



HAL
open science

**Caractérisation du mouillage de surfaces
micro/nanostructurées par méthode acoustique haute
fréquence : application aux traitements humides dans
l'industrie de la microélectronique**

Christophe Virgilio

► **To cite this version:**

Christophe Virgilio. Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2017. Français. NNT : 2017VALE0018 . tel-01591563

HAL Id: tel-01591563

<https://theses.hal.science/tel-01591563>

Submitted on 21 Sep 2017

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 de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de VALENCIENNES ET DU HAINAUT-CAMBRESIS

Micro et nano technologies, acoustique et télécommunications

Présentée par Christophe, Virgilio.

Le 30/05/2017 à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis

Ecole doctorale :

Sciences Pour l'Ingénieur (SPI)

Equipe de recherche, Laboratoire :

Institut d'Electronique, de Micro-Electronique et de Nanotechnologie/Département d'Opto-Acousto-Electronique (IEMN/DOAE)

Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence. Application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique

JURY

Président du jury

- Nadi, Mustapha. Professeur à l'Université de Lorraine, IJL

Rapporteurs

- Charlaix, Elisabeth. Professeur à l'Université de Grenoble, LiPhy
- Le Clézio, Emmanuel. Professeur à l'Université de Montpellier, IES

Examineurs

- Nadi, Mustapha. Professeur à l'Université de Lorraine, IJL
- Vonna, Laurent. Maître de Conférences – HDR à l'Université de Haute-Alsace, IS2M

Directeurs de thèse

- Nongaillard, Bertrand. Professeur à l'Université de Valenciennes, IEMN
- Broussous, Lucile. Ingénieure de recherche – HDR, STMicroelectronics, Crolles

Co-encadrants

- Carlier, Julien. Maître de Conférences – HDR à l'Université de Valenciennes, IEMN
- Campistron, Pierre. Maître de Conférences à l'Université de Valenciennes, IEMN
- Thomy, Vincent. Maître de Conférences – HDR à l'Université de Lille 1, IEMN (invité)
- Garnier, Philippe. Ingénieur de recherche, STMicroelectronics, Crolles (invité)

Remerciements

Cette thèse a été possible grâce au financement de STMicroelectronics et de la région Hauts-de-France. Elle a été réalisée dans le cadre du laboratoire commun entre l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) et STMicroelectronics.

En premier lieu, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie donc Elisabeth Charlaix et Emmanuel Le Clézio pour avoir accepté d'être rapporteur, ainsi que Mustapha Nadi et Laurent Vonna pour avoir bien voulu être examinateur.

Au niveau de l'IEMN, je remercie mon directeur de thèse Bertrand Nongaillard pour m'avoir encadré de façon remarquable, ainsi que pour son enthousiasme, sa gentillesse et son aide indispensable lors des mesures acoustiques. Je remercie également l'ensemble de mes encadrants : Julien Carlier, Pierre Campistron et Vincent Thomy. Merci à toi Julien pour ton accompagnement régulier, ta disponibilité et ta bonne humeur. Sans ton aide, ce travail de thèse n'aurait pas été possible. Merci Pierre pour tes conseils, ton « sens physique » et ton aide précieuse en programmation. Nos échanges m'ont permis de comprendre beaucoup de phénomènes physiques. Merci Vincent pour ton accompagnement régulier, ta bienveillance ainsi que pour ton aide à la compréhension des phénomènes de mouillage. Je tiens également à remercier l'ensemble de mes collègues des équipes Mamina et Biomems, les thésards rencontrés au cours de la thèse ainsi que les membres permanents, pour leur accueil chaleureux et leur sympathie. Je remercie particulièrement Sébastien, Maud, Caroline, Florent, Justine, Martha, Majid, Aude, Tiffany, Léanna, Marie, Céline, Vincent, Alexis, Thomas, Anthony, Malika. Merci également à l'ensemble du personnel de la salle blanche pour son aide et ses conseils.

Au niveau de STMicroelectronics, je remercie ma directrice de thèse Lucile Broussous. Merci à toi pour ton accompagnement au sein de ST, ta bonne humeur et ta curiosité scientifique. Ton regard sur le projet était indispensable pour mener à bien ce travail de thèse. Je remercie également Philippe Garnier pour m'avoir accompagné lors de ce travail. Son dynamisme, son enthousiasme et ses propositions pour faire avancer le projet étaient très agréables. Merci aussi à Stéphane Zoll pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe Wet ainsi qu'à tous les membres de l'équipe pour leur accueil chaleureux.

Enfin, je remercie tous mes amis et proches pour leur soutien pendant ces années de thèses.

Table des matières

Nomenclature générale des grandeurs principales.....	1
Introduction générale	5
I. Phénomènes de mouillage	12
A. Interaction liquide-surface : statique.....	12
1. Notion de tension superficielle	12
2. Loi de Laplace	13
3. Angle de contact et mouillage.....	14
4. Hystérésis d'angle de contact.....	15
B. Interaction liquide-surface : dynamique	16
1. Etats de mouillage.....	16
2. Transitions d'états de mouillage	22
C. Problématiques de mouillage dans la microélectronique.....	25
1. Problèmes de contamination / nettoyage	25
2. Dispense de la chimie et problèmes de mouillage.....	27
3. Tranchées micro/nanométriques (DTI).....	28
4. Trous micrométriques (TSV) et trous nanométriques (contact CMOS	32
D. Méthodes de caractérisation du mouillage.....	34
1. Méthodes macroscopiques.....	34
2. Méthodes micro/nanoscopiques.....	37
Conclusion.....	46

II. Les ultrasons : notions de base.....	48
A. Propagation dans un milieu infini.....	48
1. Propagation dans un fluide : modèle unidimensionnel.....	48
2. Propagation dans un solide (non piézoélectrique)	51
3. Propagation dans un solide piézoélectrique	57
4. Impédance acoustique	57
B. Propagation dans un milieu limité	58
1. Polarisation et direction des ondes réfléchies et transmises.....	58
2. Amplitudes des ondes réfléchies et transmises	60
3. Ondes guidées.....	64
4. Notion d'impédance ramenée.....	66
C. Transducteur piézoélectrique	68
1. Choix de l'onde acoustique.....	68
2. Choix du transducteur piézoélectrique	69
3. Impédance électrique d'un transducteur piézoélectrique	70
Conclusion.....	72

III. Méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence et dispositifs expérimentaux..... 74

A. Principe général de la méthode	74
1. Traitement de signal.....	76
2. Interface lisse	78
3. Interface structurée	79
4. Banc de mesure.....	81
5. Protocole de mesure pour du silicium structuré (mesure temporelle).....	83
6. Protocole de mesure pour la silice structurée (mesure fréquentielle)	84
B. Dimensionnement et performances des transducteurs.....	88

1.	Dimensionnement des transducteurs	88
2.	Impact de la diffraction.....	92
C.	Etapas de fabrication des transducteurs	94
1.	Evaporation sous vide.....	95
2.	Photolithographie	96
3.	Pulvérisation cathodique.....	97
D.	Structures étudiées	99
1.	Fabrication des structures	99
2.	Through Silicon Via (TSV)	99
3.	Deep Trench Isolation (DTI) et tranchées parallèles.....	100
4.	Trous nanométriques.....	102
E.	Liquides utilisés.....	102
F.	Traitements de surface.....	103
1.	Plasma O ₂	104
2.	Traitement HMDS	104
3.	Traitement PFTS.....	105
	Conclusion.....	106

IV. Modélisation : interaction onde acoustique / surface structurée..... 108

A.	Etat de l'art : ondes acoustiques et interfaces structurées	108
1.	Longueur d'onde très grande devant les dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur).....	108
2.	Longueur d'onde plus grande ou comparable aux dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur).....	112
3.	Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et grande devant les dimensions latérales de la texturation : modèle de Biot.....	114
4.	Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et plus grande ou comparable aux dimensions latérales de la texturation	116
B.	Modèle de réseau de diffraction : formule des milieux effectifs / moyenne ramenée	117

1.	Principe de Huygens-Fresnel.....	117
2.	Diffraction de Fresnel.....	119
3.	Diffraction de Fraunhofer.....	121
4.	Méthode de spectre angulaire.....	122
5.	Réseau de tranchées 2D.....	124
6.	Généralisation aux structures 3D apériodiques.....	127
7.	Validation.....	128
C.	Modèle par différences finies (modèle FDTD).....	129
1.	Intérêt de la méthode.....	129
2.	Principe de la méthode.....	130
3.	Définition des structures géométriques étudiées.....	132
4.	Equations de propagation discrétisées.....	133
5.	Conditions aux limites.....	135
6.	Conditions d'excitation.....	136
7.	Validation du modèle sur surface lisse.....	137
8.	Résultats généraux du modèle.....	139
	Conclusion.....	143

V. Caractérisation du mouillage des structures STMicroelectronics 146

A.	Structures micro/nanostructurées.....	146
1.	Tranchées parallèles.....	146
2.	Deep Trench Isolation (DTI).....	157
B.	Trous micrométriques : Through Silicon Via (TSV).....	161
1.	Diagrammes d'échos.....	161
2.	TSV circulaire de 5 μm de diamètre.....	162
3.	TSV circulaire / carré de 20 μm de diamètre / côté.....	163
C.	Trous nanométriques dans une couche de silice.....	168
	Conclusion / bilan des résultats de mouillage.....	170

Conclusion générale	173
Annexes.....	177
Bibliographie	193

Nomenclature générale des grandeurs principales

γ : tension superficielle d'un liquide	[N.m ⁻¹]
γ_{SL} : énergie de surface pour une interface solide / liquide	[N.m ⁻¹]
γ_{SG} : énergie de surface pour une interface solide / gaz	[N.m ⁻¹]
$\Delta P_{Laplace}$: pression de Laplace	[Pa]
l_{cap} : longueur capillaire	[m]
ρ : masse volumique	[kg.m ⁻³]
g : accélération de la pesanteur	[m.s ⁻²]
θ_Y : angle de Young	[rad]
θ_A : angle d'avancée	[rad]
θ_R : angle de reculée	[rad]
θ^* : angle de contact apparent	[rad]
r^* : rugosité d'une surface	[...]
ϕ_s : fraction surfacique de contact solide / liquide	[...]
η : viscosité dynamique d'un fluide	[Pa.s]
\bar{u} : déplacement particulaire	[m]
\bar{v} : vitesse particulaire	[m.s ⁻¹]
δp : surpression acoustique	[Pa]
c_0 : vitesse du son dans un fluide	[m.s ⁻¹]

f : fréquence	[Hz]
ω : pulsation	[rad.s ⁻¹]
\vec{k} : vecteur d'onde	[rad.m ⁻¹]
λ : longueur d'onde	[m]
S_{ij} : tenseur des déformations	[...]
σ_{ij} : tenseur des contraintes	[Pa]
c_{ijkl} : tenseur des constantes élastiques	[Pa]
\vec{T} : tension mécanique	[Pa]
c_{mat} : vitesse de phase de l'onde mécanique longitudinale dans le matériau <i>mat</i>	[m.s ⁻¹]
c_{mat}^{trans} : vitesse de phase de l'onde mécanique transversale dans le matériau <i>mat</i>	[m.s ⁻¹]
\vec{P}_e : vecteur de Poynting	[W.m ⁻²]
Z : impédance acoustique	[Pa.s.m ⁻¹]
Z^{ram} : impédance acoustique ramenée	[Pa.s.m ⁻¹]
r : coefficient de réflexion acoustique	[...]
r^{ram} : coefficient de réflexion acoustique ramené	[...]
$\theta^I, \theta^R, \theta^T$: angles d'incidence, de réflexion et de transmission d'une onde sur une interface	[...]
τ : contrainte mécanique dans un solide dont le comportement mécanique est assimilé à celui d'un fluide	[Pa]
d_t, r_t : diamètre et rayon du transducteur	[m]
C_0 : capacité statique du transducteur	[F]

K_{mat} : coefficient de couplage électromécanique du matériau <i>mat</i>	[...]
K : coefficient de conversion acousto-électrique du transducteur	[...]
Z_t : impédance électrique du transducteur	[Ω]
S_{11} : coefficient de réflexion électrique du transducteur	[...]
e_w : épaisseur du wafer	[m]
e_r : épaisseur d'une couche texturée	[m]
$\varepsilon_b, \varepsilon_h$: ratios surfaciques de surface basse et de surface haute d'une couche texturée	[...]

Introduction générale

Le dictionnaire définit généralement un fluide de la manière suivante : « se dit d'un corps dont les molécules ont peu d'adhésion et peuvent glisser librement les unes sur les autres (liquides) ou se déplacer indépendamment les unes des autres (gaz), de façon que le corps prenne la forme du vase qui le contient ». Cette définition, bien que facilement vérifiable et compréhensible, ne tient cependant pas compte des échelles caractéristiques de temps et d'espace auxquelles les phénomènes physiques sont observés. Les propriétés rhéologiques d'un fluide peuvent en effet varier selon la durée du temps d'observation. Il suffit de s'intéresser à l'évolution du comportement physique d'un glacier pour s'en rendre compte : une dizaine de minutes d'observation permettra de le classer dans la catégorie des solides mais des dizaines d'années d'observation « transformera » le solide en fluide qui s'écoule. Les dimensions spatiales des systèmes peuvent aussi mettre à mal la définition générale d'un fluide.

Le comportement macroscopique d'un fluide sur une surface solide peut également être piloté par des interactions se produisant entre la surface solide et le fluide, intervenant à des échelles micrométriques et nanométriques. A ces échelles, un liquide n'épousera pas nécessairement le contour du contenant. C'est le cas d'une goutte d'eau déposée sur une feuille de Lotus par exemple. Le liquide repose en équilibre sur les aspérités micro/nanométriques de la feuille, tel un fakir sur sa planche, et l'air contenu entre ces aspérités n'est pas chassé (Figure Int.1). Ce phénomène appelé « effet Lotus », étudié en détails à partir des années 1970 grâce au développement de la microscopie électronique, permet à l'eau de glisser sur la feuille qui devient alors « non-mouillante » et lui confère un pouvoir autonettoyant. Ce type de surface est dit superhydrophobe.

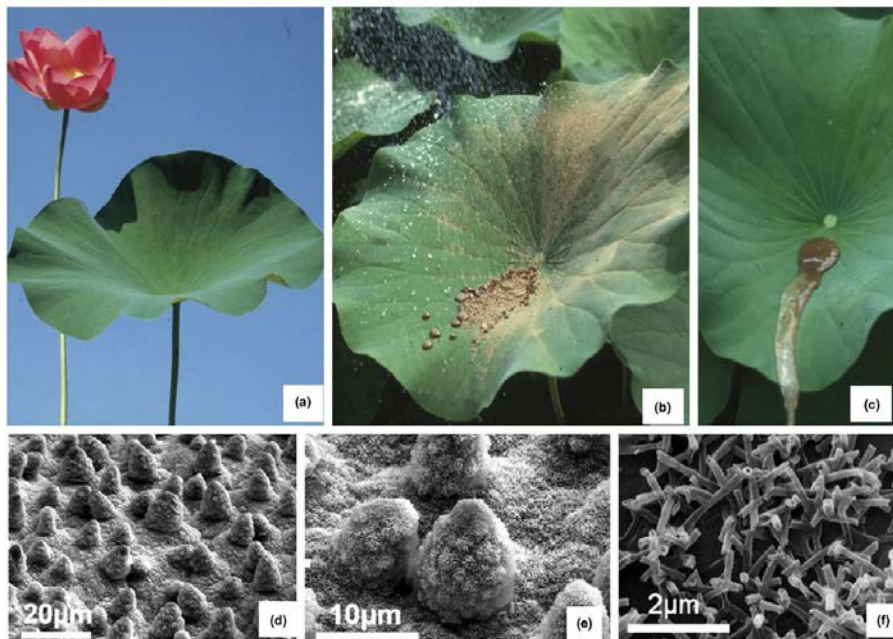


Figure Int.1 Photographies (a, b, c) et images par microscopie électronique à balayage (d, e, f) de feuilles de Lotus à différents grossissements [1]

Introduction générale

Ainsi, à ces échelles micro/nanométriques, le comportement des liquides n'est plus régi par des forces macroscopiques, comme la gravité qui devient négligeable, mais par des interactions physico-chimiques d'origine électrostatique s'exerçant aux interfaces liquides : les forces capillaires. Ces forces permettent d'expliquer beaucoup d'autres phénomènes physiques comme la montée d'un liquide dans un tube de verre, la formation de la rosée sous forme de gouttelettes sur les toiles d'araignée ou encore la formation des bulles de champagne. Dans le cas de la feuille de Lotus, l'intensité des forces capillaire est régie par la nature chimique du revêtement surfacique de la feuille (cire épicuticulaire) qui empêche l'eau de s'étaler sur la surface (surface hydrophobe) et par la texturation physique de la surface qui vient amplifier cet effet, rendant la surface superhydrophobe. Dans la nature, de nombreux autres exemples de surfaces superhydrophobes semblables à celle de la feuille de Lotus existent comme les ailes de certaines espèces de papillons, les écailles de certains poissons ou encore les pattes du gecko [2].

L'homme a alors cherché à recréer ces surfaces en s'inspirant de la nature (domaine du biomimétisme) afin d'en exploiter les propriétés superhydrophobes. Beaucoup d'applications ont commencé à être développées à partir des années 1990 et les surfaces superhydrophobes peuvent être potentiellement utilisées pour l'élaboration de surfaces autonettoyantes, de vêtements imperméables et de revêtement empêchant l'encrassement biologique par exemple [3], [4].

Cependant, le caractère superhydrophobe n'est pas toujours une propriété recherchée et peut apparaître comme une conséquence néfaste de la structuration des systèmes fabriqués. Pour STMicroelectronics, et plus généralement dans l'industrie de la microélectronique, l'efficacité de certains procédés de fabrication des puces électroniques, faisant intervenir des liquides, pourra être limitée par un « non-mouillage » des surfaces comme allons le voir au cours de ce travail.

Depuis l'invention du transistor bipolaire en 1948 par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain aux laboratoires Bell en passant par l'élaboration du premier circuit intégré en 1958 par Jack Kilby de Texas Instruments puis du microprocesseur par Intel en 1971, l'industrie de la microélectronique n'a cessé de se développer et de proposer des dispositifs toujours plus performants et de plus en plus miniaturisés. En 1965, Gordon E. Moore propose la fameuse « loi de Moore » prédisant une augmentation de la complexité des circuits intégrés par 2 chaque année sans variation des coûts de fabrication [5]. En 1975, cette loi est précisée en affirmant que le nombre de transistors par microprocesseur par puce de silicium double tous les deux ans [6] (Figure Int.2). Avec cette évolution du nombre de transistors par puce, les dimensions latérales des structures internes des puces deviennent de plus en plus petites avec des rapports d'aspect (ratio de la hauteur des motifs sur leur largeur) également de plus en plus grands. Les procédés de fabrication sont de plus en plus complexes et la loi de Moore devient difficile à vérifier suite à l'apparition de nouveaux effets physiques aux échelles micro/nanométriques.

Introduction générale

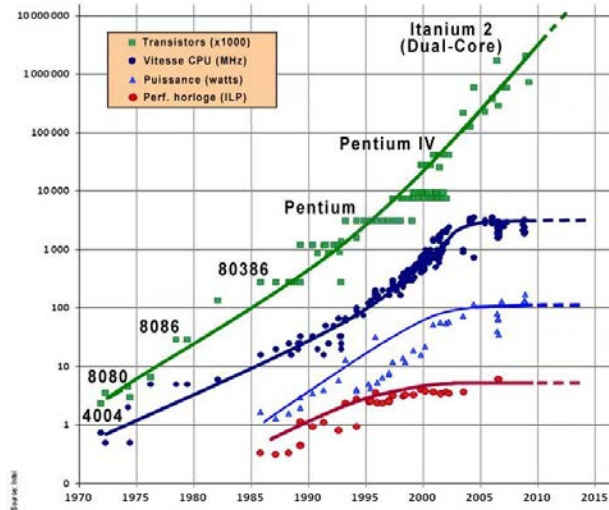


Figure Int.2 Loi de Moore (Source : Intel)

Depuis quelques années, une autre approche est alors envisagée dans l'industrie de la microélectronique : partir des besoins et trouver les solutions techniques pour les satisfaire. Cette approche, dite « More Than Moore » (Figure Int.3), ne se focalise pas sur la miniaturisation mais sur d'autres pistes comme l'empilement de plusieurs puces pour créer des composants plus puissants avec un encombrement quasi-identique (domaine de l'intégration 3D) ou l'intégration sur la même puce de fonctions hétérogènes, construites avec des technologies et matériaux différents, comme des composants photoniques par exemple. De forts rapports d'aspect pourront alors aussi apparaître pour les micro/nanostructures de ces composants.

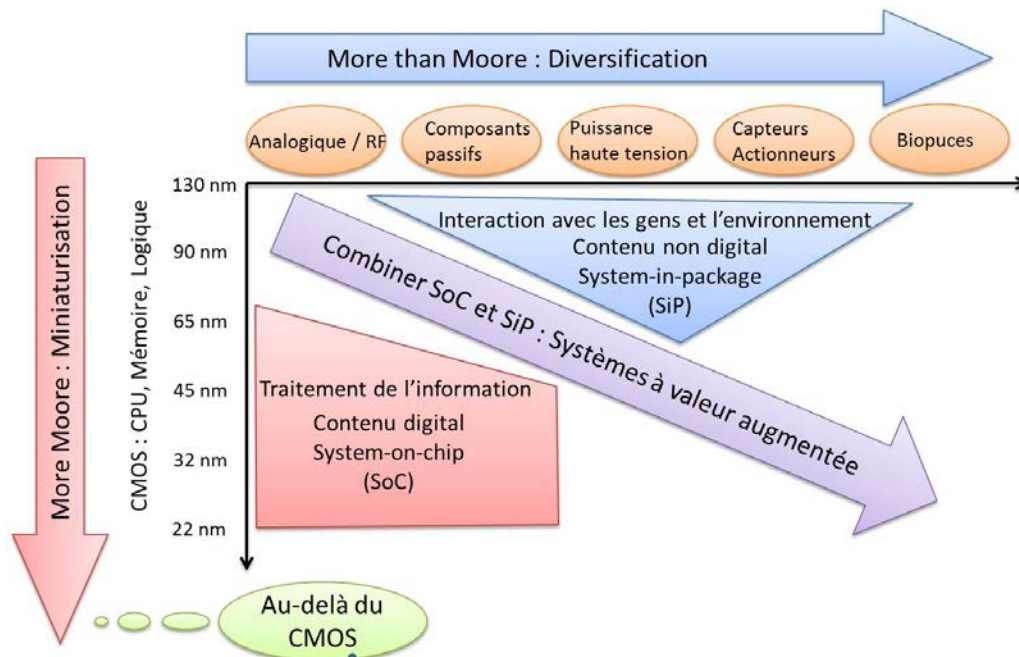


Figure Int.3 Schéma de l'évolution des systèmes suivant la loi de Moore et l'approche « More Than Moore ».

Les besoins combinés pour les fonctions digitales et non digitales dans les systèmes intégrés suivent une tendance double : miniaturisation des fonctions digitales (« More Moore ») et diversification des fonctions (« More Than Moore »). Source : International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)

Introduction générale

Des difficultés peuvent alors surgir lors des étapes de gravure et de nettoyage des structures réalisés par voie humide. De façon générale, la fabrication des micro/nanostructures nécessite l'empilement de différents matériaux sous forme de couches minces structurées (Figure Int.4). Il s'agit d'une approche « top-down » qui consiste à enchaîner les cycles suivants :

- Dépôt du matériau à structurer
- Lithographie optique afin de définir les zones à graver
- Gravure plasma ou humide pour transférer les motifs dans le matériau

Des étapes de nettoyage utilisant des liquides interviennent également régulièrement au cours de ces cycles.

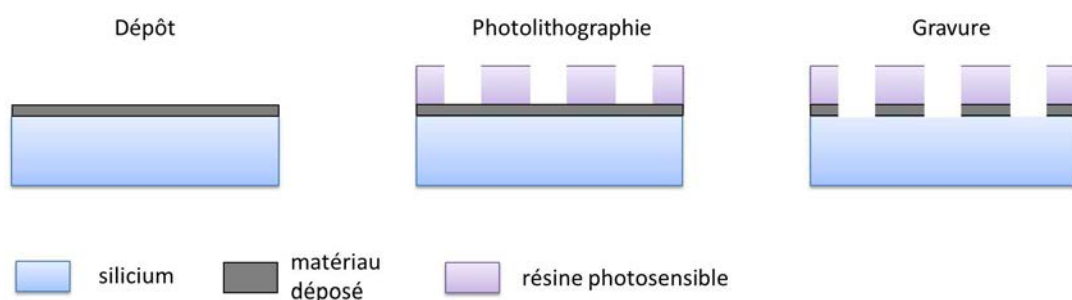


Figure Int.4 Schéma général des étapes de fabrication des structures en microélectronique

Lors des étapes de gravure humide ou de nettoyage, le liquide doit pénétrer à l'intérieur des micro/nanostructures. Si cette condition n'est pas remplie, c'est-à-dire si le liquide ne mouille pas la surface texturée telle une goutte d'eau sur la feuille de Lotus, le procédé ne sera pas efficace et la puce pourra être défectueuse. Ainsi, la connaissance de l'état de mouillage lors des procédés humides est une problématique cruciale dans l'industrie de la microélectronique.

De nombreuses méthodes de caractérisation du mouillage existent. A l'échelle macroscopique, la méthode très répandue de la mesure de l'angle de goutte ne permet cependant pas toujours de connaître localement, à l'échelle des micro/nanostructures, l'état de mouillage.

Aux échelles micro/nanométriques, différentes méthodes ont également été développées mais peu d'entre elles sont compatibles avec une mesure locale du mouillage, en temps réel et multi-échelle (adaptable aux échelles macroscopiques et micro/nanométriques). L'utilisation d'ondes acoustiques à des fréquences de l'ordre du gigahertz permet de réunir toutes ces propriétés et de déterminer la nature physico-chimique des interfaces au sein des couches texturées : solide / liquide ou solide / air. Le choix de la fréquence et la géométrie de l'élément acoustique actif seront des paramètres déterminants de la sensibilité de la méthode à la présence ou l'absence de liquide à l'intérieur des micro/nanostructures. Ceci constitue une approche originale et complémentaire de méthodes optiques plus classiquement utilisées.

Introduction générale

Pour STMicroelectronics, l'étude et la caractérisation du mouillage de plusieurs types de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence pourrait permettre de répondre à plusieurs interrogations concernant l'effectivité du mouillage lors des procédés de gravure ou de nettoyage humide.

Le travail de thèse s'est alors centré autour de cette problématique. L'ensemble de l'étude a été réalisé dans le cadre d'un partenariat entre STMicroelectronics et l'IEMN pour ses compétences en acoustique et fabrication de microsystèmes. Ces travaux prennent donc place dans le cadre du Laboratoire Commun IEMN-ST soutenu par le PIA NANO 2017.

Dans le chapitre I, on présentera les notions de base de la physico-chimie des phénomènes de mouillages, les principaux enjeux des phénomènes capillaires dans l'industrie de la microélectronique ainsi que les principales méthodes de caractérisation du mouillage.

Dans le chapitre II, les notions théoriques de base de l'acoustique seront introduites afin de comprendre comment une onde acoustique se propage dans un milieu fluide ou solide et comment elle se comporte à une interface entre deux milieux différents.

Le chapitre III présentera la méthode acoustique de réflectométrie haute fréquence permettant de caractériser le mouillage de surfaces micro/nanostructurées. L'ensemble du dispositif expérimental et les méthodes de mesures seront également présentés.

Au chapitre IV, l'étude bibliographique des différents modèles traduisant le comportement d'une onde acoustique dans une couche micro/nanostructurée sera présentée. Deux modèles ont été développés au cours de cette thèse : modèle de diffraction simplifiée et modèle par différences finies (FDTD : Finite Difference Time Domain) et permettront de mieux comprendre l'interaction fluide / surface texturée puis d'interpréter les mesures expérimentales.

Enfin, dans le chapitre V, les résultats de l'étude du mouillage des surfaces micro/nanostructurées de STMicroelectronics seront présentés. La mise en relation entre résultats expérimentaux et théoriques des modèles introduits au chapitre IV permettront de conclure sur les états de mouillage et d'apporter des réponses aux interrogations de STMicroelectronics.

Chapitre I

Phénomènes de mouillage

A.	Interaction liquide-surface : statique.....	12
1.	Notion de tension superficielle	12
2.	Loi de Laplace.....	13
3.	Angle de contact et mouillage	14
4.	Hystérésis d'angle de contact.....	15
B.	Interaction liquide-surface : dynamique	16
1.	Etats de mouillage	16
2.	Transitions d'états de mouillage.....	22
C.	Problématiques de mouillage dans la microélectronique.....	25
1.	Problèmes de contamination / nettoyage.....	25
2.	Dispense de la chimie et problèmes de mouillage.....	27
3.	Tranchées micro/nanométriques (DTI)	28
4.	Trous micrométriques (TSV) et trous nanométriques (contact CMOS).....	32
D.	Méthodes de caractérisation du mouillage.....	34
1.	Méthodes macroscopiques	34
2.	Méthodes micro/nanoscopiques.....	37
	Conclusion	46

I. Phénomènes de mouillage

Le cadre de la problématique de STMicroelectronics concerne deux domaines principaux de la physique : la physico-chimie des phénomènes de mouillage et la propagation des ondes acoustiques à travers l'utilisation de la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence.

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les notions de base des phénomènes de mouillage afin de contextualiser l'ensemble du projet. Le cœur du travail de thèse étant centré sur l'exploitation de la méthode de caractérisation par réflectométrie et le développement de modèles acoustiques nécessaires à l'interprétation des mesures, il ne s'agit pas dans ce chapitre de réaliser une étude exhaustive des phénomènes de mouillage. Seuls les aspects nécessaires à la compréhension de la problématique de STMicroelectronics et au travail de thèse dans son ensemble seront présentés.

On s'intéressera plus particulièrement au contexte théorique avec les présentations des interactions liquide / surface et du comportement d'un liquide sur une surface lisse puis sur une surface micro/nanostructurée. Dans un second temps, les liens entre phénomènes de mouillage et enjeux dans l'industrie de la microélectronique pour les procédés de nettoyage / gravure humide et de séchage seront présentés. Enfin, différentes méthodes de caractérisation du mouillage à différentes échelles (macroscopique et micro/nanoscopique) seront mises en avant afin de pouvoir positionner la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence en termes de performances par rapport aux autres méthodes existantes.

A. Interaction liquide-surface : statique

1. Notion de tension superficielle

La cohésion d'un liquide est assurée par un ensemble d'interactions électrostatiques s'exerçant entre les différentes molécules composant ce liquide : liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène. Ces interactions sont de courte portée (ordre de la dimension atomique) et de faible énergie (de l'ordre de 10 kJ/mol pour les interactions de Van der Waals et 40 kJ/mol pour les liaisons hydrogène). Au sein du liquide, toutes ces interactions se compensent entre-elles, la somme des forces s'exerçant sur les molécules est nulle.

Cependant, au niveau de la surface libre du liquide en contact avec l'air appelée également interface liquide / air, ces interactions ne sont plus compensées (Figure I.1). L'intensité des interactions liquide / air étant plus faibles que les interactions liquide / liquide, la somme des forces s'exerçant sur chaque molécule de liquide de l'interface n'est plus nulle. Ce déséquilibre des forces est associé à un excès d'énergie par unité de surface appelé densité surfacique d'énergie ou énergie de surface et noté σ^S [7] s'exprimant en J/m^2 . L'énergie de la surface totale A de l'interface vaut alors $\sigma^S A$.

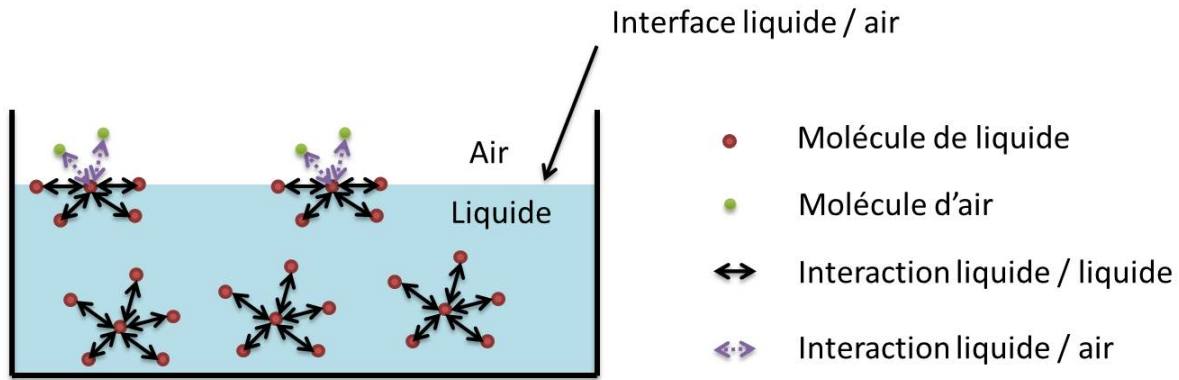


Figure I.1 Schéma des interactions électrostatiques au sein d'un liquide exposé à l'air (les interactions liquide / solide et solide / air ne sont pas considérées sur le schéma)

D'un point de vue mécanique, le système tend alors à minimiser son énergie potentielle par diminution de sa surface de contact liquide / air. Lorsqu'on étire l'interface telle une membrane élastique, l'énergie dépensée pour créer une augmentation de surface dA vaut γdA où γ est appelée tension de surface ou tension superficielle. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface liquide / air d'un mètre carré. Au niveau de la ligne de contact des phases solides, liquide et gaz (ligne triple), γ correspond à la force par unité de longueur exercée sur le solide [7], [8] et s'exprime en N/m.

Pour le cas des liquides en contact avec un gaz à l'équilibre, on a $\gamma = \sigma^s$ [9].

Dans la suite, on considère alors :

- La tension superficielle γ pour une interface liquide / gaz
- Les énergies de surface pour des interfaces solide / liquide et solide / gaz notées respectivement γ_{SL} et γ_{SG} .

2. Loi de Laplace

Une conséquence directe de la tension superficielle des liquides est l'apparition d'une différence de pression au travers d'une interface courbe entre deux milieux. Ainsi, au sein d'une goutte de liquide, la pression sera plus importante que dans le milieu environnant la goutte. L'expression de cette différence de pression est appelée pression de Laplace ou relation de Young-Laplace et vaut [10] :

$$\Delta P_{Laplace} = \gamma \left(\frac{1}{R_1^c} + \frac{1}{R_2^c} \right). \quad \text{Eq I.1}$$

Avec R_1^c et R_2^c les deux rayons de courbure principaux (minimal et maximal) de l'interface.

Dans le cas particulier d'une goutte sphérique de rayon R_g , les deux rayons de courbure sont égaux à R_g et l'équation Eq I.1 devient :

$$\Delta P_{Laplace} = \frac{2\gamma}{R_g} . \tag{Eq I.2}$$

3. Angle de contact et mouillage

On s'intéresse maintenant au comportement d'un liquide au repos sur une surface solide idéale étant homogène physiquement (parfaitement lisse) et chimiquement (constituée d'un unique matériau sans impuretés). Les dimensions du système liquide sont prises assez petites pour pouvoir négliger les effets de la pesanteur. Cette taille critique en-dessous de laquelle les effets de la gravité deviennent imperceptibles est appelée longueur capillaire et vaut

$l_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho_0 g}}$ avec ρ_0 la masse volumique du fluide au repos et g l'accélération de la pesanteur. Pour l'eau, l_{cap} vaut 2.7 mm. Pour le cas d'une goutte d'eau, seules les gouttes millimétriques avec un volume de quelques microlitres seront alors considérées dans notre étude.

Lorsque le liquide est déposé sur la surface solide, un équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse s'établit et le système liquide pourra prendre la forme d'une goutte sphérique dont la tangente à la goutte au point de contact entre les trois phases (la zone de contact entre les trois phases est appelée ligne triple ou ligne de contact) forme un angle appelé angle de contact ou angle de Young θ_Y (Figure I.2)

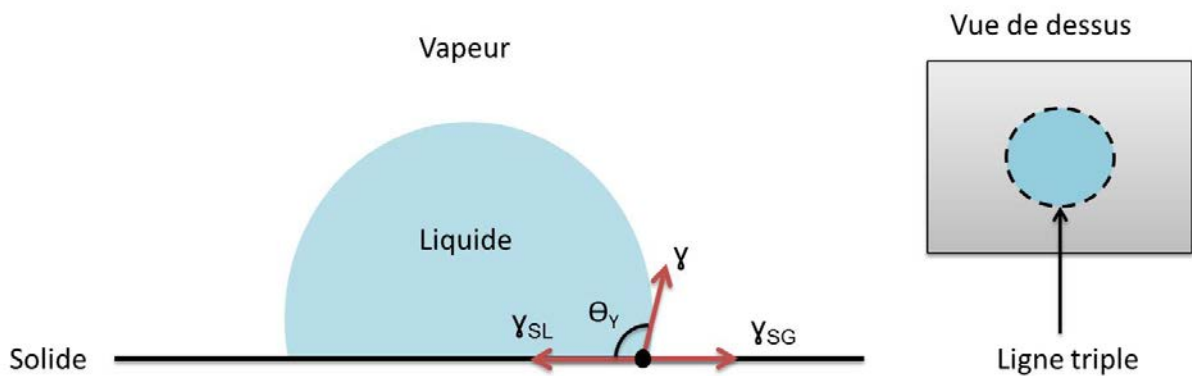


Figure I.2 Schéma décrivant l'angle de Young formé par une goutte de liquide déposée sur un solide (vue de côté et vue de dessus de la goutte)

Thomas Young est le premier à s'intéresser à ce phénomène en 1805 [11]. La valeur de l'angle de contact donnée par la relation de Young (Eq I.3) s'obtient par la somme des forces interfaciales sur l'axe horizontal à l'équilibre :

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} . \tag{Eq I.3}$$

Cette relation peut également s'obtenir par minimisation de l'énergie de Gibbs du système G qui vaut la somme des énergies dans chaque interface [12] :

$G = \gamma_{lg}A_{lg} + \gamma_{sg}A_{sg} + \gamma_{sl}A_{sl}$ avec A_{lg} , A_{sg} et A_{sl} respectivement les aires des interfaces liquide / gaz, solide / gaz et solide / liquide.

Différentes situations peuvent alors avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact :

- $\theta_Y = 0^\circ$: le liquide s'étale complètement sur la surface solide sous forme de film et la forme de goutte n'est pas obtenue, le mouillage est dit total.
- $\theta_Y = 180^\circ$ le mouillage est dit nul.
- $0^\circ < \theta_Y < 180^\circ$ le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour $\theta_Y < 90^\circ$ et non-mouillante pour $\theta_Y > 90^\circ$.

Lorsque le liquide est de l'eau ($\gamma_{eau} = 72.8 \text{ mN/m}$ à 20°C), les surfaces mouillantes et non-mouillantes sont appelées respectivement hydrophiles et hydrophobes. Les surfaces hydrophobes peuvent être obtenues en utilisant des matériaux solides de faible énergie de surface γ_{SG} . Par exemple, on aura pour le téflon des angles de contact à l'eau supérieurs à 100° pour γ_{SG} de l'ordre de 20 mN/m . On note que dans l'industrie de la microélectronique, les surfaces hydrophiles avec des angles de contact compris entre 30° et 90° sont considérées, par abus de langage, comme légèrement hydrophobes.

4. Hystérésis d'angle de contact

L'angle de contact défini par la relation de Young (Eq I.3) est unique. Cependant, dans la réalité, une surface n'est jamais idéale. L'angle de contact mesuré pourra alors prendre différentes valeurs. Une façon de constater cette non-unicité de l'angle de contact est de considérer une goutte de liquide déposée sur une surface lisse et de la gonfler progressivement à l'aide d'un capillaire (Figure I.3.a). L'angle de contact va alors augmenter sans déplacement de la ligne triple jusqu'à atteindre un angle limite pour lequel la ligne triple va bouger et s'éloigner du centre de la goutte. Cet angle est appelé angle d'avancée θ_A . Si, au lieu de gonfler la goutte, on réduit son volume en absorbant le liquide progressivement, l'angle de contact va diminuer sans déplacement de la ligne triple puis atteindre une valeur limite pour laquelle la ligne triple va se rapprocher du centre de la goutte. Cet angle est appelé angle de reculée θ_R .

L'hystérésis de l'angle de contact se définit alors par la différence $\Delta\theta$ entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée :

$$\Delta\theta = \theta_A - \theta_R \text{ avec } \theta_R < \theta_Y < \theta_A. \quad \text{Eq I.4}$$

Une autre manière de visualiser cette hystérésis de l'angle de contact est de placer une goutte sur une surface lisse et d'incliner progressivement la surface. La goutte se met alors à glisser avec, si son diamètre est inférieur à la longueur capillaire, un angle de contact égal à l'angle d'avancée au niveau de la partie de la goutte située la plus en aval de la pente et à l'angle de reculée en amont de la pente (Figure I.3.b).

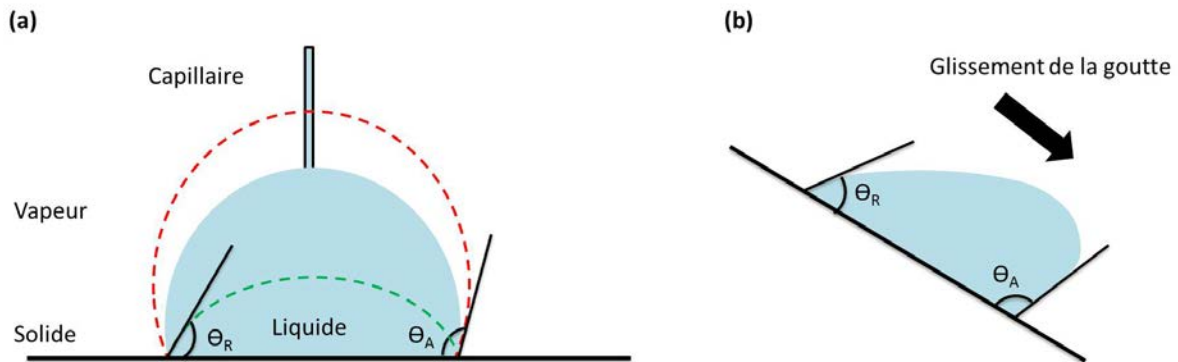


Figure I.3 Schéma de visualisation des angles d'avancée et de reculée lors du gonflement / dégonflement d'une goutte (a) et du déplacement d'une goutte sur une surface inclinée (b)

L'ordre de grandeur de l'hystérésis pour des matériaux plans non texturés est d'une dizaine de degrés. La rugosité de la surface ainsi que les impuretés chimiques seront responsables de cette hystérésis [13]. Cependant, l'hystérésis trouve également son origine au niveau moléculaire à cause des hétérogénéités de liaisons chimiques [14].

B. Interaction liquide-surface : dynamique

1. Etats de mouillage

Jusqu'ici, seul le mouillage des surfaces planes a été considéré. Or l'étude générale du travail de thèse est basée sur le mouillage de surfaces micro/nanostructurées. On va s'intéresser maintenant au comportement d'une goutte sur une surface qui présente une structuration, c'est-à-dire une surface physiquement et / ou chimiquement hétérogène. Pour décrire cette texturation, et compte tenu des dimensions micro/nanométriques, on parlera parfois « d'interface » structurée par abus de langage.

La forme de la goutte peut alors ne plus être parfaitement sphérique et la forme de la ligne triple ne sera plus nécessairement un cercle. Selon l'échelle considérée, plusieurs angles de contact peuvent être considérés.

A l'échelle de la goutte, la forme de la calotte est quasi-sphérique comprise entre deux sphères de rayon $R_g - \delta R_g$ et $R_g + \delta R_g$ avec $\delta R_g \ll R_g$ dont l'intersection avec la surface

solide forme deux cercles de rayon $r_g - \delta r_g$ et $r_g + \delta r_g$ avec $\delta r_g \ll r_g$. La ligne triple est comprise dans l'intervalle $[r_g - \delta r_g ; r_g + \delta r_g]$ et sa longueur est différente du périmètre du cercle de rayon r_g . De façon globale, on définit un angle de contact apparent θ^* correspondant à l'angle de contact formé par la sphère de rayon R_g avec le plan de la surface solide.

A l'échelle très locale d'une structure de la texturation, l'angle de contact est identique à celui sur une surface lisse et l'équation Eq I.3 sera vérifiée. Il vaudra l'angle de Young, et selon l'hystérésis de la surface lisse, variera entre θ_R et θ_A . La ligne triple est la zone de contact entre les trois phases au niveau du bord de la goutte qu'on nommera ligne triple « macroscopique » mais aussi au niveau local de la texturation sous la goutte qu'on appellera ligne triple « locale ». Par la suite, on fera alors la distinction si nécessaire.

On va s'intéresser maintenant aux liens entre angles de contact apparents θ^* et l'angle de Young θ_Y . Trois états de mouillages particuliers seront d'abord décrits : l'état Wenzel, l'état Cassie-Baxter et l'état hemi-wicking (Figure I.4).

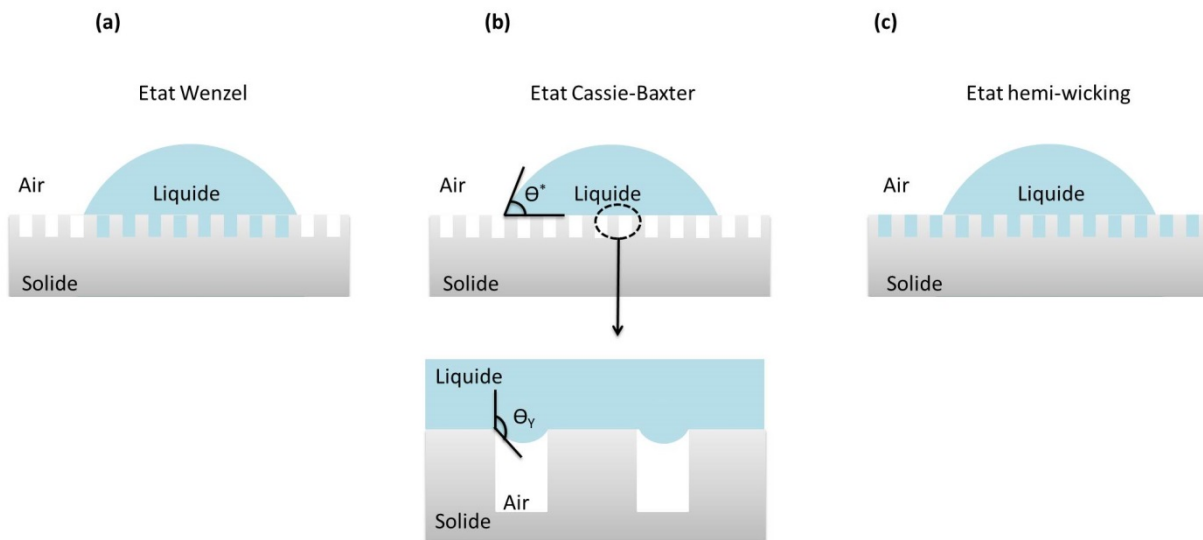


Figure I.4 Schéma des différents états de mouillage d'une surface texturée : Wenzel (a), Cassie-Baxter (b) et hemi-wicking (c)

a. Etat Wenzel

Pour une goutte de liquide déposée sur une surface rugueuse, l'état Wenzel est obtenu lorsque le liquide pénètre dans les aspérités de la surface (Figure I.4.a). Décrit en 1936 [15], cet état est caractérisé par un angle de contact apparent θ_w^* obtenu par le calcul du travail des forces de tension superficielle dW lors d'un déplacement infinitésimal dx de la ligne triple (Figure I.5) :

$$dW = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})r^* dx - \cos(\theta_w^*)\gamma dx . \quad \text{Eq I.5}$$

Avec r^* la rugosité égale au ratio de la surface réelle du solide sur la surface apparente (aire de la surface lisse équivalente). Le coefficient r^* est supérieur à 1.

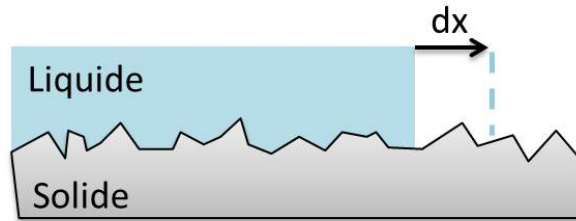


Figure I.5 Déplacement infinitésimal de la ligne triple pour l'état Wenzel

A l'équilibre, on a $dW = 0$ et en injectant la loi de Young (Eq I.3) dans l'équation Eq I.5, on obtient :

$$\cos(\theta_w^*) = r^* \cos(\theta_Y) . \quad \text{Eq I.6}$$

La texturation a donc pour effet d'amplifier le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une surface. En effet, pour une surface hydrophobe $\theta_Y > 90^\circ$ (donc $\cos(\theta_Y) < 0$) et comme $r^* > 1$, on aura $\cos(\theta_w^*) < \cos(\theta_Y) < 0$ soit $\theta_w^* > \theta_Y$: l'angle de contact apparent est supérieur à l'angle de contact sur surface lisse. Pour une surface hydrophile, un raisonnement similaire conduit à la conclusion suivante : l'angle de contact apparent est inférieur à l'angle de contact sur surface lisse.

On note que dans l'état Wenzel, comme le liquide imprègne la texturation de la surface, la goutte est empalée dans les micro/nanostructures. On dit que l'ancrage de la goutte est important ce qui conduit à une hystérésis de l'angle de contact apparent également importante.

On peut également remarquer que l'angle de contact apparent θ_w^* ne dépend que de la rugosité au niveau de la ligne triple. Lors du calcul de dW , seul un déplacement infinitésimal de la ligne triple est pris en compte sans considérer l'état de la surface solide au centre de la goutte. Ainsi, si la rugosité varie fortement entre le bord et le centre de la goutte, l'angle de contact apparent ne devrait pas être modifié selon la formule de Wenzel.

b. Etat Cassie-Baxter

L'état Cassie-Baxter (ou parfois appelé simplement état Cassie) correspond à l'état d'une goutte de liquide qui repose en équilibre sur le haut de la surface micro/nanostructurée sans

pénétration du liquide à l'intérieur de la texturation où des cavités d'air restent présentes [16] (Figure I.4.b).

