delta L^3} \left( 1 + \frac{4E(\Delta a)^2}{3\gamma(1-\nu)} \left( \frac{1}{L} - \frac{1}{L_0} \right) \right) \quad (\text{A.15})$$

### A.1.2 Contraintes créées par annihilation des lacunes atomiques

Un autre mécanisme de génération des contraintes est l'annihilation des lacunes atomiques au joints de grains. Une lacune atomique est un défaut du réseau cristallin dans lequel un atome est substitué, comme schématisé en figure A.1. Les lacunes sont mobiles au sein du réseau, selon des processus diffusionnels identiques à ceux des atomes : les lacunes possèdent donc un coefficient

de diffusion  $D_L$ , dont la cinétique est régie par la loi de Fick (en tout point de l'espace) :

$$\vec{j}_L = -D_L \vec{grad} C_L \quad (\text{A.16})$$

avec  $\vec{j}_L$  le vecteur flux des lacunes et  $C_L$  la concentration des lacunes en un point de l'espace. Cette équation simplifiée selon une direction  $x$  devient :

$$\frac{\partial C_L}{A \partial t} = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad (\text{A.17})$$

Si on l'associe à la loi de conservation des espèces, cette loi devient :

$$\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = \frac{1}{D_L} \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (\text{A.18})$$

Le modèle proposé par Doerner et Nix [DN88] est représenté par la figure 1.21. Dans ce modèle, on considère que le joint de grain est perpendiculaire au dépôt et au substrat. Ainsi, les lacunes s'annihilent dans le plan du dépôt. Si les lacunes n'annihilaient à la surface du dépôt, il en résulterait un rétrécissement de celui-ci. Dans notre cas, une contraction du réseau atomique dans le plan du dépôt apparaît, résultant en une contrainte biaxiale en tension pour rester solidaire du substrat. Plusieurs hypothèses sont faites :

- $L$  la taille de grain est grande devant le libre parcours moyen des lacunes par diffusion,
- $C_0$  est la concentration de lacunes pour une contrainte nulle au joint de grain,
- la concentration de lacunes au joint de grain  $C_V$  est la valeur d'équilibre après l'établissement d'une contrainte biaxiale  $\sigma$ .

Cette concentration au joint de grain vaut, selon Doerner et Nix [DN88] :

$$C_{jdg} = C_0 \exp\left(\frac{\sigma \Omega}{kT}\right) \approx C_0 \left(1 + \frac{\sigma \Omega}{kT}\right) \quad (\text{A.19})$$

avec  $\Omega$  le volume atomique,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Il s'agit d'une des conditions aux limites de l'équation 1.21. Les lacunes s'écoulant des deux côtés vers le joint de grain, la longueur de rapprochement des grains  $u$  associée à l'annihilation des lacunes est par unité de temps :

$$\dot{u} = -2J_V \Omega = 2D_V \Omega \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (\text{A.20})$$

Ainsi donc, si on applique la loi de Hooke en dérivant par rapport au temps, on a :

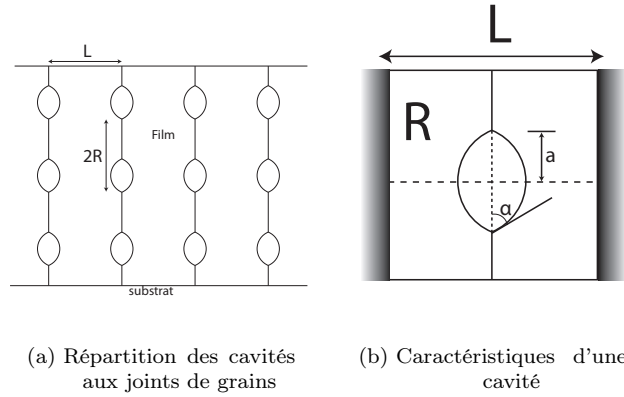
$$\dot{\sigma} = \frac{E}{1-\nu} \frac{\dot{u}}{L} = \frac{E}{1-\nu} \frac{2D_V \Omega}{L} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (\text{A.21})$$