Plus généralement, l'état Cassie-Baxter correspond à l'état d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide hétérogène chimiquement, constituée de deux espèces chimiques différentes e_1 et e_2 [17]. L'angle apparent θ_C^* est alors dépendant des deux angles de Young θ_{Y1} et θ_{Y2} et des fractions surfaciques ϕ_1 et ϕ_2 associés respectivement aux espèces e_1 et e_2 . θ_C^* se calcule avec un raisonnement analogue à l'état Wenzel en considérant le travail des forces de tension superficielle pour un déplacement infinitésimal de la ligne triple (Figure I.6).

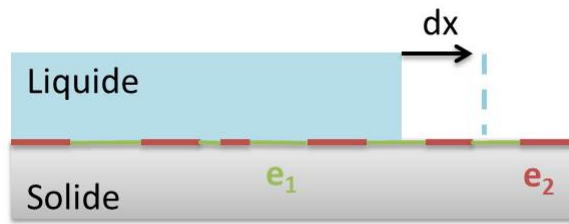


Figure I.6 Schéma du déplacement infinitésimal de la ligne triple pour l'état Cassie-Baxter

On a :

$$dW = \phi_1(\gamma_{sg1} - \gamma_{sl1})dx + \phi_2(\gamma_{sg2} - \gamma_{sl2})dx - \gamma \cos(\theta_C^*)dx . \quad \text{Eq I.7}$$

Avec la condition d'équilibre $dW = 0$ et l'injection de la loi de Young dans l'équation Eq I.7, on obtient :

$$\cos(\theta_C^*) = \phi_1 \cos(\theta_{Y1}) + \phi_2 \cos(\theta_{Y2}) . \quad \text{Eq I.8}$$

Pour une surface micro/nanostructurée, les deux espèces chimiques seront un matériau solide e_1 et de l'air e_2 . On note $\phi_s = \phi_1$ la fraction surfacique de solide en contact avec le liquide et simplement $\theta_Y = \theta_{Y1}$. Pour l'air, on a : $\phi_2 = 1 - \phi_s$ et $\cos(\theta_{Y2}) = -1$ ($\theta_{Y2} = 180^\circ$). L'équation Eq I.8 devient alors :

$$\cos(\theta_C^*) = \phi_s(1 + \cos(\theta_Y)) - 1 . \quad \text{Eq I.9}$$

L'équation Eq I.9 montre qu'il est possible d'obtenir des angles de contact apparents d'autant plus grands que la quantité de poches d'air (relativement à la quantité de surface solide haute) sera importante (ϕ_s tendra vers 0) et / ou que le matériau solide sera hydrophobe ($\cos(\theta_Y)$ tendra vers -1). Dans ces situations, $\cos(\theta_C^*)$ tendra vers -1 donc θ_C^* se rapprochera de 180° . On parlera alors de surfaces superhydrophobes.

Ici, comme la goutte n'est pas empalée dans la texturation, l'ancrage est faible, ce qui conduit à une hystérésis de l'angle de contact apparent faible.

A nouveau, en utilisant la relation Eq I.9 et tout comme pour l'état Wenzel, seul le ratio surfacique de poches d'air au voisinage de la ligne triple est lié à l'angle de contact apparent θ_c^* (les variations de ce ratio au niveau du centre de la goutte ne sont pas liées à la valeur de θ_c^*).

c. Etat hemi-wicking

L'état hemi-wicking (appelé également état Cassie imprégné) correspond à une goutte de liquide qui imprègne la texturation avec formation d'un film de liquide remplissant les micro/nanostructures en dehors de la zone de dépôt de la goutte, sans mouiller la surface haute des structures (Figure I.4.c). La goutte peut alors être vue comme un réservoir de liquide alimentant le reste du réseau de micro/nanostructures. On parle également d'état hemi-wicking lorsqu'un film de liquide imbibe la texturation sans formation de goutte « réservoir ».

D'abord étudié dans le cadre de l'étude du mouillage de microplots [18], Bico calcule l'angle de contact apparent θ_{HW}^* qui vaut :

$$\cos(\theta_{HW}^*) = 1 - \phi_s - \phi_s \cos(\theta_Y). \quad \text{Eq I.10}$$

A l'inverse de l'état Cassie, l'angle de contact apparent pourra alors prendre des valeurs très faibles pour un ϕ_s faible d'autant plus que la surface sera hydrophile (θ_Y tend vers 0°). Dans ce cas, l'angle de contact tendra vers 0° . On parlera alors de surfaces superhydrophiles.

Cet état est cependant observé sous réserve de plusieurs conditions :

- L'angle de contact sur surface lisse doit être supérieur à la valeur de l'angle critique θ_c défini par [19] :

$$\theta_Y < \theta_c \quad \text{avec} \quad \cos(\theta_c) = \frac{1 - \phi_s}{r^* - \phi_s}.$$

- Le rayon de la goutte doit être très grand par rapport aux dimensions caractéristiques des micro/nanostructures [20].
- L'espacement entre les structures l_c et la hauteur des motifs H_c doivent vérifier :

$$\theta_Y < \theta_{\min} \quad \text{avec} \quad \tan(\theta_{\min}) = \frac{H_c}{l_c}.$$

Ainsi l'angle de contact sur surface lisse doit être inférieur à un angle minimum θ_{\min} pour que le liquide puisse imprégner le réseau.

Dans le cas contraire, la ligne triple de la goutte s'ancre au niveau d'une rangée des structures et une goutte à bords facettés est obtenue avec des formes globales de goutte dépendant de la géométrie du réseau de structures [19], [21].

d. Etats de mouillage composites

On a introduit jusqu'à présent des états de mouillage parfaitement définis pour l'ensemble de la texturation. En état Wenzel ou Cassie, on suppose en effet que l'imprégnation de la texturation par le liquide est totale ou que la formation de poches d'air est effective pour l'ensemble des micro/nanostructures. Or dans la réalité, l'état de mouillage sous la goutte pourra présenter à la fois des « états Wenzel » et des « états Cassie » localement. On parlera alors d'états de mouillage composites où l'empalement du liquide dans les structures sera inhomogène. Sous la goutte, des poches d'air cohabitent avec des zones remplies par le liquide. La Figure I.7 présente trois exemples différents d'états de mouillage composites possibles.

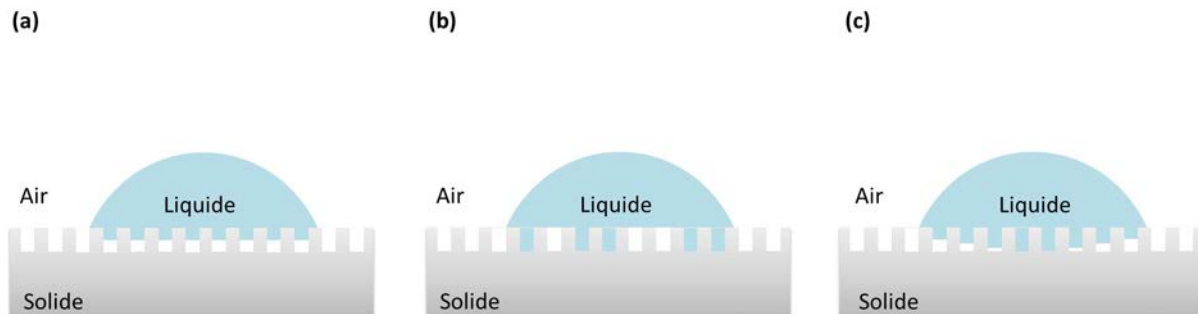


Figure I.7 Schéma de différentes situations de mouillage composites : imprégnation partielle du liquide (a), mélanges locaux d'états Cassie et Wenzel (b) et empalement local de la goutte avec imprégnation partielle du liquide

Marmur [22] propose un angle de contact apparent θ_{comp}^* pour ces états composites :

$$\cos(\theta_{comp}^*) = r^* \phi_s \cos(\theta_Y) + \phi_s - 1. \tag{Eq I.11}$$

On remarque que pour $\phi_s = 1$, c'est-à-dire lorsque l'air est complètement absent à l'intérieur du réseau, on retrouve la valeur de l'angle de contact apparent en état Wenzel (Eq I.6). De plus, si ϕ_s tend vers une valeur nulle, l'angle de contact apparent pourra prendre des valeurs très grandes. Dans la nature, ces états composites peuvent être observés pour une goutte d'eau déposée sur un pétale de rose [23], [24]. L'empalement du liquide est partiel et les angles de contact observés prennent des valeurs importantes. Cependant, l'ancrage du liquide dans les structurations du pétale est également important avec une hystérésis grande (à la différence de l'état Cassie).

Un angle de contact apparent très élevé ne signifie pas nécessairement une absence totale de liquide à l'intérieur de la texturation car l'angle de contact apparent témoigne de l'état de mouillage au niveau de la ligne triple macroscopique.

Cet aspect a été discuté dans la littérature notamment avec le développement de modèles prenant en considération seulement les ratios de contact linéique au niveau de la ligne triple macroscopique pour le calcul des angles de contact apparents [25]. Ce type de modèle semble, à priori, invalider les modèles de Wenzel et Cassie car les paramètres de rugosité ou de ratios de contact solide / liquide et solide / air ne sont pas pris de façon globale à l'inverse de r^* , ϕ_1 et ϕ_2 . Ainsi, il a été montré de façon expérimentale que les équations de Wenzel (Eq I.6) et Cassie (Eq I.8) pouvaient ne pas être vérifiées [26] et que seul le contact linéique au niveau de la ligne triple devait être pris en compte. McHale a apporté des précisions concernant les conditions d'application de ces équations [27]. Elles sont valides lorsque les hétérogénéités de surface au niveau de la ligne triple sont comparables à l'hétérogénéité moyenne de la surface en contact avec le liquide. De plus, le diamètre de la goutte doit être très grand par rapport à la périodicité des hétérogénéités [28]. Ces conditions s'appliquent pour les états Cassie et Wenzel où l'état d'empalement du liquide est homogène dans la structuration. Pour les états composites, l'empalement du liquide pouvant être variable entre le centre de la goutte et la ligne triple, l'utilisation de paramètres globaux dans le calcul des angles de contact ne donnera pas un aperçu réaliste de l'état d'imprégnation du liquide dans la texturation. On voit donc que la définition même de l'état de mouillage à travers les angles de contact apparents peut être discutable.

Il sera donc judicieux de considérer l'ancrage du liquide à travers la mesure de l'hystérésis de mouillage ou de se tourner vers des méthodes permettant de déterminer l'imprégnation du liquide localement sous la goutte. Ces méthodes, dites de caractérisation du mouillage à l'échelle micro/nanométrique s'affranchissant des mesures d'angle de goutte seront présentés dans la partie D.2 et on verra comment il est possible expérimentalement de détecter ces états composites notamment.

2. Transitions d'états de mouillage

a. Aspects énergétiques

Les différents états de mouillage présentés précédemment correspondent à des équilibres thermodynamiques associés à des minima de l'énergie de Gibbs du système. Les états présentant un minimum global sont dits stables et ceux présentant un minimum local, de plus haute énergie, sont dit métastables. Généralement, les états Cassie et composites sont métastables et un apport d'énergie au système pourra permettre une transition vers les états plus stables de plus faible énergie : Wenzel, hemi-wicking ou composites (Figure I.8).

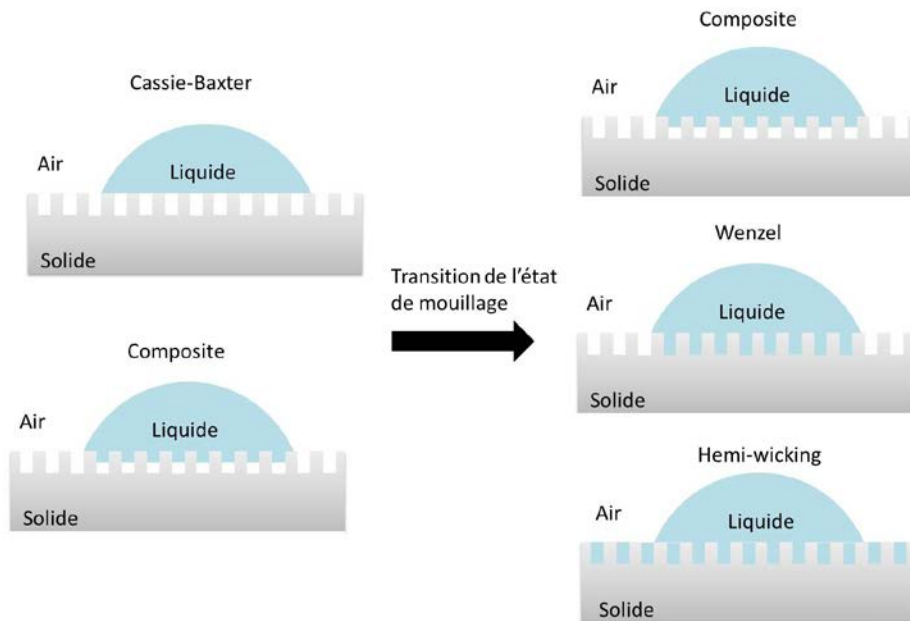


Figure I.8 Schéma des différentes possibilités de transition de l'état de mouillage

La Figure I.9 présente un cas particulier de l'énergie de Gibbs d'un système présentant un état Wenzel stable et Cassie métastable avec la barrière énergétique à franchir pour passer de l'état Cassie vers Wenzel.

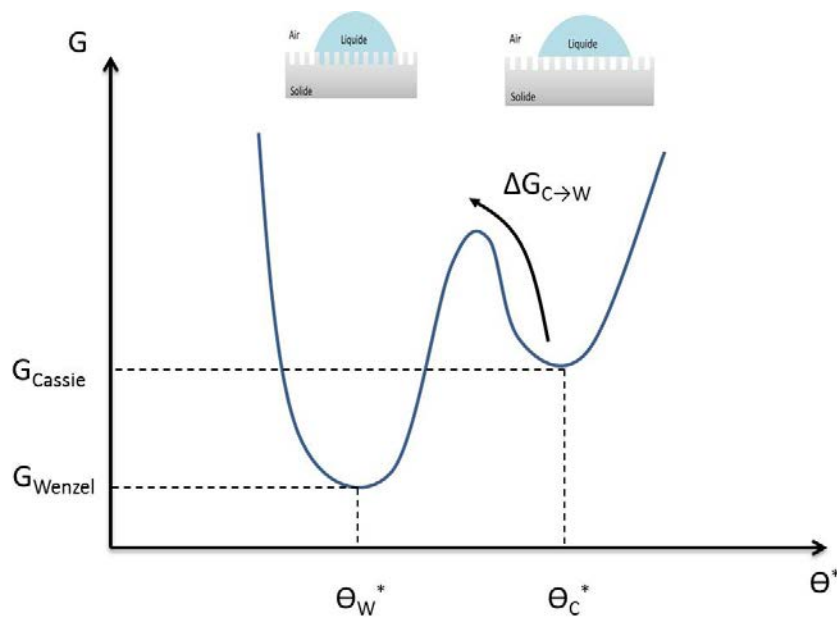


Figure I.9 Variations de l'énergie de Gibbs du système pour une surface structurée en fonction de l'angle de contact apparent

En égalisant les équations Eq I.6 et Eq I.9, on détermine l'angle de Young sur surface lisse à partir duquel l'état Wenzel sera théoriquement plus stable. L'angle limite θ_{CW} vaut :

$$\cos(\theta_{CW}) = \frac{\phi_s - 1}{r^* - \phi_s} . \quad \text{Eq I.12}$$

Pour $\theta_Y < \theta_{CW}$ et $\theta_Y > \theta_{CW}$, les états Wenzel et Cassie seront respectivement le plus stables.

Comme $\phi_s > 1$ et $r^* < 1$, on a $\cos(\theta_{CW}) < 0$ donc $\theta_{CW} > 90^\circ$.

Pour une surface mouillante ($\theta_{CW} < 90^\circ$), l'état Wenzel sera donc théoriquement obtenu. Cependant, même lorsque l'état Wenzel est le plus stable, la goutte peut théoriquement se retrouver piégée dans l'état métastable Cassie. Dans ce cas, une transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel est possible en apportant au système l'énergie $\Delta G_{C \rightarrow W}$.

Plusieurs approches peuvent alors être utilisées pour apporter de l'énergie au système et provoquer les transitions de l'état de mouillage. On pourra par exemple : augmenter la pression interne de la goutte via la relation de Laplace (Eq I.1) par modification de sa courbure en l'écrasant entre deux surfaces hydrophobes [29], [30] ou en laissant une goutte de liquide s'évaporer [31], [32] appliquer une pression hydrostatique en recouvrant la surface texturée d'une certaine hauteur de liquide [33] apporter de l'énergie cinétique en laissant tomber une goutte de liquide sur la surface d'une certaine hauteur [34] ou encore augmenter l'énergie électrostatique de la goutte en utilisant un procédé d'électromouillage [35].

b. Mécanismes d'empalement

Lorsqu'une transition de mouillage est possible, on a vu qu'il fallait apporter de l'énergie au système pour déclencher cette transition. Deux mécanismes différents sont alors possibles pour l'imprégnation du liquide dans la texturation [36], [37] (Figure I.10.a et Figure I.10.b).

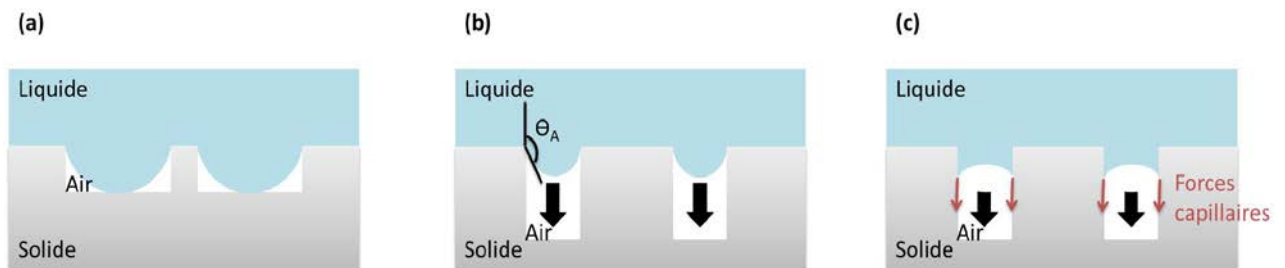


Figure I.10 Schéma des mécanismes de transitions de mouillage : par affaissement (a) et par glissement (b). Imprégnation de la texturation par le liquide pour une surface hydrophile (c)

Dans le cas de structures à faibles rapports d'aspect (AR), le ménisque se courbe pour finir par toucher le bas de la texturation. Lors du contact entre le liquide et le solide sur le bas des structures, il y aura alors empalement du liquide par affaissement. Si le rapport d'aspect est trop grand par rapport au rayon de courbure du ménisque, ce contact n'est alors plus possible et l'angle de contact très local au niveau du haut des structures (angle de Young) finit par atteindre la valeur de l'angle d'avancée par déformation du ménisque. L'ancrage du liquide sur le haut des structures n'est alors plus possible et le liquide glisse vers le bas des structures.

Lorsqu'une surface est hydrophile, il n'y a pas théoriquement d'énergie à apporter au système et le liquide glisse naturellement vers le fond des structures à cause des forces capillaires s'exerçant au niveau de la ligne triple locale qui « tirent » le liquide vers le bas (Figure I.10.c). Lors de l'obtention d'un état Cassie avec un liquide donné sur une surface hydrophobe, on pourra alors obtenir une transition de mouillage en abaissant la tension superficielle du liquide afin d'abaisser la valeur de l'angle de Young en dessous de 90° et donc d'obtenir l'imprégnation de la surface texturée.

On remarque que toutes ces considérations sont valables lorsque l'air peut s'échapper facilement du réseau de micro/nanostructures (structures ouvertes). On verra dans la suite de ce chapitre et au chapitre V que pour des structures fermées, l'air ne peut pas forcément s'échapper facilement et que les états de mouillage attendus ne seront pas toujours observés.

C. Problématiques de mouillage dans la microélectronique

1. Problèmes de contamination / nettoyage

La contamination de la surface des wafers (gallettes de silicium sur lesquelles sont fabriquées les puces), intervenant à la suite des étapes de structuration des puces par gravure sèche ou du contact à l'air ambiant lors de leur stockage, doit être éliminée au maximum pour éviter une défektivité importante des dispositifs fabriqués. Des procédés de nettoyage ont alors été développés pour s'affranchir des problèmes de contamination tout en s'efforçant de contrôler au mieux l'état de surface des wafers : sans générer des rugosités trop importantes ou apporter de nouveaux contaminants sur la surface.

La contamination surfacique se trouve sous différentes formes (molécules adsorbées, particules de tailles micro/nanométriques, film) et sa nature chimique varie également (organique, ionique, métallique) (Figure I.11).

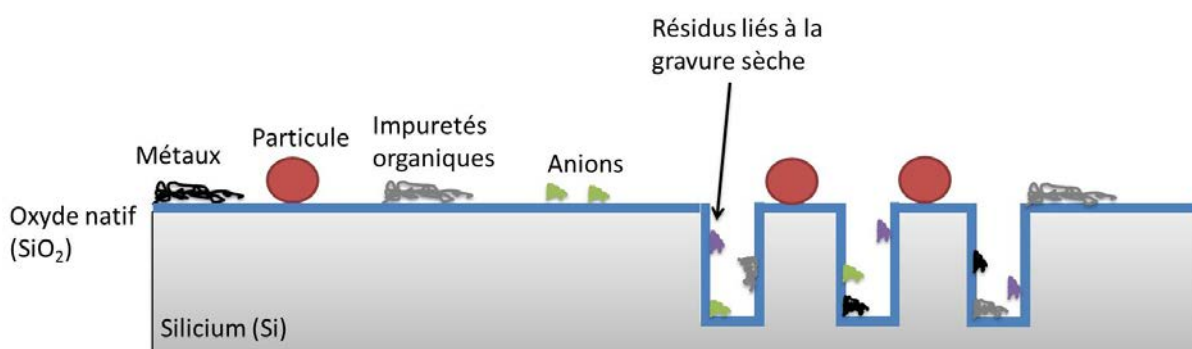


Figure I.11 Schéma simplifié d'une surface de silicium recouverte de diverses impuretés

La nature du nettoyage dépendra donc du type de contamination pour lequel de nombreux procédés de nettoyage et différents liquides sont employés.

Parmi les traitements humides les plus courants, on trouvera [38]:

- Le nettoyage SPM (« Sulfuric Peroxide Mix »), connu également sous le nom de solution Piranha ou acide de Caro, est un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Il est utilisé pour retirer les contaminations organiques et peut convenir pour le retrait de certaines résines photosensibles. Utilisé sur du silicium parfaitement désoxydé, il conduit à la formation d'un film mince (8-10 Å) d'oxyde de silicium (oxyde « chimique »).
Mélange typique : ratio 4:1 H_2SO_4 (98 w-%) / H_2O_2 (30 w-%) à 90°C (w-% : pourcentage en masse).
- Le nettoyage à l'acide fluorhydrique (HF) dilué à température ambiante est utilisé pour retirer plusieurs types de contaminations (particules métalliques / inorganiques / organiques) par gravure de l'oxyde natif (SiO_2) et retrait des contaminants par procédé de décollement (« lift-off »). Il sera alors aussi utilisé pour réaliser des gravures du SiO_2 . Après une gravure totale de l'oxyde natif en milieu HF, on obtient des liaisons de surface de type Si-H qui confèrent au matériau un caractère hydrophobe ($\theta_y \sim 90^\circ$). La stabilité de cette surface dépend des conditions de stockage des wafers et peut atteindre 24 heures.
Mélange typique : 1/10 à 1/500 HF (49 w-%) / H_2O à température ambiante.
- Le nettoyage SC1 (« Standard Clean 1 ») est un mélange de solution d'ammoniaque (NH_4OH), H_2O_2 et H_2O surtout utilisé pour le retrait de particules inorganiques et légèrement pour les contaminations organiques. La gravure du silicium en milieu basique (NH_4OH) est largement limitée par l'oxydation simultanée du silicium par H_2O_2 . Il agit cependant par mécanisme de gravure puis « lift-off ». Le pH basique permet aussi de limiter l'adhésion (ou le re-dépôt) des particules sur la surface SiO_2 grâce aux interactions électrostatiques négatives plus fortes à ces pH. Par contre, ces solutions ne permettent pas d'adresser le retrait de contaminations métalliques (déjà présentes ou apportées par les solutions de nettoyage) à cause de la précipitation des oxydes ou hydroxydes métalliques à ces pH.
Mélange typique : 1/1/5 NH_4OH (29 w-%) / H_2O_2 / H_2O à 70°C.
- Le nettoyage SC2 (« Standard Clean 2 ») est un mélange d'acide chlorhydrique (HCl), H_2O_2 et H_2O . Il est utilisé à la suite du SC1 pour retirer les contaminations métalliques par dissolution des oxydes métalliques.
Mélange typique : 1/1/5 HCl (37 w-%) / H_2O_2 / H_2O à 70°C.
- Le rinçage à l'eau déionisée (DIW : Deionised Water) avec des quantités de gaz dissouts contrôlées : dioxygène (O_2), diazote (N_2) et dioxyde de carbone (CO_2). Il intervient après chaque étape de chimie et permet le retrait des solutions de nettoyage / gravure utilisées avant le séchage du wafer. Dans la plupart des cas, les surfaces propres seront hydrophiles (après SPM, SC1 et SC2) mais pourront être légèrement

hydrophobes après un traitement HF. Les transitions entre les étapes de nettoyage et de rinçage dans le cas d'une modification de la mouillabilité de la surface sont donc extrêmement critiques même dans le cas de surfaces lisses (défauts ajoutés lors du séchage de gouttes sur surfaces hydrophobes) [38].

2. Dispense de la chimie et problèmes de mouillage

Pour appliquer les différents traitements de chimie humide, deux procédés différents sont envisageables : immersion de plusieurs wafers dans un bain de chimie (« batch process ») ou dispense de la chimie au centre de chaque wafer placé en rotation permettant l'étalement du liquide (« single wafer process ») (Figure I.12).

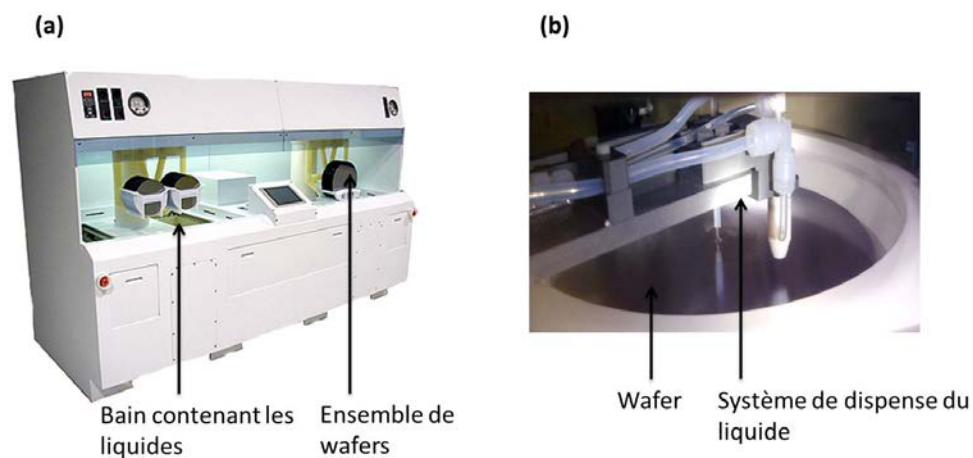


Figure I.12 Exemples de dispositifs de traitements chimiques dans l'industrie de la microélectronique : « batch process » (a) et « single wafer process » (b)

Pour la fabrication de puces sur des wafers de 300 mm de diamètre, le développement récent du « single wafer process » a permis d'augmenter les rendements de production grâce à un taux de défektivité des puces plus faible qu'avec le « batch process ». L'industrie de la microélectronique se tourne alors de plus en plus vers les procédés de type « single wafer process » offrant une réduction des durées des procédés allant de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes ainsi qu'une diminution de la consommation des solutions chimiques utilisées [39]. Un effort particulier est alors mis en place pour optimiser au mieux ces paramètres.

Pour la fabrication des technologies avancées (Full Depleted Silicon On Insulator : FDSOI 14 nm, imageurs, intégration 3D : 3Di), le comportement de l'interface solide / liquide / air lors des procédés de nettoyage / gravure humide / séchage peut devenir problématique pour les structures à haut rapport d'aspect et plus particulièrement à l'échelle nanométrique [40]. En effet, le nettoyage des micro/nanostructures des puces par les solutions liquides est conditionné par une infiltration totale des liquides dans la texturation. Si les solutions ne pénètrent pas dans la texturation (état de mouillage Cassie ou composites), le contact entre le liquide et le solide ne sera pas réalisé et l'action chimique de la solution devient impossible.

De plus, l'état de surface du wafer peut être très variable avant application de la chimie humide. Par exemple, une gravure sèche par plasma fluoré ou un nettoyage HF rendra la surface hydrophobe et risque de favoriser les états de mouillage Cassie ou composites.

On voit donc que pour optimiser au mieux la durée des procédés de dispense des liquides, un des paramètres important à prendre en compte sera la connaissance de l'état de mouillage des micro/nanostructures qu'on souhaite fabriquer. Au cours du travail de thèse, le mouillage de deux grands types de structures particuliers a été étudié :

- Structures sous forme de tranchées micro/nanométriques à haut rapport d'aspect en lien avec la technologie des imageurs (Deep Trench Isolation : DTI).
- Structures sous forme de trous micrométriques en lien avec la technologie 3Di (Through Silicon Via : TSV) et nanométriques en lien avec la technologie des mémoires flash (contact CMOS).

3. Tranchées micro/nanométriques (DTI)

a. Mouillage

Les tranchées profondes à haut rapport d'aspect apparaissent dans de nombreuses technologies comme celles dédiées aux mémoires DRAM, mémoires NAND 3D et aux imageurs. Les rapports d'aspect n'ont cessé de devenir de plus en plus grands avec l'évolution des nœuds technologiques (dimensions des différentes étapes technologiques). Par exemple, dans les années 1990, les tranchées utilisées dans les mémoires DRAM mesuraient typiquement 500 nm de largeur et 4 μm de profondeur, alors qu'aujourd'hui, leurs largeurs peuvent atteindre 18 nm pour des rapports d'aspect allant jusque 100.

Dans les imageurs (dispositifs permettant d'obtenir une image), des tranchées de largeur d'une centaine de nanomètres à haut rapports d'aspect (pouvant atteindre des valeurs autour de 50) sont utilisées afin d'isoler électriquement et optiquement les pixels les uns des autres (Figure I.13) et les procédés humides intervenant lors de leur fabrication peuvent devenir limitants pour l'obtention de dispositifs fonctionnels [41]. A titre d'illustration, si ces tranchées sont contaminées, certains pixels seront défectueux et des problèmes d'affichage peuvent alors survenir altérant la qualité des images (pixels blancs).

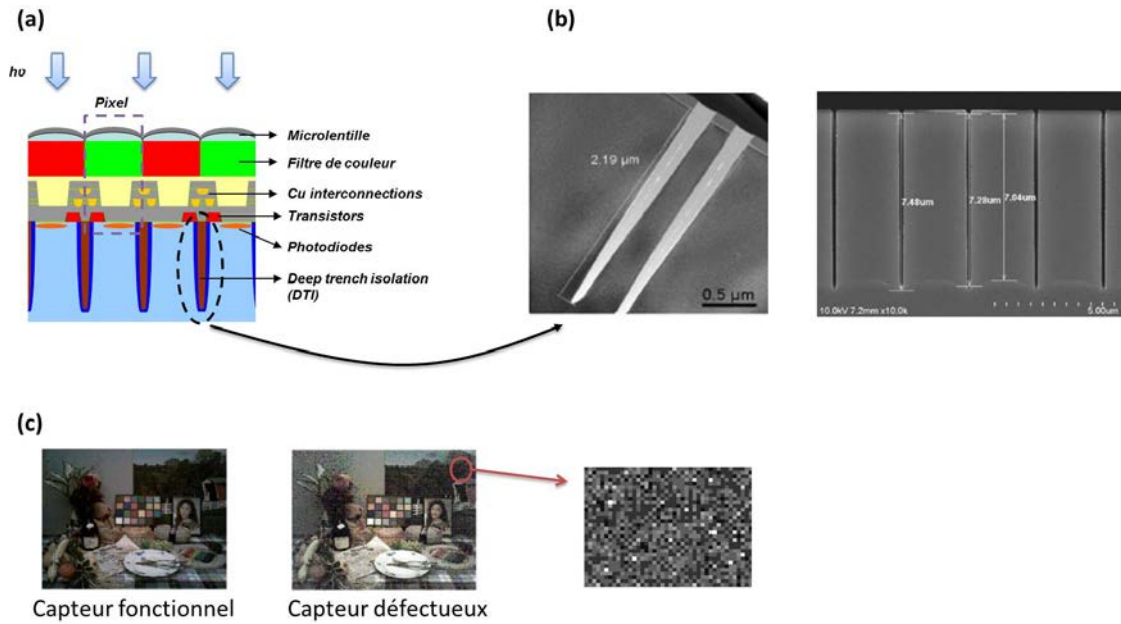


Figure I.13 Schéma de la structuration d'un imageur (a), images par microscopie électronique à balayage de DTI (b) et phénomène d'apparition de pixels blancs pour un imageur défectueux.

Plusieurs modèles théoriques 2D permettant de prévoir la durée de nettoyage de ce type de tranchées ont été développés [42], [43], [44] pour des procédés de type « single process wafer ». Les modèles les plus complets prennent en considération la taille et la vitesse de rotation du wafer, la vitesse et la température du liquide ainsi que les dimensions des tranchées (longueur prise infinie). Ils décrivent les phénomènes d'adsorption / désorption des espèces chimiques à l'intérieur des tranchées, puis la diffusion des espèces vers la sortie des tranchées et leur entraînement convectif par le fluide en surface [45]. Les temps de nettoyage, de l'ordre de plusieurs centaines de secondes, peuvent alors fortement varier selon les dimensions des tranchées et seront plus élevés pour les structures avec les rapports d'aspect les plus grands (Figure I.14).

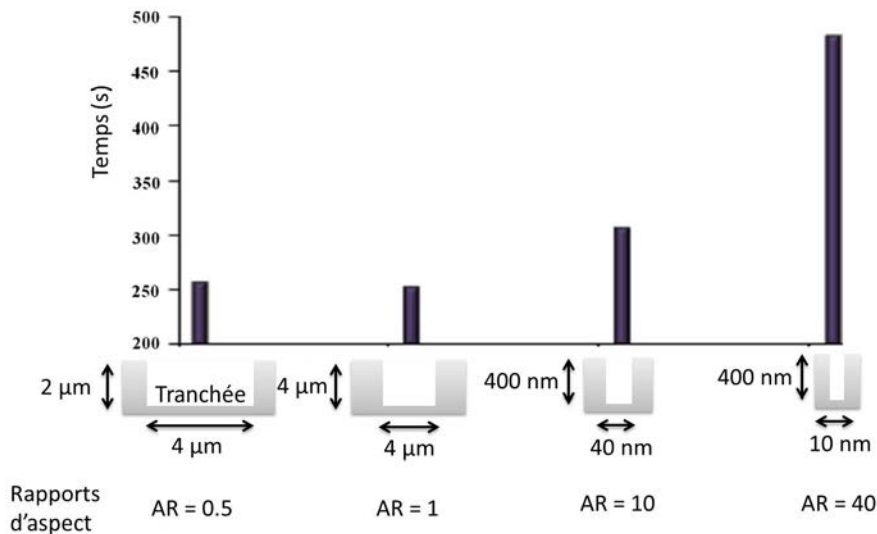


Figure I.14 Temps de nettoyage à 90% du fond de tranchées micrométriques et nanométriques pour différents rapports d'aspect. Contamination : HF. Solution chimique de nettoyage : eau [45]

Ces modèles partent cependant du postulat que les tranchées sont imprégnées par le liquide initialement. Ce raisonnement est correct si le temps caractéristique de remplissage des tranchées est très faible devant les temps de nettoyage.

Deux situations sont alors envisagées. Si le liquide est non-mouillant vis-à-vis de la surface avec un état de surface homogène (l'angle de contact local au niveau des tranchées ne change pas), l'imprégnation des tranchées est impossible sans apport d'énergie extérieur comme il a été vu au B.2 de ce chapitre. Si la surface est mouillante vis-à-vis des liquides avec un état de surface homogène, l'imprégnation est théoriquement possible et le temps de remplissage est calculable. Le temps de remplissage d'une tranchée peut se calculer avec la loi de Washburn [46] qui donne la relation entre la distance de pénétration du liquide z_p dans une structure en fonction du temps t . Pour une tranchée de largeur w_t , la loi de Washburn fournit :

$$z_p = \sqrt{\frac{w_t \gamma \cos(\theta_Y)}{3\eta}} \sqrt{t} \quad \text{avec } \eta \text{ la viscosité dynamique du fluide, } \gamma \text{ la tension superficielle du liquide et } \theta_Y \text{ l'angle de Young.}$$

Aux dimensions micro/nanométriques des DTI, le calcul du temps de remplissage avec de l'eau pour une surface hydrophile fournit des temps inférieurs ou de l'ordre de la milliseconde (même pour des angles de contact proches de 90°). Cependant, pour les largeurs de tranchées les plus petites (dizaine de nanomètres), il a été montré que la loi de Washburn pouvait être modifiée [47], notamment à cause de la formation de nano-bulles [48], et que la durée d'imprégnation du liquide pouvait augmenter. Pour les échelles micrométriques de profondeur des DTI, cette déviation est trop minime pour avoir un impact sur le temps de remplissage.

Néanmoins, il a été montré qu'un caractère hydrophile du matériau n'engendre pas toujours des états superhydrophiles pour la surface texturée aussi bien pour des surfaces ouvertes de types réseau de nano-piliers [49] que des surfaces avec des structures fermées de type nano-trous [50] ou encore des matériaux poreux dont la porosité est nanométrique [51]. Pour l'ensemble de ces cas, des états de mouillage partiel sont observés car de l'air reste piégé à l'intérieur de la texturation.

Il faut alors prendre en considération la cinétique de dissolution des poches de gaz à l'intérieur des tranchées pour le calcul du temps de remplissage. Au fur et à mesure que le gaz se dissout au niveau du front du liquide à l'intérieur de la tranchée et qu'il s'échappe de la tranchée par diffusion dans le liquide, la quantité de gaz non dissout diminue et le front du liquide peut continuer à avancer vers le fond de la tranchée. Le temps maximal de remplissage $\Delta T_{tranchée}$ peut alors être estimé [52] :

$$\Delta T_{tranchée} = \frac{k_H}{D_{gaz} RT} \left(1 + \frac{w_t P_h}{2\gamma \cos(\theta_Y)}\right) h_t^2. \quad \text{Eq I.13}$$

Avec k_H la constante de Henry gaz / liquide, D_{gaz} le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide, T la température, P_h la pression dans le fond de la tranchée remplie de liquide h_t la profondeur de la tranchée et R la constante des gaz parfaits.

Pour des tranchées de type DTI, un mouillage complet à l'eau à 20°C en présence d'air et sans application de pression hydrostatique dure entre la seconde ($\theta_Y = 30^\circ$, $h_t = 4 \mu\text{m}$, $w_t = 200 \text{ nm}$, $AR = 20$) et une quinzaine de secondes pour les rapports d'aspect les plus grands et des angles de contact proches de 90° ($\theta_Y = 85^\circ$, $h_t = 10 \mu\text{m}$, $w_t = 200 \text{ nm}$, $AR = 50$).

Pour résumer, si des poches d'air ne peuvent pas se former dans les DTI, le mouillage à l'eau est quasi-instantané. Dans le cas contraire, les temps de mouillage seront de l'ordre de quelques secondes. A l'échelle d'une goutte de liquide, si la goutte recouvre complètement le réseau de tranchées lors de son dépôt, l'air pourra être piégé facilement. Dans le cas contraire ou en considérant des procédés de type « batch process » ou « single wafer process », il semble difficile de prévoir à l'avance si de l'air pourra rester piégé ou non et le piégeage dépendra directement de la géométrie du réseau de tranchées. La caractérisation expérimentale de l'état de mouillage dans le fond des structures en fonction du temps sera alors nécessaire.

b. Séchage

La problématique de séchage ne sera pas étudiée dans le cadre du travail de thèse. Cependant, il est intéressant de noter que pour les structures de type DTI, le séchage pourra avoir un impact important sur la tenue mécanique des parois latérales des tranchées lorsque leurs dimensions sont nanométriques avec de grands rapports d'aspect [53]. En effet, lors du nettoyage de tranchées, après action de la chimie et rinçage à l'eau DI, les structures sont séchées généralement sous flux d'azote. Pendant ce processus, la hauteur de liquide ne sera pas nécessairement identique à l'intérieur de chaque tranchée et les forces capillaires s'exerçant sur les parois des tranchées ne s'équilibrent plus. Les parois se courbent et peuvent s'effondrer (« pattern collapse ») (Figure I.15). Le dispositif ne sera alors pas fonctionnel.

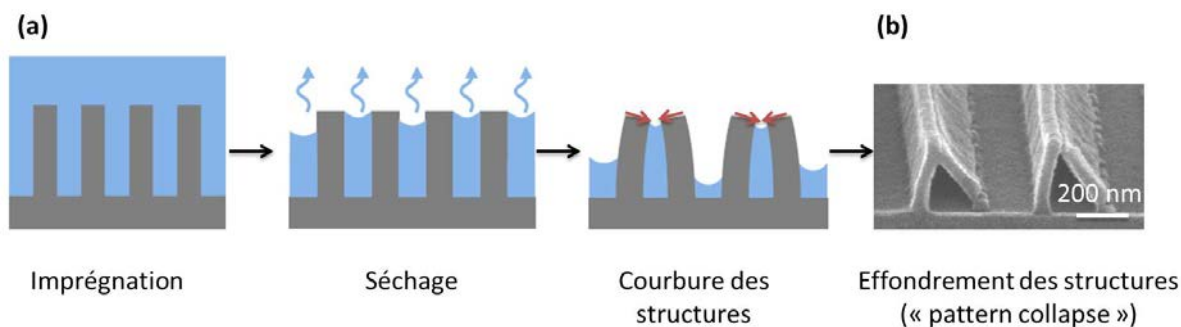


Figure I.15 Schéma du principe de séchage des tranchées (a) et image par microscopie électronique à balayage d'effondrement de parois (b)

Pour limiter ce phénomène, il faudra réduire au maximum les forces capillaires s'exerçant sur les parois. Diminuer la tension superficielle du liquide présent dans les nanostructures avant séchage est une possibilité notamment par l'ajout de surfactants à l'eau de rinçage [54] ou en remplaçant, après rinçage, l'eau par des liquides de tensions superficielles plus faibles comme l'alcool isopropylique (IPA) ou des fluides fluorés [55]. Il peut être envisagé d'évacuer le fluide remplaçant l'eau DI en le solidifiant puis le sublimant [56] pour s'affranchir des forces capillaires intervenant durant un séchage classique (transition liquide / vapeur). Une autre stratégie pour réduire les forces capillaires consiste à augmenter l'angle de contact local au niveau des parois des motifs (sans dépasser la valeur de 90° pour ne pas atteindre des conditions non-mouillantes). L'utilisation de solutions d'IPA mélangées à de l'hexamethyldisilazane (HMDS) permet cette réduction et donc d'éviter un effondrement des structures [57]. Recouvrir la surface solide de monocouches auto-assemblées (« SAM : Self-assembled monolayers ») a également permis de fournir de très bon résultats [58].

D'autres méthodes non aqueuses ont également été expérimentées pour réduire l'effondrement des motifs et permettre à la fois le nettoyage et le séchage en une opération. Le traitement HF vapeur, à haute température et pression réduite afin d'éviter la condensation d'eau sur le wafer [59], est une bonne alternative lors de la gravure / nettoyage de silices. Il a été montré récemment que le traitement HF vapeur pouvait même « réparer » l'effondrement de motif et permettre le redressement des structures pour des déformations élastiques de nanopiliers [60]. L'utilisation de fluides à l'état supercritique (CO_2) [61], [62] permet également de s'affranchir de l'utilisation de liquides et apparaissent comme des méthodes très efficaces de nettoyage / séchage limitant l'effondrement des motifs.

4. Trous micrométriques (TSV) et trous nanométriques (contact CMOS)

Les autres types de structures étudiés dans le travail de thèse sont des trous de dimensions micrométriques et nanométriques. A l'échelle micrométrique, les TSV sont des trous de largeurs de plusieurs microns avec des rapports d'aspect pouvant atteindre 15. Ils sont utilisés pour assembler différentes puces entre-elles (intégration 3D) et créer des dispositifs pouvant rassembler à la fois des processeurs et des mémoires (Figure I.16.a). L'intérêt pratique majeur des TSV est de pouvoir réduire grandement les dimensions des dispositifs qui deviennent alors facilement intégrables dans les appareils électroniques tels que les « smartphones » ou les tablettes numériques. De plus, d'un point de vue industriel, l'utilisation des TSV permet de réduire les coûts de fabrication et d'augmenter les performances des dispositifs par rapport au développement de produits aux capacités identiques sur une puce unique.

A l'échelle nanométrique, les contacts CMOS sont des trous de largeur d'une dizaine de nanomètres avec des rapports d'aspect pouvant atteindre 10 et des dimensions devenant de plus en plus petites (avec l'évolution des nœuds technologiques). Ils assurent le contact électrique entre les transistors et les niveaux supérieurs de la puce (Figure I.16.b).

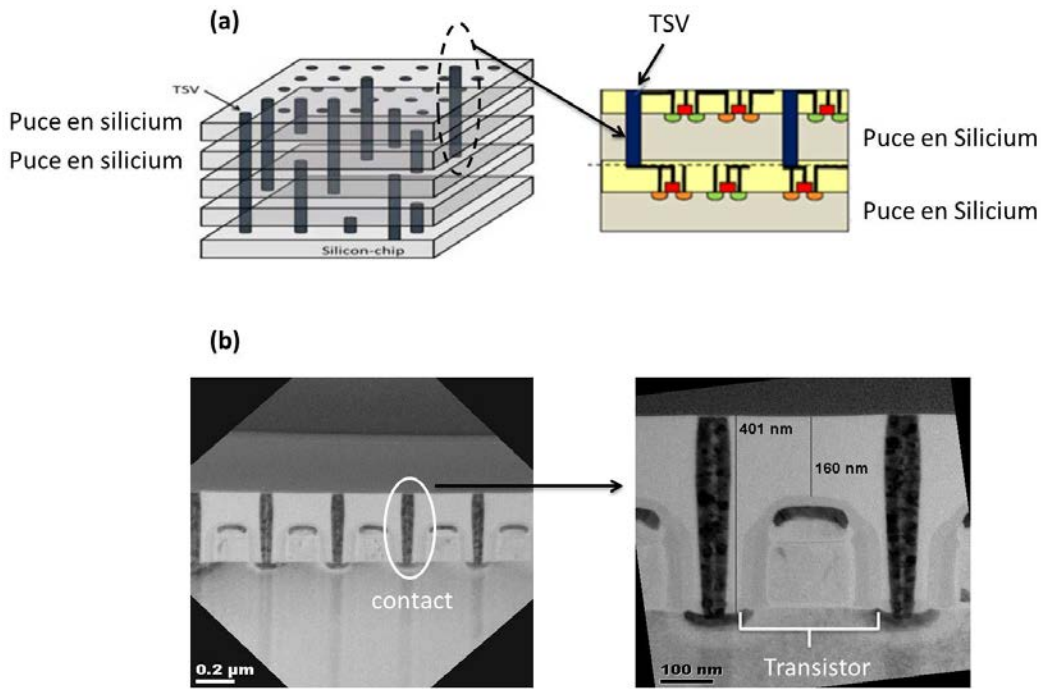


Figure I.16 Schéma des TSV permettant d'assembler différentes puces entre-elles (a) et images par microscopie électronique à balayage de contacts CMOS dans une mémoire flash (b)

Pour ces deux types de structures, les mêmes problématiques de mouillage que pour les DTI pourront survenir. La géométrie fermée favorisera davantage le piégeage d'air et pourra empêcher le mouillage complet des structures, même pour des matériaux hydrophiles [63]. Peu d'études concernant le mouillage des contacts CMOS ont été mises en avant dans la littérature. Pour les TSV, en plus des problématiques de nettoyage, le mouillage aura également une grande importance lors des procédés de métallisation. Souvent réalisés par électrodéposition, si la solution d'électrolytes ne mouille pas entièrement la structure, le remplissage du trou par le métal sera incomplet. Cela peut être limité par l'ajout de surfactants dans la solution d'électrolytes par exemple [64]. En considérant que l'air reste piégé dans les structures, le calcul du temps de mouillage théorique maximal utilisant l'équation Eq I.13 s'applique aussi pour les trous en remplaçant la largeur de tranchée w_i par le rayon du trou. Pour les TSV, même pour un angle de contact proche de 0° les temps de mouillage à l'eau sont de l'ordre de quelques heures. Pour les contacts CMOS, pour des angles de contact proches de 90° , le mouillage est de l'ordre du dixième de secondes. Ainsi, si de l'air reste piégé à l'intérieur des trous, le mouillage sera quasi-instantané pour les trous nanométriques et très long pour les trous micrométriques.

D. Méthodes de caractérisation du mouillage

1. Méthodes macroscopiques

a. Mesures d'angle de contact

Parmi l'ensemble des méthodes de caractérisation de l'état de mouillage d'une surface lisse ou texturée, la méthode la plus connue est la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide. Par comparaison de la valeur mesurée avec les valeurs théoriques des angles de contact apparents (présentés précédemment dans ce chapitre), on conclut sur l'état de mouillage de la surface. Cette méthode est très répandue car elle est très simple d'utilisation mais l'interprétation du mouillage est parfois plus ardue. La mesure de l'angle de contact ne dépend en effet que d'une zone très petite autour de la ligne triple (environ 100 nm) [65], [66] et non pas de l'état de surface moyen sous la goutte. On ne peut donc pas connaître l'état d'empalement du liquide au centre de la goutte avec cette méthode.

La méthode de la goutte posée (« sessile drop method ») consiste à déposer sur la surface une goutte de quelques microlitres et à déterminer l'angle de contact. La mesure est réalisée à l'aide d'un goniomètre constitué d'une caméra CCD, d'un système optique à fort grossissement et d'une source lumineuse. Le système de dépôt du liquide peut être manuel ou automatisé, ce qui est préférable pour obtenir une meilleure reproductibilité dans les mesures. Pour la caractérisation du mouillage de surfaces texturées, l'angle de contact doit être mesuré sur les côtés gauche et droit de la goutte et également à différents endroits de la surface afin de calculer une moyenne de l'angle de contact et l'écart type de la série de mesures.

Différentes méthodes d'analyse d'images existent pour déterminer l'angle de contact à partir du profil en deux dimensions de la goutte :

- La méthode d'équation de cercle ou d'ellipse où l'ensemble du contour de la goutte est corrélé à un cercle ou une ellipse.
- La méthode de résolution numérique de l'équation de Young-Laplace par la formulation de Bashforth-Adams permet de décrire la forme de la goutte [67] et permet également de tenir compte des effets d'aplatissement de la goutte dû aux effets de gravité pour les plus grosses gouttes.
- La mesure de la hauteur de la goutte et du diamètre à la base permet de retrouver l'angle de goutte par application de la méthode de Bashforth-Adams.
- La méthode des tangentes consiste à analyser localement le profil de la goutte au niveau de la ligne triple par détermination des pentes des tangentes à la goutte (Figure I.17).



Figure I.17 Mesure d'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur une surface superhydrophobe

Ces méthodes sont surtout performantes pour la mesure d'angle de contact pour des surfaces lisses et homogènes chimiquement pour lesquels les angles de contact ne dépasseront pas 120° . Pour les surfaces texturées, des phénomènes de diffraction ou de diffusion de la lumière au niveau des micro/nanostructures ainsi que la déformation de la ligne triple pourra rendre l'image flou au niveau de la zone de contact de la goutte avec la surface solide ce qui conduira à des erreurs de mesure de l'angle de contact.

Il est alors plus judicieux de mesurer l'hystérésis de l'angle de contact apparent pour caractériser l'ancrage de la ligne triple de la goutte dans la texturation.

b. Mesures d'hystérésis d'angle de contact

La mesure de l'hystérésis de l'angle de contact apparent peut se faire par deux méthodes principales dont le principe a déjà été présenté Figure I.3.

- La première méthode est la méthode de gonflement / dégonflement de gouttes permettant d'obtenir la valeur de l'angle d'avancée apparent lors du gonflement correspondant à l'angle de contact à l'instant précédant le déplacement de la ligne triple. Puis le liquide est absorbé (dégonflement) et la valeur de l'angle de reculée est obtenue juste avant le déplacement de la ligne triple dans la direction opposée à celle du cas du gonflement. La détermination optique des angles de contact d'avancée et de reculée se fait par la méthode de résolution numérique de l'équation de Young-Laplace. Cependant, la présence du capillaire lors du gonflement de la goutte peut briser la symétrie de cette dernière. Dans ce cas, la méthode des tangentes sera utilisée pour déterminer les angles de contact d'avancée et de reculée.
- La deuxième méthode consiste à incliner le substrat d'un certain angle pour déclencher le glissement d'une goutte de volume constant sur la surface. La détermination des angles d'avancée et de reculée se fait alors à l'instant précédant la mise en mouvement de la goutte. Compte tenu de la forme asymétrique de la goutte, seule la méthode des tangentes sera utilisée pour le calcul des angles de contact. Cependant cette méthode peut être inutilisable pour les liquides fortement ancrés dans

la texturation. Dans ce cas, même une inclinaison de 90° de la surface ne pourra pas permettre le glissement de la goutte. Pour pallier ce problème, on pourra utiliser des gouttes de volume plus important, tout en faisant attention à ne pas dépasser la longueur capillaire pour éviter l'influence de la gravité, ou se tourner vers la méthode de gonflement / dégonflement.

c. Méthode de Wilhelmy

La méthode de Wilhelmy est une méthode de détermination de l'angle de contact de façon indirecte dont le principe est présenté Figure I.18.

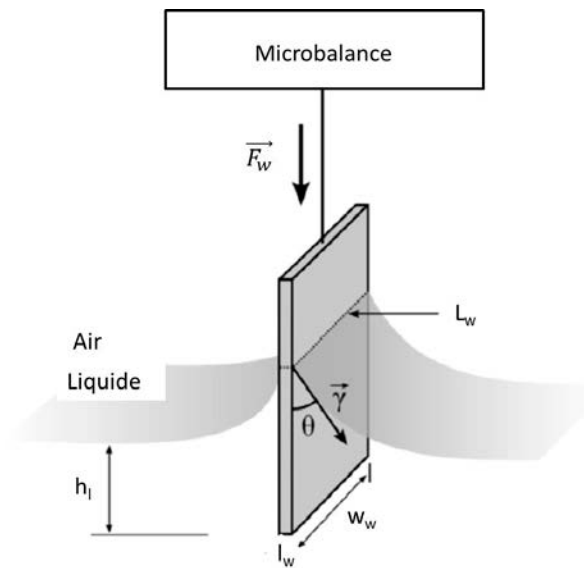


Figure I.18 Schéma du principe de fonctionnement de la méthode de Wilhelmy

La surface dont on souhaite déterminer l'angle de contact est suspendue à une microbalance et plongée à vitesse constante dans le liquide. Pendant l'immersion la force s'exerçant sur l'échantillon \vec{F}_w est enregistrée dans le temps ainsi que la position de l'échantillon [68]. Trois forces différentes s'exercent alors sur l'échantillon : les forces capillaires, la force de flottaison et la force de cisaillement. Cette dernière force, due aux effets de viscosité peut être négligée pour des vitesses d'immersion V_{im} relativement faibles de l'ordre de 0.05 mm/s à 5 mm/s pour obtenir un nombre capillaire Ca faible ($Ca = \frac{V_{im}\eta}{\gamma}$).

La force de flottaison (dirigée vers le haut) s'exerçant sur l'échantillon vaut $F_b = \Delta\rho V_w g$ avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre le liquide et l'air et g l'accélération de la pesanteur, $V_w = h_l l_w w_w$ est le volume de liquide déplacé (voir Figure I.18). Les forces capillaires valent $F_c = \gamma L_w \cos(\theta)$ (dirigées vers le haut / bas pour θ supérieur / inférieur à 90°) avec $L_w = 2l_w + 2w_w$ le périmètre total de l'échantillon au niveau de la ligne triple. La

force mesurée par la microbalance F_w vaut $F_c - F_b$. On en déduit donc la relation pour l'angle de contact :

$$\cos(\theta) = \frac{F_w + \Delta\rho V_w g}{\gamma L_w}.$$

Cette méthode a été très utilisée pour la mesure d'angles de contact sur des surfaces lisses et homogènes. Elle présente l'avantage, par rapport aux méthodes goniométriques, d'obtenir l'angle de contact moyenné sur une grande distance (ensemble du périmètre L_w) par rapport au cas du dépôt d'une goutte de rayon millimétrique. Les angles d'avancée et de reculée peuvent également être mesurés par immersion et retrait successifs de l'échantillon au sein du liquide. La méthode a également été utilisée avec succès pour le calcul des angles de contact pour des surfaces microstructurées [69]. On pourra cependant remarquer que la déformation de la ligne de contact peut rendre difficile l'évaluation du paramètre L_w , donc de l'angle de contact. Il est par contre possible de contourner cette limitation en exploitant la pression hydrostatique exercée sur l'échantillon lors des cycles d'immersion et de retrait pour déclencher des transitions de l'état Cassie vers l'état Wenzel [70]. Seules les variations de mesure de la force F_w permettent alors de détecter ces transitions et de connaître la pression hydrostatique nécessaire pour obtenir l'empalement du liquide.

2. Méthodes micro/nanoscopiques

Dans cette partie, on va s'intéresser particulièrement aux méthodes de caractérisation du mouillage à des échelles comparables aux dimensions caractéristiques des micro/nanostructures. L'avantage est que l'information concernant le mouillage n'est pas nécessairement obtenue au niveau de la ligne triple « macroscopique », contrairement à la goniométrie et à la balance de Wilhelmy. On présentera dans un premier temps les méthodes de caractérisation du mouillage pour des états statiques basés sur la microscopie optique et électronique. Dans un second temps, seront abordées les méthodes de caractérisation des phénomènes dynamiques de mouillage, celles-ci étant essentiellement optiques mais aussi électriques ou acoustiques.

a. Méthodes de visualisation du mouillage statique

Utiliser la microscopie optique pour visualiser le mouillage sous la goutte pour un dépôt de liquide sur une surface micro/nanostructurée n'est pas une chose facile car des phénomènes de diffraction et de réflexion de la lumière sur la goutte de liquide pourront empêcher de réaliser convenablement la mise au point.

Une solution à ce problème est alors de réaliser un changement de phase de l'état liquide vers l'état solide afin de solidifier l'interface liquide / gaz pour pouvoir l'observer.

Une approche consiste à utiliser des sels métalliques fondus déposés sous forme de goutte sur la surface texturée, de les laisser se solidifier et de retirer le métal sur la partie haute des

structures [71]. Une visualisation de la surface par microscopie optique permet alors de voir l'empalement de liquide dans le réseau (Figure I.19).

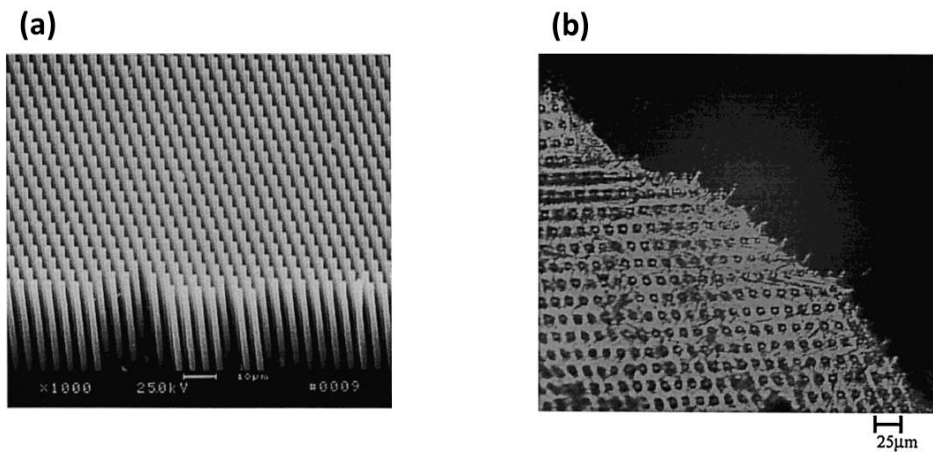


Figure I.19 Réseau de micro-piliers de silicium sans liquide observé par microscopie électronique à balayage (a) et après imprégnation des sels métalliques par microscopie optique (b) [71]

La résolution de la microscopie optique convient pour des observations à des échelles micrométriques, cependant cette méthode ne permet pas d'obtenir une détermination précise de l'état d'empalement entre les structures (différenciation entre état Wenzel et états composites).

Une autre approche consiste à utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'augmenter la résolution et de mieux connaître l'état de mouillage dans le réseau.

Pour des structures micrométriques, la visualisation du mouillage d'un réseau de micro-piliers superoléophobes (non-mouillant pour les liquides organiques) en PDMS (Polydimethylsiloxane : polymère transparent) par un polymère photodurcissable a déjà été réalisée à l'IEMN [72] (Figure I.20).

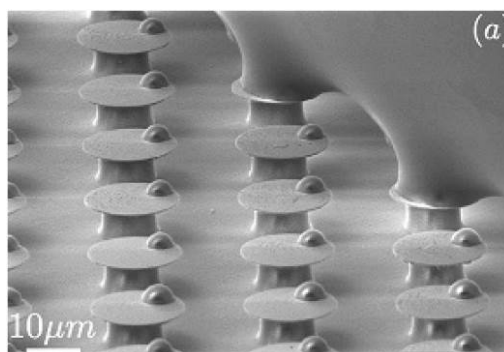


Figure I.20 Image par microscopie électronique à balayage de la ligne triple d'une goutte de polymère photodurcissable insolé déposée sur un réseau de micro-piliers en PDMS superoléophobes [72]

L'intérêt du polymère photodurcissable est de pouvoir le déposer sous forme liquide puis de le solidifier en l'exposant à un rayonnement ultraviolet (UV) sans modification de la forme de la goutte. Sur la Figure I.20, la visualisation de la forme de la ligne triple est beaucoup plus

précise que par microscopie optique. Pour ce type de réseau, la méthode a permis de voir nettement la déformation complexe de la ligne triple sur les bords de la goutte et la formation de ponts de liquide entre les sommets des structures (ponts capillaires) ainsi que sous la goutte.

Pour des structures nanométriques, Rykacewski et al. ont développé une méthode permettant de visualiser le mouillage par le couplage des méthodes de FIB (« Focused Ion Beam ») cryogénique et microscopie électronique à balayage [73] (cryo-FIB/MEB). Cette méthode est généralement utilisée pour la caractérisation d'émulsions ou de cellules biologiques. Ici, le liquide est condensé sur un réseau de nano-fils de silicium superhydrophobe en refroidissant la surface à 0°C et par augmentation de l'humidité ambiante. Après condensation, l'échantillon est mis en contact avec de l'azote liquide et l'eau condensée se solidifie alors en quelques millisecondes, conservant ainsi sa forme initiale de goutte. Différentes coupes en tranches de l'échantillon sont réalisés avec le FIB puis observées au MEB (Figure I.21).

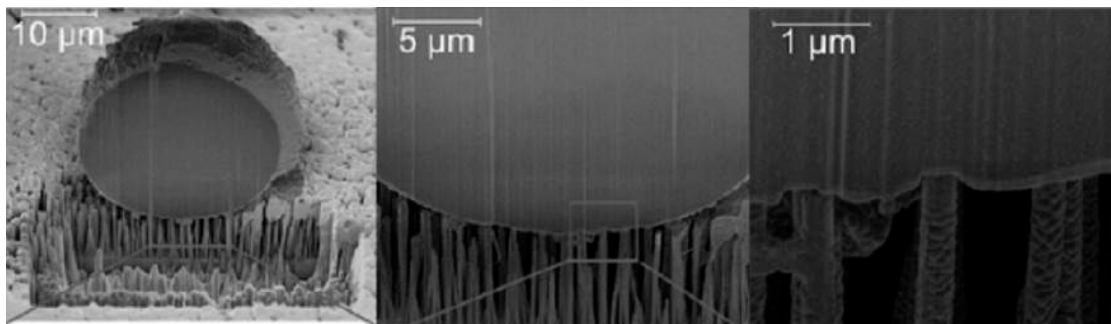


Figure I.21 Images d'une goutte d'eau condensée sur une surface superhydrophobe constituée de nano-fils de silicium par la méthode de cryo-FIB/MEB [73]

La résolution de la méthode est excellente et permet d'observer de façon très précise les états de mouillage. Sur la Figure I.21, la goutte repose en état Cassie sur le réseau de nano-fils. La courbure locale de la ligne triple ainsi que l'absence de liquide à l'intérieur de la texturation est parfaitement visible pour des espacements entre fils de quelques centaines de nanomètres.

Les méthodes de microscopie électronique à balayage classiques peuvent donc fournir une très bonne connaissance de l'état de mouillage local, à l'échelle des micro/nanostructures. Cependant, elles nécessitent de devoir solidifier le liquide car la mesure est réalisée sous vide. Seule une mesure statique est possible et les phénomènes dynamiques comme les transitions de l'état de mouillage ou l'hystérésis de l'angle de contact ne peuvent donc pas être observées, ce qui nécessite le développement de nouvelles méthodes.

b. Méthodes de visualisation du mouillage dynamique

L'hystérésis de mouillage peut être visualisée en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental (MEBE). Avec cet outil, des liquides peuvent être introduits dans la chambre de mesure à des pressions de quelques centaines de Pascal et l'échantillon n'a pas besoin d'être métallisé. Le comportement du liquide est alors visualisé en temps réel mais la résolution de l'image sera moins bonne qu'avec un MEB.

Sur la Figure I.22, on peut observer la reculée d'une goutte d'eau sur un réseau superhydrophobe de micro-piliers avec une vitesse de $2 \mu\text{m/s}$ [74]. Pour un espacement suffisant des micro-piliers (Figure I.22.b), la résolution de la méthode, de quelques microns, permet d'afficher l'état de mouillage au niveau de la ligne triple avec à nouveau la formation de ponts capillaires entre les piliers. Lors d'une capture d'images sans réalisation d'un film vidéo, la résolution spatiale est meilleure et il est alors possible de voir précisément l'empalement de gouttes de liquide entre des micro-piliers à l'avancée et à la reculée (Figure I.23).

Cependant, cette méthode sera moins performante pour les structures plus petites aux échelles nanométriques et ne permet pas de connaître l'état de mouillage sous la totalité de la goutte comme le permet la méthode de cryo-FIB/MEB.

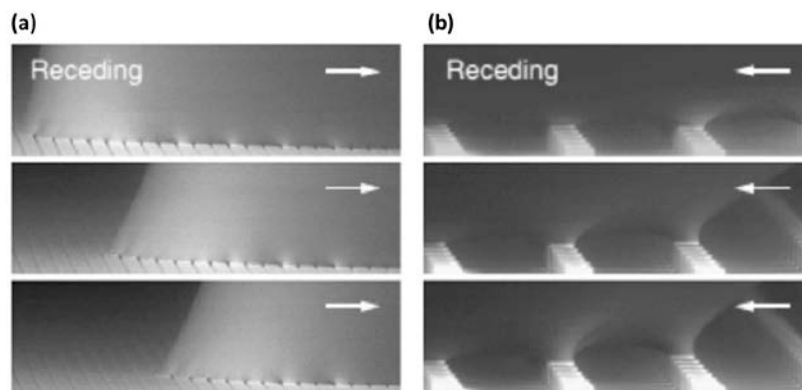


Figure I.22 Visualisation par microscopie électronique à balayage environnemental de la reculée d'une goutte d'eau (sens de la flèche) sur une surface constituée de micro-piliers hydrophobes de silicium de $10 \mu\text{m}$ de large espacés de $3.3 \mu\text{m}$ (a) et $40 \mu\text{m}$ (b) [74]

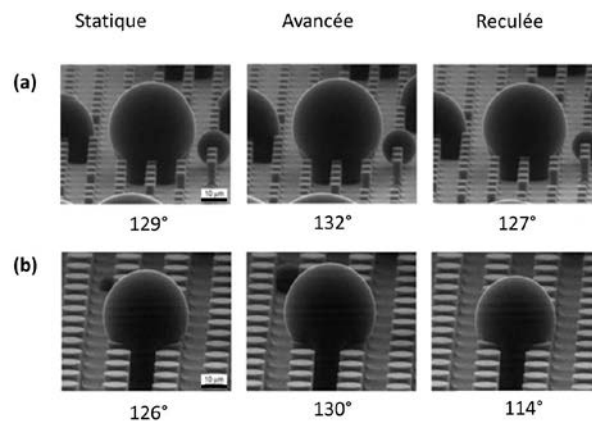


Figure I.23 Visualisation par microscopie électronique à balayage environnemental de l'empalement d'une goutte d'eau sur une surface constituée de micro-piliers hydrophobes de silicium de $5 \mu\text{m}$ de large, $10 \mu\text{m}$ de haut et espacés de $12.5 \mu\text{m}$ (a) et $14 \mu\text{m}$ de large, $30 \mu\text{m}$ de haut et espacés de $26 \mu\text{m}$ (b) [75]

Toujours pour des structures micrométriques, la forme locale du ménisque d'un liquide reposant en état Cassie sur des micro-piliers peut être calculée en analysant la diffraction d'une onde lumineuse émise sur la surface haute de l'échantillon [76]. La précision de calcul est très grande et des variations de l'ordre de quelques nanomètres peuvent être détectées. En

augmentant la pression du liquide, une transition vers l'état Wenzel est aussi détectable. Cependant, cette méthode est complexe à mettre en œuvre (utilisation d'un laser Argon avec coupelle en verre rotative et photodiodes) et ne permet pas de mesurer précisément dans le temps l'avancée du liquide à l'intérieur de la texturation et les états de mouillage composites.

La microscopie confocale permet de visualiser directement les transitions de l'état de mouillage dans le temps. Elle a été utilisée pour suivre la transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel d'une goutte d'eau déposée sur un réseau de micro-piliers hydrophobes en PDMS [37] (Figure I.24).

Le profil de pénétration du liquide permet de détecter les différents états de mouillage composites jusqu'à l'effondrement complet du liquide lors de la transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel à différents instants. La mesure de la vitesse du front du liquide à l'intérieur de la texturation peut aussi être obtenue (0.5 $\mu\text{m/s}$ pour l'exemple de la Figure I.24). La résolution de l'image est de l'ordre du micron permettant aussi des mesures d'angles de contact au niveau des micro-piliers par observation de la ligne triple « locale ». De plus, la méthode permet également de mesurer des angles de contact apparents (ligne triple « macroscopique »). Cette méthode est donc un outil très performant et complet pour l'étude des transitions de l'état de mouillage et des états composites pour des microstructures. Cependant, elle nécessite l'utilisation de surfaces transparentes ainsi que la coloration du liquide et du réseau de micro-piliers par des molécules fluorescentes.

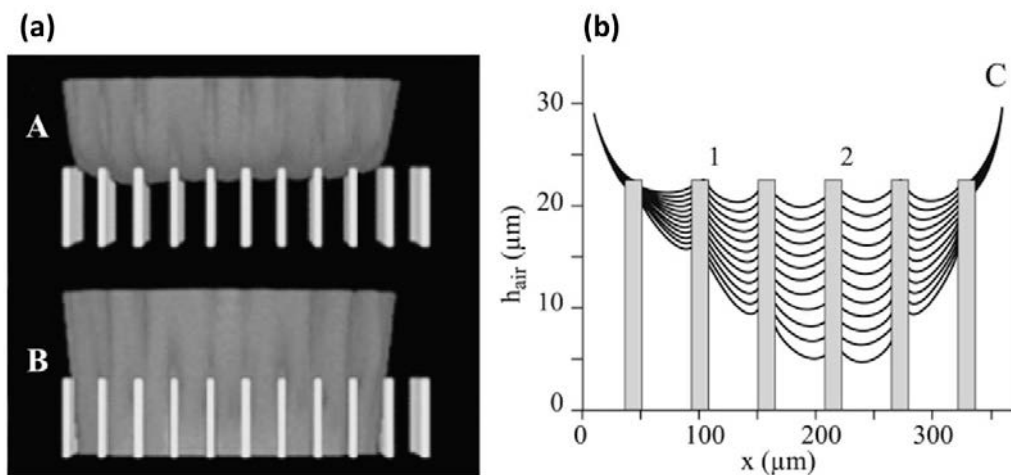


Figure I.24 Suivi d'une transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel par microscopie confocale : images par reconstruction 3D du liquide en état Cassie et état Wenzel pour des micro-piliers de 10 μm de diamètre, 23 μm de hauteur espacés de 40 μm (a) et évolution du profil de pénétration du liquide dans le réseau (enregistrement effectué toutes les 3 s) (b) [37]

Une méthode alternative à la microscopie confocale est la microscopie à contraste interférentiel en réflexion [36]. Elle a été utilisée pour la caractérisation du mouillage de micro-piliers hydrophobes en PDMS similaires à ceux présentés pour la méthode de microscopie confocale (Figure I.25).

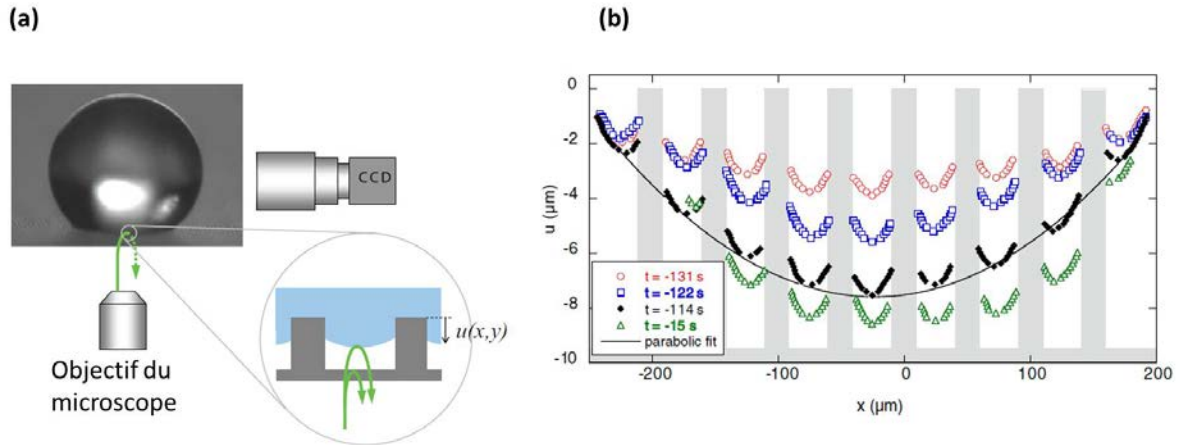


Figure I.25 Méthode de caractérisation du mouillage par microscopie interférentielle : schéma du principe de la méthode (a) et évolution du profil de pénétration du liquide (eau) dans le réseau à différents instants (l'instant $t = 0$ s correspond à l'état Wenzel) pour des micro-piliers en PDMS de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre, $10\ \mu\text{m}$ de hauteur espacés de $50\ \mu\text{m}$ (b) [36]

La lumière traversant le PDMS transparent se réfléchit à la fois sur le bas du réseau de micro-piliers et sur le ménisque du liquide (interface air / eau) à l'intérieur de la texturation. Le profil macroscopique de la goutte est visualisé avec une caméra CCD. Lors de l'évaporation d'une goutte d'eau initialement en état Cassie, la position du ménisque est enregistrée à chaque instant et la transition vers l'état Wenzel peut être suivie. A nouveau, les états composites de mouillage sont observés. On peut remarquer que pour l'exemple du réseau de la Figure I.25, les ordres de grandeur des temps de pénétration du liquide (centaine de secondes) sont supérieurs à ceux observés pour la méthode de microscopie confocale (dizaines de secondes). De plus, la méthode de microscopie optique interférentielle peut être parfaitement utilisée pour des temps de mouillage de l'ordre de la dizaine de secondes.

c. Méthodes de suivi du mouillage dynamique

Pour des structures nanométriques, Xu et al. ont développé une méthode basée sur la réflectance optique pour caractériser les états de mouillage [77] (Figure I.26). Ils ont exploité la propriété de guidage de la lumière dans un réseau de nano-piliers de silicium venant modifier la réflectance optique du réseau [78]. Comme le diamètre et l'espacement des piliers est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, la résonance du réseau se produit pour des faibles longueurs d'onde (inférieures à $400\ \text{nm}$). Pour des longueurs d'onde supérieures, la réflectance optique est dominée par les nombreuses interférences se produisant entre le haut et le bas des piliers. Ces interférences sont alors caractérisées par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : « Fourier Transform Infrared ») couplé à un microscope. Différents traitements de surface ont été appliqués sur le réseau de nano-piliers afin de modifier les propriétés de mouillage. Selon ces traitements de surface, la pénétration du liquide dans la texturation sera différente, produisant des modifications des indices de réfraction du réseau impactant le spectre de réflectance. La comparaison des spectres mesurés avec des spectres obtenus par une méthode de simulation par différences finies 3D (FDTD) permet de décrire l'imprégnation du liquide dans le réseau. A chaque instant, cette méthode

permet alors de déterminer la profondeur d'empalement du liquide dans le réseau et il a été montré que la transition complète de l'état Cassie vers l'état Wenzel se faisait pour une durée de l'ordre de la dizaine de minutes.

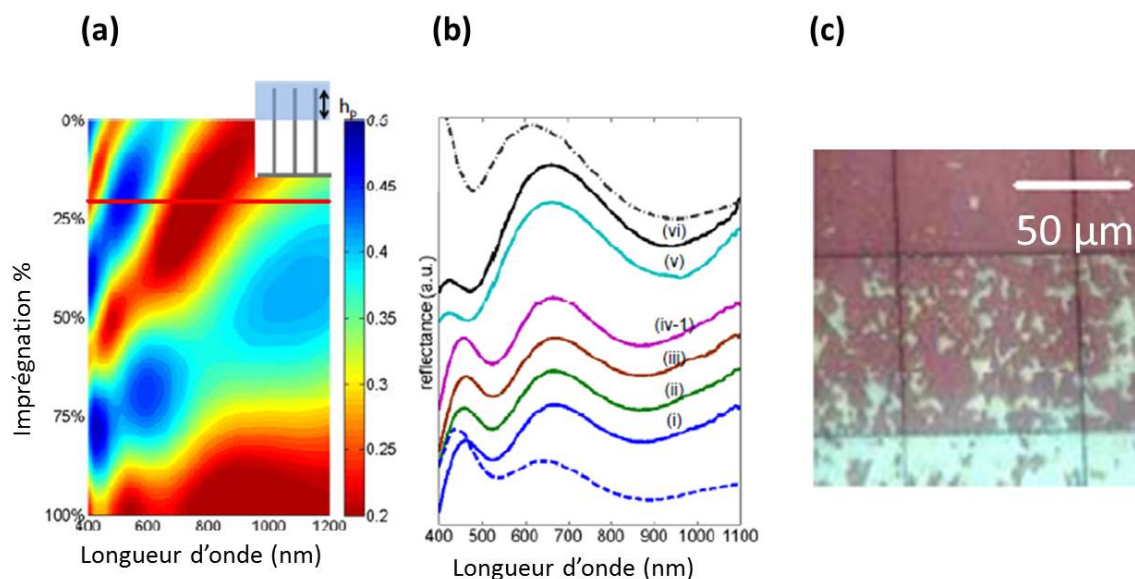


Figure I.26 Cartographie de l'intensité du spectre de réflectance optique obtenu par simulation FDTD en fonction de la longueur d'onde et du pourcentage d'imprégnation du liquide dans le réseau (a). Spectre de réflectance optique mesuré pour différents traitements de surface induisant des états de mouillage allant de l'état Cassie (vi) à l'état Wenzel (i), les lignes en pointillés bleus et noirs sont les spectres simulés des états i et vi.

Visualisation du réseau de nano-piliers au microscope optique couplé au spectromètre FTIR des états de mouillage composites : les zones claires correspondent aux états Cassie et les zones foncées à une imprégnation partielle du liquide [77]

Cette méthode est alors performante pour le suivi temporel de l'imprégnation d'un liquide dans un réseau de nanostructures avec une résolution spatiale de l'ordre du micron pour la visualisation des zones de mouillage / non-mouillage (Figure I.26.c). La quantification de l'air restant dans le réseau se fait sur une zone de largeur d'environ 50 µm. La possibilité de modifier la longueur d'onde incidente vers les infrarouges permet également de caractériser le mouillage de surfaces opaques.

Une alternative à cette méthode pour le suivi de cinétique d'imprégnation de nanostructures est la méthode de FTIR de réflectance total atténuée (ATR-FTIR : Attenuated Total Reflectance FTIR) [49], [79] dont le principe est présenté Figure I.27. Une onde lumineuse dans le domaine infrarouge est émise dans l'échantillon et se réfléchit de façon multiple au niveau des nanostructures et de la face opposée de l'échantillon. Les réflexions sont totales et donnent naissance à des ondes évanescentes dans la texturation. L'analyse du signal en sortie de l'échantillon permet de conclure sur l'état de mouillage et la longueur de pénétration de l'onde évanescente dans le réseau (centaine de nanomètres) détermine la hauteur sur laquelle l'information concernant l'état de mouillage sera obtenue.

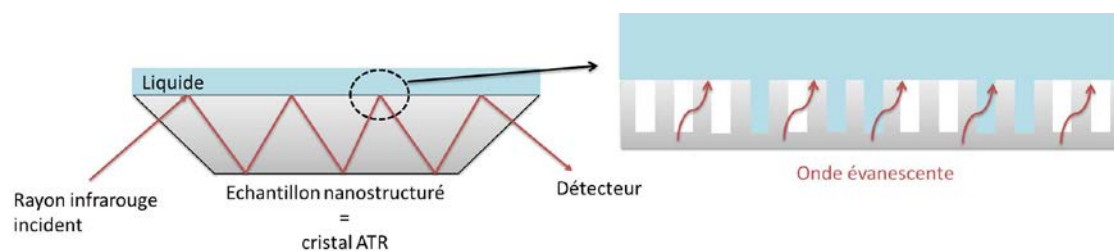


Figure I.27 Schéma du principe de la méthode de caractérisation du mouillage par ATR-FTIR

Les nanostructures sont remplies de CO_2 avant dépôt du liquide. Après dépôt du liquide, l'analyse du signal en sortie permet d'obtenir le spectre d'absorption du CO_2 sous forme gazeuse et dissoute à partir duquel le ratio de gaz et de liquide présents à l'intérieur de la structuration est calculé. En termes de performance, cette méthode permet de fournir des résultats comparables à la méthode de réflectance optique pour un réseau de nano-piliers de silicium avec une quantification des poches de gaz présentes. On peut ainsi détecter dans le temps les états composites de mouillage et le pourcentage d'imprégnation du liquide dans la texturation. Cependant, la résolution spatiale de la méthode pour la quantification des poches de gaz sera plus faible (dizaine de millimètre) car elle dépend directement de la largeur de l'échantillon et du nombre de réflexions se produisant au niveau de la surface structurée (plusieurs dizaines).

L'utilisation de lumière infrarouge est donc particulièrement utile pour caractériser le mouillage de surfaces non transparentes (pour la lumière visible). D'autres méthodes permettent également de caractériser les états de mouillage de surfaces opaques.

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de détecter des transitions de l'état Cassie vers l'état Wenzel pour des surfaces microstructurées superhydrophobes [80]. Cette technique mesure l'impédance électrique du système composé de la surface structurée métallique, de l'air dans les structures et du liquide déposé sur l'échantillon. Le système est équivalent à une capacité électrique. Selon l'épaisseur de la couche d'air à l'intérieur de la texturation (qui joue le rôle de matériau diélectrique), l'impédance mesurée sera plus ou moins grande et il est alors possible de détecter dans le temps l'empalement du liquide dans les microstructures. Cependant cette méthode ne permet pas de caractériser le mouillage au niveau de chaque microstructure comme les méthodes de microscopie confocale ou interférentielle.

Des méthodes acoustiques ont également été développées pour la caractérisation du mouillage de surfaces microstructurées. Historiquement, une des premières méthodes utilise une microbalance à quartz [81]. La surface de la microbalance est texturée à l'échelle micrométrique et est immergée dans un fluide. Selon la présence ou l'absence d'air dans les texturations, le couplage acoustique entre le solide et le liquide sera différent et l'analyse de la fréquence de résonance de la microbalance permet de conclure sur l'état de mouillage. La

mesure de l'état de mouillage est réalisée à l'échelle de l'ensemble de la microbalance et, comme pour la méthode de mesure d'impédance électrique il ne sera pas possible de connaître localement l'état de mouillage. Une autre méthode basée sur la transmission d'ondes ultrasonores (domaine du mégahertz) [82] à travers une surface de silicium constituée de micro-trous hydrophobes a permis la détection des poches de gaz se formant dans la texturation lors d'une immersion de l'échantillon dans de l'eau. Les poches de gaz se comportent comme des « baffles » résonant et la quantité d'énergie transmise à travers le réseau sera modifiée par rapport à la transmission d'énergie à travers une surface lisse (sans résonances). La sensibilité spatiale de la méthode est directement reliée au diamètre des transducteurs ultrasonores utilisés et le domaine du mégahertz imposera des diamètres supérieurs au millimètre. La méthode ne permet donc pas d'avoir une information sur l'état de mouillage à l'échelle de quelques microstructures.

Pour une caractérisation de l'état de mouillage à une échelle plus locale, la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence (domaine du gigahertz) permet d'obtenir une meilleure résolution spatiale. Cette méthode est en cours de développement à l'IEMN et les premiers travaux concernant le mouillage de micro-piliers ont été réalisés dans le cadre de la thèse de N.Saad en 2012 [83].

L'onde ultrasonore est ici utilisée en réflexion sur la surface texturée et la mesure du coefficient de réflexion de l'onde sur la couche structurée permet de conclure sur l'état de mouillage dans le fond des structures. Plus la quantité d'air présent dans le fond des texturations est grande, plus l'énergie réfléchi sur les structures sera importante donc plus le coefficient de réflexion sera élevé. Les diamètres des transducteurs utilisés peuvent varier du millimètre à quelques dizaines de microns permettant ainsi de caractériser les états de mouillage à différentes échelles : mouillage au niveau d'une microstructure à des dizaines de microstructures ou centaine de nanostructures. L'utilisation de réseaux de transducteurs haute fréquence offre alors la possibilité de « cartographier » les états de mouillage sur une large surface.

L'étude de mouillage de micro-piliers de silicium hydrophobes a permis de détecter la transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel par abaissement de la tension superficielle du liquide [84] ou par procédé d'électromouillage [85]. Pour des nano-piliers hydrophobes de silicium, la méthode permet également la caractérisation des états de mouillage avec détection des états composites et quantification du gaz restant dans les nanostructures en fonction de la tension superficielle du liquide utilisé [86] (Figure I.28). On peut observer que les transitions de mouillage se produisent pour des tensions superficielles différentes selon le rapport d'aspect des nano-piliers.

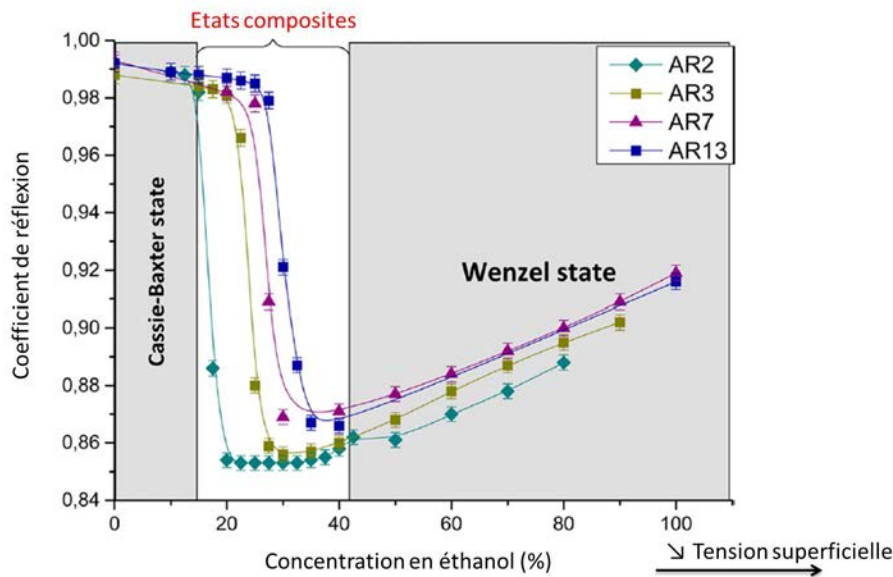


Figure I.28 Mesure du coefficient de réflexion acoustique en fonction de la concentration volumique en éthanol du liquide déposé sur différents réseaux de nano-piliers de silicium de rapports d'aspect (AR) variables ayant subi un traitement hydrophobe [86]

Cette méthode sera décrite en détails et exploitée dans la suite de ce travail de thèse et nous verrons comment elle a pu être adaptée à l'étude du mouillage de différents types de surfaces micro/nanostructurées ainsi qu'à la détection de cinétiques de mouillage.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'étude des phénomènes physiques régissant l'interaction entre un liquide et une surface solide a d'abord été abordée dans le cas de surfaces lisses puis dans celui de surfaces hétérogènes avec l'étude des états de mouillage Wenzel, Cassie, hemi-wicking et composites. Dans un second temps, la problématique de mouillage dans l'industrie de la microélectronique, découlant de la problématique de contamination de surface, a été présentée plus particulièrement pour les micro/nanostructures étudiées au cours du travail de thèse. Enfin, la présentation de différentes méthodes de caractérisation du mouillage à l'échelle macroscopique et microscopique a permis de voir comment il était possible de connaître, avec une précision variable selon les méthodes, les états de mouillage d'une surface micro/nanostructurée. La méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence a montré par le passé qu'elle était bien adaptée pour la détermination de l'état d'empalement d'un liquide dans des réseaux de micro-piliers et de nano-piliers. Dans le chapitre suivant, les bases de la théorie des phénomènes de propagation d'ondes acoustiques seront introduites avant de pouvoir détailler le principe de fonctionnement de la méthode dans le chapitre III.

Chapitre II

Les ultrasons : notions de base

A.	Propagation dans un milieu infini	48
1.	Propagation dans un fluide : modèle unidimensionnel	48
2.	Propagation dans un solide (non piézoélectrique)	51
3.	Propagation dans un solide piézoélectrique.....	57
4.	Impédance acoustique.....	57
B.	Propagation dans un milieu limité.....	58
1.	Polarisation et direction des ondes réfléchies et transmises.....	58
2.	Amplitudes des ondes réfléchies et transmises.....	60
3.	Ondes guidées	64
4.	Notion d'impédance ramenée.....	66
C.	Transducteur piézoélectrique.....	68
1.	Choix de l'onde acoustique	68
2.	Choix du transducteur piézoélectrique.....	69
3.	Impédance électrique d'un transducteur piézoélectrique	70
	Conclusion	72

II. Les ultrasons : notions de base

La méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence a été brièvement présentée dans le chapitre précédent à travers quelques exemples d'applications de la caractérisation du mouillage de surfaces structurées aux échelles micrométriques et nanométriques. Cette méthode utilise des ondes acoustiques qui seront décrites plus en détails dans ce chapitre. L'objectif de ce chapitre est double : découvrir la physique de base des ondes acoustiques afin de comprendre le principe et les enjeux de la méthode de réflectométrie qui sera présentée dans le chapitre III et dégager les notions et les équations fondamentales qui seront utilisées dans le développement des modèles théoriques au chapitre IV et dans l'exploitation des résultats expérimentaux au chapitre V.

On étudiera dans un premier temps l'exemple de la propagation d'une onde acoustique dans un fluide pour introduire la notion d'onde acoustique. Puis la propagation sera étudiée dans un solide et enfin on présentera l'outil central utilisé dans la méthode de réflectométrie : le transducteur piézoélectrique.

A. Propagation dans un milieu infini

1. Propagation dans un fluide : modèle unidimensionnel

On étudie dans un premier temps la propagation d'une déformation induite par la vibration d'une membrane dans un fluide. Le fluide est continu, isotrope, homogène et parfaitement compressible. La viscosité étant négligée, aucun effet dissipatif n'est pris en compte (Figure II.1). Dans l'ensemble du chapitre, les champs vectoriels seront notés sous la forme \vec{A} et leurs composantes $A_{i,i=1,2,3}$ dans le repère orthonormé (x_1, x_2, x_3) . L'indice sera omis pour les situations unidimensionnelles.

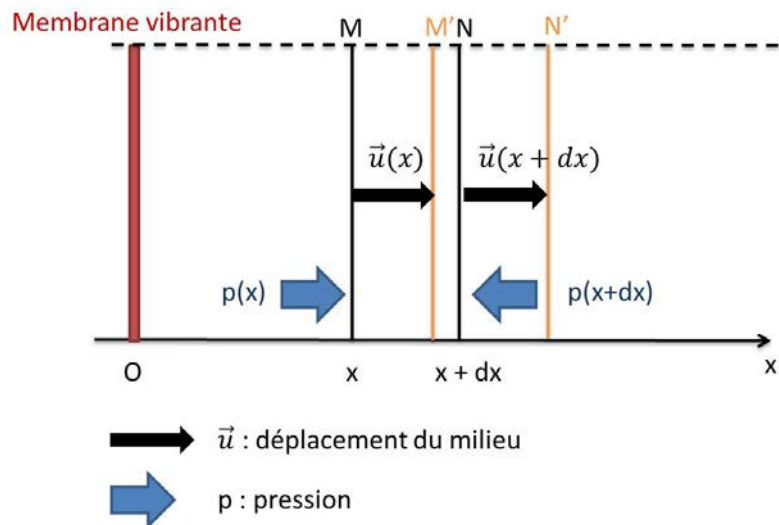


Figure II.1 Schéma de la propagation d'une perturbation dans un fluide

La membrane vibrante située en O va créer une déformation dans le fluide qui va se propager de proche en proche dans la direction x.

On associe à cette déformation trois grandeurs locales : le déplacement du fluide noté \vec{u} appelé aussi déplacement particulaire associé à la vitesse particulaire $\vec{v} = \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$ et la pression du fluide notée p , dépendant de la position x et du temps t.

Lorsque la tranche du fluide MN de largeur dx et de section S_0 est atteinte par la perturbation, la tranche MN n'est plus à l'équilibre, se déforme et atteint une nouvelle position M'N'. La section de fluide en M s'est décalée de $u(x)$ et la section en N de $u(x+dx)$ et les forces s'exerçant en M' $F_{M'}$ et N' $F_{N'}$ valent alors respectivement :

$$F_{M'} = S_0 p(x+u, t) \quad \text{et} \quad F_{N'} = -S_0 p(x+u+dx+du, t) = -S_0 \left[p(x+u, t) + \frac{\partial p}{\partial x} (dx+du) \right].$$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique à la tranche MN de masse $dm = S_0 dx \rho_0$ avec ρ_0 la masse volumique du fluide au repos, il vient :

$$S_0 dx \rho_0 \frac{DV_T}{Dt} = F_{M'} + F_{N'}. \quad \text{Eq II.1}$$

Avec V_T la vitesse de la tranche MN suivie dans son mouvement valant $V_T = v + V_T \frac{\partial u}{\partial x}$ et

donc $\frac{DV_T}{Dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + V_T \frac{\partial v}{\partial x}$ ($\frac{DV_T}{Dt}$ appelée la dérivée totale de la vitesse V_T [87]).

On se place dans le contexte des petites déformations, c'est-à-dire que : $\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1$. Cette

approximation est appelée approximation de l'acoustique linéaire et définit le cadre de tous les calculs possibles par la suite. En acoustique non linéaire, cette approximation n'est plus valable.

L'équation Eq II.1 devient donc :

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{\partial p}{\partial x}. \quad \text{Eq II.2}$$

En notant $p = P_0 + \delta p$ où P_0 est la pression à l'équilibre et δp la surpression acoustique et en remarquant que le coefficient de compressibilité du fluide χ vaut :

$$\chi = -\frac{1}{dV} \frac{\delta(dV)}{\delta p} \text{ avec } \delta(dV) \text{ la variation de volume de la tranche MN de volume } dV .$$

On a :

$$\delta p = -\frac{1}{\chi} \frac{\partial u}{\partial x} . \tag{Eq II.3}$$

En réinjectant cette expression dans l'équation Eq II.2, on obtient alors :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \text{ avec } c_0 = \frac{1}{\sqrt{\rho_0 \chi}} .$$

Cette équation est appelée équation d'onde ou équation de d'Alembert où c_0 est la vitesse de propagation de la déformation acoustique dans le fluide (cette équation est également vérifiée pour la surpression acoustique). Cette vitesse est la vitesse de phase du son et vaut respectivement 343 m/s dans l'air et 1480 m/s dans l'eau à 20°C.

La solution générale de cette équation se note comme la somme de deux fonctions F et G :

$$u = F(x - ct) + G(x + ct) .$$

F et G décrivent respectivement la propagation de la déformation dans le sens des x croissants et décroissants. La fonction F (ou G) reste constante tant que l'argument $x - ct$ (ou $x + ct$) reste constant quelles que soient les valeurs respectives de x et t (Figure II.2)

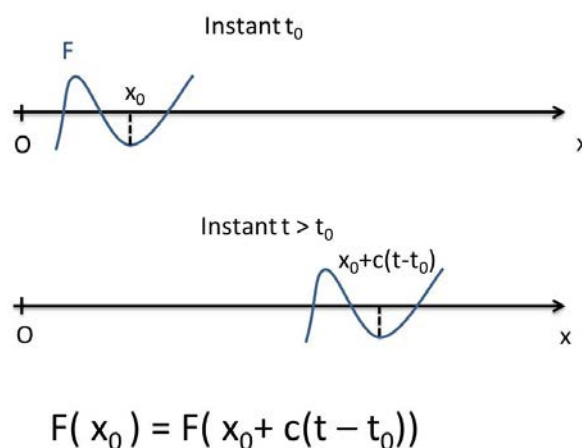


Figure II.2 Schéma de la propagation d'une onde progressive dans la direction x

L'onde se propage par succession de compressions dilatations du milieu. Ces forces de compressions dilatations sont parallèles à la direction de propagation de l'onde. On parle alors d'onde longitudinale car la polarisation de l'onde (direction du déplacement) est colinéaire à

la direction de propagation. Lorsque la polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation, on parlera d'onde transversale, liée à la propagation de contraintes de cisaillement dans le milieu. Dans un fluide non visqueux, seules les ondes longitudinales peuvent se propager car les contraintes de cisaillement ne peuvent exister.

Il n'est cependant pas nécessaire d'étudier de façon systématique l'ensemble des solutions possibles. On se limitera souvent aux ondes planes harmoniques pouvant s'écrire sous la forme complexe : $Ae^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})}$

où A est l'amplitude de l'onde, j le nombre imaginaire complexe tel que $j^2 = -1$,

$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$ la pulsation de l'onde à la fréquence f (associée à la période T), \vec{x} le vecteur

déplacement repérant le point de l'espace considéré et \vec{k} le vecteur d'onde ayant pour norme

$k = \frac{\omega}{c_0} = \frac{2\pi}{\lambda}$. λ est la longueur d'onde et est directement liée à la fréquence par la relation

$\lambda = \frac{c_0}{f}$. On parle d'onde plane car les surfaces de l'espace à phase $(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})$ constante aussi

appelées fronts d'onde sont des plans infinis de vecteur normal \vec{k} .

Même si l'onde plane est une solution particulière et non réaliste (de par son extension spatiale infinie), son étude est très importante car elle constitue une solution de type « brique élémentaire ». En effet, on pourra souvent s'y ramener pour de nombreux problèmes ondulatoires (voir méthode de spectre angulaire au chapitre IV).