En dérivant l'équation A.19 par rapport au temps, on obtient une autre condition aux limites pour résoudre l'équation 1.21 :

$$\frac{\partial C_{jdg}}{\partial t} = \frac{2E}{1-\nu} \frac{\Omega D_L}{kTL} \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (\text{A.22})$$

avec  $D_L = C_0 \Omega D_V$ . Les autres conditions aux limites sont les suivantes :

- conditions initiales :  $C(x, 0) = C_i$  et  $C(0, 0) = C_0$  (discontinuité entre la concentration des



**FIGURE A.2** – *Modèle du rétrécissement des cavité aux joints de grains.*

- lacunes du grain et la concentration du joint de grain à  $t = 0$ ),
- condition aux limites :  $C(\infty, t)$ .

Cette solution est la suivante :

$$\frac{\sigma\Omega}{kT} = \left( \frac{C_i}{C_0} - 1 \right) (1 - \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z)) \quad (\text{A.23})$$

avec  $z$  qui vaut :

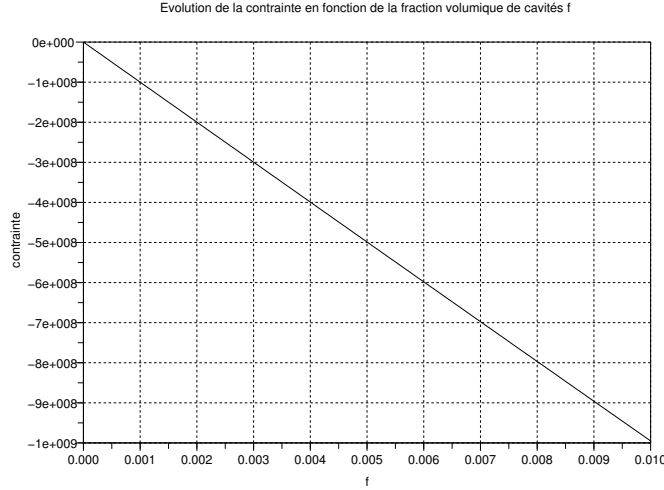
$$z = \frac{2E}{1-\nu} \frac{\Omega D_L}{LkTD_V} (D_V t)^{1/2} \quad (\text{A.24})$$

Pour les faible valeur de  $z$ , on peut écrire :

$$\sigma = \frac{4E}{L(1-\nu)} \left( \frac{C_i}{C_0} - 1 \right) \frac{D_L}{D_V} \left( \frac{D_V t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{A.25})$$

Les contraintes internes peuvent également être générées aux joints de grains par deux mécanismes semblables : la relaxation aux joints de grains, et le rétrécissement des trous des joints de grains. La première, proposée par Hoffman [Hof66], est un modèle qualitatif qui suppose l'existence d'interstices aux joints de grains, créés durant le dépôt, plus ou moins volumineux selon l'orientation des grains. Les interfaces sont amenées à un point d'équilibre par mobilité atomique, et créent ainsi des contraintes en tension de par la densification résultant de ce mécanisme. Ce modèle a été critiqué par Doerner et Nix [DN88] pour les quelques lacunes théoriques qu'il comporte. Par exemple, l'hypothèse selon laquelle les deux faces de deux cristaux se rapprochent parallèlement est énergétiquement peu réaliste. Il est plus probable, selon Doerner et Nix, que le rapprochement de deux cristaux se fait atome par atome, en particulier avec les atomes incidents arrivant pendant le dépôt. De plus, l'hypothèse selon laquelle les atomes peuvent être déposés sur des positions d'équilibre instable est elle aussi remise en question par Doerner et Nix.