L'étude de la propagation d'une déformation dans un fluide a permis d'introduire, à travers un modèle simplifié, la notion de propagation d'onde et d'onde plane dans le cadre de l'acoustique linéaire. On va s'intéresser maintenant aux phénomènes de propagation dans un solide.

2. Propagation dans un solide (non piézoélectrique)

a. Tenseur des déformations et tenseur des contraintes

Afin de déterminer comment se comporte la propagation d'une déformation dans un solide, il va falloir procéder de la même façon que pour un fluide : appliquer le principe fondamental de la dynamique à un élément de volume soumis à une déformation (équivalent de Eq II.1) et déterminer la loi de comportement de déformation du solide (équivalent de Eq II.3).

On introduit deux tenseurs (un tenseur permet de rendre compte de l'effet dans un milieu, dans les trois directions de l'espace, d'une action unidirectionnelle) :

- Le tenseur de déformation est défini dans un repère cartésien (x_1, x_2, x_3) par :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{Eq II.4}$$

où u_i (associé à la vitesse $v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t}$) est la composante sur l'axe x_i du déplacement d'un point M(x_1, x_2, x_3). Ce tenseur est symétrique ($S_{ij} = S_{ji}$).

- Le tenseur de contraintes σ_{ij} dont chaque composante est la i -ème composante de la force agissant sur l'unité de surface perpendiculaire à l'axe j (Figure II.3). Les σ_{ii} sont appelées contraintes normales et les $\sigma_{ij} (i \neq j)$ sont appelées contraintes tangentielles. Ce tenseur est également symétrique.

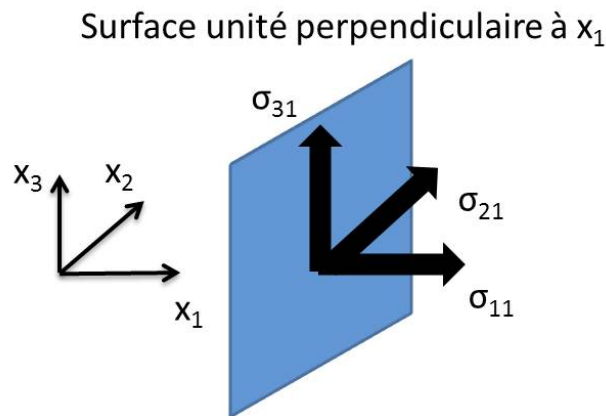


Figure II.3 Schéma illustrant le sens physique des différentes composantes du tenseur de contrainte

Pour un élément de surface d'orientation quelconque \vec{l} (non perpendiculaire à un des axes du repère), la composante sur l'axe i de la force par unité de surface sur cet élément vaut $T_i(\vec{l}) = \sum_k \sigma_{ik} l_k$. Cette force est appelée tension mécanique.

Les deux tenseurs présentés sont liés entre eux par une relation linéaire appelée loi de Hooke qui s'écrit :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad \text{Eq II.5}$$

Avec c_{ijkl} le tenseur des rigidités élastiques.

La formulation de l'équation utilise la notation d'Einstein : un indice d'une variable apparaissant deux fois dans un terme correspond à la sommation sur toutes les valeurs que peut prendre cet indice. On somme donc sur toutes les valeurs de k et l . Cette notation est très utile pour raccourcir les expressions, on aura par exemple :

$$\sigma_{12} = c_{1211}S_{11} + c_{1212}S_{12} + c_{1213}S_{13} + c_{1221}S_{21} + c_{1222}S_{22} + c_{1223}S_{23} + c_{1231}S_{31} + c_{1232}S_{32} + c_{1233}S_{33}.$$

L'équation Eq II.5 se simplifie en réinjectant l'expression du tenseur des déformations de Eq II.4 et en considérant les propriétés de symétrie des tenseurs, on a :

$$c_{ijkl} = c_{jilk} \quad \text{et} \quad c_{ijkl} = c_{ijlk}.$$

Et la loi de Hooke devient :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k}. \quad \text{Eq II.6}$$

Avec un nombre de constantes élastique réduite de 81 à 36.

En utilisant la convention suivante pour remplacer un couple de valeurs (i,j) par une unique valeur k :

$$(11) \leftrightarrow 1 \quad (22) \leftrightarrow 2 \quad (33) \leftrightarrow 3 \quad (23)=(32) \leftrightarrow 4 \quad (31)=(13) \leftrightarrow 5 \quad (12)=(21) \leftrightarrow 6.$$

Le tenseur des constantes élastiques s'écrira :

$$c_{ij} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix}.$$

Par des considérations de symétries cristallographiques et thermodynamiques, ce tenseur pourra se simplifier selon le système cristallographique du solide.

Pour l'ensemble des matériaux considéré par la suite, seuls les matériaux du système cubique (platine, silicium) et isotrope (silice, polymère) sont étudiés ici plus en détails. L'oxyde de zinc appartient au système hexagonal et sera traité à part dans l'étude des transducteurs piézoélectriques. Les tenseurs de constantes élastiques s'écrivent respectivement pour les systèmes cubiques et les matériaux isotropes, $c_{ij}^{cubique}$ et c_{ij}^{iso} :

$$c_{ij}^{cubique} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} . \quad (3 \text{ grandeurs : } c_{11}, c_{12} \text{ et } c_{44})$$

$$c_{ij}^{iso} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{pmatrix} . \quad (2 \text{ grandeurs : } c_{11} \text{ et } c_{12})$$

Pour les fluides non visqueux, c_{ij}^{iso} peut être considéré en prenant $c_{11} = c_{12}$ (absence de contraintes tangentielles, seules les contraintes normales existent).

Pour rendre compte de l'absorption de l'énergie mécanique par le fluide, la dissipation sera prise en compte pour l'eau en tenant compte de sa viscosité dans le modèle par différences finies introduit au chapitre IV. La loi de Hooke se généralise et s'écrit :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \eta_{ijkl} \frac{\partial v_l}{\partial x_k} . \quad \text{Eq II.7}$$

Où η_{ijkl} est le tenseur des viscosités (dans la limitation d'un comportement newtonien).

Pour l'eau, η_{ijkl} prend la forme du tenseur $c_{ij}^{cubique}$ avec η_{44} la viscosité dynamique, η_{12} la viscosité de compression et $\eta_{11} = 2\eta_{44} + \eta_{12}$.

La loi de Hooke généralisée ne s'appliquera pas pour les solides car l'absorption pourra être négligée dans les situations rencontrées.

Maintenant que la loi faisant le lien entre forces appliquées dans le matériau et déformations du matériau est établie (loi de Hooke), on peut s'intéresser au comportement dynamique du matériau lorsque celui-ci est traversé par un ébranlement en appliquant le principe fondamental de la dynamique.

b. Ondes planes dans le solide

Le principe fondamental de la dynamique s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} . \tag{Eq II.8}$$

Avec ρ la masse volumique du solide au repos.

Cette équation est la généralisation de l'équation Eq II.2 présentée dans l'étude du fluide. En réinjectant la loi de Hooke (Eq II.6) :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} = 0 . \tag{Eq II.9}$$

Il s'agit de l'équation de propagation généralisée au cas 3D dans un solide. En recherchant des solutions sous la forme d'onde plane $u_i = A_i F(t - \frac{\vec{n} \cdot \vec{x}}{V})$ avec $\vec{n}(n_i, n_j, n_k)$ le vecteur unitaire normal aux plans d'onde, \vec{x} le vecteur déplacement, A_i la polarisation et V la vitesse de phase de l'onde, on obtient :

$$\rho V^2 A_i = c_{ijkl} n_j n_k A_l . \tag{Eq II.10}$$

C'est l'équation de Christoffel faisant le lien entre polarisation et vitesse de l'onde. C'est l'équation centrale du problème car sa résolution permet pour chaque système cristallographique (matrice c_{ijkl} différentes) et chaque direction de déterminer les ondes pouvant se propager qui sont caractérisées par leurs polarisations et leurs vitesses.

De façon générale, la résolution de cette équation fournit trois ondes planes avec des polarisations orthogonales ($\vec{A}_{QL}, \vec{A}_{QT1}, \vec{A}_{QT2}$) et des vitesses différentes (V_{QL}, V_{QT1}, V_{QT2}) pouvant se propager dans une même direction \vec{n} (Figure II.4).

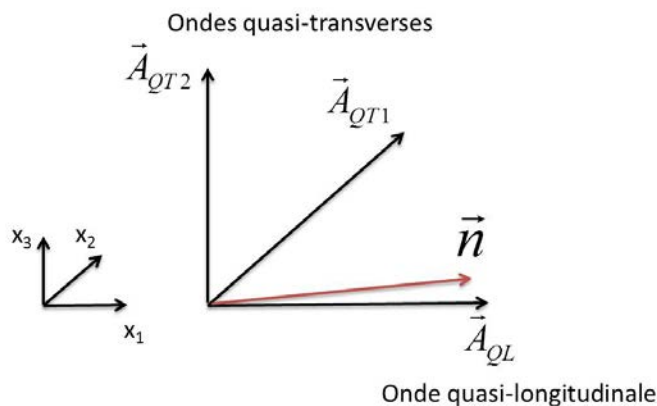


Figure II.4 Schéma de propagation d'une onde dans un solide anisotrope

L'onde de polarisation \vec{A}_{QL} la plus proche de la direction de propagation \vec{n} est dite quasi-longitudinale. Les deux autres ondes de polarisation \vec{A}_{QT1} et \vec{A}_{QT2} sont dites quasi-transverses. Il ne s'agit pas ici de déterminer l'ensemble des solutions pour l'ensemble des systèmes cristallographiques. On s'intéresse donc aux systèmes qu'on rencontrera par la suite : isotrope et cubique. Les autres systèmes sont traités dans [87], [88].

Le cas isotrope est le plus facile à traiter. La résolution de l'équation de Christoffel conduit à deux ondes : une onde purement longitudinale (polarisation parallèle à \vec{n}) et une onde purement transversale (polarisation perpendiculaire à \vec{n}) de vitesses respectives V_L et V_T :

$$V_L = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_T = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}}.$$

Quelle que soit la direction de propagation, la vitesse est donc invariante.

Pour le système cubique, selon la direction de propagation, plusieurs ondes avec différentes polarisations et vitesses peuvent apparaître. Un moyen graphique de représenter ces différentes ondes est de tracer la surface des lenteurs. Cette représentation graphique permet de tracer dans un plan cristallographique précis, l'ensemble des vitesses possibles associées aux polarisations correspondantes pour chaque direction dans ce plan. Sur la Figure II.5, la surface des lenteurs du silicium (système cubique) dans le plan (001) est représentée. Dans ce plan la direction de propagation est donnée par l'angle φ que fait le vecteur $\frac{\vec{n}}{V}$ avec l'axe [100]. Ainsi, pour chaque courbe concentrique correspondant à une polarisation distincte, l'inverse de la norme de ce vecteur donne la vitesse associée. Deux vitesses particulières seront utiles pour la suite. Pour la direction [100], la vitesse de l'onde longitudinale (point A) et des ondes transversales (point B) valent respectivement : $c_{Si} = 8433 \text{ m.s}^{-1}$ et $c_{Si}^{trans} = 5843 \text{ m.s}^{-1}$.

Le vecteur \vec{P}_e donne la direction de propagation de l'énergie acoustique. Il s'agit du vecteur de Poynting et sa norme correspond à la densité surfacique de puissance. Le calcul du flux de ce vecteur à travers une surface donne la quantité d'énergie ayant traversé cette surface pendant une seconde. Les composantes de \vec{P}_e valent :

$$(P_e)_i = -\sigma_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial t} = -c_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial t}. \quad \text{Eq II.11}$$

Cette expression sera utile dans le chapitre IV pour vérifier la cohérence du modèle FDTD.

Polarisation transversale
suivant [001]

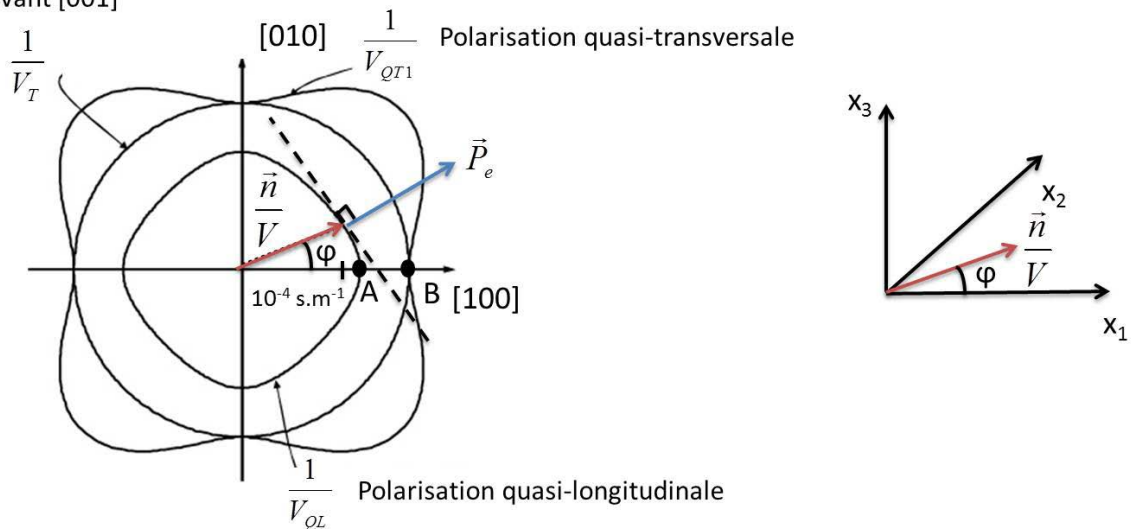


Figure II.5 Surface des lenteurs du silicium dans le plan (001)

3. Propagation dans un solide piézoélectrique

Un solide piézoélectrique est un solide qui se polarise électriquement sous l'action d'une contrainte (effet direct) et de façon réciproque, se déforme sous l'action d'un champ électrique (effet indirect). Un couplage électromécanique apparaît alors entre grandeurs électriques dans le solide (l'induction électrique \vec{D} et le champ électrique \vec{E}) et grandeurs mécaniques (déformations S_{ij} et contraintes σ_{ij}) :

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + e_{ijk} S_{jk} \quad \text{et} \quad \sigma_{jk} = c_{jklm} S_{lm} - e_{ijk} E_i.$$

Avec ε_{ij} le tenseur des constantes de permittivité diélectrique du milieu et e_{ijk} le tenseur des constantes piézoélectriques.

A cause de ce couplage, les équations découlant du principe fondamental de la dynamique seront modifiées et donc les vitesses des différentes ondes pouvant se propager dans le solide seront modifiées par rapport aux cas des solides non piézoélectriques. L'étude complète de la propagation n'est ici pas utile pour la suite. Le lecteur est invité à lire [87] pour une étude approfondie. Les constantes diélectriques et piézoélectriques seront réintroduites dans la partie C de ce chapitre lors de l'étude des transducteurs piézoélectriques.

4. Impédance acoustique

Pour un fluide, l'impédance acoustique Z_f pour une onde plane progressive se définit par :

$$Z_f = \frac{\delta p}{v} \quad \text{où on rappelle : } \delta p \text{ la surpression acoustique et } v \text{ la vitesse particulaire.}$$

C'est une grandeur caractéristique du milieu dépendant de la vitesse de propagation de l'onde dans le fluide c_0 et de la masse volumique du fluide au repos ρ_0 , on a :

$$Z_f = \rho_0 c_0.$$

Dans un solide, cette notion d'impédance acoustique peut être élargie. Cependant, à la différence du fluide non visqueux, plusieurs polarisations de l'onde sont possibles. L'impédance acoustique se définit alors pour chaque polarisation i par :

$Z^i = \rho V_i$ où ρ la masse volumique du solide au repos et V_i la vitesse de l'onde de polarisation i .

Bien souvent, c'est l'impédance liée à l'onde longitudinale qui sera utilisée. On notera par la suite cette impédance simplement Z si aucune précision n'est apportée avec :

$$Z = \rho c \quad \text{où } c \text{ est la vitesse de l'onde longitudinale dans le solide.}$$

On verra dans les parties B et C de ce chapitre que cette notion d'impédance est utile pour le calcul des coefficients de réflexion et de transmission d'une onde à une interface entre deux milieux et également pour l'étude des transducteurs piézoélectriques.

B. Propagation dans un milieu limité

Maintenant que la propagation dans un milieu infini a été décrite, il s'agit de comprendre comment une onde progressive se comporte lorsqu'elle rencontre une interface entre deux milieux de masses volumiques et d'élasticités différentes. Lorsqu'une onde dite incidente se propage dans un milieu et atteint l'interface avec un autre milieu, elle va à la fois pouvoir se réfléchir sur cette interface et être transmise (ou réfractée) dans le second milieu. On a vu précédemment que trois ondes aux polarisations perpendiculaires entre elles et aux vitesses distinctes pouvaient se propager dans un solide. Ainsi, trois ondes réfléchies et trois ondes transmises peuvent se former à partir d'une seule onde incidente. On va voir dans cette partie comment il est possible de déterminer les directions de propagation, les polarisations et les amplitudes des ondes réfléchies et transmises.

Dans la suite, des ondes planes harmoniques seront considérées, le déplacement s'écrira :

$$u_i = \circ u_i e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad \text{avec } \circ u_i \text{ la composante de l'amplitude sur l'axe } i \text{ (polarisation).}$$

1. Polarisation et direction des ondes réfléchies et transmises

Les deux milieux considérés (non piézoélectriques) sont reliés par une interface plane et supposée parfaite. Ce plan a pour équation : $\vec{l} \cdot \vec{x} = 0$ où \vec{l} est le vecteur unitaire normal au plan.

Au niveau de ce plan, les déplacements u_i et les tensions mécaniques T_i sont continues. On a alors :

$$\begin{cases} u_i^I + \sum_R u_i^R = \sum_T u_i^T \\ T_i^I + \sum_R T_i^R = \sum_T T_i^T \end{cases} \quad \text{Eq II.12}$$

Avec les exposants I, R et T décrivant respectivement les ondes incidentes, réfléchies et transmises.

Ces conditions de continuité imposent qu'à chaque instant, on ait :

- $\omega^I = \omega^R = \omega^T$ pour tous les points des deux milieux.
- $\vec{k}^I \cdot \vec{x} = \vec{k}^R \cdot \vec{x} = \vec{k}^T \cdot \vec{x}$ pour tous les points du plan d'équation $\vec{l} \cdot \vec{x} = 0$ ou $(\vec{k}^R - \vec{k}^I) \cdot \vec{x} = 0$ et $(\vec{k}^T - \vec{k}^I) \cdot \vec{x} = 0$.

Ainsi les vecteurs $\vec{k}^R - \vec{k}^I$ et $\vec{k}^T - \vec{k}^I$ sont perpendiculaires au plan de l'interface. Géométriquement, cela signifie que les vecteurs des ondes réfléchies et réfractées sont inclus dans le plan d'incidence défini par la normale à l'interface et le vecteur de l'onde incidente, et que leurs projections sur l'interface sont égales à celle du vecteur de l'onde incidente.

En notant respectivement θ^I , θ^R et θ^T les angles d'incidence, de réflexion et de transmission, cette règle s'exprime mathématiquement par :

$$k^R \sin(\theta^R) = k^T \sin(\theta^T) = k^I \sin(\theta^I) \quad \text{Eq II.13}$$

C'est la loi de Snell-Descartes (Figure II.6)

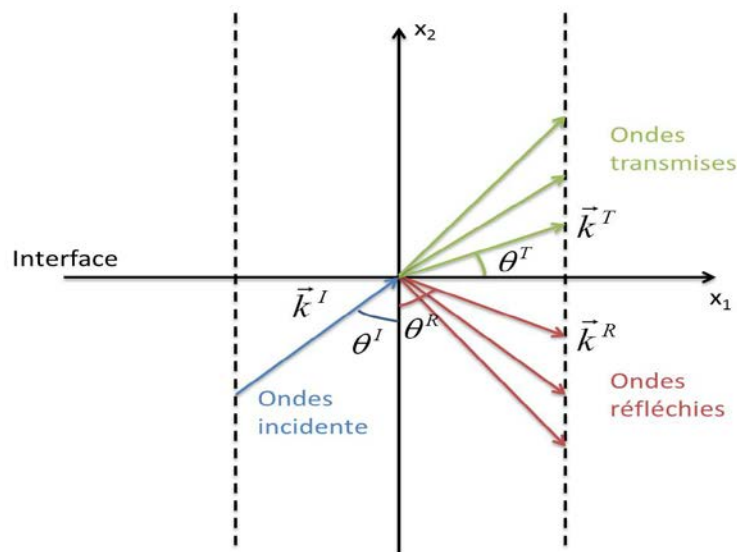


Figure II.6 Schéma illustrant la loi de Snell-Descartes

Cette loi permet ainsi de déterminer les polarisations des ondes réfléchies et transmises mais également leurs vitesses à travers la norme du vecteur d'onde. De plus, avec les courbes de lenteurs présentées dans la partie A de ce chapitre, il est possible d'obtenir géométriquement ces paramètres en juxtaposant les courbes des lenteurs des deux milieux considérés (Figure II.7). Dans l'exemple de la Figure II.7, on prend l'hypothèse d'une onde incidente quasi-transversale de vitesse V_2 . La projection du vecteur de l'onde incidente sur l'axe [100] doit être égale à la projection sur le même axe des vecteurs des ondes réfléchies et transmises. On obtient alors deux ondes transmises longitudinales et transversales de vitesses respectives V_L et V_T . Pour la réflexion, seule l'onde quasi-transversale de vitesse V_2 existe. En effet, compte tenu de l'angle d'incidence θ^c , l'onde quasi-longitudinale ne peut pas exister pour satisfaire la condition d'égalité des projections des vecteurs d'ondes. On parle alors d'angle critique, c'est l'angle d'incidence au-delà duquel l'onde quasi-longitudinale réfléchie n'existera plus. L'onde transversale de vitesse V_3 ne peut pas exister non plus car elle est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence et l'onde incidente n'a pas de composante suivant cette direction.

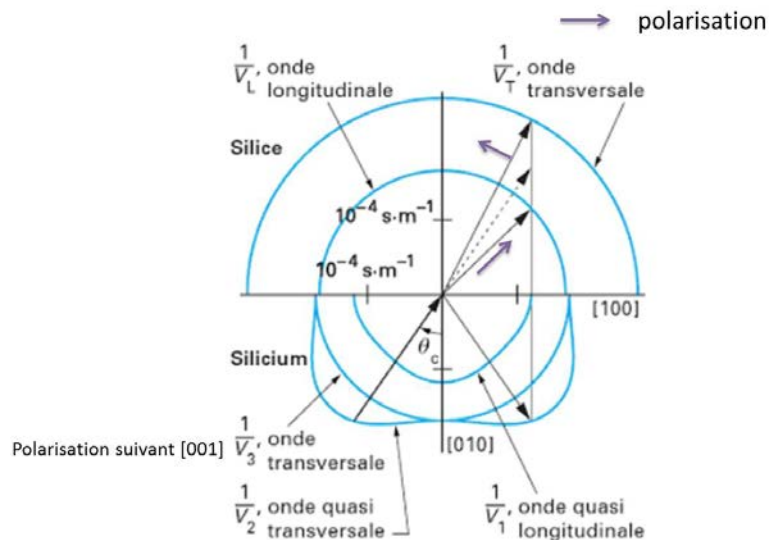


Figure II.7 Courbes des lenteurs d'une interface silicium / silice avec onde incidente quasi-transversale [87]

On voit donc qu'à partir d'une onde incidente de polarisation quelconque, il est possible d'obtenir les directions de propagation et les vitesses des ondes réfléchies et transmises au niveau d'une interface entre deux matériaux quel que soit l'angle d'incidence. Cependant, pour satisfaire à l'équation de continuité Eq II.12, des conditions sur les amplitudes des ondes réfléchies et transmises s'appliquent également. L'étude de ces conditions permettra d'introduire la notion de coefficient de réflexion et de transmission d'une onde.

2. Amplitudes des ondes réfléchies et transmises

Le développement du système d'équations Eq II.12 donne pour la continuité des déplacements :

$$\circ u_i^I + \sum_R \circ u_i^R = \sum_T \circ u_i^T . \quad \text{Eq II.14}$$

Puis en rappelant que la tension mécanique vaut $T_i = T_{ij} l_j$ et la loi de Hooke :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} = -j c_{ijkl} k_l \circ u_k e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x})} .$$

Il vient :

$$c_{ijkl} l_j (k_l^I \circ u_k^I + \sum_R k_l^R \circ u_k^R) = c'_{ijkl} l_j \sum_T k_l^T \circ u_k^T . \quad \text{Eq II.15}$$

Avec c'_{ijkl} le tenseur des constantes élastiques du milieu où l'onde est transmise.

On va alors s'intéresser en détails à quelques cas particuliers qui seront rencontrés lors de la propagation des ondes acoustiques pour l'étude du mouillage :

- Incidence normale pour deux solides isotropes, solide isotrope / vide, solide isotrope / fluide pour les ondes longitudinales et transversales.
- Incidence oblique pour solide isotrope / vide et solide isotrope / fluide pour les ondes longitudinales.

a. Incidence normale

On considère la propagation d'une onde longitudinale ou transversale avec une incidence normale sur l'interface (angle d'incidence nul) entre deux solides isotropes. Une onde réfléchie et une onde transmise de polarisation identique à celle de l'onde incidente se forment à l'interface (Figure II.8).

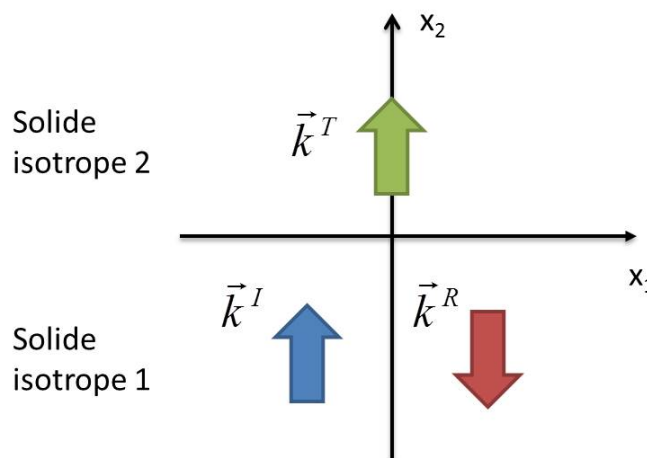


Figure II.8 Schéma de réflexion et de transmission d'une onde longitudinale (ou transversale) à une interface entre deux solides isotropes

L'application des conditions de continuité (Eq II.14 et Eq II.15) donnent :

$${}^{\circ}u^I + {}^{\circ}u^R = {}^{\circ}u^T .$$

et

$$c_{11}(k^I {}^{\circ}u^I + k^R {}^{\circ}u^R) = c'_{11} k^T {}^{\circ}u^T \quad \text{pour une onde incidente longitudinale.}$$

$$\frac{c_{11} - c_{12}}{2} (k^I {}^{\circ}u^I + k^R {}^{\circ}u^R) = \frac{c'_{11} - c'_{12}}{2} k^T {}^{\circ}u^T \quad \text{pour une onde incidente transversale.}$$

On définit les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude respectivement par :

$$r = \frac{{}^{\circ}u^R}{{}^{\circ}u^I} \quad \text{et} \quad t = \frac{{}^{\circ}u^T}{{}^{\circ}u^I} .$$

En remarquant que $k^I c_{11} = \omega Z_1$ et $k^T c'_{11} = \omega Z_2$ pour une onde longitudinale et $k^I \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \omega Z_1$ et $k^T \frac{c'_{11} - c'_{12}}{2} = \omega Z_2$ pour une onde transversale avec Z_1 et Z_2 les impédances acoustiques relatives aux ondes longitudinales ou transversales, on a :

$$r_{12} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} . \quad \text{Eq II.16}$$

$$t_{12} = \frac{2Z_1}{Z_1 + Z_2} . \quad \text{Eq II.17}$$

Les cas du milieu de transmission étant du vide ou un fluide constituent uniquement des cas particuliers des formules précédentes.

Pour le vide, il n'y a pas d'onde transmise, seule la condition de continuité des tensions mécaniques doit être validée (cela revient à prendre $c'_{ijkl} = 0$), on a alors :

$$r = 1 \quad \text{et} \quad t = 0 .$$

Pour un fluide non visqueux, l'onde transversale n'existe pas dans le fluide :

- Pour une onde longitudinale incidente, les formules Eq II.16 et Eq.17 restent valables.
- Pour une onde transversale incidente, $r = 1$ et $t = 0$.

b. Incidence oblique

Il s'agit d'étudier la réflexion et la transmission d'une onde longitudinale sur une interface entre un solide isotrope et du vide ou un fluide avec un angle d'incidence non nul (Figure II.9).

Pour le cas du vide, l'onde incidente d'après la loi de Snell-Descartes donne naissance à deux ondes réfléchies : une onde longitudinale de vecteur d'onde $k^{Rl} = k^I$ avec un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence θ^I de polarisation ${}^{\circ}u_L$ et une onde transversale de polarisation verticale ${}^{\circ}u_t$ de vecteur d'onde k^{Rt} avec un angle de réflexion θ^{Rt} telle que

$\sin(\theta^{Rt}) = \frac{k^I}{k^{Rt}} \sin(\theta^I)$. Aucune onde acoustique ne se propage dans le vide. On peut alors calculer deux coefficients de réflexion différents : un pour l'onde longitudinale réfléchie r_{LL} et un pour l'onde transversale réfléchie r_{LT} appelé aussi facteur de conversion en onde transversale. On a, après application des conditions de continuité et de la loi de Snell-Descartes :

$$r_{LL} = \frac{{}^{\circ}u_L}{{}^{\circ}u^I} = \frac{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) - \cos^2(2\theta^{Rt})}{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) + \cos^2(2\theta^{Rt})}. \quad \text{Eq II.18}$$

$$r_{LT} = \frac{{}^{\circ}u_t}{{}^{\circ}u^I} = \frac{2\kappa \sin(2\theta^I) \cos(2\theta^{Rt})}{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^T) + \cos^2(2\theta^T)}.$$

$$\text{Avec } \kappa = \frac{V_T}{V_L}.$$

Pour le cas du fluide, des ondes de polarisation identiques se forment en réflexion mais une onde longitudinale apparaît à présent en transmission avec un angle de réfraction θ^T tel que

$\sin(\theta^T) = \frac{k^I}{k^T} \sin(\theta^I)$. Les deux coefficients r_{LL} et r_{LT} sont alors modifiés :

$$r_{LL} = \frac{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) - \cos^2(2\theta^{Rt}) + \frac{Z_f \cos(\theta^I)}{Z \cos(\theta^T)}}{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) + \cos^2(2\theta^{Rt}) + \frac{Z_f \cos(\theta^I)}{Z \cos(\theta^T)}}. \quad \text{Eq II.19}$$

$$r_{LT} = \frac{{}^{\circ}u_t}{{}^{\circ}u^I} = \frac{2\kappa \sin(2\theta^I) \cos(2\theta^{Rt})}{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^T) + \cos^2(2\theta^T) + \frac{Z_f \cos(\theta^I)}{Z \cos(\theta^T)}}.$$

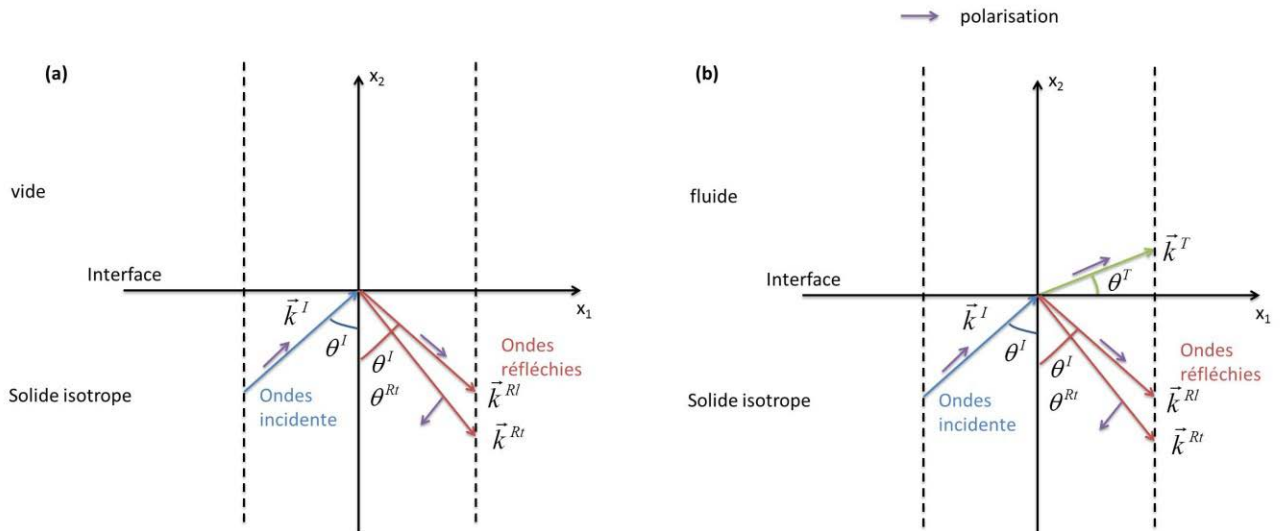


Figure II.9 Schéma de réflexion et de transmission d'une onde incidente longitudinale sur une interface entre un solide isotrope et le vide (a) et un solide isotrope et un fluide (b)

Les équations Eq II.18 et Eq II.19 seront utilisées pour l'étude de l'impact de la diffraction sur la mesure du coefficient de réflexion par la méthode de réflectométrie acoustique.

Le calcul des coefficients de réflexion pour une interface entre deux solides anisotropes est beaucoup plus complexe car on pourra avoir trois ondes réfléchies et trois ondes transmises dans les milieux. Le calcul exact n'est pas forcément possible et il faut alors utiliser des méthodes numériques pour obtenir les valeurs des coefficients.

3. Ondes guidées

Jusqu'à présent l'extension spatiale de l'onde dans le volume est infinie. Cependant, lorsque le milieu est limité par deux surfaces planes parallèles par exemple, les ondes acoustiques vont se propager entre ces deux plans en se réfléchissant alternativement sur chaque surface. La propagation est limitée spatialement et la propagation se fait en suivant la géométrie du milieu. L'onde est alors guidée. Il existe de nombreux de types d'ondes guidées et leur étude détaillée ne sera pas nécessaire pour mener à bien l'étude du mouillage des surfaces micro/nanostructurées. Cependant, on pourra juste présenter brièvement deux grands types d'ondes qui sont souvent rencontrées en acoustique.

a. L'onde de Rayleigh

L'onde de Rayleigh (Figure II.10) a été découverte en 1885 par Lord Rayleigh et correspond à la propagation d'une onde guidée par une surface libre d'un cristal semi-infini. On parle d'onde de surface car à la différence des ondes de volume (ondes longitudinales et transversales), l'onde se propage parallèlement à la surface du milieu. Les déplacements des ondes de Rayleigh sont à la fois des déplacements longitudinaux et transversaux formant un déplacement de polarisation elliptique. A une profondeur d'une longueur d'onde environ, l'amplitude des déplacements s'annule.

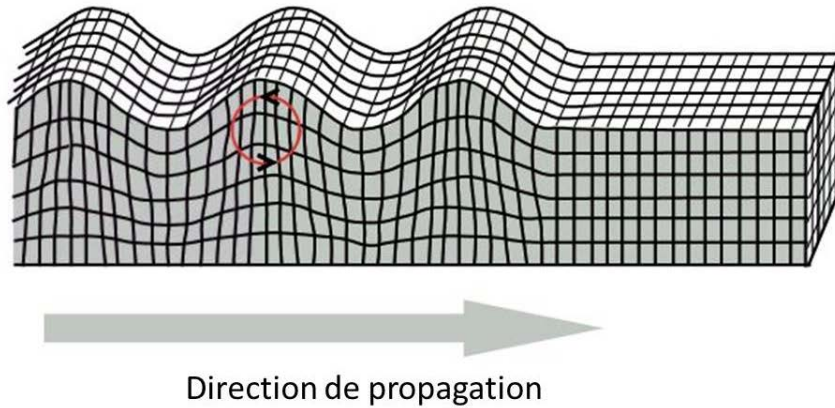


Figure II.10 Schéma de propagation d'une onde Rayleigh

L'onde de Rayleigh est un type d'onde de surface et il en existe d'autres. Ces ondes existent seulement pour certaines configurations du milieu :

- Si l'onde se propage le long d'une surface de séparation entre deux milieux solides distincts : c'est une onde Stoneley.
- Si un des milieux solides est remplacé par un milieu liquide, on parle d'onde de Scholte.

b. Ondes de Lamb

Lorsque l'onde se propage entre deux plans parallèles infinis formant une plaque et que la longueur d'onde devient comparable à l'épaisseur de la plaque, un couplage apparaît entre les vibrations des deux plans. Pour un matériau isotrope et si la plaque est entourée de vide, on parle alors d'ondes de Lamb. Pour une plaque immergée dans un fluide, on parlera plutôt d'ondes de Lamb généralisées. Les déformations de la plaque résultent du couplage entre déplacements longitudinaux et transversaux (verticaux).

Deux grands types de modes peuvent être dégagés : les deux faces de la plaque vibrent symétriquement (modes symétriques) ou parallèlement (modes antisymétriques) (Figure II.11).

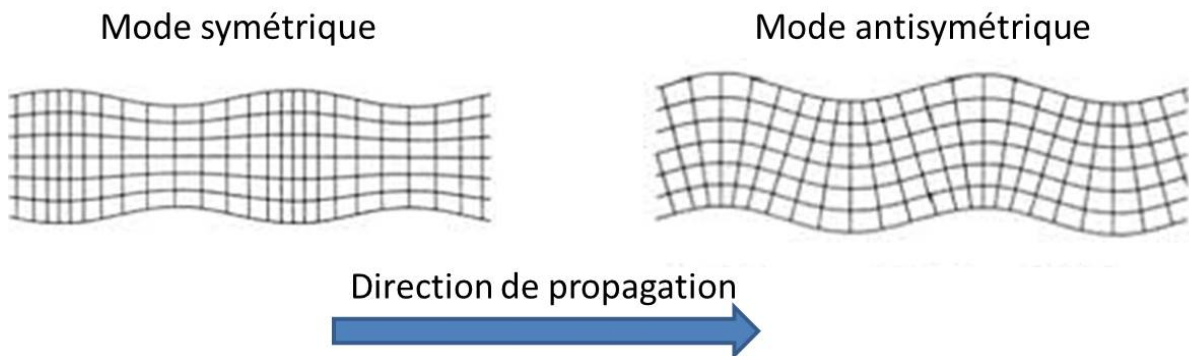


Figure II.11 Schéma de propagation d'une onde de Lamb pour un mode symétrique et antisymétrique

On remarque que d'autres ondes guidées peuvent se propager dans des structures de type plaque comme les ondes transverses horizontales. Si la plaque est directement reliée à un substrat, on parlera alors d'onde de Love.

4. Notion d'impédance ramenée

Avant de s'intéresser au comportement acoustique d'un transducteur, on va introduire la notion d'impédance ramenée. A partir de maintenant, on se place dans le cadre uniquement de la propagation d'une onde longitudinale en incidence normale. Le cisaillement est négligé et la contrainte s'écrit simplement τ et sera assimilée à l'opposé de la surpression acoustique dans un fluide ($\tau = -\delta p$). On aura alors pour l'impédance acoustique du milieu $Z = \frac{-\tau}{v}$.

On va toujours considérer deux milieux semi-infinis d'impédances acoustiques Z_1 et Z_3 mais avec un milieu intermédiaire d'impédance Z_2 . Dans ce cas, deux ondes réfléchies et transmises naissent dans le milieu intermédiaire. On ne peut alors plus utiliser directement les formules précédentes Eq II.16 et Eq II.17 pour calculer les coefficients de réflexion et de transmission. On va alors se reporter au cas usuel en déterminant l'impédance équivalente $Z_{3/2}^{ram}$ des deux milieux d'impédance Z_3 et Z_2 (Figure II.12). Cette impédance dite ramenée est définie comme l'impédance d'un milieu infini mais en prenant les valeurs du champ de contraintes et de vitesses à l'entrée de la couche intermédiaire (τ_e, v_e). Les valeurs à la sortie sont également à considérer (τ_s, v_s).

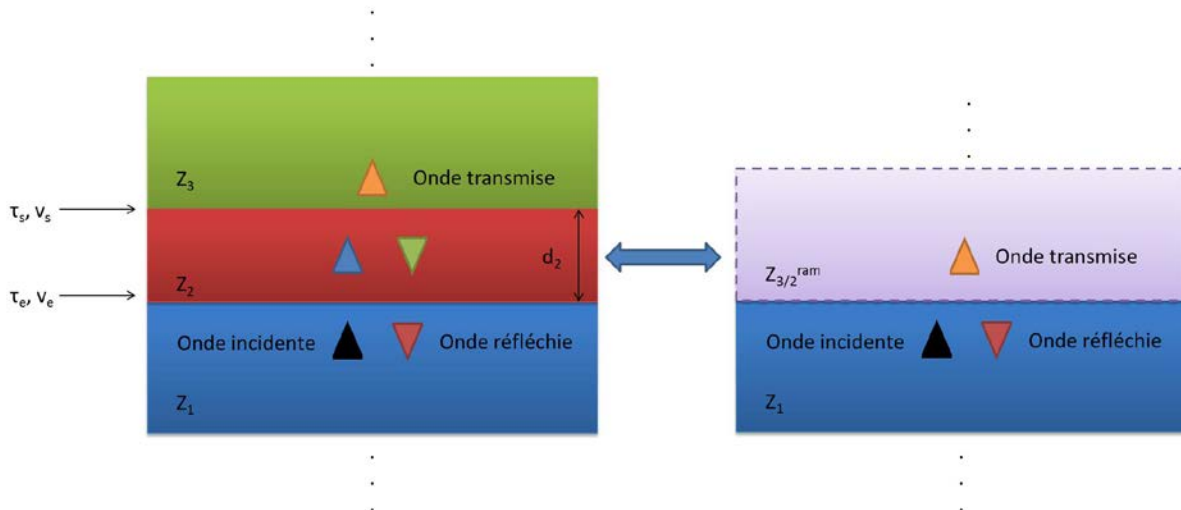


Figure II.12 Schéma de la notion d'impédance ramenée

En écrivant les valeurs des champs à l'interface Z_2 / Z_3 , on obtient :

$$\begin{pmatrix} \tau_e \\ v_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta_2) & -jZ_2 \sin(\theta_2) \\ \frac{-j \sin(\theta_2)}{Z_2} & \cos(\theta_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tau_s \\ v_s \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \theta_2 = k_2 d_2 .$$

k_2 et d_2 respectivement le vecteur d'onde dans la couche 2 et l'épaisseur de la couche 2.

et $\frac{-\tau_s}{v_s} = Z_3$.

L'impédance ramenée de la couche 3 à travers la couche 2 se définit par :

$$Z_{3/2}^{ram} = \frac{-\tau_e}{v_e} = Z_2 \frac{1 + r_{23} e^{-2j\theta_2}}{1 - r_{23} e^{-2j\theta_2}} \quad \text{Eq II.20}$$

Avec $r_{23} = \frac{Z_2 - Z_3}{Z_2 + Z_3}$.

On peut alors introduire le coefficient de réflexion correspondant :

$$r_{1/3}^{ram} = \frac{Z_1 - Z_{3/2}^{ram}}{Z_1 + Z_{3/2}^{ram}} \quad \text{Eq II.21}$$

Lorsque plusieurs couches de différents matériaux sont intercalées entre les deux milieux semi-infinis, la même méthode s'applique en cascade en partant d'un des deux milieux semi-infinis (Figure II.13).

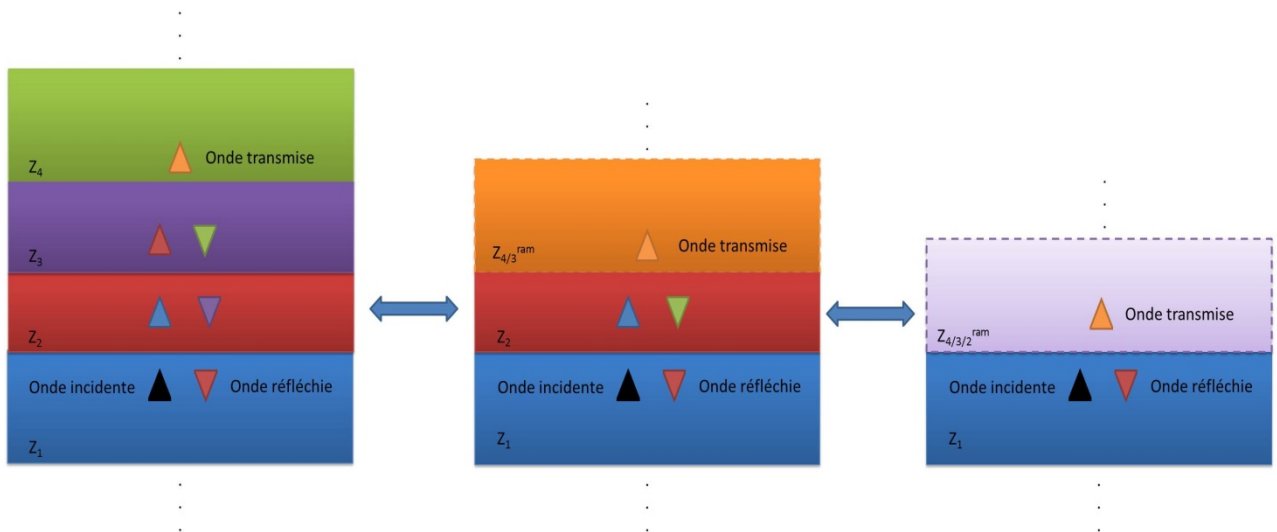


Figure II.13 Schéma de calcul de l'impédance ramenée pour un empilement de 4 couches

Cette méthode est très utile pour retrouver théoriquement l'impédance électrique d'un transducteur piézoélectrique en prenant en compte l'impact des électrodes et des différents milieux dans lesquels l'onde peut se propager. On pourra aussi retrouver les valeurs des coefficients de réflexion mesurés expérimentalement pour des milieux nanostructurés (voir chapitre V).

C. Transducteur piézoélectrique

1. Choix de l'onde acoustique

Pour l'étude du mouillage, le rôle de l'onde acoustique n'est pas d'actionner le milieu par exploitation de son énergie. Ce sont les modifications subies par l'onde lors de sa propagation (phase, vitesse, amplitude : réflexion, transmission, absorption) qui sont exploitées pour caractériser le milieu sans le dégrader. On parle alors de contrôle non destructif (CND). Selon l'application visée, il faudra choisir judicieusement le type de l'onde acoustique, la fréquence et le niveau de puissance. De façon non exhaustive, on peut citer quelques exemples d'application :

- Pour la détection de défauts de tailles millimétriques dans des plaques d'acier d'épaisseur millimétrique des ondes de Lamb seront utilisées à une fréquence de l'ordre du mégahertz [89], [90], [91].
- Des ondes guidées de type onde de Lamb mais de fréquence de l'ordre de la dizaine de kilohertz peuvent être utilisées par la détection de défauts centimétriques dans les parois centimétriques de tuyaux d'acier [92].
Des ondes de volumes de fréquence identique peuvent être utilisées pour la détection de défauts de taille équivalente sur des structures beaucoup plus grandes comme des ponts [93].
- Des ondes guidées de Love pour des fréquences de la centaine de mégahertz permettent la détection d'adsorption de molécules biologiques sur une surface [94].
- La microscopie acoustique (SAM : Scanning Acoustic Microscopy) utilise des ondes de volume de fréquences allant de 100 MHz à 2 GHz pour étudier la microstructure interne de matériaux non transparents. Elle permet de mesurer et de visualiser l'adhésion entre les différentes couches de milieux stratifiés, la détection de défauts sous la surface d'un matériau et la visualisation de phénomènes dynamiques dans un matériau causé par des variations de contraintes ou de température par exemple [95], [96]. Pour une profondeur d'étude de 10 μm , la résolution va jusqu'en dessous du micron pour les fréquences les plus élevées, suivant les propriétés du milieu exploré.

On voit donc à travers ces quelques exemples que le type d'onde acoustique et la fréquence varient d'une application à une autre. Plus les objets à caractériser seront petits, plus il sera judicieux d'opter pour des fréquences élevées. En effet, plus la fréquence sera élevée, plus la longueur d'onde dans le milieu sera petite et plus l'onde acoustique sera sensible aux modifications des propriétés mécaniques (densité et élasticité) des objets les plus petits.

Pour la caractérisation du mouillage d'une interface micro/nanostructurée, plusieurs contraintes sont à prendre en compte :

- Etre capable de déterminer si le liquide déposé sur la surface a pénétré dans le fond de la texturation donc obtenir une information dans le volume du wafer, sous la surface du wafer.
- Le liquide est déposé sur la surface sous forme de gouttes de quelques microlitres correspondant à un diamètre de l'ordre du millimètre : on veut une mesure locale donc le diamètre de la zone d'étude ne dépassera pas le millimètre.
- Avoir une fréquence assez élevée pour que l'onde puisse détecter la micro/nanotexturation.

Pour ces raisons, il est alors judicieux de choisir une onde de volume ayant une fréquence de l'ordre du gigahertz en utilisant un transducteur piézoélectrique de quelques centaines de microns de diamètre (et quelques microns d'épaisseur). L'onde longitudinale est choisie car, comme on le verra dans le chapitre III, elle est d'usage relativement facile pour déterminer la présence ou l'absence de liquide dans la texturation à travers le calcul des coefficients de réflexion au niveau de l'interface structurée. L'étude en ondes transversales est plus difficile à réaliser expérimentalement mais elle a été menée de façon théorique dans le chapitre IV et peut apporter des informations complémentaires sur l'état de mouillage.

On va maintenant voir quel type de transducteur sera utilisé pour produire l'onde longitudinale de quelques gigahertz et comment décrire mathématiquement son impédance électrique.

2. Choix du transducteur piézoélectrique

Le transducteur piézoélectrique est l'élément matériel qui va permettre la génération d'ondes ultrasonores dans le milieu et leurs analyses après propagation. En effet, le caractère piézoélectrique est très utile car l'effet direct et indirect sont tous les deux nécessaires. Le transducteur sert à la fois de récepteur, il se polarise électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique donc peut convertir le signal acoustique reçu en signal électrique et d'émetteur car il émet une onde acoustique sous l'effet d'un champ électrique. On remarque que de nombreux autres moyens peuvent exister pour émettre des ondes acoustiques : émetteurs électrostrictifs et émetteurs magnétostrictifs pour les méthodes de contact direct avec le matériau mais aussi des méthodes sans contact (forces électromagnétiques, impact thermique avec un laser pulsé, impact laser en régime d'ablation).

Selon les fréquences de vibration désirées, le type de transducteur produisant l'onde longitudinale variera.

Parmi les matériaux piézoélectriques, les plus courants sont : le quartz, le niobate de lithium (LiNbO_3), l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure d'aluminium (AlN) et les céramiques PZT (Titanio-Zirconate de Plomb). Pour les basses fréquences inférieures à 25 MHz, le transducteur piézoélectrique sera souvent une plaque d'épaisseur de l'ordre de la centaine de

microns en céramique dont chaque face est métallisée avant d'être collée sur le milieu de propagation avec un liant de type résine époxy. Cependant, l'impédance acoustique du transducteur étant souvent trop différente de celle du milieu de propagation, il faut intercaler des couches adaptatrices d'impédance acoustique intermédiaire entre le transducteur et le milieu de propagation pour rendre efficace la conversion d'énergie électrique en énergie acoustique à l'émission et inversement à la réception. Une façon de réduire ce nombre de couches est l'utilisation de transducteurs composites. Le transducteur est alors composé d'éléments piézoélectriques de céramiques ayant souvent la forme de bâtonnets insérés dans une matrice passive polymère d'impédance acoustique plus faible. La proportion de matrice polymère est supérieure à celle du matériau actif. L'impédance globale du transducteur sera alors plus faible.

Pour des fréquences plus grandes, supérieures à la centaine de mégahertz, on peut coller ou souder par diffusion métallique à l'indium, l'or ou le cuivre un monocristal piézoélectrique d'épaisseur supérieure à 100 μm puis l'amincir par polissage classique jusqu'à obtenir des épaisseurs de l'ordre de quelques microns.

Enfin pour les fréquences, de l'ordre du gigahertz, la meilleure solution consiste à déposer le matériau piézoélectrique sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique sur un substrat métallisé (le métal constitue une des électrodes du transducteur) pour obtenir des épaisseurs de l'ordre du micron à la centaine de nanomètres. L'électrode arrière dite externe est déposée par la suite. Le ZnO est un cristal piézoélectrique qui sera alors bien adapté pour réaliser ce type de transducteur.

On se tournera donc vers cette catégorie de transducteur pour la suite. La géométrie précise du transducteur, des différents matériaux utilisés et les procédés de fabrication seront présentés en détails dans le chapitre III.

3. Impédance électrique d'un transducteur piézoélectrique

L'étude du mouillage de surfaces micro/nanostructurées fera intervenir l'étude de l'impédance électrique du transducteur Z_t définie comme le ratio de la tension électrique aux bornes du transducteur et du courant le traversant I . Le calcul théorique de l'impédance électrique sera nécessaire pour le dimensionnement des différentes parties du transducteur.

Le transducteur attaché à un wafer de silicium est constitué d'une couche de ZnO entourée de deux électrodes de platine. La Figure II.14 présente la géométrie du transducteur avec les différentes impédances acoustiques en présence. Pour se ramener au simple cas d'une couche de ZnO entourée de deux milieux semi-infinis, on utilise les impédances ramenées à l'avant du transducteur Z_{av}^{ram} et à l'arrière Z_{ar}^{ram} .

Tension, intensité électrique et forces mécaniques produites sont directement liées entre-elles. En écrivant les relations de couplages, on peut obtenir l'impédance électrique du transducteur Z_t [87] :

$$Z_t = \frac{1}{jC_0 2\pi\omega} + \frac{K_{ZnO}^2}{C_0 2\pi f} \frac{Z_{ZnO}}{\theta_{ZnO}} \frac{2Z_{ZnO}(\cos(\theta_{ZnO}) - 1) + j(Z_{av}^{ram} + Z_{ar}^{ram}) \sin(\theta_{ZnO})}{Z_{ZnO}(Z_{av}^{ram} + Z_{ar}^{ram}) \cos(\theta_{ZnO}) + j(Z_{ZnO}^2 + Z_{av}^{ram} Z_{ar}^{ram}) \sin(\theta_{ZnO})}. \text{Eq II.22}$$

où f est la fréquence de travail, C_0 la capacité statique du transducteur, K_{ZnO} le coefficient de couplage électromécanique du ZnO, Z_{ZnO} l'impédance acoustique du ZnO, et $\theta_{ZnO} = k_{ZnO} d_{ZnO}$ (k_{ZnO} le vecteur d'onde dans le ZnO et d_{ZnO} l'épaisseur de la tranche de ZnO).

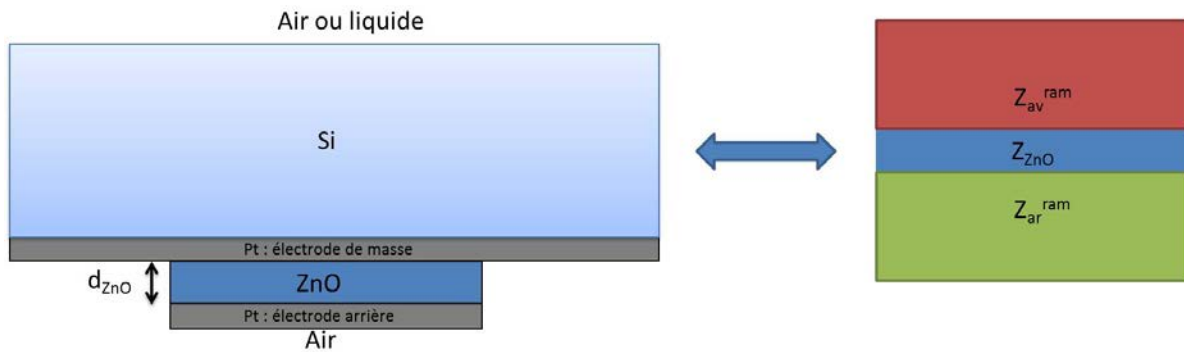


Figure II.14 Schéma de la réduction des différentes couches en présence pour un transducteur réel

La capacité statique et le coefficient de couplage électromécanique s'explicitent à partir des constantes introduites dans le II.A.3 prises pour le ZnO :

$$C_0 = \frac{\epsilon_{33} S_{ZnO}}{d_{ZnO}}. \text{Eq II.23}$$

$$K_{ZnO}^2 = \frac{e_{333}^2}{\epsilon_{33}^2 c_{33} + e_{333}^2}.$$

Pour étudier uniquement le comportement électro-acoustique du transducteur en s'affranchissant des effets propagatifs d'allers-retours des ondes acoustiques dans le silicium, on considère le silicium semi-infini.

L'impédance est alors dite purement électrique, Z_t^{el} , et Le transducteur peut alors être modélisé par un dipôle électrique constitué d'une résistance en série $Re(Z_t^{el})(\omega)$ avec une réactance $X_A(\omega)$ (appelée impédance motionnelle) et un condensateur (Figure II.15).

La partie résistive $Re(Z_t^{el})(\omega)$ représente la dissipation d'énergie sous forme de rayonnement acoustique (il ne s'agit pas de pertes électriques par effet joule qui ne sont pas prises en compte dans cette modélisation). C'est donc la partie réelle de l'impédance du transducteur qui caractérise la réponse acoustique.

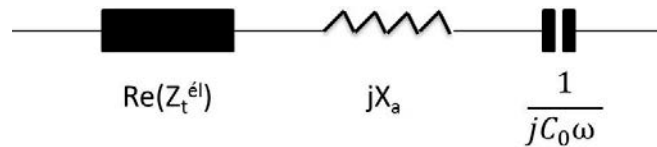


Figure II.15 Schéma électrique équivalent du transducteur piézoélectrique

La valeur moyenne de la puissance mécanique transportée par les ondes acoustiques émises $\langle P_t \rangle$ vaut :

$$\langle P_t \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(Z_t^{el}) |I|^2. \quad \text{Eq II.24}$$

Conclusion

Dans ce chapitre, les outils principaux nécessaires à la compréhension des ondes acoustiques ont été présentés : équations de propagations, polarisation et vitesse des ondes, impédance acoustique, coefficients de réflexion et de transmission. Il a été également vu que pour la caractérisation du mouillage d'une surface micro/nanotexturée, le choix de l'onde acoustique s'est tourné vers une onde de volume de compression avec une fréquence de l'ordre du gigahertz produite par un transducteur piézoélectrique d'oxyde de zinc. Dans le chapitre suivant, la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence ainsi que les différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour réaliser l'étude du mouillage des surfaces texturées seront présentés.

Chapitre III

Méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence et dispositifs expérimentaux

A.	Principe général de la méthode.....	74
1.	Traitement de signal.....	76
2.	Interface lisse	78
3.	Interface structurée	79
4.	Banc de mesure	81
5.	Protocole de mesure pour du silicium structuré (mesure temporelle)	83
6.	Protocole de mesure pour la silice structurée (mesure fréquentielle)	84
B.	Dimensionnement et performances des transducteurs	88
1.	Dimensionnement des transducteurs	88
2.	Impact de la diffraction	92
C.	Etapas de fabrication des transducteurs	94
1.	Evaporation sous vide.....	95
2.	Photolithographie.....	96
3.	Pulvérisation cathodique.....	97
D.	Structures étudiées	99
1.	Fabrication des structures	99
2.	Through Silicon Via (TSV)	99
3.	Deep Trench Isolation (DTI) et tranchées parallèles.....	100
4.	Trous nanométriques.....	102
E.	Liquides utilisés.....	102
F.	Traitements de surface	103
1.	Plasma O ₂	104
2.	Traitement HMDS.....	104
3.	Traitement PFTS.....	105
	Conclusion	106

III. Méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence et dispositifs expérimentaux

On a vu dans le chapitre I que le mouillage complet de certaines micro/nanostructures pouvait représenter un paramètre critique lors de la fabrication de puces électroniques dans l'industrie de la microélectronique. Pour STMicroelectronics, l'attention s'est portée particulièrement sur certains types de structures pour lesquelles la détermination des états de mouillage est nécessaire. La méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence a alors été utilisée pour pouvoir conclure sur le comportement des liquides dans ces structures critiques.

Maintenant que les bases de la propagation des ondes acoustiques ont été établies dans le chapitre précédent, la méthode de réflectométrie peut être étudiée plus en détails. Dans ce chapitre, on va présenter le principe général de la méthode ainsi que les protocoles expérimentaux de la caractérisation du mouillage. On détaillera également la manière de concevoir les transducteurs piézoélectriques de leur dimensionnement aux techniques de fabrication employées. Les structures critiques pour STMicroelectronics seront également présentées ainsi que les liquides et les traitements de surface utilisés pour l'étude du mouillage.

A. Principe général de la méthode

Il s'agit d'étudier le mouillage de la face avant d'un wafer de silicium texturée à l'échelle micrométrique ou nanométrique. Cette texturation est composée de trous ou de tranchées de largeur, de profondeur et d'espacement différents. Sur la face arrière du wafer, un transducteur piézoélectrique d'oxyde de zinc, déposé par pulvérisation cathodique magnétron, envoie une onde acoustique de fréquence centrale dans le domaine du gigahertz. Cette onde se réfléchit au niveau de l'interface texturée entre le silicium et le milieu supérieur et revient sur le transducteur. La réponse électrique du transducteur (contenant les informations acoustiques) est alors déterminée par la mesure du coefficient de réflexion électrique de ce dernier par un analyseur de réseau (Figure III.1).

Différents liquides sont déposés sur la face avant du wafer. Selon le liquide et l'état de mouillage (Cassie, Wenzel, états intermédiaires), la réponse électrique du transducteur sera différente de la réponse mesurée sans liquide dans la texturation (à l'air). La comparaison entre les deux réponses (liquide / air) doit alors permettre de connaître l'état de mouillage.

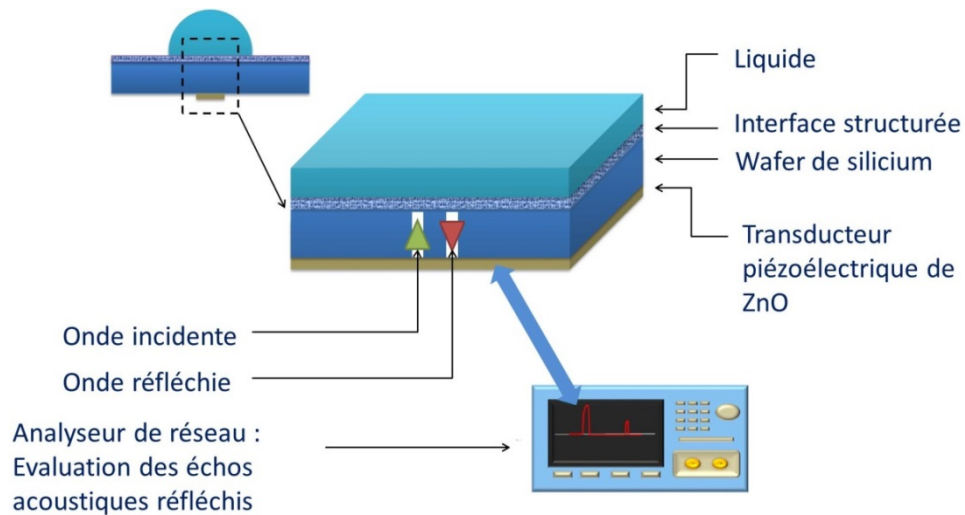


Figure III.1 Schéma du principe de la réflectométrie acoustique haute fréquence

L'utilisation de l'analyseur de réseau permet d'extraire le paramètre S appelé aussi coefficient de diffusion (« Scattering coefficient ») ou coefficient de répartition. Très utilisé en électronique, ce paramètre représente la fonction de transfert entre les signaux en entrée et en sortie d'un multipôle. Pour un quadripôle d'un point de vue mathématique, le système linéaire s'écrit :

$$\begin{cases} U_1 = S_{11}V_1 + S_{12}V_2 \\ U_2 = S_{21}V_1 + S_{22}V_2 \end{cases}$$

Avec (U_1, U_2) et (V_1, V_2) respectivement les signaux en entrée et en sortie sur chaque port (Figure III.2).

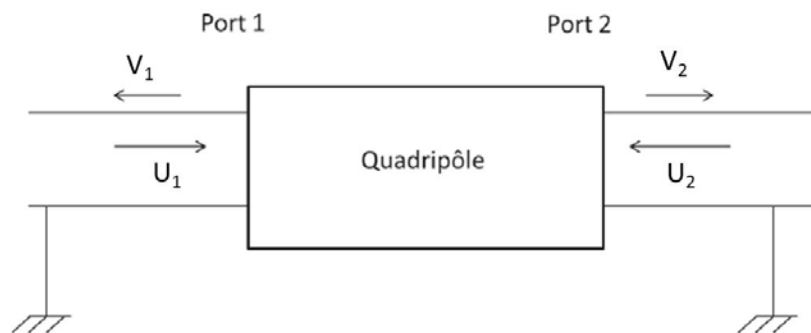


Figure III.2 Schéma d'un quadripôle

Dans notre cas de figure, un seul signal en entrée est émis (émission de l'onde incidente) et un seul signal en sortie est reçu (onde réfléchi provenant de la face avant du wafer). Ainsi, le paramètre utilisé sera S_{11} , il correspond au ratio entre signal incident et réfléchi et s'écrit :

$$S_{11} = \frac{V_1}{U_1}.$$

Ce paramètre est directement lié à l'impédance électrique du transducteur Z_t (Eq II.22) par la relation :

$$S_{11} = \frac{Z_t - Z_0}{Z_t + Z_0}.$$

Avec Z_0 l'impédance caractéristique de la ligne de transmission valant 50Ω .

La mesure du paramètre S_{11} est faite en fonction de la fréquence. Deux choix sont alors possibles pour étudier la réflexion de l'onde acoustique : rester dans domaine de fréquence pour l'étude du paramètre $S_{11}(f)$ ou représenter le même signal dans le domaine temporel $S_{11}(t)$ appelé diagramme d'échos. Les deux approches seront utilisées pour interpréter les résultats de mouillage. La représentation en fonction du temps $S_{11}(t)$ sera largement privilégiée car elle permet d'observer directement les temps d'émission, de réception, de séparation entre les différents échos et le calcul des différents coefficients de réflexion à chaque interface. Lorsque les coefficients de réflexion dépendent fortement de la fréquence de l'onde incidente, l'analyse du signal en fréquence $S_{11}(f)$ sera établie.

1. Traitement de signal

Par analyse mathématique d'un signal acoustique reçu, il est possible de déterminer l'ensemble des fréquences présentes ainsi que leurs intensités respectives : la transformée de Fourier permet cette opération. Si on considère $g(t)$ le signal acoustique émis, on aura $G(f) = \mathfrak{F}[g(t)]$ la transformée de Fourier de g avec \mathfrak{F} l'opérateur transformée de Fourier et vaut :

$$G(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t)e^{-j2\pi ft} dt.$$

Cette transformation permet également de retrouver le signal acoustique dans le temps à partir du spectre par transformation inverse de Fourier \mathfrak{F}^{-1} , on a :

$$\mathfrak{F}^{-1}[G(f)] = \int_{-\infty}^{+\infty} G(f)e^{j2\pi ft} df.$$

Par la mesure du paramètre $S_{11}(f)$ il est possible de revenir au signal dans le temps par transformation inverse de Fourier de ce paramètre et ainsi d'obtenir le diagramme d'échos :

$$S_{11}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{11}(f) e^{j2\pi ft} df .$$

Cette opération est faite numériquement par l'analyseur de réseau et se calcule facilement en simulation. Prenons le cas d'une interface silicium / eau (Figure III.3).

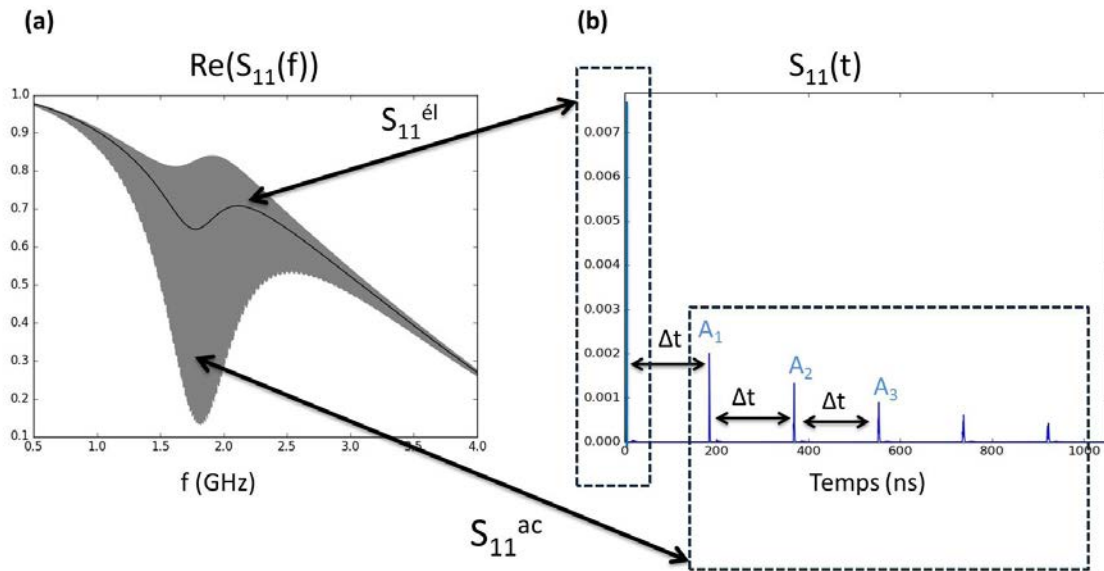


Figure III.3 Partie réelle du paramètre $S_{11}(f)$ d'un transducteur circulaire de ZnO d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ avec électrodes de platine d'épaisseur 100 nm (a) et diagramme d'échos $S_{11}(t)$ correspondant sur wafer de silicium d'épaisseur $775 \mu\text{m}$ recouvert d'eau

Sur la Figure III.3.a, le paramètre $S_{11}(f)$ oscille très rapidement en fonction de la fréquence autour d'une fréquence centrale de résonance de 1.9 GHz (oscillations très rapides donc on ne voit qu'une couleur unie sur le graphique).

En effet, pour chaque train d'onde émis, compte tenu de l'épaisseur du wafer, la superposition des ondes incidentes et réfléchies au niveau du transducteur se fait avec un déphasage variable selon la fréquence. De ce fait, l'amplitude de la vibration totale mesurée par le transducteur (amplitude de la somme de l'onde incidente et réfléchie) est plus grande pour deux ondes (incidente et réfléchie) en phase et plus faible pour deux ondes en opposition de phase. Ce phénomène est souvent caractérisé par le rapport d'onde stationnaire ROS (rapport des valeurs maximales et minimales de la vibration totale). L'espacement fréquentiel de ces oscillations rapides est $\Delta f = \frac{c_{Si}}{2e_w}$ avec e_w l'épaisseur du wafer. La valeur moyenne glissante

de $S_{11}(f)$ correspond à la réponse intrinsèque du transducteur sans prise en compte des réflexions acoustiques dans l'échantillon, on parle de réponse purement électrique ($S_{11}^{él}(f)$). Pour les oscillations rapides qui correspondent aux différentes réflexions de l'onde acoustique dans l'échantillon, on parle de réponse purement acoustique ($S_{11}^{ac}(f)$). Sur la Figure III.3.b, le diagramme d'échos représente les différentes réflexions du pulse équivalent recréé par

transformée de Fourier inverse. Le retard du premier écho est très faible ($S_{11}^{el}(t)$). Il s'agit de la réflexion de l'onde électrique sur le transducteur. Cette réflexion a lieu car le transducteur n'est pas adapté électriquement à la ligne électrique et le retard correspond alors à celui d'une onde électromagnétique dans la portion de câble comprise entre le plan de calibration et le transducteur. Puis, les différents échos correspondent aux allers-retours dans le silicium du pulse équivalent ($S_{11}^{ac}(t)$). Le retard Δt qui les sépare correspond au temps de propagation mis par l'onde pour parcourir deux fois l'épaisseur du wafer e_w . Expérimentalement, la mesure de ce temps permet de retrouver l'épaisseur du wafer e_w connaissant la vitesse de propagation dans le silicium c_{Si} :

$$e_w = \frac{1}{2} c_{Si} \Delta t .$$

D'une façon générale, le paramètre S_{11} peut alors s'écrire :

$$S_{11}(f) = S_{11}^{el}(f) + K S_{11}^{ac} \leftrightarrow S_{11}(t) = \mathfrak{F}^{-1}[S_{11}^{el}(f)] + \mathfrak{F}^{-1}[K S_{11}^{ac}(f)] .$$

Avec K le coefficient de conversion acousto-électrique du transducteur qui exprime la fraction d'énergie électrique effectivement convertie en énergie mécanique.

2. Interface lisse

Dans le cas d'une interface lisse, on a :

$$S_{11}(f) = S_{11}^{el}(f) + K r_{lisse} e^{-\frac{j2\pi f \cdot 2e_w}{c_{Si}}} + K \sum_{n=2}^{+\infty} r_0^{n-1} r_{lisse}^n e^{-\frac{j2\pi f \cdot 2ne_w}{c_{Si}}} .$$

Où r_{lisse} est le coefficient de réflexion entre le silicium et le milieu au-dessus de la face avant du wafer (air ou liquide) et r_0 le coefficient de réflexion entre le silicium et le transducteur qui traduit la fraction d'énergie acoustique non reconvertie en signal électrique par le transducteur (Figure III.4).

Ainsi, dans le cas où r_{lisse} ne dépend pas de la fréquence, on a :

$$S_{11}(t) = \mathfrak{F}^{-1}[S_{11}^{el}(f)] + r_{lisse} \mathfrak{F}^{-1}\left[K e^{-\frac{j2\pi f \cdot 2e_w}{c_{Si}}} \right] + \mathfrak{F}^{-1}\left[K \sum_{n=2}^{+\infty} r_0^{n-1} r_{lisse}^n e^{-\frac{j2\pi f \cdot 2ne_w}{c_{Si}}} \right] .$$

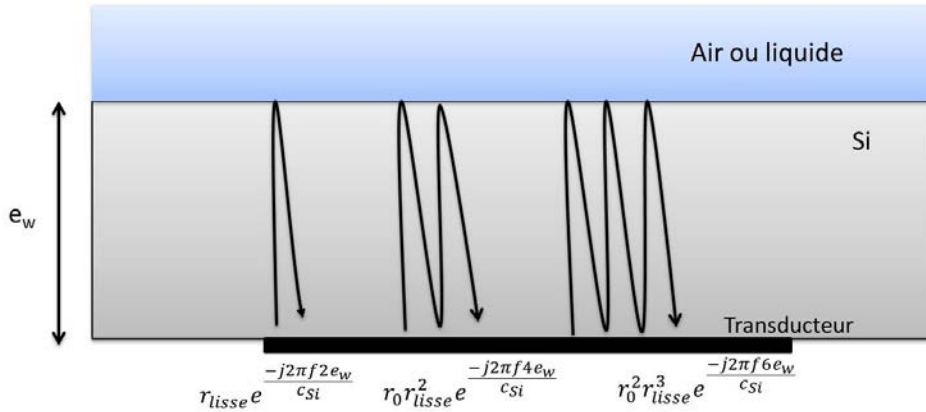


Figure III.4 Schéma des différentes réflexions à l'intérieur du wafer dans le cas d'une surface lisse

La partie utile du signal du diagramme d'échos pour la mesure des coefficients de réflexion est la partie du signal n'ayant effectué qu'un seul aller-retour dans le wafer : signal d'amplitude A_1 . Le deuxième terme de cette somme correspond à l'écho d'amplitude A_1 et vaut :

$$A_1 = |r_{lisse}| \left| \mathfrak{F}^{-1} \left[K e^{\frac{-j2\pi f \cdot 2e_w}{c_{Si}}} \right] \right|.$$

La valeur de K n'est pas connue. On ne peut donc pas obtenir directement le coefficient de réflexion r_{lisse} quand du liquide est présent sur la face avant. Pour s'affranchir du paramètre K , la mesure doit alors être normalisée avec l'amplitude de l'écho équivalent lorsque le wafer est exposé à l'air. On a alors :

$$\frac{A_1^{liquide}}{A_1^{air}} = \left| \frac{r_{lisse}^{liquide}}{r_{lisse}^{air}} \right| = \left| \frac{r_{Si/liquide}}{r_{Si/air}} \right| = r_{Si/liquide}.$$

3. Interface structurée

Lorsque l'interface est structurée, la situation devient plus complexe. Plusieurs réflexions et transmissions peuvent alors avoir lieu au niveau de l'interface. Ainsi, plusieurs échos peuvent apparaître autour du temps $t = \frac{2e_w}{c_{Si}}$ (Figure III.5) et chaque nouvel écho d'amplitude notée

A_{1n} correspond à une réflexion particulière dans la structure. De façon générale, A_{11} correspond pour n'importe quel type de structure à la réflexion sur le bas de l'interface et r_{bas} est le coefficient de réflexion associé. C'est la valeur de ce coefficient de réflexion qui donne l'information sur l'état de mouillage dans le fond de la structure. $A_{1n, n>1}$ correspondent à des réflexions sur le haut de l'interface pour des modes n de propagation distincts avec des vitesses de propagation v_n et des coefficients de réflexion r_n . La valeur de ces coefficients de réflexion permet de savoir si du liquide est présent à la verticale du transducteur. Sans tenir

compte de la partie électrique et les différents allers-retours dans le wafer, le paramètre S devient alors :

$$S_{11}(f) = Kr_{bas} e^{\frac{-j2\pi f \cdot 2h_w}{c_{Si}}} + Ke^{\frac{-j2\pi f \cdot 2h_w}{c_{Si}}} \sum_{n=2}^{+\infty} r_n e^{\frac{-j2\pi f \cdot 2e_r}{v_n}} .$$

Où e_r est l'épaisseur de l'interface structurée et $h_w = e_w - e_r$.

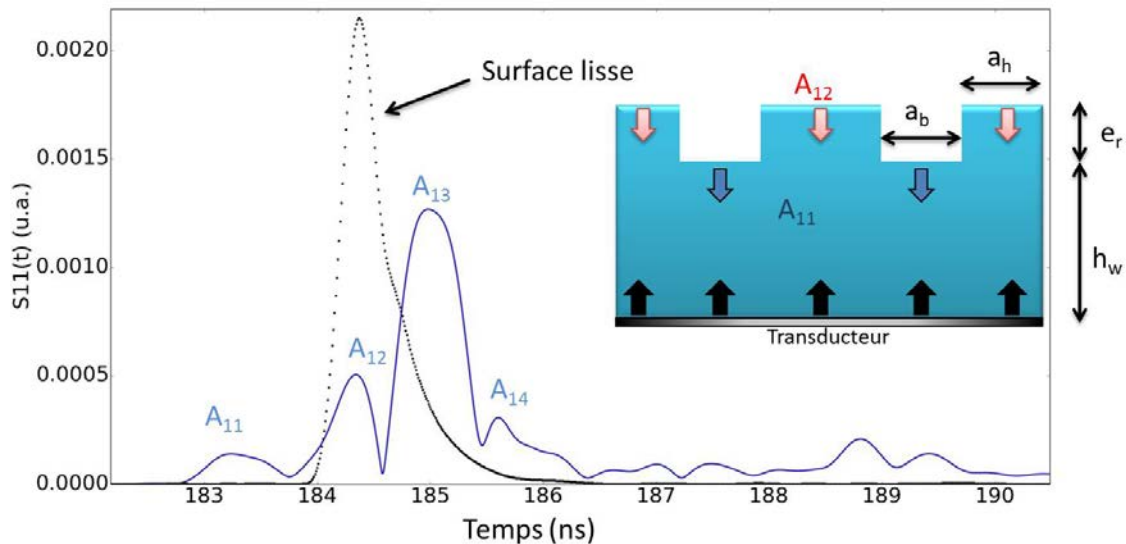


Figure III.5 Exemple de diagramme d'échos expérimental à l'air pour des tranchées de 200 nm de large et 4 μ m de profondeur

Plusieurs cas sont à envisager en fonction de la valeur de la longueur d'onde dans le silicium λ_{Si} par rapport aux dimensions caractéristiques des structures :

- $\lambda_{Si} \ll e_r, a_h, a_b$ où a_h et a_b sont respectivement les dimensions caractéristiques du haut et du bas des motifs. On peut considérer que la propagation dans la structure se fait en onde libre (il n'y a pas de mode guidé). On a alors :

$$S_{11}(t) = r_{bas} \mathfrak{T}^{-1} \left[Ke^{\frac{-j2\pi f \cdot 2h_w}{c_{Si}}} \right] + r_1 \mathfrak{T}^{-1} \left[Ke^{\frac{-j2\pi f \cdot 2e_r}{c_{Si}}} \right] .$$

En présence de liquide, les coefficients de réflexion sur le bas de la structure et sur le haut de la structure valent :

En état Wenzel :

$$\left| r_{bas} \right| = \frac{A_{11}^{liquide}}{A_{11}^{air}} = r_{Si/liquide} \quad \text{et} \quad \left| r_{haut} \right| = \left| r_1 \right| = \frac{A_{12}^{liquide}}{A_{12}^{air}} = r_{Si/liquide} .$$

En état Cassie :

$$|r_{bas}| = \frac{A_{11}^{air}}{A_{11}^{air}} = 1 \quad \text{et} \quad |r_{haut}| = |r_1| = \frac{A_{12}^{liquide}}{A_{12}^{air}} = r_{Si/liquide} .$$

Pour le cas de l'eau par exemple, on a : $r_{bas} = r_{haut} = 0.86$ en Wenzel et $r_{bas} = 1$; $r_{haut} = 0.86$ en Cassie.

- $\lambda_{Si} \gg e_r, a_h, a_b$

Le déphasage de l'onde entre l'entrée et la sortie est négligeable. Ainsi, les différents modes de propagation se mélangent dans le temps et un unique écho est obtenu. On montrera de façon théorique au chapitre IV que le coefficient de réflexion r_{mix} pour cet unique écho A_1 vaut en présence de liquide :

En état Wenzel :

$$|r_{mix}| = \frac{A_1^{liquide}}{A_1^{air}} = r_{Si/liquide} . \quad \text{Eq III.1}$$

En état Cassie :

$$|r_{mix}| = \frac{A_1^{liquide}}{A_1^{air}} = \varepsilon_b r_{Si/air} + \varepsilon_h r_{Si/liquide} = \varepsilon_b + \varepsilon_h r_{Si/liquide} . \quad \text{Eq III.2}$$

Avec ε_b et ε_h les fractions surfaciques respectives de surface basse et de surface haute ($\varepsilon_h = 1 - \varepsilon_b$).

- $\lambda_{Si} \sim e_r, a_h, a_b$

Pour l'ensemble des cas intermédiaires, il est difficile de prévoir à l'avance la valeur des coefficients de réflexion sur le bas et le haut de la structure. La simulation FDTD (développée au chapitre IV) sera utilisée pour prévoir la valeur des différents coefficients de réflexion.

Ainsi, comme λ_{Si} et f sont inversement proportionnelles, il sera judicieux d'avoir la fréquence la plus grande possible afin d'essayer de se rapprocher au maximum du cas $\lambda_{Si} \ll e_r, a_h, a_b$ (lorsque c'est possible) où l'état de mouillage sur le bas des structures peut être connu facilement.

4. Banc de mesure

Le dispositif s'organise autour d'un système de mesure sous pointes cascade de type "Backside" (face arrière). En effet, pour réaliser les mesures, l'échantillon doit être disposé de

façon à laisser apparente la surface texturée sur laquelle un liquide sera déposé. Cette contrainte se traduit par une disposition de l'élément piézoélectrique sous la face visible de l'échantillon. La prise du contact électrique sur le transducteur se fera donc à l'aide d'une pointe de mesure placée sous l'échantillon. Son positionnement se fait à l'aide d'une caméra située également sous l'échantillon et de déplacements micrométriques (Figure III.6).

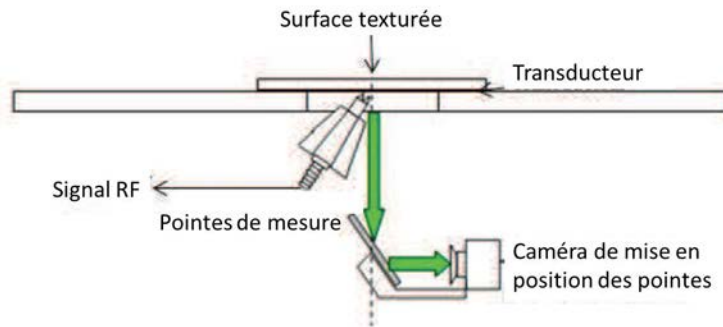


Figure III.6 Schéma du dispositif de positionnement des pointes de mesure

La mesure s'effectue à l'aide d'un analyseur de réseau "ROHDE & SCHWARTZ" de type ZVA 8 dont la bande de fréquence peut aller jusqu'à 8 GHz. De marque Fluigent, le système microfluidique assure le contrôle du débit de liquide et du volume de la goutte déposée. La goutte est amenée au contact de la surface texturée à l'aide d'un tuyau situé au-dessus de la face avant du wafer et incliné à environ 45° par rapport à la normale à la surface. Le volume des gouttes déposées est de l'ordre de quelques microlitres. La figure suivante présente le schéma entier du banc de mesure (Figure III.7).

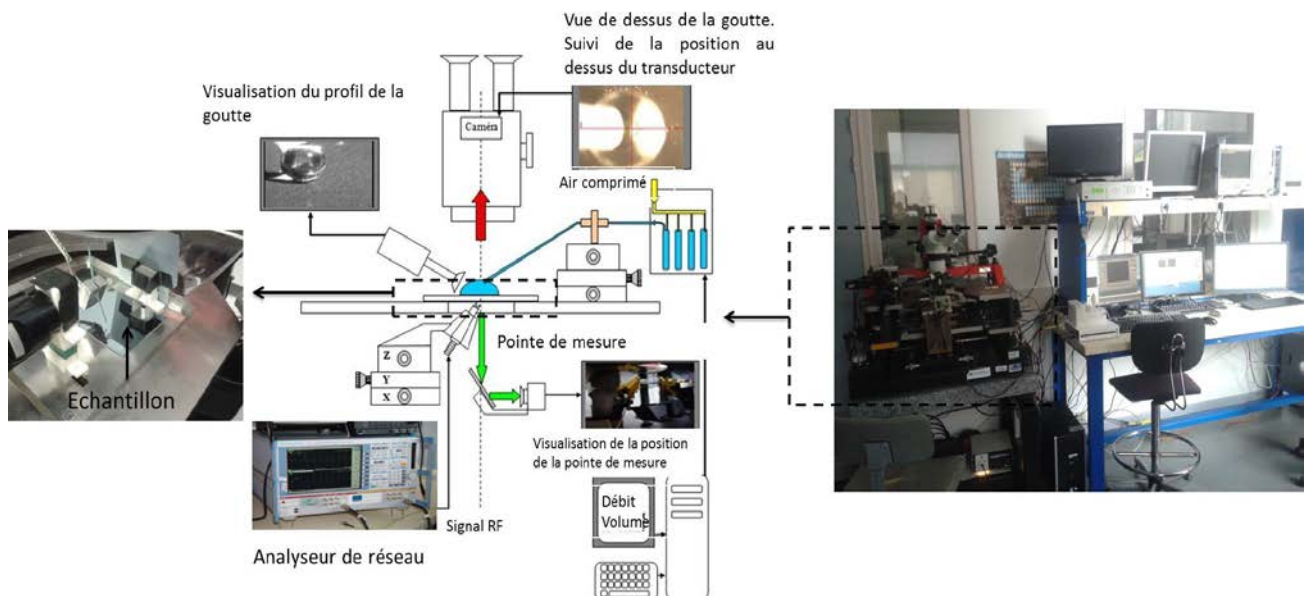


Figure III.7 Schéma du banc de caractérisation du mouillage par réflectométrie haute fréquence

Afin d'obtenir une bonne répétabilité de la mesure, une calibration électrique du système de mesure est nécessaire avant d'effectuer une mesure de mouillage pour s'affranchir des pertes et rotations de phase (liées aux longueurs de câble entre les pointes et l'analyseur de réseau) pouvant être très importantes dans la gamme du gigahertz. A l'aide d'un substrat de calibration, l'appareil enregistre, pour trois situations différentes : court-circuit, circuit ouvert, circuit chargé sur 50Ω , la valeur du signal sur une bande de fréquence [500 MHz ; 8 GHz]. Ce fichier de calibration est alors mis en mémoire et appelé pour chaque mesure.

Pour chaque mesure, le nombre de points de balayage sur la bande de fréquence est de 5000 (plus ce nombre de point est important et plus la durée du balayage sera longue) avec une bande IF (« Intermediate Frequency ») de 10 kHz qui fixe la bande passante de résolution. La bande IF détermine la distance fréquentielle minimum entre deux signaux discernables sur l'écran. Ainsi, plus cette bande sera étroite, plus la résolution sera bonne mais plus la durée de balayage sera grande. Chaque balayage dure alors environ deux secondes.

5. Protocole de mesure pour du silicium structuré (mesure temporelle)

1 : Mise en place de l'échantillon maintenu par un système d'aspiration au niveau du porte échantillon. Chargement du fichier de calibration et réglage des différents paramètres de l'analyseur de réseau (balayage, bande IF, bande de fréquence, affichage).

2 : Enregistrement de $S_{11}(f)$ et $S_{11}(t)$ à l'air sur zone lisse et propre de l'échantillon.

3 : Enregistrement de $S_{11}(f)$ et $S_{11}(t)$ à l'air sur zone structurée et propre de l'échantillon.

4 : Purge du système microfluidique : 50 μ L du liquide à tester sont vidés du tuyau afin d'évacuer toute pollution du système ou liquide résiduel.

5 : Dépôt du liquide sous forme de goutte.

6 : Enregistrement de $S_{11}(f)$ et $S_{11}(t)$ sur la même zone structurée avec la présence de liquide et calcul du coefficient de réflexion r_{bas} (ou r_{mix}).

7 : Aspiration du liquide.

8 : Pour effectuer une autre mesure, repartir à l'étape 3.

Lorsque l'état de mouillage est instantané et invariable dans le temps, la valeur du coefficient de réflexion r_{bas} (ou r_{mix}) reste constante dans le temps, on parlera alors de mesure statique.

Lorsqu'un équilibre du liquide n'est pas atteint instantanément, l'état de mouillage varie au cours du temps. La mesure de r_{bas} est suivie au cours du temps pour déterminer la cinétique de mouillage. La variation de r_{bas} au cours du temps permet de suivre le remplissage de la structure par le liquide. Un point de mesure est pris toutes les dix secondes jusqu'à ce que r_{bas} ne varie plus.

Lors de l'utilisation de mélanges eau / alcool, leur variation de composition aura un impact sur la valeur du coefficient de réflexion dans le temps (voir III.E) même si un état stable de mouillage est obtenu. Une phase de relevé du coefficient de réflexion sur surface lisse en fonction de la concentration est alors nécessaire.

Autre remarque importante, on ne fera pas de moyenne de temps de remplissage pour des mesures réalisées avec le même transducteur. En effet, chaque transducteur analyse une zone unique de l'échantillon. Or les dépôts de liquides à forte répétition sur cette zone finiront par la polluer ce qui peut entraîner des modifications du comportement de mouillage ainsi qu'une variation des valeurs de coefficient de réflexion.

Enfin, la précision de la méthode sur la détermination de la valeur du coefficient de réflexion est au millième. Pour la majorité des situations, nous verrons que seule une précision au centième sera utile pour conclure sur les états de mouillage.

6. Protocole de mesure pour la silice structurée (mesure fréquentielle)

a. Principe de la mesure

Jusque ici, on a considéré que la texturation de la surface était réalisée dans le silicium. Si le matériau constituant la couche structurée est différent, il faut changer la méthode de mesure pour déterminer l'état de mouillage. Par exemple, lorsque la couche structurée est nanométrique et constituée de silice (situation qu'on rencontrera par la suite), on ne peut plus exploiter directement $S_{11}(t)$. Compte tenu de l'épaisseur de la couche :

- Il n'est plus possible de séparer dans le temps la réflexion sur le bas et le haut des structures qui se mélangent pour former un unique écho réfléchi.
- L'ajout d'un matériau aux propriétés mécaniques différentes du silicium (masse volumique et vitesse du son de la silice) introduit un déphasage supplémentaire pour l'onde réfléchie qui n'est plus négligeable.

Pour chaque fréquence de balayage, le coefficient de réflexion est alors différent. Les équations Eq III.1 et Eq III.2 ne sont donc plus applicables dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel. On va alors raisonner sur l'écho acoustique réfléchi (sans l'écho purement électrique et les autres allers-retours de l'onde dans le wafer) dans le domaine

fréquentiel qu'on nomme $|S_{11}(f)_{ac1}|$. Cet écho représente le spectre du premier écho acoustique reçu par le transducteur. La Figure III.8 présente la démarche pour obtenir ce paramètre.

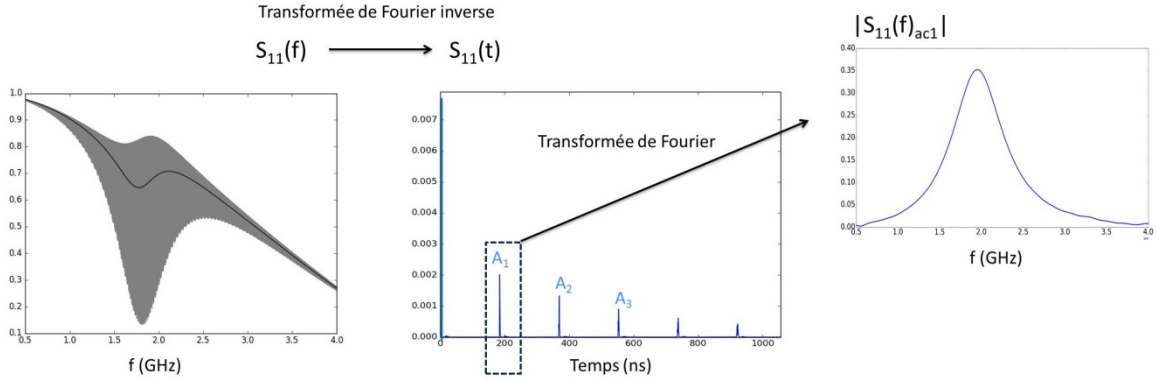


Figure III.8 Schéma des opérations à faire pour obtenir $|S_{11}(f)_{ac1}|$

Il est alors possible d'obtenir la mesure le coefficient de réflexion dans le domaine fréquentiel de l'onde sur l'interface nanostructurée en présence de liquide qui vaut :

$$|r_{nano}^{exp}(f)| = \left| \frac{S_{11}^{liquide/nano}(f)_{ac1}}{S_{11}^{air/nano}(f)_{ac1}} \right|.$$

Avec respectivement $S_{11}^{liquide/nano}(f)_{ac1}$ et $S_{11}^{air/nano}(f)_{ac1}$ les paramètres $S_{11}(f)_{ac1}$ pour le cas d'une interface nanostructurée exposée à un liquide et à l'air.

Cette valeur est alors à comparer aux coefficients de réflexion théoriques sur l'interface. On admet pour le moment que les coefficients de réflexion se calculent en fonction de la fréquence avec la formule de la moyenne ramenée (introduite au chapitre IV) :

$$|r_{Wenzel}^{moy}(f)| = \left| \frac{\varepsilon_h r_{Si/liquide}^{ram}(f) + \varepsilon_b r_{Si/liquide}(f)}{\varepsilon_h r_{Si/air}^{ram}(f) + \varepsilon_b} \right|.$$

$$|r_{Cassie}^{moy}(f)| = \left| \frac{\varepsilon_h r_{Si/liquide}^{ram}(f) + \varepsilon_b}{\varepsilon_h r_{Si/air}^{ram}(f) + \varepsilon_b} \right|.$$

Avec respectivement $r_{Si/liquide}^{ram}$ et $r_{Si/air}^{ram}$ les coefficients de réflexion ramenés à travers la silice recouverte de liquide et d'air (Eq II.21) qui valent :

$$r_{Si/liquide}^{ram}(f) = \frac{Z_{Si} - Z_{liquide/silice}^{ram}}{Z_{Si} + Z_{liquide/silice}^{ram}} \quad \text{et} \quad r_{Si/air}^{ram}(f) = \frac{Z_{Si} - Z_{air/silice}^{ram}}{Z_{Si} + Z_{air/silice}^{ram}}.$$

La comparaison entre $|r_{nano}^{exp}(f)|$, $|r_{Wenzel}^{moy}(f)|$ et $|r_{Cassie}^{moy}(f)|$ permet alors de conclure sur l'état de mouillage. Les étapes du protocole de mesure exposées précédemment dans le cas d'une interface structurée dans du silicium sont les mêmes sauf l'étape 6 : le calcul de r_{bas} (ou r_{mix}) est remplacé par le calcul de $r_{nano}^{exp}(f)$.

Cette méthode sera alors utilisée dans le chapitre V pour déterminer l'état de mouillage de trous nanométriques dans de la silice.

b. Détermination des paramètres mécaniques de la silice

Le calcul des coefficients $|r_{Wenzel}^{moy}(f)|$ et $|r_{Cassie}^{moy}(f)|$ nécessite la détermination des paramètres mécaniques de la silice (masse volumique ρ_{silice} et vitesse du son c_{silice}) pour pouvoir calculer les coefficients $r_{Si/liquide}^{ram}(f)$ et $r_{Si/air}^{ram}(f)$. On rappelle (Eq II.20 et Eq II.21) :

$$r_{Si/liquide}^{ram}(f) = \frac{Z_{Si} - Z_{liquide/silice}^{ram}}{Z_{Si} + Z_{liquide/silice}^{ram}}.$$

Et

$$Z_{liquide/silice}^{ram} = Z_{liquide} \frac{1 + r_{silice/liquide} e^{\frac{-j2\pi f e_{silice}}{c_{silice}}}}{1 - r_{silice/liquide} e^{\frac{-j2\pi f e_{silice}}{c_{silice}}}} \quad \text{avec} \quad r_{silice/liquide} = \frac{\rho_{silice} c_{silice} - Z_{liquide}}{\rho_{silice} c_{silice} + Z_{liquide}}.$$

On a des formules équivalentes pour $r_{Si/air}^{ram}(f)$.

Le calcul des paramètres mécaniques de la silice se fait par la mesure du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence entre le silicium et l'eau à travers une couche mince de silice d'épaisseur connue e_{silice} (2000 nm). Il est noté $r_{silice}^{exp}(f)$. C'est une mesure de type interférométrique. La couche de silice introduit un déphasage entre la réflexion sur le bas de la silice et sur le haut de la silice. Ainsi, lorsque ces deux ondes sont en phase, on aura un maximum d'amplitude pour $|r_{silice}^{exp}(f)|$. Lorsqu'elles sont en opposition de phase, on aura un minimum d'amplitude pour $|r_{silice}^{exp}(f)|$. $|r_{silice}^{exp}(f)|$ oscille alors ces entre deux extrema avec une période d'oscillation $\Delta f_{osc} = \frac{c_{silice}}{2e_{silice}}$.

On a :

$$|r_{silice}^{exp}(f)| = \left| \frac{S_{11}^{eau/silice}(f)_{ac1}}{S_{11}^{air/silice}(f)_{ac1}} \right|.$$

Avec respectivement $S_{11}^{eau/silice}(f)_{ac1}$ et $S_{11}^{air/silice}(f)_{ac1}$ les paramètres $S_{11}(f)_{ac1}$ pour le cas d'une couche mince de silice exposée à l'eau et à l'air.