Le troisième modèle relatif à l'établissement d'un état de contraintes en tension est basé sur un rétrécissement des porosités présentes aux joints de grains. Il s'appuie sur l'hypothèse d'une répartition et d'une taille homogène de ces porosités. Ce modèle, inspiré des travaux de Raj et Ashby[RA75], est représenté par la figure A.2.  $2R$  est la distance entre deux cavités,  $L$  est la longueur d'un grain,  $a$  est la taille d'un grain et  $\alpha$  l'angle d'ouverture de cette cavité. La fraction



**FIGURE A.3** – Évolution de la contrainte en fonction de la fraction volumique de cavités.

volumique occupé par la cavité est :

$$f = \frac{\beta a^3}{\pi R^2 L} \quad (\text{A.26})$$

avec  $\beta = \frac{2\pi}{3 \sin^3 \alpha} (2 - 3 \cos \alpha + \cos^3 \alpha)$ , selon Raj et Ashby [RA75]. La déformation associée à une variation de  $a$  est donc :

$$du = \frac{3\beta a^2}{\pi R^2} da \quad (\text{A.27})$$

Tenant compte du fait que le module effectif du matériau avec des porosités est  $E_{eff} = E(1 - f)$ , la contrainte issue de la réduction des pores est :

$$d\sigma = -\frac{E}{1 - \nu} \left(1 - \frac{\beta a^3}{\pi R^2 L}\right) \frac{3\beta a^2}{\pi R^2 L} da \quad (\text{A.28})$$

Si on intègre cette contrainte entre  $a$  la taille des cavités et 0 (aucune cavité à la fin), on a :

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{E}{2(1 - \nu)} \frac{\beta a^3}{\pi R^2 L} * \left(2 - \frac{\beta a^3}{\pi R^2 L}\right) \quad (\text{A.29})$$

Au final on a :

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{E}{2(1 - \nu)} f(2 - f) \quad (\text{A.30})$$

Le niveau de contraintes dans un matériau poreux ne dépend donc que de ses propriétés élastiques et de sa porosité. La figure A.3 représente l'état de contrainte en fonction du taux de porosité  $f$ . On remarque que le niveau de contrainte peut rapidement atteindre 1 GPa pour une porosité de 1%. Une fois de plus, ce modèle ne tient pas compte des phénomènes de plasticité, et ne révèle que le potentiel du mécanisme à créer des contraintes internes.

## A.2 POLISSAGE MÉCANIQUE

Les échantillons à polir sont collés face avant sur un morceau de Si à l'aide d'une colle thermodurcissable (bonne cohésion entre le film et le support en Si). Le support est ensuite collé sur le porte échantillon A.4(b) de sorte que le polissage s'effectuera depuis la surface libre du dépôt vers le substrat, comme cela est représenté figure A.5. Le déroulement du polissage suit la procédure suivante :

- drap diamanté de rugosité  $30\ \mu\text{m}$  jusqu'à la zone d'analyse,
- draps diamantés de rugosité  $15\ \mu\text{m}$ ,  $9\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$ ,  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$  et  $1\ \mu\text{m}$  avec à chaque fois une profondeur différentielle de polissage valant trois fois la granulométrie du drap de l'étape précédente,
- finition avec drap feutré et suspension OPS de particules de silice de  $50\ \text{nm}$  pendant 3 min.

Entre chaque étape, la coupe transverse est nettoyée à l'eau déionisée avec l'assistance d'un coton-tige pour éliminer les résidus de polissage (particules de silice et matière arrachée par le polissage).



(a) 1 = mesureur différentiel, 2 = Potence, 3 = Porte échantillons, 4 = disque rotatif, 5 = pavé et contrôleur numériques

(b) Porte échantillon allied

FIGURE A.4 – Polisseuse ALLIED.

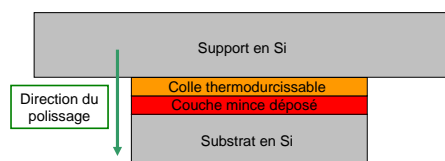


FIGURE A.5 – Schéma d'une coupe transverse préparée par polissage à l'ALLIED.



### A.3 EQUIVALENCES POUR LES PAPIERS SiC DE POLISSAGE

Grit Equivalency Guide				
FEPA (Europe)		ANSI/CAMI (USA)		
Grit Number	Size (µm)	Grit Number	Size (µm)	Emery Grit
P60	269.0	60	268.0	
P80	201.0	80	188.0	
P100	162.0	100	148.0	
P120	127.0	120	116.0	
P180	78.0	180	78.0	3
P240	58.5	220	66.0	2
P280	52.2	240	51.8	
P320	46.2			
P360	40.5	280	42.3	1
P400	35.0	320	34.3	0
P500	30.2	360	27.3	
P600	25.8	400	22.1	00
P800	21.8			
P1000	18.3	500	18.2	000
P1200	15.3	600	14.5	
P1500	12.6	800	12.2	0000
P2000	10.3	1000	9.2	
P2500	8.4	1200	6.5	
P4000*	5.0*			