De façon théorique, ce coefficient peut être calculé avec les impédances ramenées $Z_{eau/silice}^{ram}(f)$ et $Z_{air/silice}^{ram}(f)$ (Figure III.9). Il est noté $r_{silice}^{th}(f)$ et vaut :

$$|r_{silice}^{th}(f)| = \left| \frac{r_{Si/eau}^{ram}(f)}{r_{Si/air}^{ram}(f)} \right| \text{ avec } r_{Si/eau}^{ram}(f) = \frac{Z_{Si} - Z_{eau/silice}^{ram}}{Z_{Si} + Z_{eau/silice}^{ram}} \text{ et } r_{Si/air}^{ram}(f) = \frac{Z_{Si} - Z_{air/silice}^{ram}}{Z_{Si} + Z_{air/silice}^{ram}}.$$

Les paramètres ρ_{silice} et c_{silice} sont alors calculés par la méthode des moindres carrés afin d'avoir un écart le plus faible possible entre $|r_{silice}^{exp}(f)|$ et $|r_{silice}^{th}(f)|$ (voir Annexe A pour plus de détails sur la méthode). On trouve $\rho_{silice} = 2188 \text{ kg/m}^3$ et $c_{silice} = 5760 \text{ m/s}$. Dans [87], les valeurs respectives de la masse volumique et de la vitesse de l'onde pour le matériau massif valent $\rho_{silice} = 2203 \text{ kg/m}^3$ et $c_{silice} = 5970 \text{ m/s}$. Les valeurs de la littérature sont en bon accord avec les valeurs trouvées. Cependant la silice utilisée pour faire les mesures est un matériau en couche mince, ce qui peut expliquer les légères différences observées.

Les coefficients $|r_{silice}^{exp}(f)|$ et $|r_{silice}^{th}(f)|$ sont représentés Figure III.9.

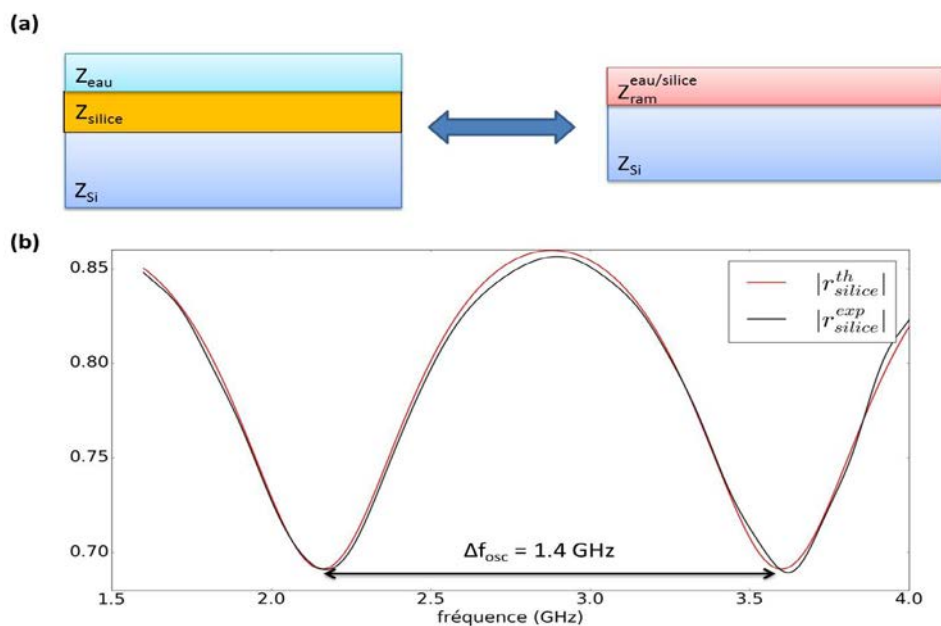


Figure III.9 Schéma de réduction de l'empilement silice / eau par la méthode des impédances ramenées (a) et variations en fréquence des coefficients de réflexion équivalents obtenus de façon expérimentale et théorique (b)

B. Dimensionnement et performances des transducteurs

Avant de s'intéresser plus en détail aux méthodes de fabrication des transducteurs, il faut déterminer les dimensions de leurs différents éléments constitutifs : électrode de masse en platine, couche d'oxyde de zinc piézoélectrique et électrode arrière en platine. La Figure III.10 présente les différents éléments constituant chaque transducteur déposé en face arrière du wafer.

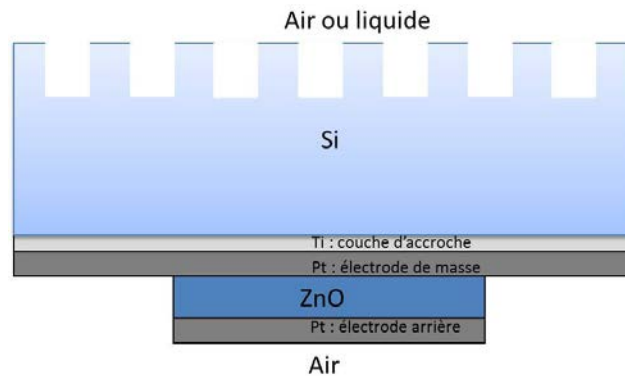


Figure III.10 Schéma des différents éléments constitutifs des transducteurs piézoélectriques

1. Dimensionnement des transducteurs

La fréquence de résonance dépend de l'épaisseur de ZnO et de sa charge acoustique pour laquelle l'épaisseur des électrodes joue un rôle important. L'idée est d'obtenir de façon théorique les valeurs optimales de ces trois paramètres pour avoir une résonance à une fréquence souhaitée avec un signal à la réception d'amplitude maximale. On considère l'émission acoustique dans le silicium semi-infini. Seule la partie purement électrique de l'impédance du transducteur est ainsi calculée Z_t^{el} . On rappelle que la puissance élastique fournie à la ligne est directement proportionnelle à $\text{Re}(Z_t^{el})$ (Eq II.24).

On s'intéresse d'abord aux influences des différents matériaux sur la fréquence de résonance. L'impact de l'électrode arrière est étudié dans un premier temps (Figure III.11). On peut voir que l'épaisseur de l'électrode arrière sur la réponse du transducteur impacte faiblement l'impédance. L'influence majeure se traduit par un décalage de la fréquence de résonance vers les basses fréquences. Entre 25 nm et 150 nm, la fréquence centrale s'est décalée de 500 MHz. Si une fréquence de résonance élevée est visée, il faudra prendre l'épaisseur d'électrode arrière la plus petite possible.

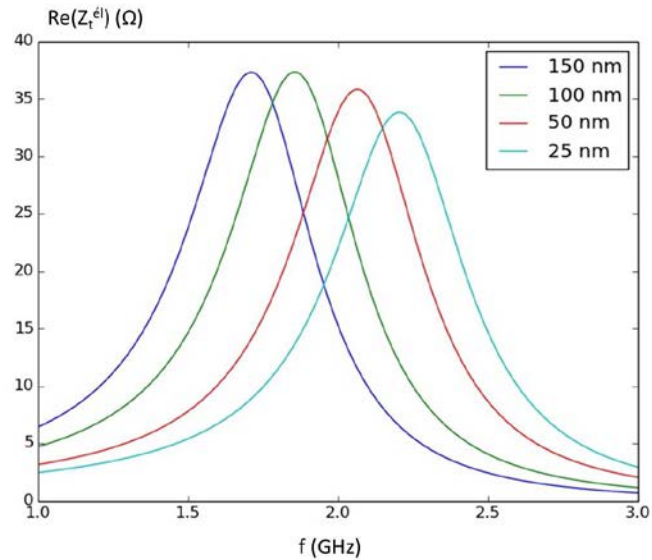


Figure III.11 Variations de l'impédance électrique d'un transducteur de ZnO d'épaisseur 1 μm émettant dans du silicium en fonction de la fréquence avec électrode de masse en Pt de 100 nm pour différentes épaisseurs d'électrode arrière en Pt

L'impact de l'électrode de masse et celui de l'épaisseur de ZnO sont directement liés à travers la valeur de l'impédance ramenée du silicium semi-infini à travers l'électrode de masse en platine sur le ZnO. On doit donc étudier différentes épaisseurs de ZnO pour différentes épaisseurs d'électrode (Figure III.12). L'épaisseur de titane de 10 nm (couche d'accroche du platine) sera négligée.

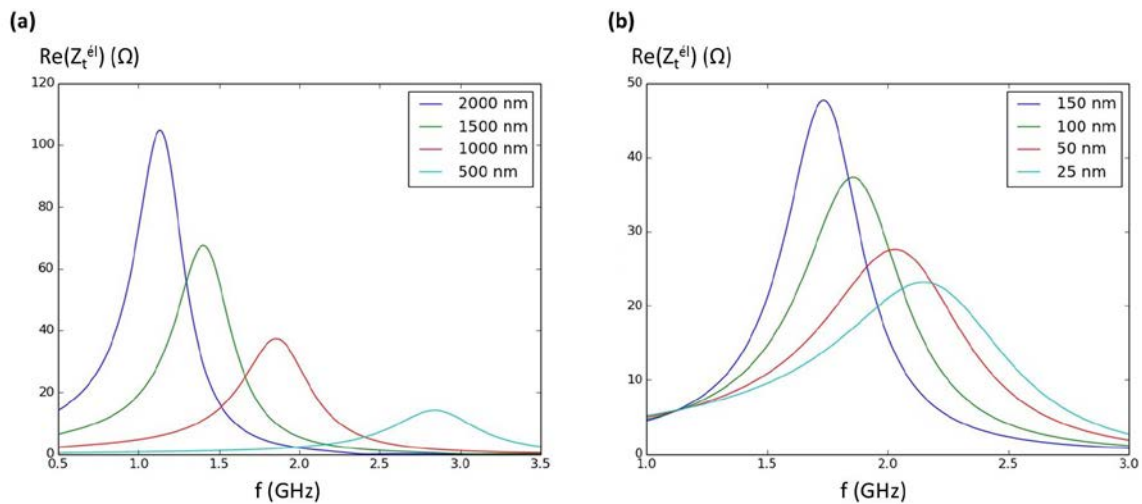


Figure III.12 Variations de la partie réelle de l'impédance électrique d'un transducteur de ZnO émettant dans du silicium en fonction de la fréquence avec électrode arrière en Pt de 100 nm pour différentes épaisseurs de ZnO (a) et d'électrode avant en Pt (b)

Ici aussi, la réduction d'épaisseur des matériaux tend à augmenter la fréquence de résonance. Cependant, l'amplitude de $\text{Re}(Z_t^{\text{el}})$ est également fortement impactée avec une chute importante vers les hautes fréquences.

Il faut alors s'intéresser à l'énergie électrique convertie en énergie acoustique en tenant compte de l'adaptation électrique du transducteur. On rappelle que le signal mesuré associé à Z_t^{el} dans la réalité est :

$$S_{11}^{el} = \frac{Z_t^{el} - Z_0}{Z_t^{el} + Z_0} \text{ avec } Z_0 = 50 \Omega.$$

On calcule donc le couple de valeurs d'épaisseur de ZnO et de platine pour avoir $|S_{11}^{el}(f)|$ minimum après avoir choisie une surface de transducteur. En effet, la surface du transducteur intervient dans la capacité statique du transducteur : $C_0 = \frac{\epsilon_{ZnO} S_{ZnO}}{d_{ZnO}}$ (Eq II.23). Plus le coefficient de réflexion purement électrique est petit, plus la quantité d'énergie électrique transmise dans l'élément piézoélectrique, et donc convertie en énergie mécanique, sera grande.

De cette façon, on obtient les paramètres optimaux d'épaisseur de ZnO et de Pt. On note que pour éviter les problèmes de continuité électrique on ne prendra pas d'épaisseur de Pt inférieure à 50 nm. Quelques exemples sont présentés dans le tableau Tab III-1.

Tab III-1 Résultats de simulations fournissant les paramètres optimaux d'épaisseur de matériaux en fonction de la fréquence de résonance désirée pour un transducteur de diamètre 100 μm

Fréquence (GHz)	2	3	5
Epaisseur électrode arrière (nm)	50	50	50
Epaisseur électrode de masse entre Si et ZnO (nm)	50	50	50
Epaisseur ZnO (nm)	1160	670	310

Les comparaisons des résultats théoriques et expérimentaux avec les transducteurs fabriqués sont très bonnes (Figure III.13). Les épaisseurs réelles et théoriques sont respectivement identiques à 3 GHz et 5 GHz.

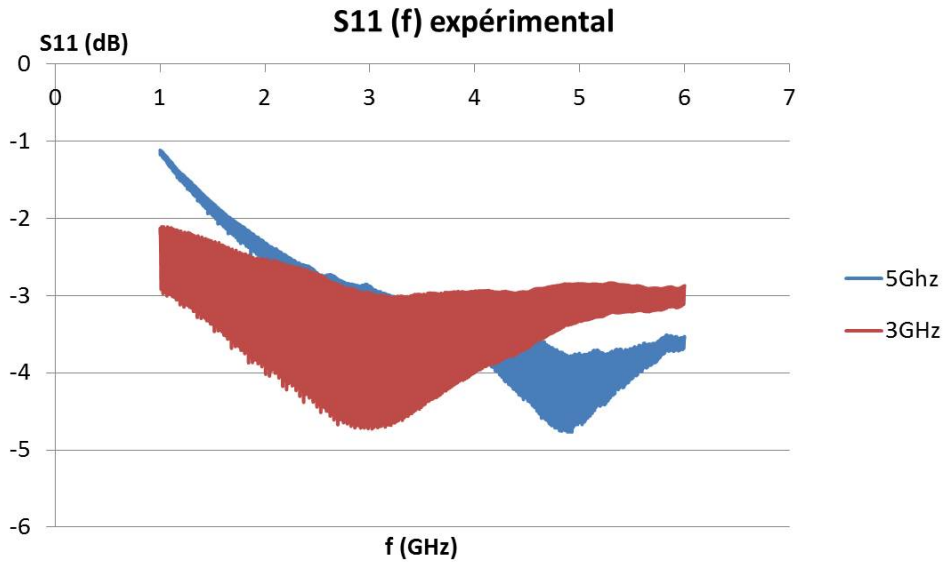


Figure III.13 Mesures du paramètre $S_{11}(f)$ pour des transducteurs fabriqués avec les paramètres d'épaisseur calculés théoriquement

Il est alors possible d'obtenir la fréquence centrale de l'onde équivalente émise avec sa distribution spectrale (Figure III.14). Avec l'analyseur de réseau, on prend la transformée de Fourier inverse du premier écho acoustique dans le domaine temporel correspondant à un aller-retour de l'onde dans le wafer de silicium et se réfléchissant sur une surface plane de référence. Il s'agit du paramètre $|S_{11}(f)_{ac1}|$ introduit dans III.A.6.b.

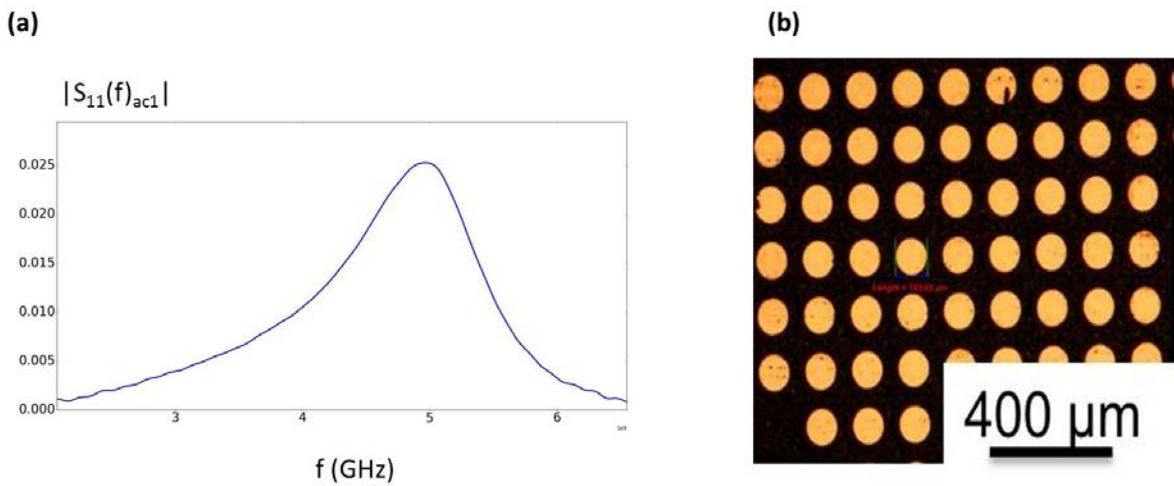


Figure III.14 Transducteurs vibrant à 5 GHz : représentation de la répartition fréquentielle de l'énergie de l'onde émise (a) et image de microscopie optique d'une matrice de transducteurs (b)

On remarque cependant qu'au-delà de 6 GHz, il sera difficile d'augmenter encore la fréquence. Premièrement, la surface du transducteur devient limitante pour avoir une impédance proche de 50Ω à la résonance (Tab III-2) ce qui conduit alors une désadaptation

d'impédance trop grande. Deuxièmement, le diamètre devient trop petit pour pouvoir prendre le contact sous pointes (en dessous de 20 µm de diamètre, il devient difficile de prendre le contact directement sur le transducteur).

Tab III-2 Variations du diamètre du transducteur en fonction de la fréquence de résonance pour une partie réelle de 50 Ω

Fréquence (GHz)	1	3	6	8
Diamètre du transducteur (µm)	160	50	24	16

2. Impact de la diffraction

Une onde plane est une onde d'extension spatiale infinie, ce qui n'existe pas dans la réalité. Comme les dimensions du transducteur sont finies, l'onde émise ne sera donc pas réellement une onde plane. Ainsi le transducteur émet avec un certain spectre angulaire, l'onde est diffractée, et l'énergie est concentrée dans plusieurs lobes avec des angles d'émission différents (Figure III.15). La majeure partie de l'énergie est concentrée dans le lobe central formant un cône d'angle au sommet α appelé angle de divergence du faisceau et vaut :

$$\alpha \approx \frac{\lambda_{Si}}{r_t} \text{ si } r_t \gg \lambda_{Si} \text{ avec } r_t \text{ le rayon du transducteur.}$$

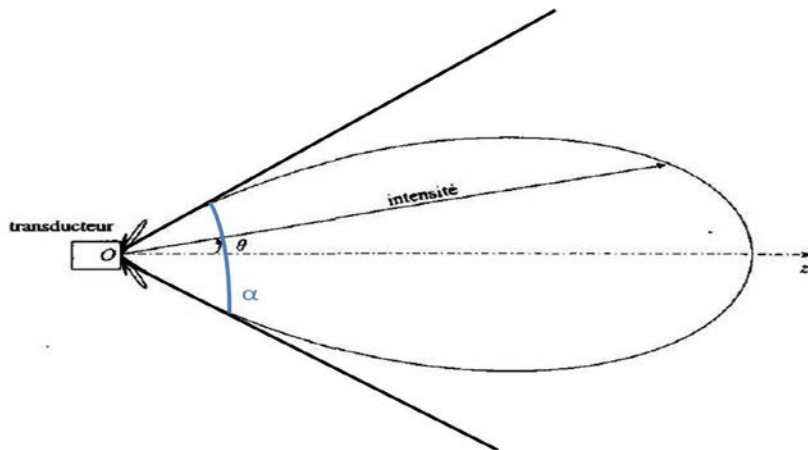


Figure III.15 Diagramme schématique de rayonnement d'un transducteur

Ainsi on voit que plus le diamètre du transducteur est grand devant la longueur d'onde, moins il diffracte.

Il s'agit alors de savoir quelle est la quantité d'énergie qui est perdue à cause de la diffraction. On pourrait d'abord penser que le calcul n'est pas nécessaire. En effet, toutes les mesures avec les liquides sont normalisées par rapport au cas de l'air. Quel que soit le cas, le transducteur diffracte de la même façon, donc l'énergie perdue pour les liquides est aussi

perdue pour l'air, et avec la normalisation, cela ne devrait pas avoir d'impact sur la mesure. Cependant, la valeur du coefficient de réflexion à l'interface Si / air vaut toujours 1 mais pour l'interface Si / liquides, on a vu au chapitre II que la valeur dépend de l'angle d'incidence de l'onde sur l'interface donc de la diffraction (Eq II.19). Malgré la normalisation à l'air, cet effet est toujours présent. On va donc calculer la valeur du coefficient de réflexion Si / eau avec normalisation à l'air et prise en compte des coefficients de réflexion Si / eau en incidence oblique pour déterminer l'écart à la valeur théorique de 0.86.

Le calcul détaillé (voir Annexe A) se fait à l'aide de la méthode de spectre angulaire (cette méthode est détaillée dans IV.C).

On obtient alors pour chaque fréquence le champ acoustique reçu au niveau du transducteur après émission de l'onde, propagation vers l'interface, réflexion sur l'interface, propagation vers le transducteur et réception en tenant compte de la diffraction initiale du transducteur. On en déduit alors le coefficient de réflexion qui sera mesuré par le transducteur (Figure III.16).

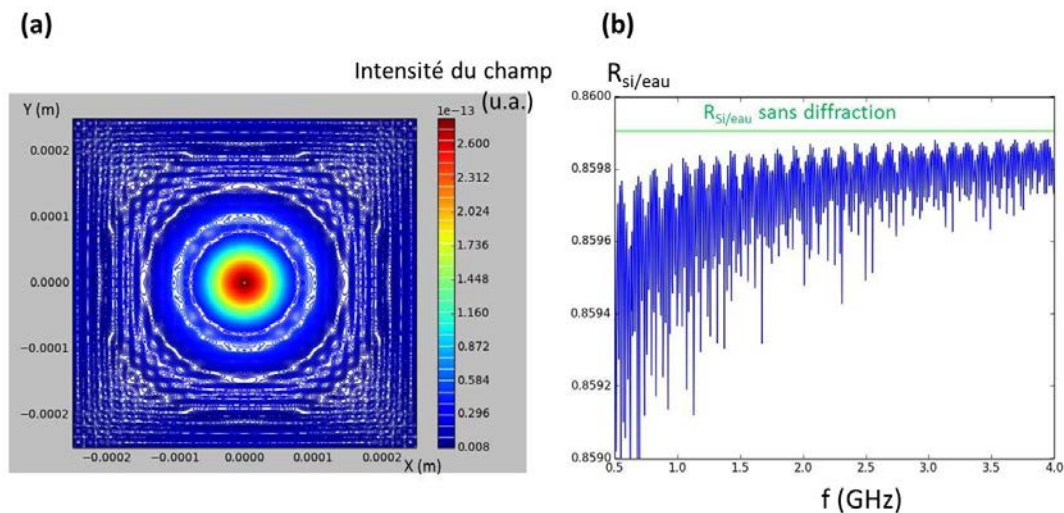


Figure III.16 Simulation du champ acoustique reçu par un transducteur de 100 μm de diamètre dans un wafer de Si de 775 μm d'épaisseur recouvert d'eau (a) et valeurs du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence sur une bande de [0.5 GHz – 4 GHz] (b)

Les variations rapides du coefficient de réflexion proviennent des erreurs numériques. Cependant, malgré ces variations, l'écart entre la valeur simulée et la valeur théorique sans prise en compte de la diffraction est très faible. Les variations du coefficient de réflexion interviennent à partir du dix-millième quelle que soit la fréquence. On remarque que plus la fréquence est faible, plus l'impact est important ($\alpha \approx \frac{\lambda_{Si}}{r_i} = \frac{c_{Si}}{fr_i}$) On peut montrer le même

effet en réduisant la taille du transducteur. Cependant le cas expérimental le plus défavorable qu'on utilise dans nos expériences est le cas du transducteur le plus petit avec la fréquence la plus petite. Il s'agit du transducteur de 100 μm de diamètre utilisé à la fréquence de 500 MHz. Même dans ces conditions, les effets de la diffraction sont négligeables au premier ordre.

Ainsi, les effets de diffraction du transducteur seront négligés par la suite.

Considérer que la projection de la surface du transducteur sur la face avant du wafer correspond bien à la zone de mesure est donc acceptable. Afin d’obtenir le meilleur compromis entre largeur de zone de mesure, qui doit être adaptée au type de structure étudiée, et transducteur pas trop désadapté électriquement, le diamètre de 100 μm a été choisi pour réaliser l’ensemble des mesures pour des fréquences de résonance allant de 2 GHz à 5 GHz sur des bandes contenues dans [0.5 GHz ; 8 GHz].

Le tableau Tab III-3 présente en résumé les différentes dimensions des transducteurs :

Tab III-3 Dimensions des transducteurs

Diamètre	Epaisseurs	
	Electrodes (Pt)	Elément piézoélectrique (ZnO)
100 μm	50 nm	Dépend de la fréquence de résonance désirée : centaine de nanomètres à quelques microns

C. Etapes de fabrication des transducteurs

Les différentes étapes de fabrication des transducteurs sont présentées Figure III.17 :

- 1 : Dépôt par évaporation thermique de la couche d’accroche de titane (Ti) de 10nm et de l’électrode de masse de platine (Pt) sur l’ensemble de l’échantillon.
- 2 : Photolithographie définissant la position, la forme et la taille des transducteurs.
- 3 : Dépôt de l’oxyde de zinc (ZnO) par pulvérisation cathodique magnétron.
- 4 : Dépôt par évaporation thermique de l’électrode arrière de Pt.
- 5 : Retrait de la résine recouverte de ZnO et de Pt par procédé « lift-off ».

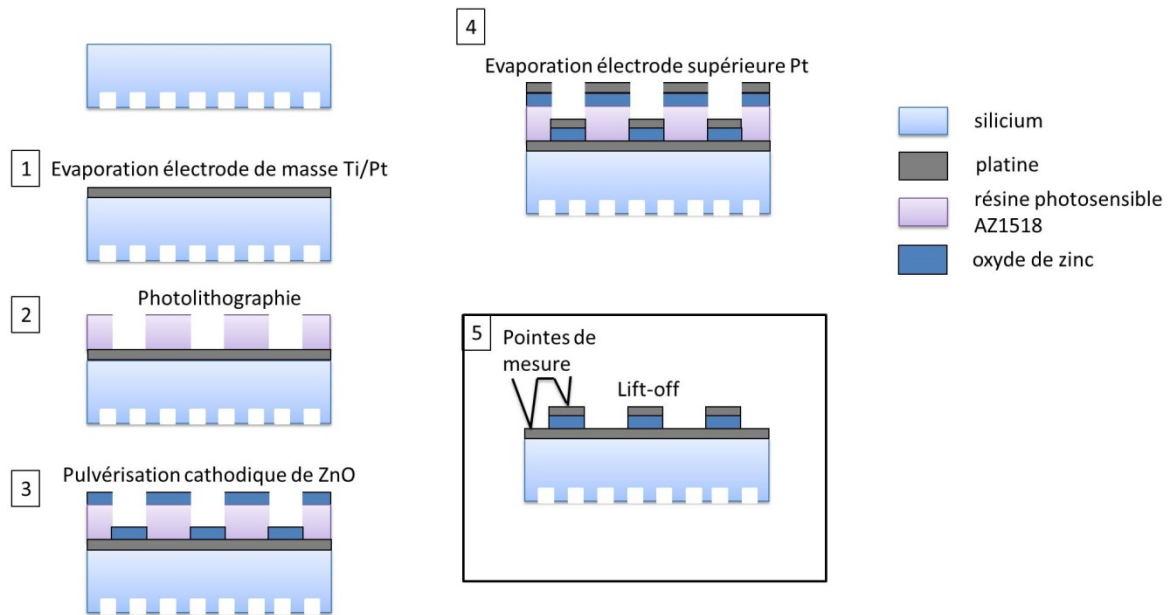


Figure III.17 Schéma des différentes étapes de fabrication des transducteurs

1. Evaporation sous vide

C'est une méthode de dépôt physique en phase vapeur : méthode PVD (« Physical Vapor Deposition »). Le titane ou le platine est déposé dans un creuset qui va être chauffé sous vide poussé (10^{-3} à 10^{-4} Pa) jusqu'à atteindre la température d'ébullition du matériau. Une fois à ébullition, le métal s'évapore. Cette vapeur se condense alors sur le substrat placé à la verticale du creuset pour venir former une couche mince métallique (Figure III.18). Cette technique est très utile pour obtenir des couches très fines de l'ordre de quelques nanomètres à la centaine de nanomètres.

Plusieurs méthodes de chauffage du matériau peuvent exister. La plus ancienne est celle par effet Joule. Un courant de forte intensité passe dans un filament venant chauffer le creuset, l'inconvénient est l'utilisation de fortes puissances pour les températures les plus élevées. Si la température d'ébullition est trop importante pour être atteinte par ce procédé, un canon à électron peut être utilisé. La quantité d'énergie déployée est de l'ordre de 15 keV soit une température de 174 MK. L'ablation laser peut également être utilisée pour l'obtention de composés d'une très grande pureté. L'évaporation est effectuée sur un bâti MEM 550S (Plassys).

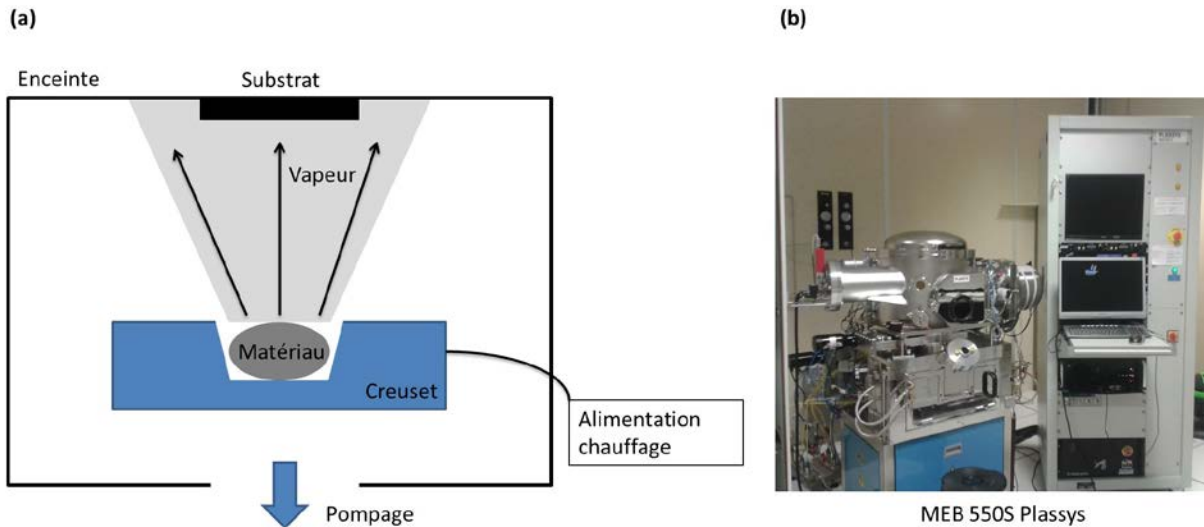


Figure III.18 Schéma du principe de l'évaporation thermique (a) et photographie du bâti d'évaporation (b)

2. Photolithographie

La photolithographie ou lithographie optique est un ensemble de procédés permettant le transfert d'une image sur un support. Ici, il s'agit de dessiner les zones sur la face arrière de l'échantillon où les transducteurs seront présents. Ces motifs sont reportés dans une résine photosensible, préalablement déposée sur l'échantillon, qui est exposée à un rayonnement UV (insolation) puis dissoute dans un solvant (révélateur).

Deux types de résines existent : les résines positives où les zones insolées seront révélées et les résines négatives où les zones non insolées le seront.

Dans notre situation, une résine positive sera utilisée. Ce type de résine est constitué de trois composants : une matrice polymère, un composé photoactif et un solvant. Non insolée, la résine positive est faiblement soluble dans un révélateur alcalin par formation de liaison hydrogènes entre le composé photoactif et les chaînes de la matrice polymère. L'action de la lumière sur le composant photoactif casse les liaisons hydrogènes et de l'acide carboxylique est formé. La solubilité des zones insolées augmente alors fortement.

Une résine positive AZ 1518 (Microchemicals) est dans un premier temps déposée sur l'échantillon par enduction centrifuge (« spin coating »). L'échantillon est déposé sur une plaque tournante RC8 (Karl Süss) à grande vitesse à 1500 tours/min pendant 20 s permettant l'étalement homogène en film mince de la résine (Figure III.19) afin d'obtenir une épaisseur de 3 μm . La résine est ensuite recuite sur plaque chauffante à 110 $^{\circ}\text{C}$ pendant 90 s afin de retirer une grande partie du solvant : la résine se durcit et son adhérence sur l'échantillon est augmentée. L'échantillon est ensuite insolé (lithographie I-line : $\lambda = 365 \text{ nm}$) sur un aligneur MA6/BA6 (Süss Microtec) à travers le masque de transducteurs avec une dose de 10 mW/cm^2 pendant 5 s. Le masque est une plaque de verre recouverte de chrome qui a été gravé dans les zones où la lumière doit passer. Enfin, les motifs sont révélés pendant 1 min dans du AZ MIF 726 (Microchemicals) qui est un mélange de TMAH (2.8 %) et de surfactants puis rincés à l'eau DI et séchés sous N_2 .

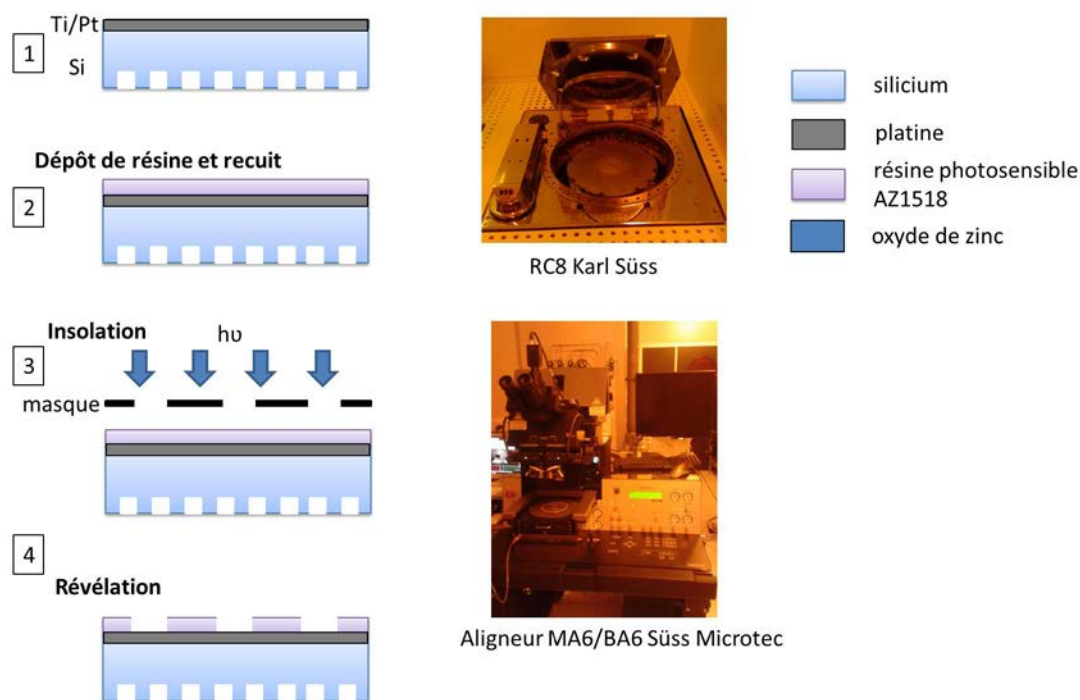


Figure III.19 Schéma des étapes de la photolithographie

Le retrait complet de la résine s'effectue après le dépôt de ZnO et de l'électrode supérieure (« lift-off »). Ainsi, on remarque qu'un unique « lift-off » est effectué pour retirer ces deux couches et qu'une seule lithographie a été nécessaire pour la réalisation des transducteurs. L'échantillon est placé dans un bain d'acétone pendant 5 min. La dissolution de la résine entraîne le décollement de la couche de ZnO et de Pt dans les espaces entre les transducteurs. L'échantillon est alors rincé à l'IPA puis séché sous N_2 .

3. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est également une méthode PVD. Le principe de la méthode est présenté Figure III.20. Dans une enceinte sous vide (10^{-2} Pa) un champ électrique RF est appliqué entre une anode (substrat où est déposé l'échantillon) et une cathode (cible constituée du matériau à déposer : ZnO) en présence d'un gaz inerte (argon dans notre cas). L'application de ce champ électrique va ioniser le gaz et produire un plasma froid constitué d'ions, d'électrons, de photons et d'atomes neutres. Les ions Ar^+ sont attirés par la cathode et bombardent sa surface venant éjecter à l'impact par transfert de quantité de mouvement des atomes, ou des agrégats, du matériau à déposer ainsi que des électrons secondaires. Les atomes éjectés en direction du substrat se condensent alors sur ce dernier et les électrons secondaires vont transférer leur énergie cinétique aux atomes de gaz neutre permettant leur ionisation (le plasma est alors auto-entretenu). L'utilisation d'une tension RF et non continue (procédé diode) permet d'éviter l'accumulation de charges sur la surface de la cible.

Un système d'aimants au niveau de la cathode créant un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique donne aux électrons une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ magnétique (pulvérisation magnétron). Les électrons se retrouvent alors localisés au

niveau de la surface de la cible et la quantité d'atomes d'argon ionisés est donc plus grande. Cette augmentation d'ions Ar^+ conduit à une augmentation de la vitesse de dépôt, une réduction de la tension d'amorçage et un meilleur entretien du plasma.

Cette méthode permet de déposer des diélectriques comme le ZnO mais peut aussi être utilisée pour le dépôt de métaux. L'épaisseur des dépôts peut aller de la centaine de nanomètres à plusieurs microns. On remarque que l'épaisseur du dépôt sera légèrement plus faible sur les bords qu'au centre de l'échantillon. Cette inhomogénéité entraîne alors des variations de la fréquence de résonance du transducteur selon sa position sur l'échantillon. Sur les bords, la fréquence de résonance est alors plus grande (l'amplitude de cette variation sera plus marquée pour les dépôts les plus fins). De plus, l'alignement des cristallites de ZnO n'est pas parfaitement dans l'axe de l'épaisseur du wafer. Ainsi, lors de l'excitation électrique du transducteur, il y aura majoritairement une onde longitudinale émise mais également, dans une moindre mesure, l'émission d'une onde transversale.

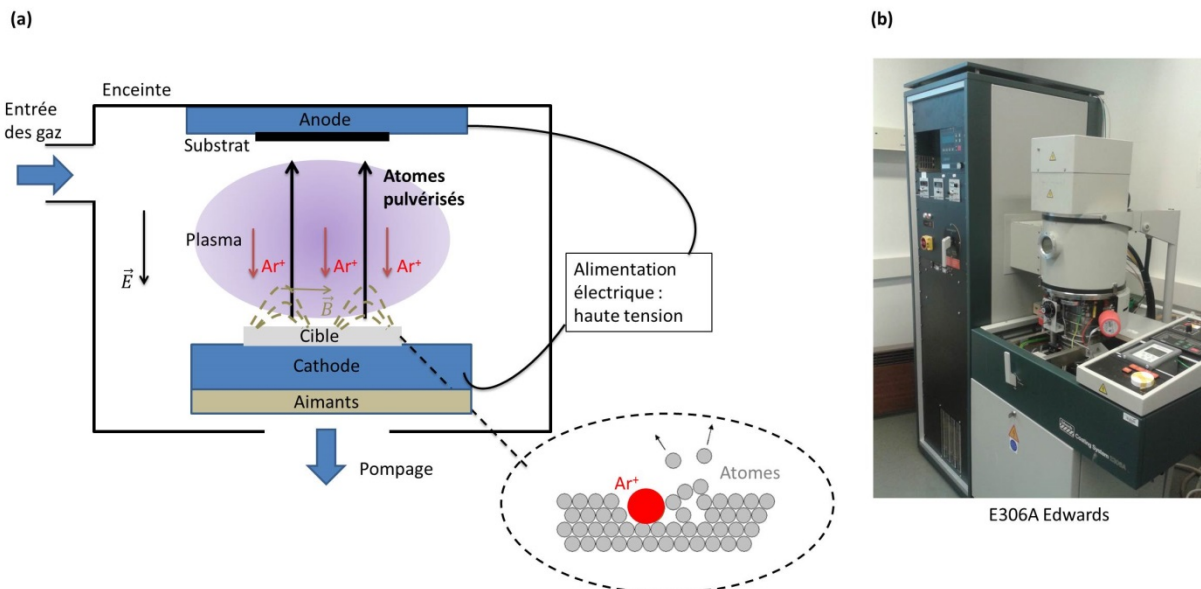


Figure III.20 Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron (a) et photographie du bâti de pulvérisation (b)

La pulvérisation cathodique est réalisée sur un bâti E306A (Edwards). Les paramètres utilisés pour tous les dépôts sont présentés dans le tableau Tab III-4. La durée de dépôt est alors à ajuster en fonction de l'épaisseur souhaitée.

Tab III-4 Paramètres utilisés pour effectuer la pulvérisation cathodique

Puissance	Pression	Ratio des débits Ar/O_2	Vitesse de dépôt
120W	2.10^{-2} mbar	8	13nm/min

D. Structures étudiées

1. Fabrication des structures

L'ensemble des structures a été fabriqué par STMicroelectronics (tranchées parallèles micro/nanométriques, DTI et trous nanométriques) et par le CEA LETI (TSV) sur des wafers de silicium (100) de 300 mm de diamètre et 775 μm d'épaisseur. Le schéma global de fabrication des échantillons est le suivant :

- Photolithographie sur la face avant du wafer avec utilisation d'un masque dur (« hard mask ») en nitrure.
- Gravure plasma.
- Nettoyage humide : SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$) et SC1 ($\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$).
- Retrait du masque dur avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 et à nouveau nettoyage humide, conduisant à la formation d'un oxyde de silicium très mince (environ 10 Å) en surface du silicium.

Les wafers sont ensuite clivés en plaquettes carrées plus petites de 6 cm de côté pour pouvoir être adaptables aux différents procédés de fabrication des transducteurs et au banc de mesure acoustique. Les plaquettes sont prises dans la zone centrale du wafer de 300 mm pour avoir une profondeur de motif la plus homogène possible. En effet, le procédé de gravure plasma va entraîner des différences de profondeur des motifs entre le centre et les bords du wafer. Selon les dimensions latérales des motifs, on aura également des inhomogénéités de gravure : plus les dimensions latérales des motifs seront grandes, plus la profondeur de gravure sera importante. La profondeur des motifs pourra donc être différente selon deux paramètres : la position sur la plaquette et la largeur du motif. Ainsi, les profondeurs de motifs indiquées dans la suite de ce chapitre seront théoriques. On verra dans le chapitre V qu'on pourra retrouver la profondeur réelle avec la méthode de réflectométrie acoustique. On précisera alors cette profondeur si elle est différente de la profondeur théorique.

2. Through Silicon Via (TSV)

Les TSV sont des trous dans le silicium de largeur et profondeur micrométrique (Figure III.21).

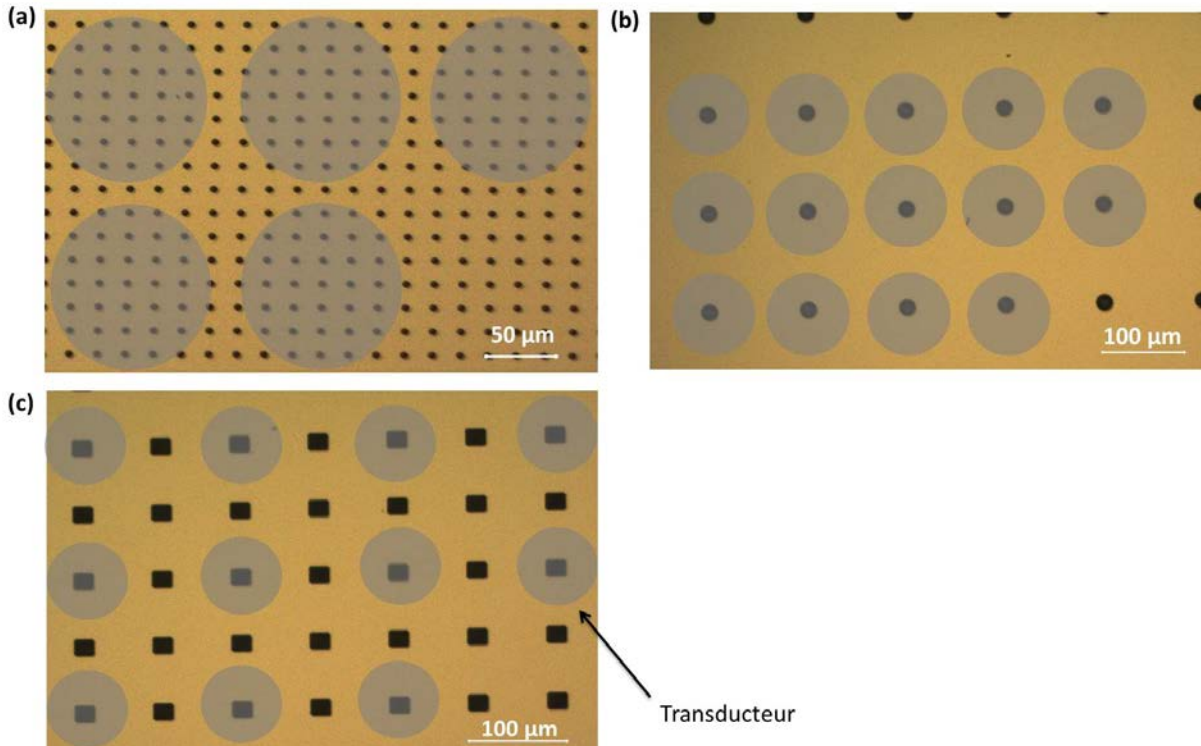


Figure III.21 Images en microscopie optique en vue de dessus de TSV circulaires de 5 μm (a) et 20 μm (b) de diamètre et carrés de 20 μm de côté (c) avec visualisation de la position des transducteurs en face arrière

Différentes dimensions ont été étudiées (Tab III-5). Pour le cas (a), chaque transducteur recouvre une trentaine de trous. La mesure du coefficient de réflexion est alors moyennée sur plusieurs trous. Pour les cas (b) et (c), la situation est différente avec une mesure très locale. Un transducteur est aligné sur un unique trou, il sera donc possible de connaître l'état de mouillage pour un seul trou. Chaque matrice de TSV est une matrice carrée de côté 2 mm.

Tab III-5 Dimensions des TSV

TSV circulaire				TSV carré	
(a)		(b)		(c)	
diamètre	profondeur	diamètre	profondeur	côté	profondeur
5 μm	54 μm	20 μm	93 μm	20 μm	95 μm

3. Deep Trench Isolation (DTI) et tranchées parallèles

On s'intéresse ici à des tranchées gravées dans le silicium : croisées de largeur nanométrique (DTI) et parallèles de largeur nanométriques et micrométriques (Figure III.22). Leur profondeur est micrométrique. Quelle que soit la situation, un transducteur couvrira plusieurs motifs.

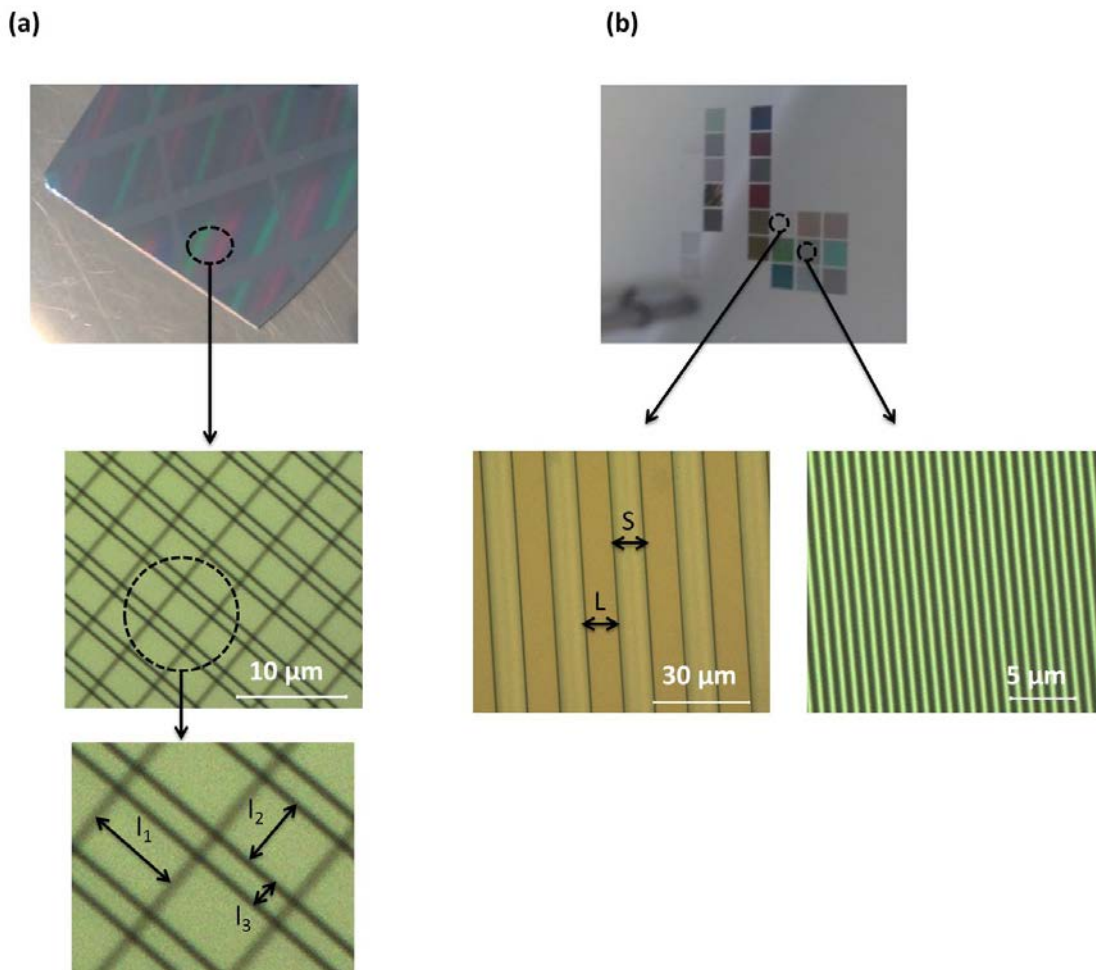


Figure III.22 Photographies et images de microscopie optique en vue de dessus des DTI (a) et des tranchées parallèles (b)

Tab III-6 présente les dimensions des DTI et Tab III-7 celles des tranchées parallèles. Chaque matrice DTI est une matrice rectangulaire de 2.5 cm par 1.6 cm et chaque matrice de tranchées parallèles est une matrice carrée de 3 mm de côté.

Tab III-6 Dimension des DTI

Silicium non gravé			Tranchée	
l_1	l_2	l_3	largeur	profondeur
4 μm	2.5 μm	0.7 μm	200 nm	4 μm

Tab III-7 Dimension des tranchées parallèles

L (largeur de ligne)	S (largeur de tranchée)	profondeur
350 nm	150 nm	4 μm
350 nm	350 nm	
350 nm	550 nm	
2 μm		
5 μm		
10 μm		

4. Trous nanométriques

Les trous nanométriques gravés dans de la silice sont les structures les plus petites étudiées. (Figure III.23). Un transducteur couvre alors un très grand nombre de motifs.

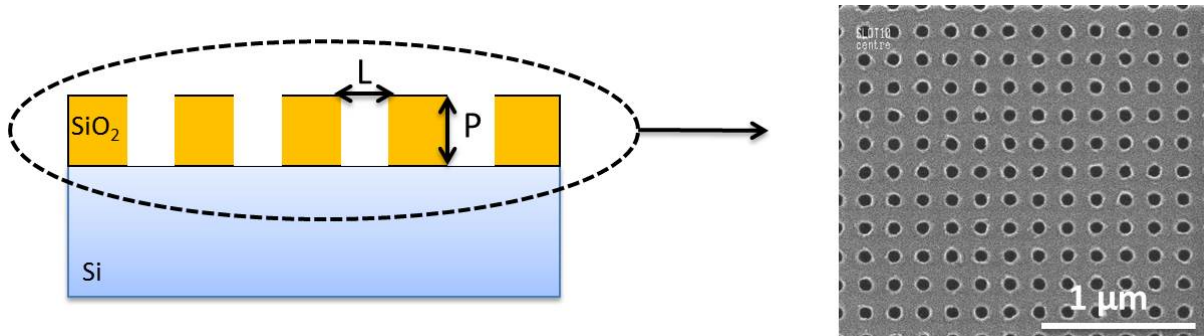


Figure III.23 Schéma et image MEB en vue de dessus des trous nanométriques

Tab III-8 présente les dimensions des trous nanométriques. Chaque matrice de trous est une matrice carrée de 1 cm de côté.

Tab III-8 Dimension des trous nanométriques

L (diamètre)	P (profondeur)
60 nm	400 nm
80 nm	590 nm

E. Liquides utilisés

Afin d'étudier l'influence de la tension superficielle du liquide sur l'état de mouillage ainsi que sur la vitesse d'empalement lorsqu'une cinétique est mesurable, différents mélanges eau / alcool ont été étudiés : eau / éthanol et eau / isopropanol (IPA). La gamme de tensions superficielles balayée pour ces deux mélanges est assez semblable (Figure III.24.a) bien que des valeurs plus faibles peuvent être atteintes pour les mélanges eau / IPA.

Le comportement acoustique des mélanges a aussi été comparé par la mesure du coefficient de réflexion sur un wafer lisse entre le silicium et le mélange (Figure III.24.b). Les variations observées sont dues aux variations de l'impédance acoustique du mélange $Z_{mélange}$ en fonction de sa teneur en alcool. On s'aperçoit à nouveau que les variations sont faibles entre les deux mélanges. On a :

$$r_{Si/liquide} = \frac{Z_{Si} - Z_{mélange}}{Z_{Si} + Z_{mélange}} \quad \text{avec} \quad Z_{mélange} = \rho_{mélange} c_{mélange} .$$

Avec $\rho_{mélange}$ et $c_{mélange}$ la masse volumique et la vitesse du son dans le mélange qui varient selon la concentration du mélange en alcool.

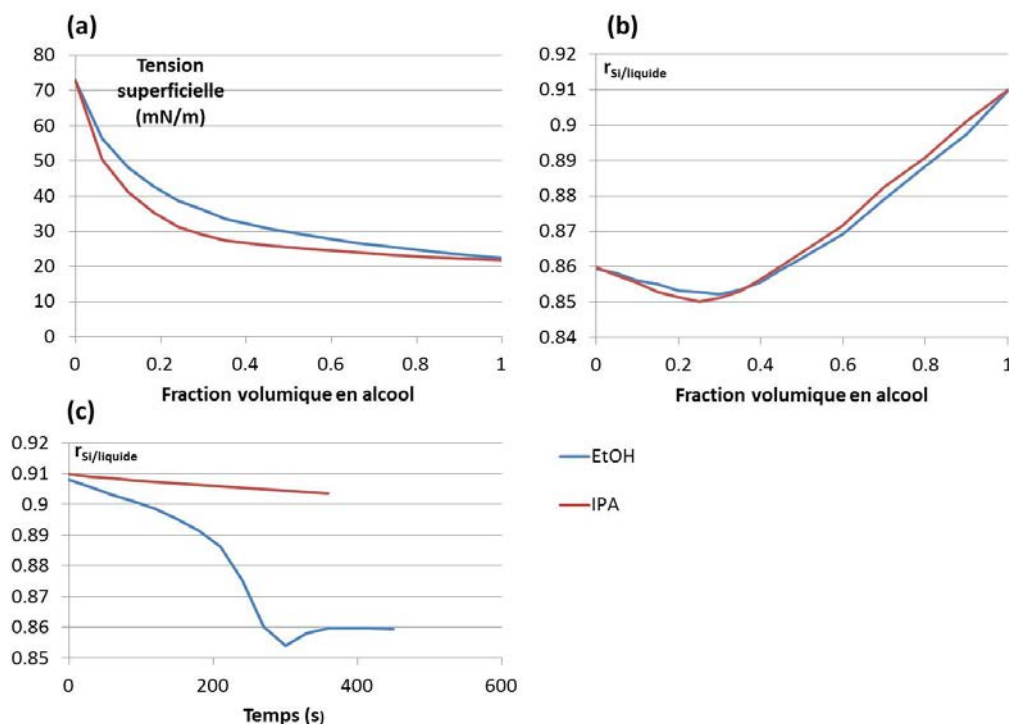


Figure III.24 Variations des propriétés des mélanges eau / éthanol et eau / isopropanol : tension superficielle [97] (a) et coefficient de réflexion sur une interface lisse entre le silicium et le liquide en fonction de la fraction volumique d'alcool (b) et du temps pour un alcool pur (c)

Pour des mesures sans cinétique, le choix du mélange aura alors peu d'importance. Sur la Figure III.24.c, l'évolution du coefficient de réflexion sur une interface lisse de silicium a été mesurée dans le temps après dépôt d'une goutte d'alcool pur qu'on laisse évaporer. L'adsorption d'eau venant de l'atmosphère conduit à la formation de mélanges eau / alcool qui est responsable des variations observées. En effet, le coefficient de réflexion décroît au cours du temps et finit même par atteindre la valeur de la réflexion sur l'eau ($r_{Si/eau} = 0.86$) pour le cas de l'éthanol. On observe alors que la variation de la mesure pour l'IPA est beaucoup plus faible (moins d'eau captée) : le caractère hygroscopique de l'éthanol est supérieur à celui de l'IPA. De plus, l'IPA étant légèrement moins volatil que l'éthanol, il s'évaporerait moins vite que l'éthanol lors de l'utilisation de mélanges eau / alcool. Ainsi, pour des mesures de cinétique, l'utilisation de mélanges eau / IPA sera préférable car lors d'un dépôt de goutte, la concentration du mélange en alcool est plus stable dans le temps.

F. Traitements de surface

Afin d'étudier l'impact de l'énergie de surface du matériau, différents traitements de surface ont été effectués sur les échantillons. Les traitements de surface sont : un plasma O_2 rendant l'échantillon très hydrophile, dépôt d'une monocouche d'hexamethyldisilazane (HMDS) légèrement hydrophobe et de perfluorodecyltrichlorosilane (PFTS) très hydrophobe.

1. Plasma O₂

Le traitement par plasma O₂ a pour but de nettoyer la surface de l'échantillon de tout résidu organique ayant pu se déposer sur les échantillons dû à une contamination par l'air et les différents procédés de fabrication des transducteurs. L'énergie du plasma va casser les liaisons organiques des différents résidus qui vont se transformer alors en plus petites molécules avec une faible pression de vapeur saturante permettant leur évacuation sous vide. L'élimination des résidus organiques combinée à un changement des terminaisons chimiques de la surface (groupes hydroxy -OH polaires recouvrent alors la surface) permettent d'avoir une surface extrêmement hydrophile (Figure III.25).

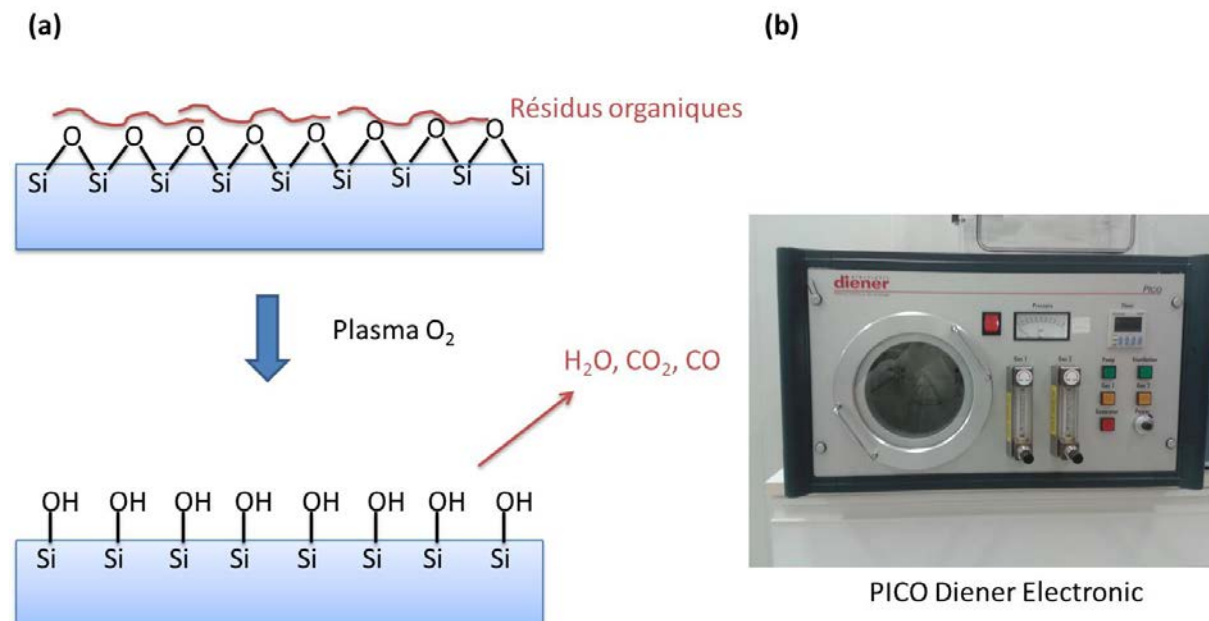


Figure III.25 Schéma du principe de nettoyage de surface par plasma O₂ (a) et photographie du bâti de nettoyage plasma (b)

Le plasma a été réalisé avec un bâti PICO (Diener electronic) avec les paramètres suivant (Tab III-9) :

Tab III-9 Paramètres utilisés pour réaliser le traitement par plasma O₂ des échantillons

Puissance	Pression O ₂	Temps
200 W	0.4 mbar	5 min

Après traitement, une surface lisse de silicium traitée présente un angle de contact à l'eau inférieur à 5°.

2. Traitement HMDS

Il s'agit de déposer sur la surface de l'échantillon une monocouche de HMDS (MicroChem) par silanisation en phase vapeur (Figure III.26). La silanisation consiste à remplacer les groupements -OH de la surface du silicium par des groupements de type -OSi-M (avec M un ou plusieurs groupes carbonés). Après avoir subi un traitement par plasma O₂, l'échantillon

est chauffé à 150 °C sur une plaque chauffante HP-200-Z-HMDS (Sawatec) dans une enceinte fermée. Une alternance de cycle mise à vide (10 s) / mise sous N₂ (10 s) est réalisée deux fois. Dans un réservoir externe, du N₂ barbotant dans le HMDS vaporise ce dernier qui est redirigé dans l'enceinte fermée pendant 3 minutes sous atmosphère de N₂. A la fin de cette étape, l'enceinte est remise sous N₂ et l'échantillon peut être retiré.

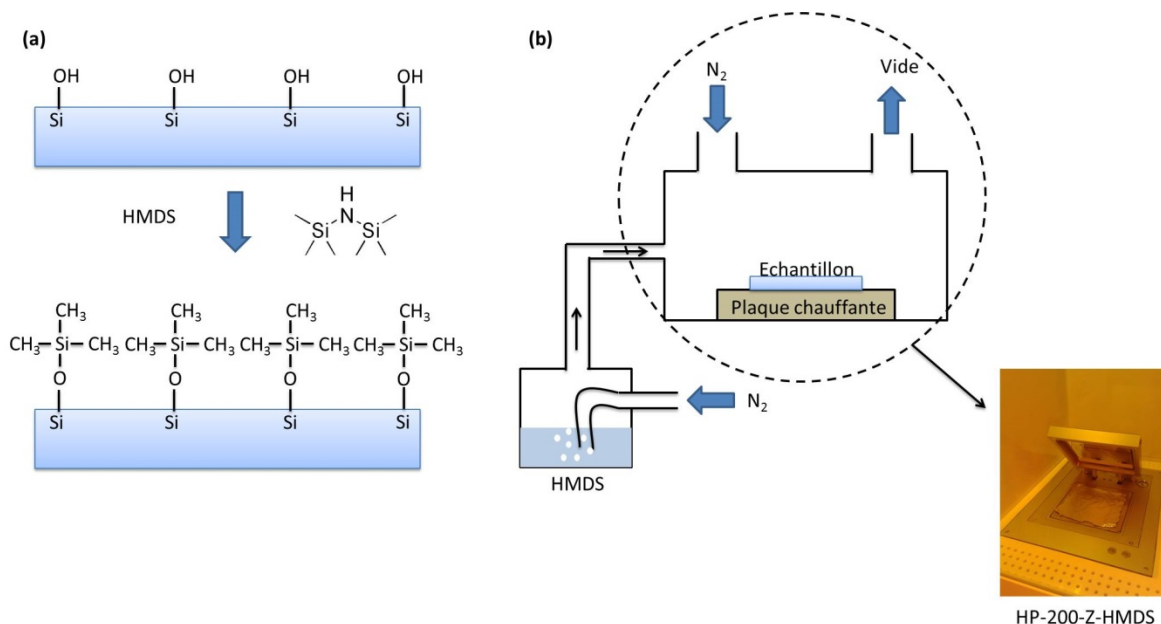


Figure III.26 Schéma du principe du traitement HMDS (a) et du procédé expérimental (b)

Après traitement, la surface lisse de silicium fonctionnalisée présente un angle de contact à l'eau de 70 °. Les groupements méthyle sont moins polaires que les groupements hydroxy d'où une affinité moindre avec l'eau.

3. Traitement PFTS

Le principe est identique au traitement HMDS (Figure III.27). Cependant l'échantillon n'est pas chauffé, l'entraînement du PFTS (ABCRC) se fait uniquement sous flux de N₂ (sans barbotage) et la durée du traitement est de 4h. Deux cycles vide (5 min) / N₂ (5 min) sont réalisés avant de traiter l'échantillon. Un piège à acides est également mis en place à la sortie de l'enceinte car de l'acide chlorhydrique se forme lors de la condensation du PFTS sur la surface (l'hydrolyse des groupements silane libère HCl).

Après traitement, la surface lisse de silicium fonctionnalisée présente un angle de contact à l'eau de 120 °. Les longues chaînes carbonées fluorées du PFTS rendent l'énergie de la surface très faible.

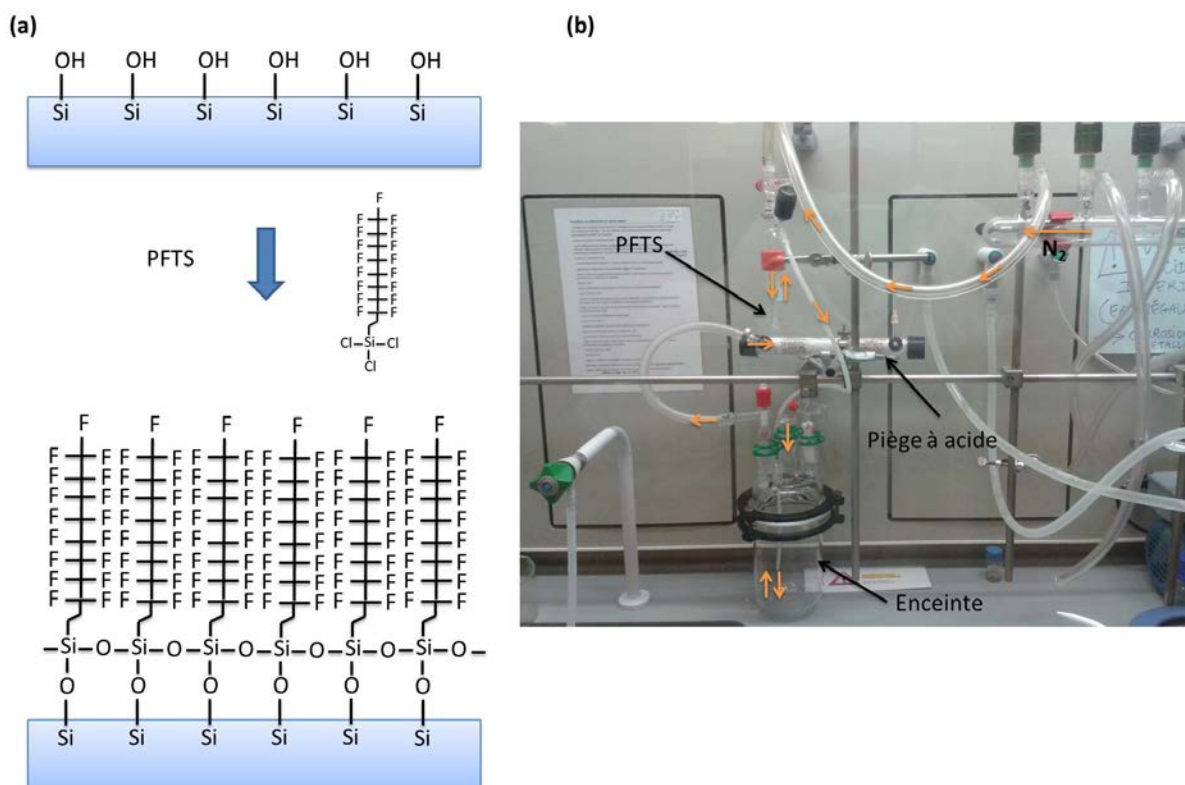


Figure III.27 Schéma du principe du traitement PFTS (a) et photographie du montage expérimental (b)

Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode de mesure du mouillage par réflectométrie acoustique haute fréquence a été présentée. On a vu que la détermination de l'état de mouillage d'une surface micro/nanostructurée était basée sur la mesure du coefficient de réflexion de l'onde acoustique sur la couche structurée recouverte de liquide. Le signal électrique fourni par le transducteur piézoélectrique devra être traité de façon différente en fonction des dimensions caractéristiques des structures par rapport à la longueur de l'onde acoustique émise et du matériau constitutif de la couche structurée. Les méthodes de fabrication des transducteurs, les dimensions des couches structurées à étudier ainsi que les liquides et les traitements de surface utilisés pour l'étude du mouillage des structures STMicronics ont également été présentés. Dans le chapitre suivant, on va développer deux modèles physiques permettant d'interpréter la valeur du coefficient de réflexion lorsque sa mesure ne permet pas de conclure directement sur l'état de mouillage.

Chapitre IV

Modélisation : interaction onde acoustique / surface structurée

A.	Etat de l'art : ondes acoustiques et interfaces structurées	108
1.	Longueur d'onde très grande devant les dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur).....	108
2.	Longueur d'onde plus grande ou comparable aux dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur)	112
3.	Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et grande devant les dimensions latérales de la texturation : modèle de Biot.....	114
4.	Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et plus grande ou comparable aux dimensions latérales de la texturation	116
B.	Modèle de réseau de diffraction : formule des milieux effectifs / moyenne ramenée.....	117
1.	Principe de Huygens-Fresnel.....	117
2.	Diffraction de Fresnel.....	119
3.	Diffraction de Fraunhofer.....	121
4.	Méthode de spectre angulaire	122
5.	Réseau de tranchées 2D	124
6.	Généralisation aux structures 3D apériodiques	127
7.	Validation.....	128
C.	Modèle par différences finies (modèle FDTD).....	129
1.	Intérêt de la méthode.....	129
2.	Principe de la méthode.....	130
3.	Définition des structures géométriques étudiées.....	132
4.	Equations de propagation discrétisées	133
5.	Conditions aux limites	135
6.	Conditions d'excitation.....	136
7.	Validation du modèle sur surface lisse.....	137
8.	Résultats généraux du modèle	139
	Conclusion	143

IV. Modélisation : interaction onde acoustique / surface structurée

L'objectif de la modélisation dans le cadre du travail de thèse est double. Il s'agit dans un premier temps de comprendre comment l'onde acoustique va interagir avec l'interface micro/nanostructurée entre le silicium et l'air en fonction du rapport entre la longueur d'onde et les dimensions caractéristiques des structures. Dans un second temps, il sera alors possible d'utiliser les modèles pour :

- Prédire les coefficients de réflexion de l'onde acoustique sur l'interface structurée en fonction des dimensions des structures et de l'état de mouillage
- Interpréter les résultats expérimentaux et mieux comprendre les comportements de mouillage observés.

On remarquera que la modélisation met ici en relation état de mouillage et réponse acoustique mais n'a pas pour but de prévoir la dynamique des fluides à l'intérieur de la texturation.

Deux cas différents sont alors envisagés : la longueur d'onde acoustique est plus grande ou plus petite que l'épaisseur de l'interface structurée entre le silicium et l'air. Dans le premier cas, une seule réflexion aura lieu sur l'interface structurée. Dans le second cas, des réflexions multiples et des modes de propagation différents peuvent apparaître dans les structures. Ces deux situations sont rencontrées de façon expérimentale : longueur d'onde plus grande dans le cas des trous nanométriques dans la silice et longueur d'onde plus petite dans le cas des DTI, TSV et tranchées parallèles micro/nanométriques. Il faut d'abord s'intéresser aux différents types de modèles déjà développés dans la littérature, découvrir par quels aspects ils peuvent convenir ou pas à nos situations puis développer nos propres modèles s'ils ne conviennent pas.

A. Etat de l'art : ondes acoustiques et interfaces structurées

1. Longueur d'onde très grande devant les dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur)

a. Modélisation de l'interface par des systèmes de ressorts

Ce type de modèle s'est surtout développé à partir des années 80 et a eu pour application première des simulations de CND pour déterminer la qualité d'adhésion entre deux matériaux [98], le type de défauts présents à leur interface [99] et également l'épaisseur de cette dernière [100]. Les premiers à avoir mis en place la base du formalisme sont Kendall, Tabor et Tattersall [101]. L'idée est relativement simple. Il s'agit de représenter l'interface entre deux matériaux par un système de ressorts placés en parallèle (Figure IV.1). La contrainte est supposée être transmise instantanément d'un bout à l'autre du système de ressorts (modèle quasi-statique). Cette hypothèse s'applique en considérant la longueur d'onde dans les deux

milieux grande par rapport à l'épaisseur de l'interface. La contrainte est alors supposée continue de part et d'autre du réseau de ressorts et se calcule comme la force de rappel d'un ressort et vaut :

$\tau_{\text{ressort}} = K_{\text{ressort}} (u_2(0, t) - u_1(0, t))$ avec K_{ressort} la constante de raideur équivalente surfacique, $u_1(0, t)$ et $u_2(0, t)$ les déplacements dans les matériaux 1 et 2 au niveau de l'interface.

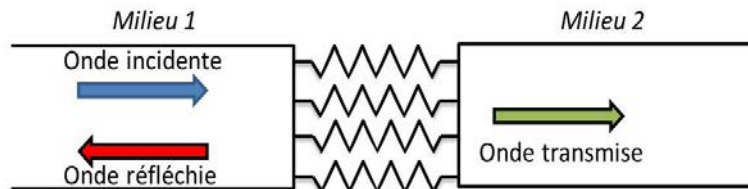


Figure IV.1 Schéma du système de ressorts modélisant l'interface

Par continuité de la contrainte, on obtient le coefficient de réflexion de l'onde R_{ressort} qui vaut :

$$R_{\text{ressort}} = \frac{(Z_2 - Z_1 + \frac{j\omega Z_1 Z_2}{K_{\text{ressort}}})}{(Z_1 + Z_2 + \frac{j\omega Z_1 Z_2}{K_{\text{ressort}}})}$$

On note que lorsque l'interface est infiniment rigide, on retrouve bien la valeur classique du coefficient de réflexion pour deux milieux parfaitement liés. R_{ressort} dépend également de la fréquence et le paramètre clé qui caractérise l'interface est K_{ressort} . C'est dans le calcul de K_{ressort} que réside toute la difficulté du modèle. Par exemple, dans le cas simple de deux matériaux en contacts, le coefficient de réflexion peut varier de façon significative selon la qualité du contact donc de la valeur de K_{ressort} (Figure IV.2.a). De façon pratique, cette loi peut être vérifiée expérimentalement en comparant les courbes théoriques de R_{ressort} pour différentes valeurs de K_{ressort} et la mesure expérimentale de R_{ressort} en mettant sous charge l'échantillon (plus la charge est importante, plus le contact sera bon, plus K_{ressort} sera grand) (Figure IV.2.b).

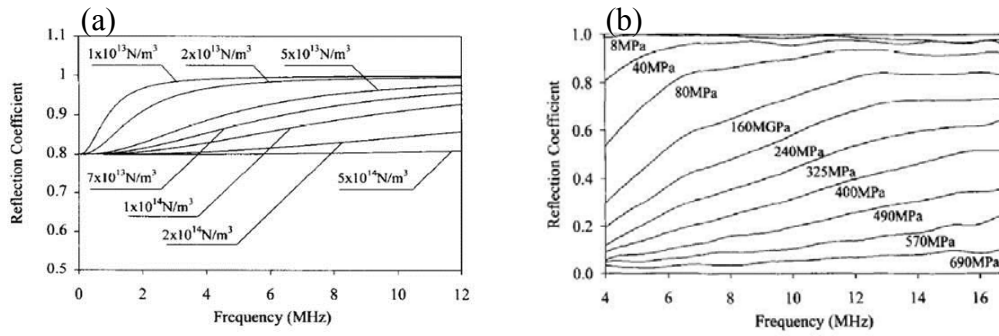


Figure IV.2 Variations théoriques du coefficient de réflexion entre deux plaques d'aluminium en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de K (a) variations expérimentales pour différentes charges de l'échantillon (b) [102]

On s'aperçoit que le comportement de R_{ressort} entre 4 MHz et 12 MHz est comparable entre la théorie et l'expérience à condition que la qualité du contact soit uniforme sur toute la section de l'interface. Ainsi, en réalisant l'expérience, il est possible de directement obtenir K_{ressort} par simple mesure de R_{ressort} [103].

Différentes approches théoriques permettent également de calculer K_{ressort} . Il est possible de le calculer dans une approximation statique du problème c'est-à-dire qu'on ne prend en compte que la pression statique à l'interface (sans la suppression de l'onde). Ainsi, la valeur de K_{ressort} ne dépend que des paramètres géométriques de l'interface (pas d'influence de l'onde). Dans ce type d'approche, K_{ressort} est obtenu en considérant des distributions moyennes de rugosité entre les deux solides et des déplacements moyens de l'interface en fonction de la pression appliquée entre les deux solides par exemple [104], [105]. Les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord. Cependant, ce type d'approche ne peut être appliqué que dans un cas de deux solides en contacts en l'absence d'autres matériaux à l'interface.

Le calcul du travail énergétique de la contrainte statique à l'interface permet également d'obtenir la valeur de K_{ressort} lorsqu'on considère une interface contenant des inclusions solides, liquides ou gazeuses. K_{ressort} dépendra alors aussi des paramètres géométriques des inclusions et de leur nombre. Dans ces types de situations, le modèle de ressorts est complété en tenant compte de l'inertie de l'interface en ajoutant une masse à chaque ressort. On est alors en présence d'un réseau de masses / ressorts en parallèle et la valeur du coefficient de réflexion R_{ressort} est donc changée [106] en $R_{\text{masse/ressort}}$. D'après Thompson, après application du principe fondamental de la dynamique sur la masse équivalente surfacique de l'interface, on a :

$$R_{\text{masse/ressort}} = \frac{\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \left(1 - \frac{m_i \omega^2}{4K_{\text{ressort}}}\right) + j\omega \left(\frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)K_{\text{ressort}}} - \frac{m_i}{Z_1 + Z_2}\right)}{\left(1 - \frac{m_i \omega^2}{4K_{\text{ressort}}}\right) + j\omega \left(\frac{Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)K_{\text{ressort}}} + \frac{m_i}{Z_1 + Z_2}\right)}$$

Avec m_i la masse équivalente de l'interface :

$$m_i = \int_0^d (\rho_i - \rho) dx .$$

Où ρ_i est la masse volumique moyenne en x dans le plan de l'interface, ρ la masse volumique du matériau dans lequel se propage l'onde incidente et d l'épaisseur de l'interface.

La masse m_i est facilement calculable pour des géométries d'inclusion simples. Dans le cas de bulles présentes à l'interface, il est alors imaginable de déterminer leur pourcentage surfacique à partir de la mesure expérimentale du coefficient de réflexion [107]. Si des liquides sont présents à l'interface, le modèle de masses / ressorts peut être affiné pour mieux s'approcher des résultats expérimentaux en incluant sur chaque ressort un élément dissipatif prenant en compte les coefficients de viscosité du fluide [108].

Le modèle de Thompson (masses / ressorts) a été directement appliqué dans le cas d'interfaces structurées Si / eau en état Cassie. Pour une géométrie de tranchées micrométriques, le modèle est difficilement applicable à cause de la géométrie qui rend difficile le calcul de K_{ressort} [109]. Pour un réseau de trous circulaires micrométriques, le calcul de K_{ressort} est possible en considérant que chaque trou se comporte comme un baffle lors du passage de l'onde acoustique dans l'interface [82]. La surface libre du liquide devient une membrane vibrante et le trou une cavité résonante. La transmission est étudiée expérimentalement et le coefficient de transmission théorique est calculé en fonction de la fraction surfacique de trous ε_t (Figure IV.3).

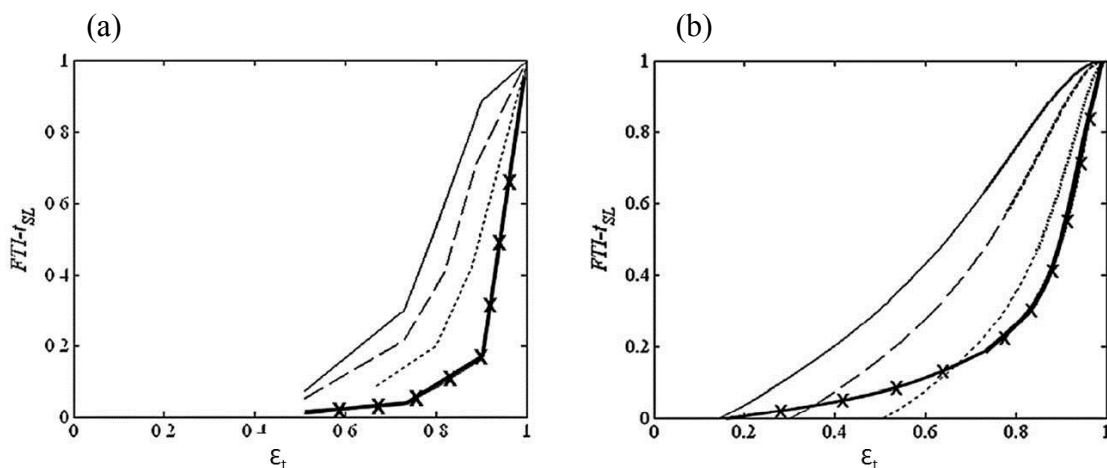


Figure IV.3 Comparaison entre coefficients de transmission théoriques (a) et mesurées (b) en fonction de ε_t à 1 MHz (courbe avec 'x') et 5 MHz (courbes fines) pour des trous de profondeur 30 μm et de diamètre 30 μm (—), 20 μm (- - -) et 10 μm (. . .) [82]

Les variations des coefficients de transmission en fonction de la fraction surfacique de trous sont assez proches entre théorie et expérience.

Modéliser l'interface par un système de masses / ressorts pourrait sembler être une bonne stratégie pour notre situation. En effet, il est possible dans de nombreux cas de calculer la raideur équivalente ainsi que la masse équivalente de l'interface. Ce modèle peut même être utilisé dans le cas d'une interface structurée. Cependant, il n'est applicable que lorsque les dimensions caractéristiques de la texturation sont très petites devant la longueur d'onde. Dans le dernier exemple, les dimensions des trous sont de l'ordre de la dizaine de micromètres pour une longueur d'onde dans le silicium de l'ordre du millimètre soit un facteur 100. Or pour nos structures, les longueurs d'onde sont de l'ordre du micromètre pour des texturations de dimensions de l'ordre du micromètre voire de la centaine de nanomètres (facteur 1 ou 10). De plus, le modèle traduit surtout une tendance générale qui est certes en accord avec l'expérience mais la précision sur le calcul est trop faible. Expérimentalement, des variations sur le centième et le millième du coefficient de réflexion sont significatives. Cette précision n'est pas atteignable avec ce modèle (Figure IV.3). Il n'est donc pas possible de l'utiliser pour modéliser correctement notre situation.

2. Longueur d'onde plus grande ou comparable aux dimensions caractéristiques de la texturation (largeur, épaisseur)

a. Modèle de diffusion / réseau de diffraction

Pour cette approche, on considère que chaque motif de la texturation va vibrer et émettre une onde dans toutes les directions (onde diffusée) au passage de l'onde acoustique. Depuis les travaux de Rayleigh (1842-1919), énormément de théoriciens se sont intéressés aux problèmes de diffusion des ondes et de nombreux modèles ont été développés. Le but ici n'est pas d'étudier chaque modèle en détail mais de voir quelles sont les limites de ce type de modèle par rapport à notre situation.

En ce qui concerne la diffusion d'ondes acoustiques par une interface structurée, deux approches peuvent être utilisées. La première consiste à étudier le champ réfléchi par des inclusions (solides ou bulles) à l'interface entre deux milieux différents. Chaque inclusion diffuse l'onde incidente au passage de cette dernière par l'interface. Le champ diffusé par chaque inclusion est calculable de façon analytique dans le cas de milieux isotropes (et en négligeant les conversions de modes). Pour le calcul du champ total réfléchi, il faut sommer les contributions de chaque motif diffusant [110]. Pour un modèle plus complet, il faut tenir compte de l'interaction acoustique entre motifs (diffusion multiple) par une approche de type éléments finis par exemple (BEM : Boundary Element Method) [111]. Dans toutes ces situations, les longueurs d'onde sont grandes devant les dimensions des inclusions (et leurs espacements en cas de diffusion multiple). Comme pour le modèle de ressorts, la précision des résultats par rapport à la théorie n'est pas très bonne. La tendance générale de variation du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence est observée mais pas de façon assez précise pour notre situation.

La seconde approche consiste à calculer de façon exacte le champ acoustique réfléchi par une surface solide avec une texturation particulière entre un milieu solide et fluide en prenant en compte la courbure locale de l'interface. De nombreuses méthodes mathématiques de résolution sont utilisées selon les cas. La typographie de la surface peut varier

sinusoïdalement [112], [113] en dents de scie [114], [115] ou de façon aléatoire [116]. Souvent le fluide utilisé est de l'air mais le calcul se fait aussi avec des liquides. L'onde incidente est considérée dans le fluide [117], [118] ou dans le milieu solide (notre situation) [119], [120]. Dans tous ces cas de figure, les dimensions des motifs diffusants ainsi que les périodes spatiales de la texturation sont de l'ordre de la longueur d'onde. A nouveau, les tendances affichées pour le comportement de l'onde à la réflexion sont en assez bon accord avec l'expérience mais la précision est aussi limitée. Le point véritablement pénalisant pour notre étude dans ce type de modèle est le fait que les variations de la hauteur de la texturation ne doivent pas être trop brutales sinon le calcul n'est plus possible [121]. Or dans notre cas de figure, les motifs (trous ou tranchées) ont des flancs à 90° par rapport au plan de l'interface, ce qui rend le calcul a priori impossible. De plus, dans chaque cas où du liquide est présent, l'imprégnation est complète, ce qui rendrait possible l'étude du mouillage en état Wenzel mais pas en état Cassie.

b. Approche phononique

L'interface structurée peut être vue comme un réseau phononique. Il s'agit d'une structure périodique composée de matériaux ayant des propriétés élastiques distinctes. Pour certaines bandes de fréquences le passage de l'onde acoustique à travers la structure est impossible (bandes interdites) ou la transmission de l'onde est améliorée dans certains cas. Ce type de structures peut être intéressant à étudier car ces phénomènes se produisent pour des longueurs d'onde grandes ou du même ordre de grandeur que la taille des structures. Les domaines d'application de ces métamatériaux peuvent être très variés. Ils sont utilisés pour mettre au point des lentilles acoustiques [122], des murs anti bruits [123] ou améliorant le passage du son [124] voire des essais de camouflage acoustique d'objets (invisibilité au sonar) [125]. Pour la majorité des modèles analytiques développés, l'étude est réalisée en considérant la propagation de l'onde acoustique dans l'air et traversant un milieu solide contenant des trous [126], [127], [128] ou des tranchées [129]. Les paramètres géométriques ainsi que la densité des structures ont un impact direct sur la réponse acoustique et la formation des bandes interdites [130]. On note également que, souvent, la propagation de l'onde est étudiée dans le plan du réseau et non dans la direction perpendiculaire à celui-ci [131]. On voit que pour tous ces cas différents, cela ne correspond pas à notre problème. Dans notre situation, l'onde se propage dans le silicium et arrive perpendiculairement sur l'interface. Une étude a cependant été réalisée dans du silicium où un modèle par différences finies FDTD a été mis au point pour caractériser la transmission d'une onde longitudinale à travers des piliers, de dimensions inférieures aux longueurs d'onde, reliant deux plaques de silicium (Figure IV.4).

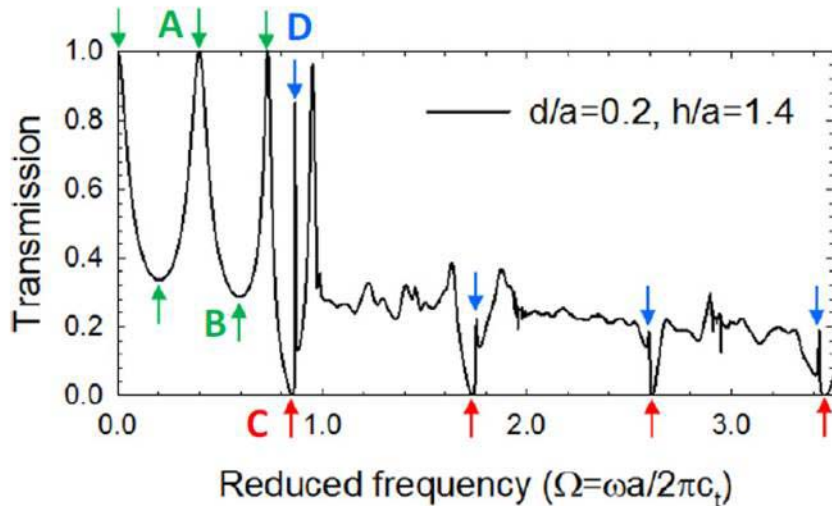


Figure IV.4 Variations de la transmission d'une onde longitudinale à travers un réseau de piliers de silicium reliant deux plaques de Si (d : pas du réseau, a : largeur du pilier, h : hauteur du pilier) [131]

Des maxima et des minima de transmission apparaissent en fonction de la fréquence. L'étude a aussi été faite en faisant varier les paramètres géométriques du réseau. On voit alors que ces extrema apparaissent pour des fréquences différentes. Ce type de modèle pourrait directement être exploité pour notre cas de figure en adaptant les milieux (prise en compte des liquides sur le silicium, infiltration des liquides dans la texturation) mais ne permet pas d'expliquer de façon immédiate les formules des coefficients de réflexion pour des longueurs d'ondes grandes devant toutes les dimensions de la texturation (Eq III.1 et Eq III.2).

3. Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et grande devant les dimensions latérales de la texturation : modèle de Biot

Quelques auteurs (par exemple [132]) utilisent avec succès la théorie de Biot pour modéliser la propagation d'ondes ultrasonores dans du silicium micro/nanostructuré. On va décrire brièvement cette théorie et la discuter en vue d'une application pour notre cas.

La propagation d'ondes dans les milieux poreux, constitués d'une phase solide poreuse, saturée d'une phase fluide, a été modélisée par Biot [133], [134] dans les années 1956 sous les hypothèses suivantes : les deux phases sont homogènes et isotropes, les pores sont communicants, la longueur d'onde est grande devant la taille des pores et les amplitudes sont suffisamment faibles pour traiter le problème en acoustique linéaire.

La propagation d'une onde acoustique dans ce type de milieu engendre différents types de couplages entre les phases solide et fluide. Des constantes élastiques P_b , R_p et Q_b sont respectivement attribuées à la phase solide, fluide et au couplage entre les deux.

Les valeurs des constantes élastiques P_b , R_p et Q_b dépendent des modules d'incompressibilité K_s , K_f et K_b des phases solide, fluide, et du milieu poreux «vide», ainsi que du module de cisaillement G_b du milieu poreux «vide». D'importants travaux (par exemple [135]) ont été effectués pour les évaluer. Un autre paramètre décrivant le milieu est la porosité qui représente le ratio du volume des pores sur le volume total. Biot montre que

trois ondes peuvent se propager dans le milieu : une onde longitudinale dite lente de vitesse v_l , une onde longitudinale dite rapide de vitesse $v_r > v_l$ et une onde transversale de vitesse v_t .

Dans notre cas, il est possible d'imaginer que le milieu de propagation se compose d'un substrat de silicium (homogène), d'une couche poreuse de silicium micro/nanotexturée et d'un milieu fluide illimité (air ou eau).

L'onde longitudinale, émise dans le silicium se propagera jusqu'à la couche poreuse où elle sera en partie réfléchiée et en partie transmise en ondes lente et rapide avec r_l^{SiP} , t_l^{SiP} et t_r^{SiP} les coefficients de réflexion et de transmission respectifs. Ces coefficients peuvent être calculés en utilisant les conditions de continuités de la contrainte normale et tangentielle dans le cas où l'interface est imperméable.

Les deux ondes longitudinales lente et rapide se propageront dans la couche poreuse texturée pour atteindre l'interface avec le fluide extérieur. Chacune de ces ondes seront en partie transmises avec les coefficients de transmission t_l^{pf} et t_r^{pf} , et en partie réfléchiées. L'onde lente peut lors de sa réflexion sur l'interface fluide être en partie convertie en onde rapide, et réciproquement pour l'onde rapide. Les coefficients de réflexion r_{ll}^f , r_{lr}^f , r_{rl}^f , r_{rr}^f associés à ces réflexions peuvent être calculés en utilisant les conditions de continuités de la contrainte normale et tangentielle dans le cas où l'interface est totalement perméable.

Ces ondes réfléchiées finiront par atteindre l'interface entre le milieu poreux et le silicium et seront à nouveau partiellement réfléchiées et transmises. Deux nouveaux coefficients de transmission apparaissent, t_l^{pf} et t_r^{pf} , ainsi que les quatre coefficients de réflexion r_{ll}^{Si} , r_{lr}^{Si} , r_{rl}^{Si} et r_{rr}^{Si} à l'interface entre le milieu poreux et le silicium. Ils peuvent à nouveau être calculés en utilisant les conditions de continuités dans le cas où l'interface est imperméable.

La Figure IV.5, pour laquelle les vecteurs d'ondes ont été inclinés pour plus de clarté bien qu'on traite d'ondes en incidence normale, synthétise ces notions.

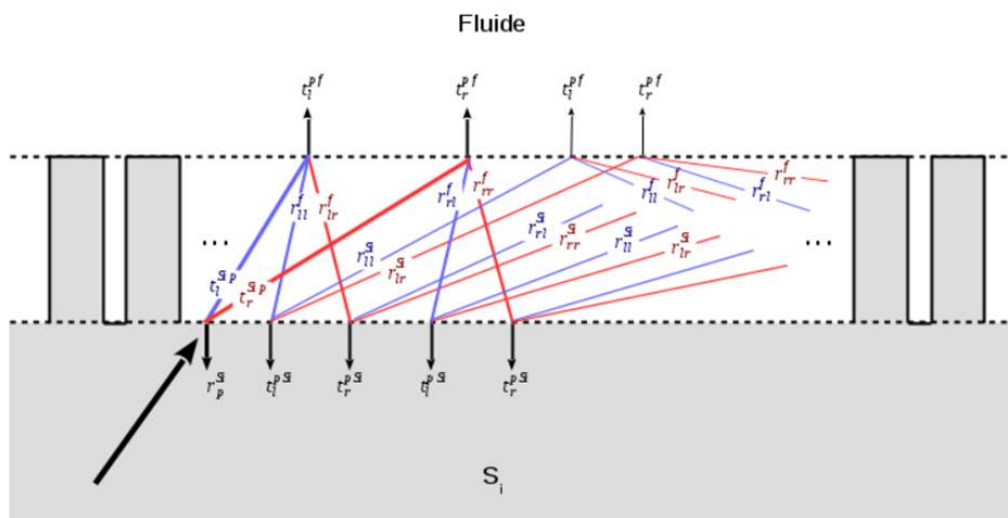


Figure IV.5 Schéma de la propagation d'une onde acoustique dans une interface micro/nanotexturée régie par la théorie de Biot

Les nombres d'ondes et les coefficients de réflexion et de transmission peuvent être calculés afin d'obtenir le coefficient de réflexion global de la couche nanostructurée.

De nombreux auteurs ont pu valider le modèle de Biot [136], [137] et les équations de continuités aux interfaces [138], [139]. Des modèles de propagation dans des structures multicouches contenant des couches poreuses ont également été réalisés [140].

Si ce modèle paraît intéressant, on a pu remarquer qu'il est souvent difficile de connaître avec la précision souhaitée les valeurs à attribuer aux constantes élastiques de Biot. On pourrait obtenir les propriétés du milieu « vide » par une mesure effectuée dans l'air. Dans ce cas, il est admis [140] que ne se propagera dans le milieu poreux qu'une onde longitudinale de célérité

$$v_l^2 = \frac{K_b + \frac{4}{3}G_b}{(1-\beta)\rho_s} \text{ et une onde transversale de célérité } v_t^2 = \frac{G_b}{(1-\beta)\rho_s} \text{ avec } \rho_s \text{ la masse}$$

volumique de la phase solide. Leur mesure permet d'évaluer K_b et G_b si la porosité est connue.

Cependant, dans notre cas, les transducteurs sont réalisés par dépôt de ZnO et ne génèrent pratiquement que des ondes longitudinales et les couches poreuses peuvent être inférieures ou de l'ordre de la longueur d'onde. Cela rend difficile la séparation des échos et l'évaluation des constantes K_b et G_b sera donc difficile voire impossible à réaliser correctement. De plus, le substrat est en silicium, milieu non isotrope, pour lequel la théorie qu'on vient de présenter ne s'applique pas rigoureusement. La théorie pour des milieux non isotrope existe [141] mais est beaucoup plus compliquée. On se tournera donc vers un autre type de modèle.

4. Longueur d'onde petite devant l'épaisseur et plus grande ou comparable aux dimensions latérales de la texturation

On va considérer ici que l'onde se propage dans la partie solide de l'interface (espace de silicium entourant les trous ou les tranchées). Ce type de modèle est utilisable si la profondeur de la texturation est grande devant les longueurs d'onde utilisées. Pour une interface de trous aucun modèle analytique n'a été mis en avant dans la bibliographie. Pour les tranchées, la situation est identique cependant on peut imaginer un modèle théorique qui rendrait compte de la situation : propagation de l'onde dans les « murs » séparant les tranchées.

En effet, le modèle d'une onde se propageant dans une plaque solide d'épaisseur finie mais d'extension infinie entourée d'air existe. Il s'agit des ondes de Lamb (ou ondes de plaque) présentées dans le chapitre II. Ce type d'onde est principalement utilisé pour le contrôle et la détection de défauts (CND) [90], [89], [91]. Le calcul théorique des différents modes de vibration ainsi que des amplitudes de chaque mode est connu [87]. L'idée est alors de modéliser la propagation de l'onde dans une seule plaque puis de périodiser la solution afin de reconstruire la solution pour le réseau de tranchées. Cependant le calcul usuel se fait pour des dimensions latérales de plaques infinies. Lorsque les dimensions sont finies, le calcul devient très complexe. L'obtention des coefficients de réflexion de façon analytique sur l'extrémité de

la plaque pour chaque mode est le premier problème majeur [142], [143]. Le second problème est le calcul des modes en état Wenzel. En effet, lorsque du liquide est présent autour de la plaque, l'onde va rayonner de l'énergie dans le liquide. Le calcul a été fait mais uniquement dans le cas d'une plaque infinie [144]. La mise au point d'un tel modèle semble certes possible mais demanderait beaucoup de temps à développer. Ainsi, il est plus raisonnable de se tourner vers des modèles de type « éléments / différences finis » pour modéliser la propagation des ondes dans de telles structures comme ce qui a déjà été fait dans le cadre de l'étude du mouillage de micro-piliers [84].

Aucun des modèles présentés n'offre donc de résultats satisfaisants pour notre étude. Dans la suite, deux types de modèles permettant de calculer les coefficients de réflexion acoustiques théoriques sur une interface texturée en fonction de l'état d'empalement du liquide vont être développés. Dans le cas où les longueurs d'onde utilisées sont plus grandes que toutes les dimensions caractéristiques de l'interface, un modèle de diffraction sera utilisé. Dans le cas où l'épaisseur de la texturation est plus grande ou comparable aux longueurs d'onde, un modèle par différences finies (FDTD) sera appliqué.