The chart shows the mid-points for the size ranges for ANSI/CAMI graded paper according to ANSI standard B74.18-1006 and for FEPA graded paper according to FEPA standard 43-GB-1984 (R1993). The ANSI/CAMI standard lists SiC particle size ranges up to 800 grit paper. For the grit ANSI/CAMI papers, the particle sizes come from the CAMI booklet, Coated Abrasives (1998).

\* FEPA grits finer than P2500 are not standardized and are graded at the discretion of the manufacturer. In practice, the above standardized values are only guidelines and individual manufacturers may work to a different size range and mean value.

FIGURE A.6 – Equivalence FEPA - granulométrie métrique des papiers SiC, d'après <http://www.buehler.com>

## A.4 MICROSCOPIE INTERFÉRIENTIELLE FOGALE ©

La figure A.7(a) représente schématiquement le FOGALE, d'après [Laf+03]. La source lumineuse  $S$  crée une lumière blanche qui passe à travers la lame séparatrice  $Sp$ . Une fois séparée, la lumière poursuit son trajet vers l'échantillon  $P$  d'un côté et vers le miroir  $M$  de l'autre. Les rayons de lumière blanche des trajets 1 et 2 sont redirigés vers la lentille  $L$  avec un déphasage à l'origine des interférences de Michelson [Ste83]. Ces franges sont superposées à l'image de la surface de l'échantillon et analysées avec la caméra CCD. Un actionneur piezzo-électrique permet de faire varier la distance 1, et permet de décaler le plan de focalisation des franges en  $z$  dans le sens schématisé figure A.7(b). La caméra CCD permet de relever les plans de focalisation des franges pour chaque point de coordonnée  $(x,y)$ , reconstituant ainsi la topographie de l'échantillon.

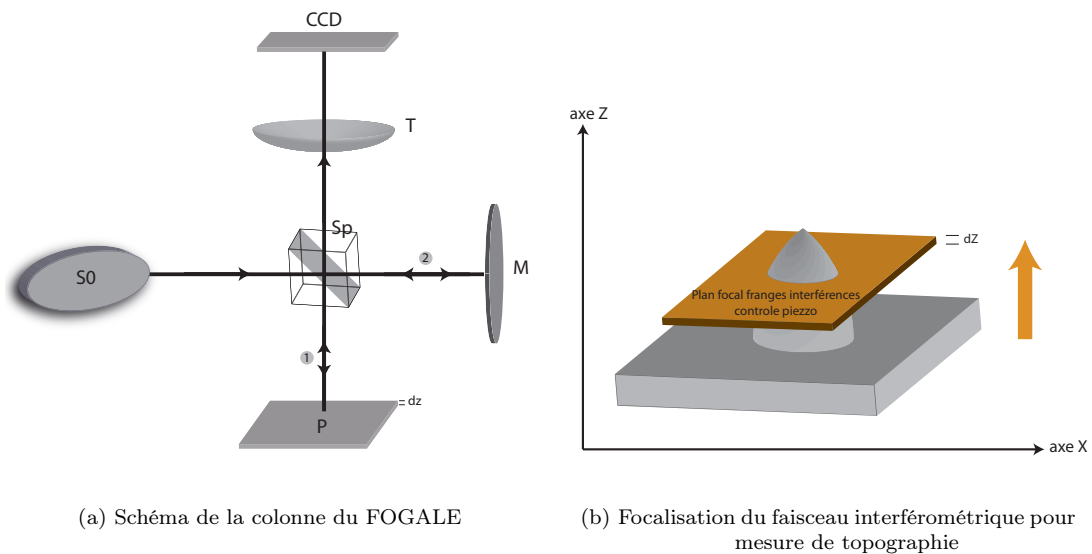


FIGURE A.7 – Principe du microscope interférométrique FOGALE.

## A.5 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

La figure A.8 synthétise le schéma de la colonne électronique et les différents détecteurs présents dans la MEB Zeiss ultra 55. Le faisceau d'électrons créé par effet de champ est ensuite canalisé à travers un diaphragme afin de contrôler le courant d'émission. Il passe ensuite à travers une première lentille électromagnétique où il est focalisé. Le faisceau passe ensuite à travers un assemblage de bobines de déflexion afin de balayer l'échantillon. Le faisceau est ensuite refocalisé à travers une lentille électromagnétique avant d'atteindre l'échantillon.

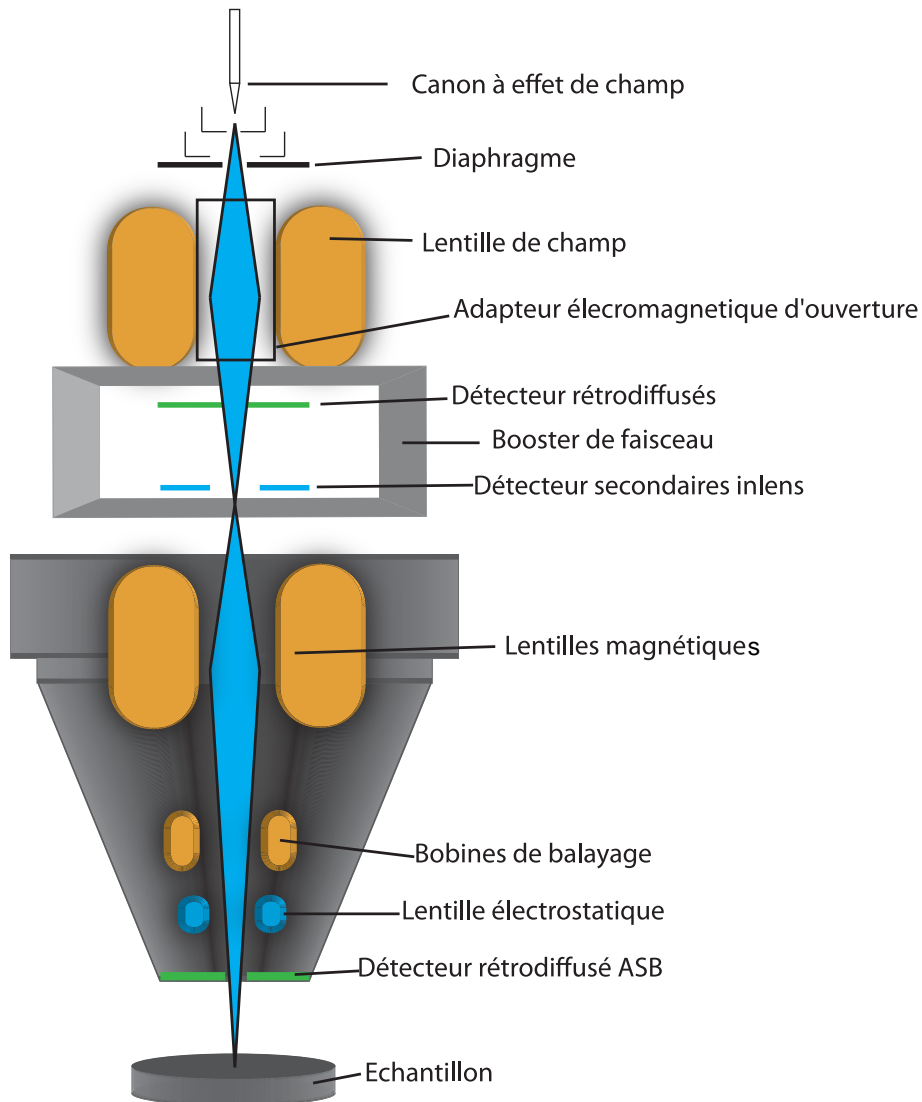


FIGURE A.8 – Représentation de la colonne GEMINI du MEB Zeiss Ultra 55 avec ses détecteurs.

## A.6 DÉTECTEURS DE RAYONS X POUR L'ANALYSE EDX

Le premier type de détecteur (cf. figure A.9(a)), le plus ancien, est constitué d'une diode de Silicium dopé qui permet de capter les photons X et de les convertir en électrons. Ceux-ci se propagent au sein du semi conducteur, créant des paires électron-trou qui génèrent un courant électrique directement proportionnel à l'énergie de chaque photon. Ces détecteurs nécessitent d'être refroidis par azote liquide, à cause de courants de fuite présents à température ambiante (cf. figure A.9(b)).

Le deuxième type de détecteur est le détecteur SDD, pour « Silicon Drift Detector ». Il est constitué d'un assemblage annulaire de Si dopé N au centre et de piste de Si dopées P concentriques séparées par des pistes intermétalliques (cf. figure A.10). Ce détecteur génère 100 fois moins de courants de fuite (meilleures résolution et vitesse d'acquisition) que le détecteur précédemment décrit. Un simple refroidissement Peltier (températures comprise entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$ ) permet son utilisation [Cha+07] [Bri08].

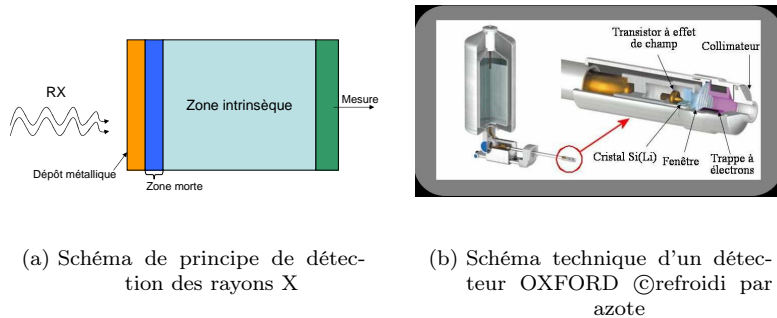


FIGURE A.9 – Détecteur de rayons X : principe et schéma technique.

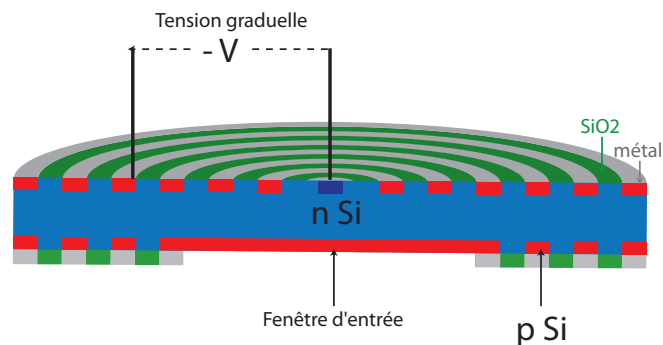


FIGURE A.10 – Schéma de principe d'un détecteur SDD.

---

## A.7 MASQUES DU PROCÉDÉ INL

---

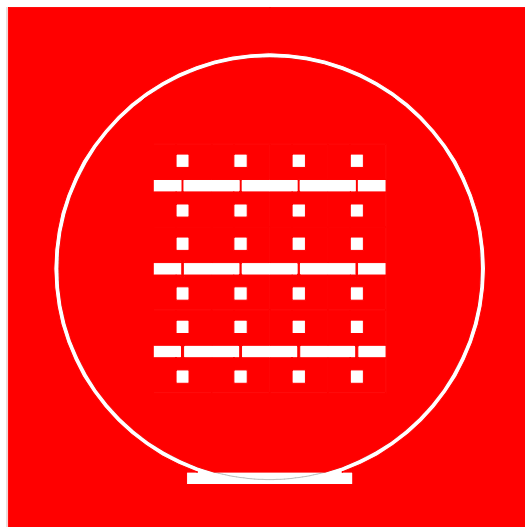


FIGURE A.11 – Face avant du masque des éprouvettes de traction.

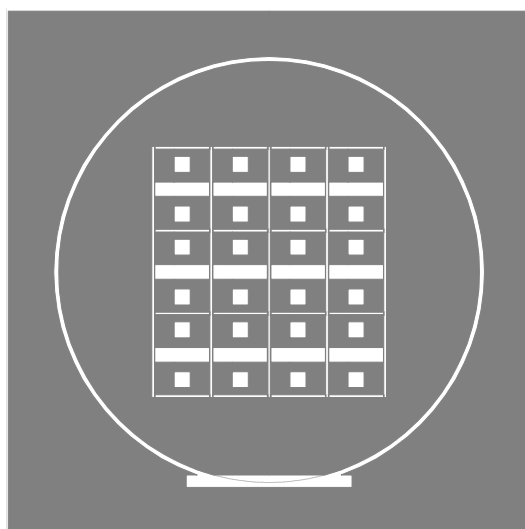


FIGURE A.12 – Face arrière du masque des éprouvettes de traction.

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : MARTEGOUTTE  
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : 25/04/2012

Prénoms : Julien

**TITRE : Corrélation entre les procédés de fabrication, les propriétés microstructurales et les propriétés mécaniques des couches minces autoportantes métalliques pour applications microsystèmes.**

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2012ISAL0033

Ecole doctorale : Electronique, Electrotechnique, et Automatisme (EEA)

Spécialité : Dispositifs de l'électronique intégrée (DEI)

**RESUME :** L'agence spatiale européenne et le CNES étudient la possibilité d'envoyer des microsystèmes dans l'espace, en particulier pour le gain de masse qu'ils représentent. Afin d'améliorer la fiabilité des composants en couches minces dans le temps et leurs performances, il est nécessaire de connaître leurs propriétés mécaniques. Plusieurs techniques de caractérisation existent, en particulier la nanoindentation qui sollicite les couches minces directement sur substrat. Mais les résultats peuvent être largement influencés par le substrat dans le cas des couches microniques. Les méthodes de traction uniaxiale (CNES) et du gonflement de membranes autoportantes (INL) permettent de s'affranchir des effets du substrat, mais la fabrication de telles structures est complexe et nécessite bon nombre d'étapes technologiques pour retirer le substrat en face arrière. L'objectif de cette thèse est de comprendre le lien qui existe entre les paramètres de fabrication de couches minces métalliques d'or et d'aluminium, leur microstructure, et leurs propriétés mécaniques à l'aide des outils présentés précédemment. Une perspective étant de mieux agir sur les procédés de fabrication afin d'améliorer la fiabilité des composants. Le premier chapitre présente les différentes techniques de dépôt, leur thermodynamique et cinétique, les types de microstructures rapportées dans la littérature, ainsi que la réalisation des structures de test. Le deuxième présente les caractérisations microstructurales, et la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés microstructurales est discutée. Le chapitre trois présente les caractérisations mécaniques des couches minces, sur substrat ou autoportantes, par les méthodes de nanoindentation en pointe Berkovich et sphérique, de microtraction et du gonflement de membrane. Le dernier chapitre est consacré aux relations entre les propriétés microstructurales et mécaniques des couches minces métalliques et à l'influence des traitements thermiques.

**MOTS-CLES :** films minces métalliques, aluminium, or, propriétés mécaniques, microstructure, élastique, plastique, module, microtraction, gonflement de membranes, nanoindentation, pointe sphérique

Laboratoire (s) de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL), Centre National des Etudes Spatiales (CNES)

Directeur de thèse: C. MALHAIRE

Président de jury : P. TEMPLE-BOYER

Composition du jury :

C. MALHAIRE	Maître de conférence/HDR, INL - INSA Lyon	Directeur de thèse
P. DELOBELLE	Ingénieur de recherche/HDR - Institut Femto-ST Besançon	Rapporteur
C. DUBLANCHE-TIXIER	Maître de conférence/HDR, SPCTS – ENSI Limoges	Rapporteur
P. TEMPLE-BOYER	Directeur de Recherche/DR2 CNRS, LAAS Toulouse	Président du jury
J.-M. DESMARRES	Docteur, Expert matériaux métallique CNES, Toulouse	Co-encadrant, Invité
T. MASRI	Professeur, ENI Tarbes	Examineur
D. NELIAS	Professeur, LAMCOS - INSA Lyon	Examineur
C. SEGUINEAU	Docteur, Ingénieur R&D NOVAMEMS, Toulouse	Invité
J. ALEXIS	Maître de conférence/HDR, LGP – ENI Tarbes	Invité