B. Modèle de réseau de diffraction : formule des milieux effectifs / moyenne ramenée

Il s'agit ici de développer un modèle similaire aux modèles de réseaux de diffraction mais en faisant quelques hypothèses simplificatrices du problème :

- Seuls les déplacements longitudinaux sont considérés.
- L'incidence sur le réseau est purement normale (diffraction de la source négligée).
- Tous les matériaux sont isotropes.
- La propagation de la déformation dans le réseau se fait à la vitesse de l'onde longitudinale dans le matériau brut (seul le mode longitudinal est considéré).

Le transducteur émet une onde plane purement longitudinale qui se propage en direction du réseau de tranchées / trous. Chaque ouverture va alors diffracter l'onde incidente. En prenant en compte toutes les contributions des tranchées / trous au champ acoustique, il se forme un réseau de diffraction. L'onde est d'abord diffractée par la surface basse du réseau puis par la surface haute. Les deux champs diffractés sont sommés au niveau du transducteur pour obtenir le champ total. Avant de considérer la diffraction par un réseau, on s'intéresse dans un premier temps à la diffraction par un unique motif. On note que les calculs se feront dans le cas de la transmission d'une onde à travers un motif et qu'ils resteront valables dans le cas d'une réflexion.

1. Principe de Huygens-Fresnel

Enoncé dans le cadre de l'optique ondulatoire, ce principe peut s'appliquer également à l'acoustique. Le champ de contrainte sera considéré ici à la place de l'état vibratoire de la

lumière. La première contribution à ce principe est celle de Huygens en 1690 : tout point atteint par l'onde dite incidente se comporte comme une source secondaire rayonnant une ondelette sphérique (Figure IV.6).

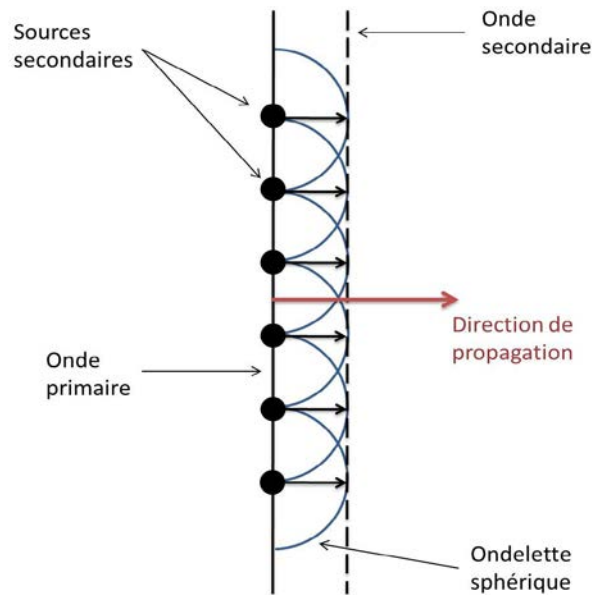


Figure IV.6 Schéma illustrant la propagation d'une onde selon le principe de Huygens

Puis Fresnel en 1815 ajoute : l'état vibratoire de l'ondelette sphérique est proportionnel à celui de l'onde incidente au point considéré ; l'état vibratoire résultant en un point M situé en aval résulte de l'interférence de toutes ces ondelettes. La combinaison des deux contributions permet alors d'expliquer les phénomènes de diffraction d'une onde acoustique par une pupille diffractante (Figure IV.7).

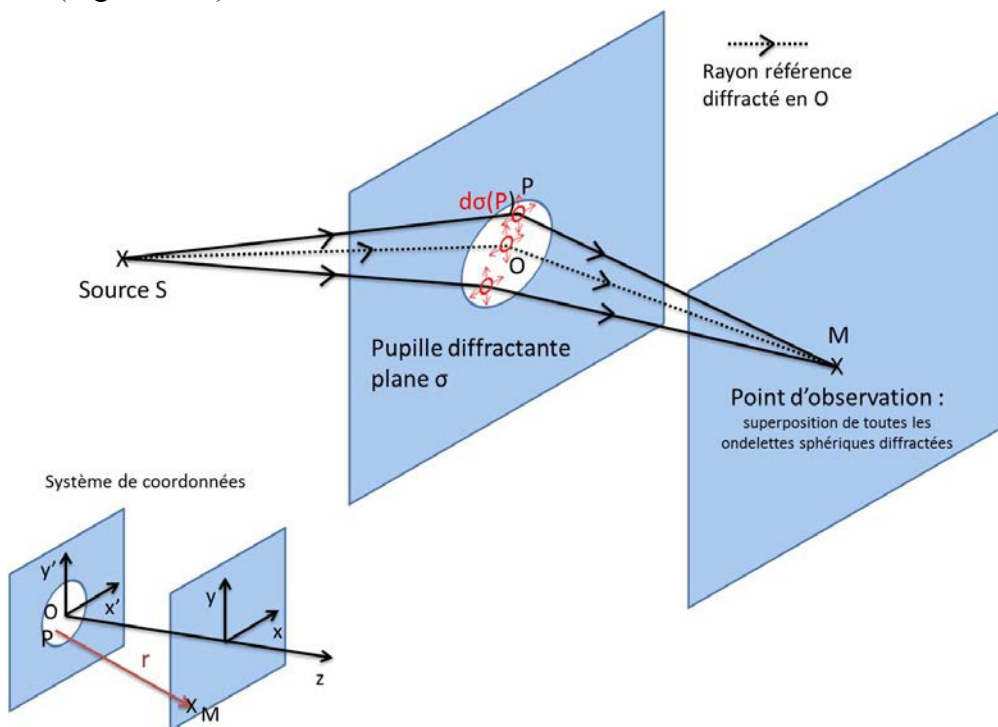


Figure IV.7 Schéma d'une pupille diffractante illustrant le principe de Huygens-Fresnel

La contrainte au point $M(x,y,z)$ situé à une distance r du point P , $\tau(M)$, vaut alors :

$$\tau(M) = \iint_{\sigma} d\tau_p(M).$$

Avec $d\tau_p(M)$ la contribution à $\tau(M)$ de l'élément surfacique diffractant $d\sigma(P)$.

La contrainte en M s'écrit (formule de Rayleigh-Sommerfeld [145]) :

$$\tau(x, y, z) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) \frac{e^{jkr}}{r^2} z \left(\frac{j2\pi}{\lambda} + \frac{1}{r} \right) dx' dy' \text{ avec } k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

En considérant que le plan d'observation du champ se situe à une distance du plan de diffraction supérieure à plusieurs longueurs d'onde, la contrainte se simplifie :

$$\tau(x, y, z) = \frac{1}{2\pi} \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) \frac{e^{jkr}}{r^2} z \left(\frac{j2\pi}{\lambda} \right) dx' dy' = \frac{z}{j\lambda} \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) \frac{e^{jkr}}{r^2} dx' dy'. \quad \text{Eq IV.1}$$

La solution analytique de cette équation n'est pas calculable dans le cas général.

Dans la suite, deux cas rencontrés fréquemment seront dégagés : la diffraction de Fresnel permettant l'observation du champ diffracté à distance finie du plan de diffraction et la diffraction de Fraunhofer lorsque la distance d'observation est considérée comme infinie.

2. Diffraction de Fresnel

L'équation Eq IV.1 peut se simplifier en appliquant les approximations de Fresnel.

En notant de façon différente la distance r , on a :

$$r = \sqrt{\rho^2 + z^2} \text{ avec } \rho^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2.$$

$$r = z \sqrt{1 + \frac{\rho^2}{z^2}} = z \left[1 + \frac{\rho^2}{2z^2} - \frac{1}{8} \left(\frac{\rho^2}{z^2} \right)^2 + \dots \right] = z + \frac{\rho^2}{2z} - \frac{\rho^4}{8z^3} + \dots$$

On insère alors ce développement de Taylor dans l'exponentiel de l'équation Eq IV.1. Pour négliger les termes d'ordre supérieur ou égal à 3, on doit avoir :

$$k \frac{\rho^4}{8z^3} \ll 2\pi \text{ soit } \frac{\rho^4}{z^3 \lambda} \ll 8 \text{ soit } \tan^4(\theta_{Fre}) \ll \frac{8\lambda}{z} \text{ pour tout } x, x', y, y'.$$

Avec θ_{Fre} défini par $\tan(\theta_{Fre}) = \frac{\rho}{z}$.

Cette inégalité est de la condition de Fresnel. La contrainte vaut alors dans le cadre de cette approximation τ_{Fre} :

$$\tau_{Fre}(x, y, z) = \frac{e^{jkz}}{j\lambda z} \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) e^{\frac{jk}{2z}[(x-x')^2 + (y-y')^2]} dx' dy'.$$

Il s'agit alors de vérifier si la condition de Fresnel est vérifiée pour notre situation. Les motifs diffractant sont les zones gravées dans le silicium (trous / tranchées) et les espaces non gravés entre ces zones. Le champ acoustique diffracté se propage vers le transducteur situé dans le plan (x, y) .

Le cas le plus critique (Figure IV.8) pour vérifier l'inégalité correspond à l'observation du champ acoustique sur un bord de transducteur pour un motif diffractant avec l'angle maximal $\theta_{Fre,max}$ associé aux distances r_{max} , ρ_{max} et pour une fréquence maximale utilisée de 5 GHz (longueur d'onde la plus petite λ_{min} correspondante à la fréquence de résonance maximale du transducteur qu'on peut obtenir). Dans cette situation, ρ_{max} correspond au diamètre du transducteur.

L'inégalité se transforme alors :

$$\rho_{max} \ll 282 \mu\text{m}.$$

Les transducteurs utilisés ont un diamètre de 100 μm pour notre étude et un diamètre pouvant atteindre 1 mm pour l'étude du mouillage sur des nano-piliers présentée au chapitre I. L'approximation de Fresnel n'est donc pas utilisable et la valeur du champ ne sera pas calculée par cette méthode.

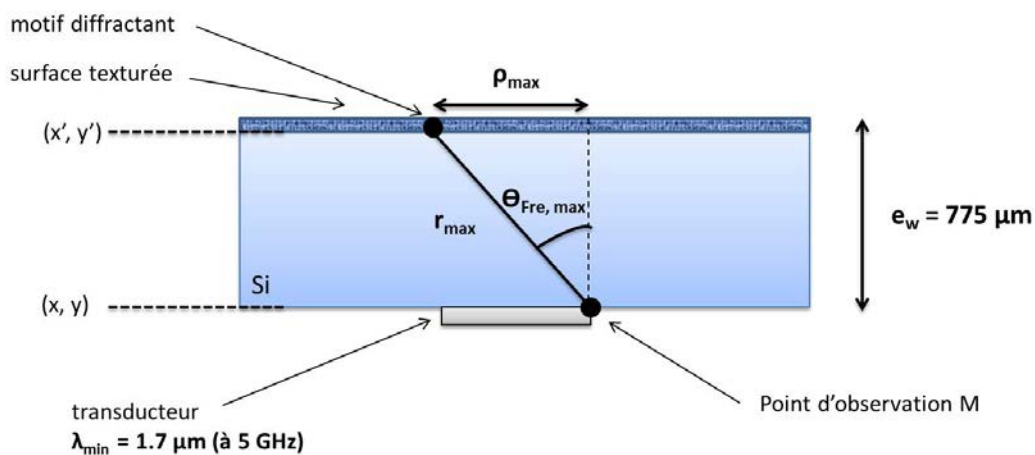


Figure IV.8 Schéma illustrant les paramètres utilisés dans le calcul de l'approximation de Fresnel

3. Diffraction de Fraunhofer

La diffraction de Fraunhofer est un cas particulier de la diffraction de Fresnel où la source et le point d'observation sont rejetés à l'infini ce qui revient alors à considérer des ondes planes (Figure IV.9). On se place dans le cas d'une incidence normale sur le motif comme dans notre cas. On a vu dans la partie précédente que l'approximation de Fresnel n'était pas utilisable pour notre étude donc la diffraction de Fraunhofer non plus. Cependant l'étude de la diffraction de Fraunhofer permet d'introduire le formalisme mathématique utilisé par la suite.

On réécrit d'abord τ_{Fre} :

$$\tau_{Fre}(x, y, z) = \frac{e^{jkz}}{j\lambda z} e^{jk\left(\frac{x^2+y^2}{2z}\right)} \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) e^{-j\left(k\frac{x}{z}x' + k\frac{y}{z}y'\right)} e^{jk\left(\frac{x'^2+y'^2}{2z}\right)} dx' dy'.$$

Plusieurs remarques peuvent être faites en considérant z tendant vers l'infini :

- $e^{jk\left(\frac{x^2+y^2}{2z}\right)}$ tend vers 1.
- $k_x = k \frac{x}{z} = 2\pi u$ (avec $u = \frac{x}{\lambda z}$) la projection du vecteur d'onde k sur l'axe x et $k_y = k \frac{y}{z} = 2\pi v$ (avec $v = \frac{y}{\lambda z}$) la projection du vecteur d'onde k sur l'axe y (u et v sont appelées fréquences spatiales). Les angles $\frac{x}{z} = \theta_x$ et $\frac{y}{z} = \theta_y$ définissent les directions d'observation.
- Le champ dans le plan du motif $\tau(x', y', 0)$ peut s'écrire : $\tau(x', y', 0) = \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda}z} t(x', y')$ avec $t(x', y')$ la fonction de transparence du plan diffractant qui se définit par le rapport des amplitudes complexes immédiatement après et avant la pupille. $t(x', y')$ vaut 1 sur la pupille et est nulle partout ailleurs.
- $\frac{e^{jkz}}{j\lambda z} e^{jk\left(\frac{x^2+y^2}{2z}\right)} \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda}z} = A_{Fra}$ est une constante.

Le champ dans le cadre de l'approximation de Fraunhofer τ_{Fra} vaut :

$$\tau_{Fra}(M) = A_{Fra} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} t(x', y') e^{-j(k_x x' + k_y y')} dx' dy' = A_{Fra} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} t(x', y') e^{-j2\pi(ux' + vy')} dx' dy'.$$

La contrainte est donc directement proportionnelle à la transformée de Fourier spatiale en deux dimensions \mathfrak{T}_{2D} de la transparence. Ainsi, pour des géométries simples de motifs, la valeur du champ peut se calculer de façon analytique pour une pupille circulaire ou une fente rectangulaire par exemple.

Cette formule est également valable pour un ensemble de motifs situés dans un même plan : c'est le cas du réseau de diffraction. Seule la fonction $t(x', y')$ doit être connue dans le plan du réseau pour le calcul du champ total diffracté.

Le cas des ondes planes correspond à notre problème uniquement pour l'onde incidente. En effet, on considère que l'onde émise par le transducteur est plane (la diffraction du champ émis par le transducteur et les effets de bords sont négligés). Cependant, cette affirmation n'est plus valable pour le champ réfléchi. On ne peut donc pas considérer que le champ réémis est une onde plane. Il n'est alors pas possible de réutiliser telle quelle l'expression de la contrainte. Pour la suite, on utilisera la méthode du spectre angulaire pour le calcul du champ. On va décomposer l'onde diffractée en ondes planes se propageant à une vitesse propre pour chaque direction. Pour chaque direction, on est donc ramené au cas de Fraunhofer.

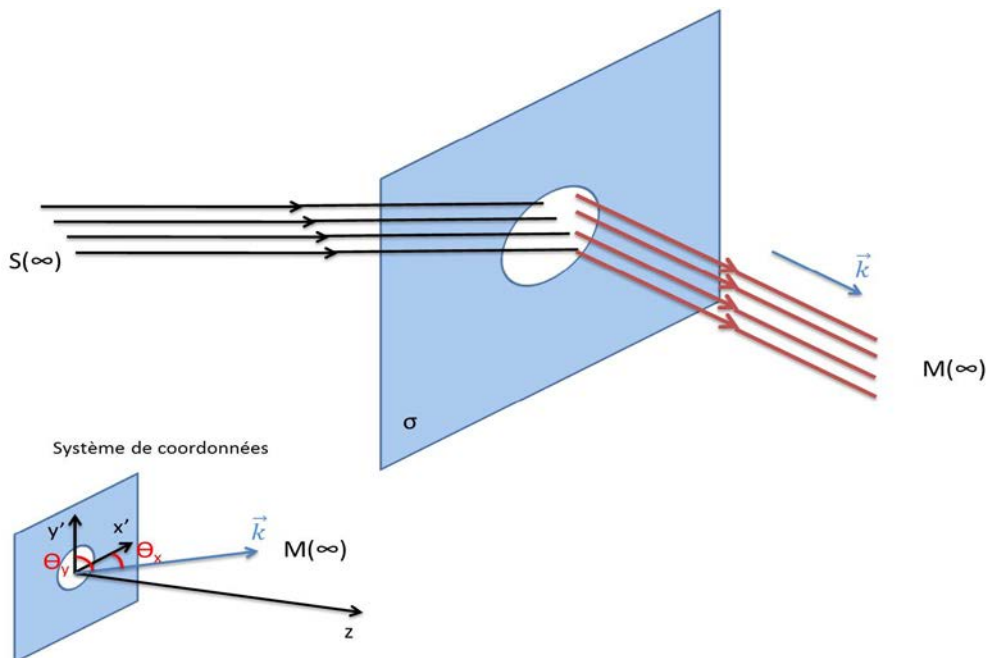


Figure IV.9 Schéma illustrant la diffraction de Fraunhofer

4. Méthode de spectre angulaire

La méthode de spectre angulaire est très utilisée pour modéliser la propagation d'une onde qui n'est pas plane à travers un ou plusieurs milieux isotrope en optique [146], [147] mais aussi en acoustique. Par exemple, elle sert à modéliser précisément le champ proche d'un transducteur [148] ou la propagation d'un champ en microscopie acoustique [149]. Cette méthode consiste à calculer l'énergie qui est rayonnée dans chaque direction de l'espace sous forme d'onde plane au lieu de calculer la valeur du champ en chaque point. Ce sont les directions de propagation qui sont prises en compte et non les coordonnées spatiales. On se ramène ainsi pour chaque direction au cas de Fraunhofer mais la norme du vecteur d'onde en aval du motif diffractant (k dans le cas Fraunhofer) varie en fonction de la direction. On

reprend l'expression de la contrainte de l'équation Eq IV.1 qui peut s'écrire sous la forme d'un produit de convolution * à deux dimensions par rapport à x et à y et est notée τ_{AS} :

$$\tau(x, y, z) = \iint_{\sigma} \tau(x', y', 0) \frac{e^{jkr}}{r^2} z \frac{j}{\lambda} dx' dy' \quad \text{où } r = \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2}.$$

Avec l'opération produit de convolution * qui se définit pour deux fonctions f et g par :

$$(f * g)(x, y) = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} f(x-x', y-y') \cdot g(x', y') dx' dy'.$$

Cette expression se réécrit alors :

$$\tau_{AS}(x, y, z) = \tau(x, y, 0) * h(x, y, z).$$

$$\text{Avec } h(x, y, z) = \frac{e^{jkz}}{r_0^2} z \frac{j}{\lambda} \quad \text{où } r_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Par application du théorème de la transformée de Fourier d'un produit de convolution, on a :

$$\mathfrak{F}_{2D}[\tau_{AS}(x, y, z)]_{k_x, k_y} = \mathfrak{F}_{2D}[\tau(x, y, 0)]_{k_x, k_y} \cdot \mathfrak{F}_{2D}[h(x, y, z)]_{k_x, k_y} = \mathfrak{F}_{2D}[\tau(x, y, 0)]_{k_x, k_y} \cdot e^{jk_z z}.$$

$$\text{Où } k_z(k_x, k_y) = \begin{cases} \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} & \text{si } k^2 - k_x^2 - k_y^2 \geq 0 \\ j\sqrt{-(k^2 - k_x^2 - k_y^2)} & \text{si } k^2 - k_x^2 - k_y^2 < 0 \end{cases}$$

On retrouve ici l'expression de la contrainte de Fraunhofer $\mathfrak{F}_{2D}[\tau(x, y, 0)]_{k_x, k_y}$ multipliée par un terme propagatif $e^{jk_z z}$ qui dépend directement de la direction de propagation définie par les pulsations spatiales k_x et k_y . Pour obtenir le champ total on repasse dans le domaine spatial en prenant la transformée de Fourier inverse de l'expression précédente :

$$\tau_{AS}(x, y, z) = \mathfrak{F}_{2D}^{-1} \left\{ \mathfrak{F}_{2D}[\tau(x, y, 0)]_{k_x, k_y} \cdot e^{jk_z z} \right\}_{x, y, z}.$$

Il suffit alors de calculer la transformée de Fourier spatiale de la structure diffractante pondérée par le champ incident ($\tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda} h_w}$), puis de la multiplier par le terme propagatif $e^{jk_z z}$. On calcule ensuite la transformée de Fourier inverse de ce résultat pour obtenir le champ acoustique dans le domaine spatial. L'intégration de ce résultat sur une longueur équivalente à celle du transducteur permet d'obtenir le champ mesuré par le transducteur.

Dans la suite, ce calcul sera appliqué à un réseau de tranchées de longueur infinie (cas 2D). Pour tenir compte de la profondeur des tranchées, le déphasage de $2ke_r$ correspondant à l'aller-retour de l'onde entre le bas et le haut du réseau est pris en compte. Selon l'état de

mouillage, l'amplitude de l'onde est pondérée par le coefficient de réflexion $r_{Si/liquide}$ sur le bas et le haut des tranchées en état Wenzel et par $r_{Si/liquide}$ sur le haut et $r_{Si/air} = 1$ sur le bas des tranchées en état Cassie (Figure IV.10).

Le calcul se fait dans le domaine fréquentiel. L'amplitude du signal est normalisée par l'amplitude du signal diffracté sans liquide (mesure à l'air).

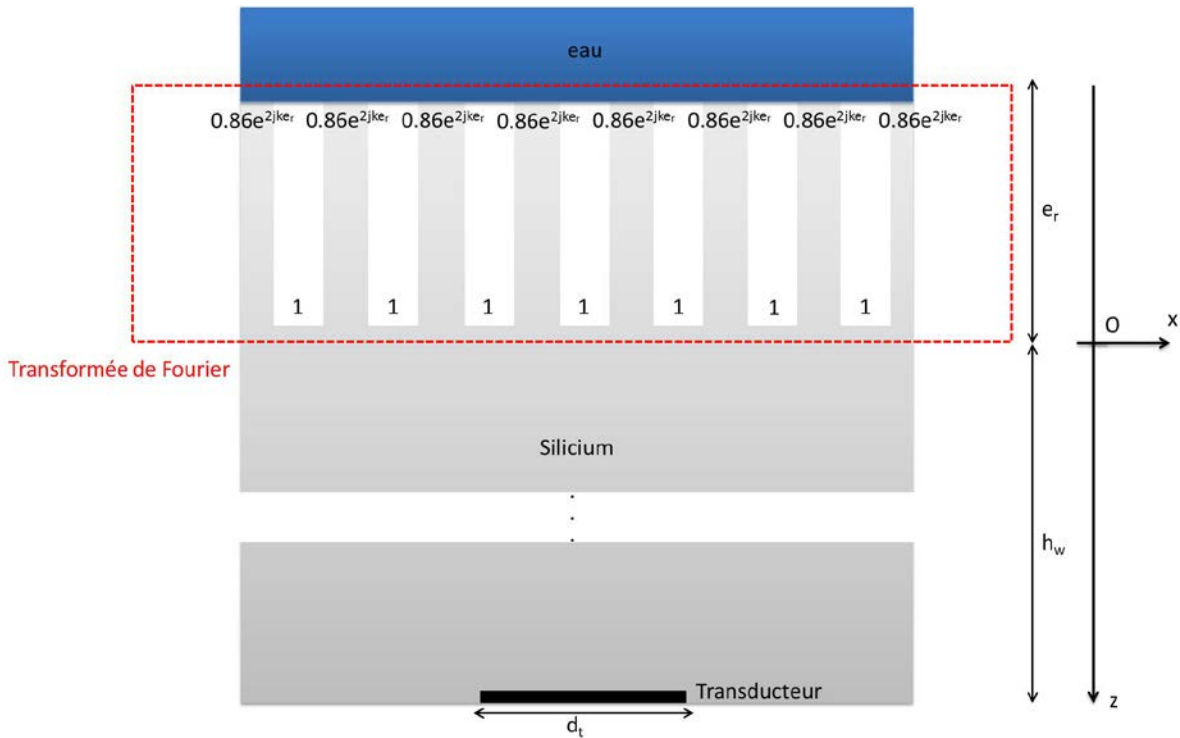


Figure IV.10 Schéma du réseau de diffraction vu en coupe pour de l'eau en état Cassie

5. Réseau de tranchées 2D

Il faut maintenant calculer en détail $\mathfrak{T}[\tau(x, y, 0)]$ pour le cas d'un réseau de tranchées parallèles de longueur infinie. La transformée de Fourier spatiale de la fonction τ_{2D} présentée Figure IV.11 est à calculer. Les zones bleues sont les zones non gravées de silicium de largeur a_h et espacées périodiquement de d où $\tau_{2D} \propto r_{haut} e^{2jke_r}$. Ailleurs, $\tau_{2D} \propto r_{bas}$ représente le réseau de tranchées de largeur a_b de période A .

La fonction τ_{2D} se traduit mathématiquement comme la somme de deux produits de convolution d'une fonction porte par un peigne de Dirac. Dans la suite, la fonction porte sera notée $rect$ et la fonction de Dirac sera notée δ . La fonction $rect$ vaut 1 sur l'intervalle $[-0.5 ; 0.5]$ et est nulle partout ailleurs. La fonction δ est nulle sur l'ensemble des réels sauf en 0 et l'intégral de δ vaut 1 en 0.

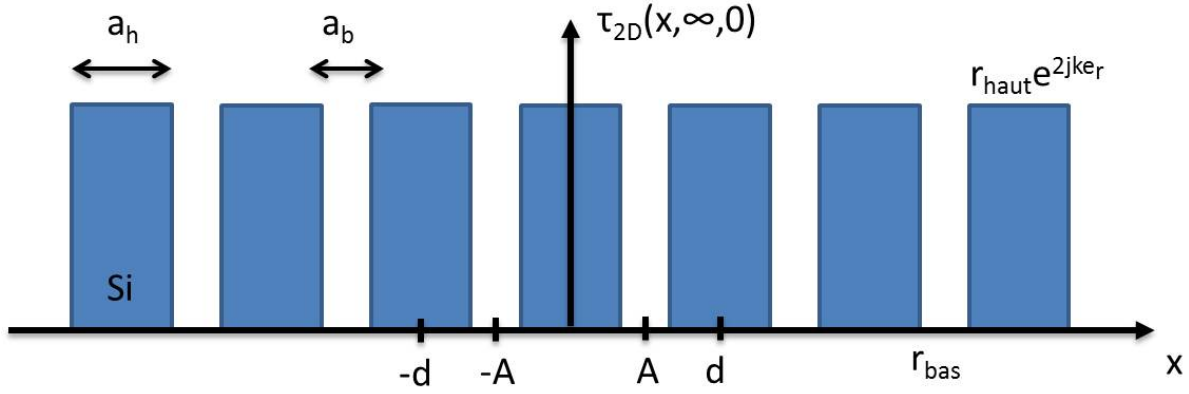


Figure IV.11 Fonction réseau traduisant le cas de tranchées parallèles 2D

En considérant qu'il y a $2N + 1$ zones de silicium non gravées (zones bleues sur Figure IV.11) et le même nombre de tranchées gravées, la fonction τ_{2D} s'écrit :

$$\tau_{2D}(x) = \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda}h_w} \left[r_{haut} \cdot e^{2jke_r} \text{rect}\left(\frac{x}{a_h}\right) * \sum_{-N}^N \delta(x - nd) + r_{bas} \cdot \text{rect}\left(\frac{x-A}{a_b}\right) * \sum_{-N}^N \delta(x - nd) \right].$$

La transformée de Fourier spatiale de cette expression se calcule facilement sachant que :

$$\mathfrak{F}\left[\text{rect}\left(\frac{x-A}{a}\right)\right]_{k_x} = a e^{-jk_x A} \text{sinc}\left(\frac{k_x a}{2}\right) \quad \text{avec} \quad \text{sinc}(x) = \frac{\sin x}{x} \quad \text{et}$$

$$\mathfrak{F}\left[\sum_{-N}^N \delta(x - nd)\right]_{k_x} = \frac{\sin\left[\frac{(2N+1)k_x d}{2}\right]}{\sin\left(\frac{k_x d}{2}\right)}.$$

Le champ au niveau du transducteur $\tau_{AS}(x, \infty, h_w)$ vaut alors :

$$\mathfrak{F}^{-1}\left\{ \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda}h_w} \left[r_{Si/haut} e^{2jke_r} a_h \text{sinc}\left(\frac{k_x a_h}{2}\right) + r_{Si/bas} a_b e^{-jk_x A} \text{sinc}\left(\frac{k_x a_b}{2}\right) \right] \frac{\sin\left[\frac{(2N+1)k_x d}{2}\right]}{\sin\left(\frac{k_x d}{2}\right)} e^{jk_x h_w} \right\}_x.$$

Deux cas de figures sont envisagés par la suite correspondant aux situations réelles rencontrées.

Pour le premier cas, la longueur d'onde est très grande par rapport à toutes les dimensions latérales des motifs, donc, k_x étant la projection du vecteur d'onde k , on a : $k_x \ll a_h, a_b, A$ et devant la hauteur des motifs e_r ($k \ll e_r$). C'est la situation correspondant aux nano-piliers

dans du silicium [86]. Après simplification de $\tau_{AS}(x, \infty, h_w)$ ($e^{2jke_r} \sin c(\frac{k_x a_h}{2})$ et $e^{-jk_x A} \sin c(\frac{k_x a_b}{2})$ tendent vers 1) et intégration sur le transducteur de diamètre d_t , le champ acoustique correspondant au champ mesuré par le transducteur τ_{mes} vaut :

$$\tau_{mes} = \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda} h_w} [r_{Si/haut} a_h + r_{Si/bas} a_b] \int_{-\frac{d_t}{2}}^{\frac{d_t}{2}} \mathfrak{F}^{-1} \left\{ \frac{\sin \left[\frac{(2N+1)k_x d}{2} \right]}{\sin \left(\frac{k_x d}{2} \right)} \cdot e^{jk_x h_w} \right\} dx.$$

On normalise cette valeur avec le champ identique lorsque la surface est exposée à l'air ($r_{Si/haut}$ et $r_{Si/bas}$ valent 1), les coefficients de réflexion en état Wenzel et Cassie valent respectivement :

$$|r_{Wenzel}^{eff}| = \left| \frac{r_{Si/haut} a_h + r_{Si/bas} a_b}{a_h + a_b} \right| = \left| \frac{r_{Si/liquide} a_h + r_{Si/liquide} a_b}{a_h + a_b} \right| = |r_{Si/liquide}|. \quad \text{Eq IV.2}$$

$$|r_{Cassie}^{eff}| = \left| \frac{r_{Si/haut} a_h + r_{Si/bas} a_b}{a_h + a_b} \right| = \varepsilon_h |r_{Si/liquide}| + \varepsilon_b. \quad \text{Eq IV.3}$$

Où $\varepsilon_h = \frac{a_h}{a_h + a_b}$ et $\varepsilon_b = \frac{a_b}{a_h + a_b}$ sont les ratios de surface haute et basse.

Ainsi, en état Wenzel, la texturation du milieu n'a pas d'impact sur la valeur du coefficient de réflexion mesuré car on retrouve la valeur du coefficient de réflexion sur surface lisse. En état Cassie, la valeur du coefficient de réflexion mesurée est une valeur moyenne des coefficients de réflexion sur la surface basse et la surface haute pondérés par les ratios de surface correspondant. Les propriétés locales de la texturation (forme, dimensions latérales, profondeur) n'apparaissent plus directement dans l'expression du coefficient de réflexion. Le milieu a été homogénéisé et ce sont ses propriétés macroscopiques qui permettent de calculer le coefficient de réflexion, on parle alors de milieu effectif. Les formules Eq IV.2 et Eq IV.3 seront nommées par la suite formules des milieux effectifs. On remarque également que les coefficients de réflexion ne dépendent pas de la fréquence. Leur mesure pourra donc se faire directement dans l'espace temporel.

Pour le deuxième cas, toutes les hypothèses du premier cas sont conservées sauf la hauteur des motifs qui ne sera plus négligeable devant la longueur d'onde. On a alors pour les coefficients de réflexion en état Wenzel et Cassie :

$$|r_{Wenzel}^{moy}| = \left| \frac{r_{Si/haut} a_h e^{2jke_r} + r_{Si/bas} a_b}{a_h e^{2jke_r} + a_b} \right| = \left| \frac{r_{Si/liquide} a_h e^{2jke_r} + r_{Si/liquide} a_b}{a_h e^{2jke_r} + a_b} \right| = |r_{Si/liquide}|.$$

$$|r_{Cassie}^{moy}| = \left| \frac{r_{Si/haut} a_h e^{2jke_r} + r_{Si/bas} a_b}{a_h e^{2jke_r} + a_b} \right| = \left| \frac{\epsilon_h r_{Si/liquide} e^{2jke_r} + \epsilon_b}{\epsilon_h e^{2jke_r} + \epsilon_b} \right|.$$

Pour le cas d'une interface structurée dans un autre matériau que le silicium, les coefficients de réflexion ramenés introduits au chapitre II (Eq II.21) sont utilisés. C'est le cas des trous nanométriques dans la silice (voir chapitre V pour application). On a :

$$|r_{Wenzel}^{moy}| = \left| \frac{r_{Si/liquide}^{ram} a_h + r_{Si/bas} a_b}{r_{Si/air}^{ram} a_h + a_b} \right| = \left| \frac{\epsilon_h r_{Si/liquide}^{ram} + \epsilon_b r_{Si/liquide}}{\epsilon_h r_{Si/air}^{ram} + \epsilon_b} \right|. \quad \text{Eq IV.4}$$

$$|r_{Cassie}^{moy}| = \left| \frac{\epsilon_h r_{Si/liquide}^{ram} + \epsilon_b}{\epsilon_h r_{Si/air}^{ram} + \epsilon_b} \right|. \quad \text{Eq IV.5}$$

Avec respectivement $r_{Si/liquide}^{ram}$ et $r_{Si/air}^{ram}$ les coefficients de réflexion ramenés à travers le matériau constitutif de l'interface recouverte de liquide et d'air.

Dans ce cas de figure, le déphasage introduit par l'interface n'est plus négligeable et la formule des milieux effectifs est modifiée. Les formules Eq IV.4 et Eq IV.5 seront appelées formules de la moyenne ramenée. Les coefficients de réflexion dépendent ici directement de la fréquence à travers les coefficients de réflexion ramenés. La mesure temporelle n'est donc plus possible sauf dans certaines situations (voir cas des résines photosensibles étudiées dans l'Annexe C).

6. Généralisation aux structures 3D aperiodiques

De façon plus générale, en considérant un réseau en trois dimensions, le même raisonnement que pour le cas en deux dimensions peut être fait et le calcul exact sera possible pour des géométries relativement simples pouvant être représentées par des fonctions mathématiques connues. Cependant, il est intéressant de savoir si les formules trouvées dans le cas de tranchées parallèles sont aussi valables pour des géométries aléatoires en se plaçant directement dans les rapports dimensionnels qui nous intéressent.

On considère alors N motifs diffractant sur le bas de l'interface et M motifs diffractant sur le haut de l'interface de forme aléatoire et disposés dans l'espace également de façon aléatoire.

Le champ acoustique au niveau du transducteur $\tau_{AS}(x, y, h_w)$ vaut :

$$\mathfrak{S}_{2D}^{-1} \left\{ \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda} h_w} \left[r_{Si/haut}^{ram} \sum_{n=1}^N \text{Diff}_h^n(k_x, k_y) + r_{Si/bas} \sum_{n=1}^M \text{Diff}_b^n(k_x, k_y) \right] e^{jk_z h_w} \right\}_{x,y}.$$

Avec les fonctions $Diff_h^n$ et $Diff_b^n$ les intégrales de diffractions de Fraunhofer de chaque motif diffractant respectivement sur la surface haute et basse et $r_{Si/haute}^{ram}$ valant $r_{Si/liquide}^{ram}$ en état Wenzel et $r_{Si/air}^{ram}$ en état Cassie.

Comme la géométrie des motifs est inconnue, les intégrales de Fraunhofer ne sont pas calculables directement dans le cas général. En reprenant les hypothèses du cas 2D (longueur d'onde grande devant toutes les dimensions latérales des motifs), on trouve :

$$Diff_h^n(k_x, k_y) = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} t^n(x', y') e^{-j(k_x x' + k_y y')} dx' dy' = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} t^n(x', y') dx' dy' = S_h^n$$

qui est la surface du motif haut n. De même, $Diff_b^n(k_x, k_y) = S_b^n$ est la surface du motif bas n.

$\tau_{AS}(x, y, h_w)$ vaut alors :

$$\mathfrak{S}_{2D}^{-1} \left\{ \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda} h_w} \left[r_{Si/haute}^{ram} \sum_{n=1}^N S_h^n + r_{Si/bas} \sum_{n=1}^M S_b^n \right] e^{jk_z h_w} \right\}_{x,y} = \tau_0 e^{j\frac{2\pi}{\lambda} h_w} \left[r_{Si/haute}^{ram} S_h + r_{Si/bas} S_b \right] \mathfrak{S}^{-1} \left[e^{jk_z h_w} \right]_{x,y}.$$

Où S_h et S_b sont respectivement les surfaces totales de motifs haut et bas.

Après intégration sur le transducteur et normalisation à l'air, on retrouve immédiatement l'expression des coefficients de réflexion en état Wenzel et Cassie du cas en deux dimensions (Eq IV.4 et Eq IV.5). Ces deux formules sont donc valides pour n'importe quelle géométrie d'interface étudiée pour des dimensions latérales de motifs très petits par rapport à la longueur d'onde. Lorsque le déphasage introduit par l'interface devient négligeable, on retrouve également la formule des milieux effectifs.

7. Validation

L'étude de la mouillabilité de nano-piliers de silicium présentée au chapitre I [86] permet de valider directement la formule des milieux effectifs. L'étude avait été faite avec des transducteurs de 1 mm de diamètre de fréquence centrale autour de 1 GHz ($\lambda_{Si} \sim 8 \mu\text{m}$) pour des dimensions latérales de l'ordre quelques dizaines de nanomètres espacés de 90 nm avec des profondeurs allant jusqu'à quelques centaines de nanomètres. On se retrouve bien dans le cas où la longueur d'onde est très grande devant les dimensions latérales et la hauteur des motifs. Il avait alors été montré uniquement de façon expérimentale que le coefficient de réflexion mesuré avait la valeur du coefficient de réflexion calculé par la formule des milieux effectifs (Eq IV.2 et Eq IV.3).

En ce qui concerne la formule de la moyenne ramenée, on verra au chapitre V avec l'étude du mouillage de trous nanométriques dans de la silice que le modèle reproduit bien les variations du coefficient de réflexion mesuré.

C. Modèle par différences finies (modèle FDTD)

1. Intérêt de la méthode

Les formules présentées dans la partie précédente ne seront plus valides lorsque la longueur d'onde est plus petite ou comparable à la hauteur de la texturation. Des modes propagatifs peuvent apparaître dans les structures et leur séparation dans le temps est possible. Cependant, pour des longueurs d'onde très proches de la hauteur de la texturation, cette séparation n'est pas optimale et les échos se mélangent partiellement. Il est alors difficile d'identifier la réflexion sur le bas des structures (réflexion la plus utile pour conclure sur l'état de mouillage) et de calculer les coefficients de réflexion. La Figure IV.12 présente le diagramme d'écho à l'air des tranchées croisées DTI de 4 μm de profondeur pour une fréquence centrale de transducteur de 3 GHz ce qui correspond à une longueur d'onde dans le silicium de 2.8 μm . En comparant ce diagramme d'échos avec celui sur surface lisse, on s'aperçoit que la réflexion sur le bas des tranchées est mal définie dans le temps et s'étale de 180 ns à 184 ns. Dans ce cas, cette réflexion est donc inutilisable pour le calcul d'un coefficient de réflexion et conclure sur l'état de mouillage devient impossible.

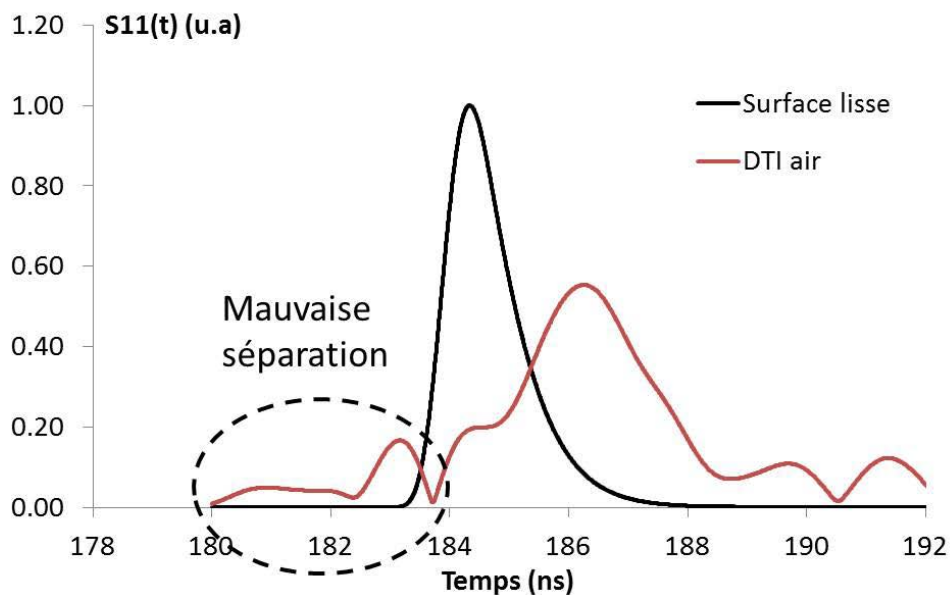


Figure IV.12 Diagrammes d'échos expérimentaux des DTI exposés à l'air pour des transducteurs de fréquence centrale de 3 GHz sur la bande [0.5 GHz ; 5 GHz]

Il a donc fallu développer un modèle permettant de prédire l'ordre de grandeur de la fréquence centrale du transducteur nécessaire pour pouvoir identifier clairement dans le temps la réflexion sur le bas des structures. La précision du modèle devant être suffisante pour également pouvoir calculer les coefficients de réflexion sur le bas des structures selon l'état de mouillage (Cassie ou Wenzel). L'état de l'art de la première partie de ce chapitre montre qu'aucun modèle analytique n'est directement utilisable pour notre problème. On s'est alors tourné vers une approche numérique faisant des approximations pour résoudre notre problème avec une précision suffisante pour conclure.

Pour résoudre un problème aux dérivées partielles, différentes approches sont envisageables. L'ensemble des méthodes existantes peuvent être classées dans deux grandes familles. La première consiste à chercher des solutions approchées des équations exactes régissant le problème. Ce sont les méthodes dites d'approximation de solution de type éléments finis par exemple. La seconde consiste à approximer les équations du problème et chercher des solutions exactes. On parle de méthodes d'approximation d'équation. La méthode par différences finies (FDTD) fait partie de cette famille. Le choix de la méthode s'est alors tourné vers le deuxième type pour sa simplicité de mise en œuvre et des temps de calculs inférieurs.

2. Principe de la méthode

Le principe de la FDTD est relativement simple. Les champs de grandeurs du problème (déplacement, vitesse, contraintes) sont discrétisés et placés sur une « grille » dont chaque point de l'espace est repéré par ses coordonnées (i, j) et séparé des autres points d'une distance Δx_1 dans la direction x_1 et Δx_2 dans la direction x_2 . A chaque point de l'espace est associée les valeurs des composantes des différents champs selon la méthode de Virieux [150] (Figure IV.13). Il s'agit ici d'un modèle à deux dimensions et la troisième dimension de l'espace est considérée infinie. Les équations du problème vont alors être discrétisées à travers la discrétisation des dérivées partielles.

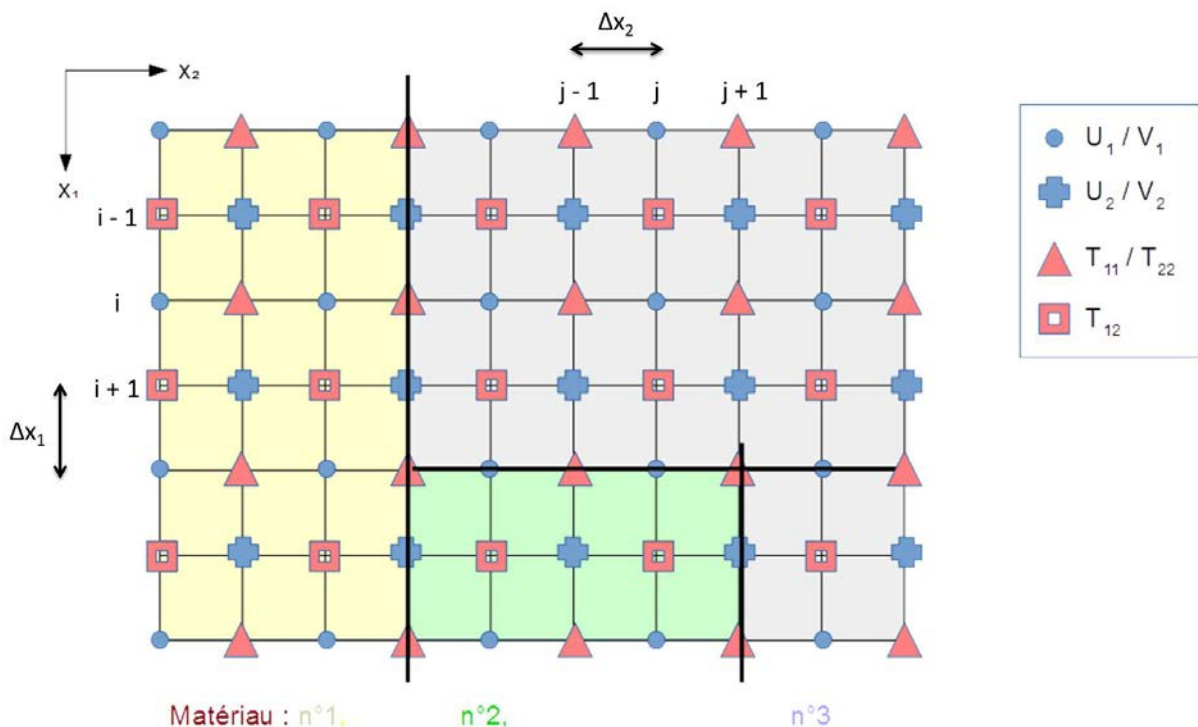


Figure IV.13 Schéma de discrétisation du problème

Le champ de déplacement $u(x_1, x_2)$ est calculé par le développement de Taylor en $x_1 + \Delta x_1$ à un instant t :

$$u(x_1 + \Delta x_1, x_2) = u(x_1, x_2) + \Delta x_1 \frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} + \frac{\Delta x_1^2}{2!} \frac{\partial^2 u(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} + \frac{\Delta x_1^3}{3!} \frac{\partial^3 u(x_1, x_2)}{\partial x_1^3} + \dots$$

Et

$$u(x_1 - \Delta x_1, x_2) = u(x_1, x_2) - \Delta x_1 \frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} + \frac{\Delta x_1^2}{2!} \frac{\partial^2 u(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} - \frac{\Delta x_1^3}{3!} \frac{\partial^3 u(x_1, x_2)}{\partial x_1^3} + \dots$$

A l'ordre 1, on a :

$$u(x_1 + \Delta x_1, x_2) = u(x_1, x_2) + \Delta x_1 \frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} + O(\Delta x_1^2) . \quad \text{Eq IV.6}$$

Et

$$u(x_1 - \Delta x_1, x_2) = u(x_1, x_2) - \Delta x_1 \frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} + O(\Delta x_1^2) . \quad \text{Eq IV.7}$$

En faisant la différence de ces deux expressions (Eq IV.6 et Eq IV.7) :

$$u(x_1 + \Delta x_1, x_2) - u(x_1 - \Delta x_1, x_2) = 2\Delta x_1 \frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} + O(\Delta x_1^2) .$$

La dérivée partielle du champ s'écrit alors :

$$\frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \frac{u(x_1 + \Delta x_1, x_2) - u(x_1 - \Delta x_1, x_2)}{2\Delta x_1} + O(\Delta x_1) .$$

En choisissant un pas Δx_1 assez petit, le terme $O(\Delta x_1)$ sera négligé et la dérivée partielle du champ vaut simplement :

$$\frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \frac{u(x_1 + \Delta x_1, x_2) - u(x_1 - \Delta x_1, x_2)}{2\Delta x_1} . \quad \text{Eq IV.8}$$

Cette formule est dite celle du schéma centré. La valeur du champ en x_1 n'a pas besoin d'être connue pour le calcul de la dérivée du champ. On trouve également deux autres formulations dites respectivement formule du schéma avant et arrière :

$$\frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \frac{u(x_1 + \Delta x_1, x_2) - u(x_1, x_2)}{\Delta x_1} . \quad \text{Eq IV.9}$$

Et

$$\frac{\partial u(x_1, x_2)}{\partial x_1} = \frac{u(x_1, x_2) - u(x_1 - \Delta x_1, x_2)}{\Delta x_1} . \quad \text{Eq IV.10}$$

On note que la dérivée partielle a été transformée en une simple différence finie. Ces formules seront valables pour toutes les dérivées partielles des différentes composantes des champs quelle que soit la direction de dérivation et également par rapport à la variable de temps. La résolution des différentes équations du problème est alors simplifiée et seules des soustractions et des multiplications sont utilisées pour mener l'étude.

Dans la suite, on va utiliser cette méthode afin de discrétiser les équations de propagation introduites au chapitre II puis de calculer à chaque instant et à chaque position de l'espace la valeur des différents champs.

3. Définition des structures géométriques étudiées

La géométrie du type de structure étudiée est présentée Figure IV.14. C'est la situation de tranchées parallèles gravées dans du silicium, de longueur considérée infinie, de largeur a_b , espacées les unes des autres de a_h et de profondeur e_r . Selon l'état du mouillage (Cassie ou Wenzel), les tranchées seront remplies d'air ou d'eau.

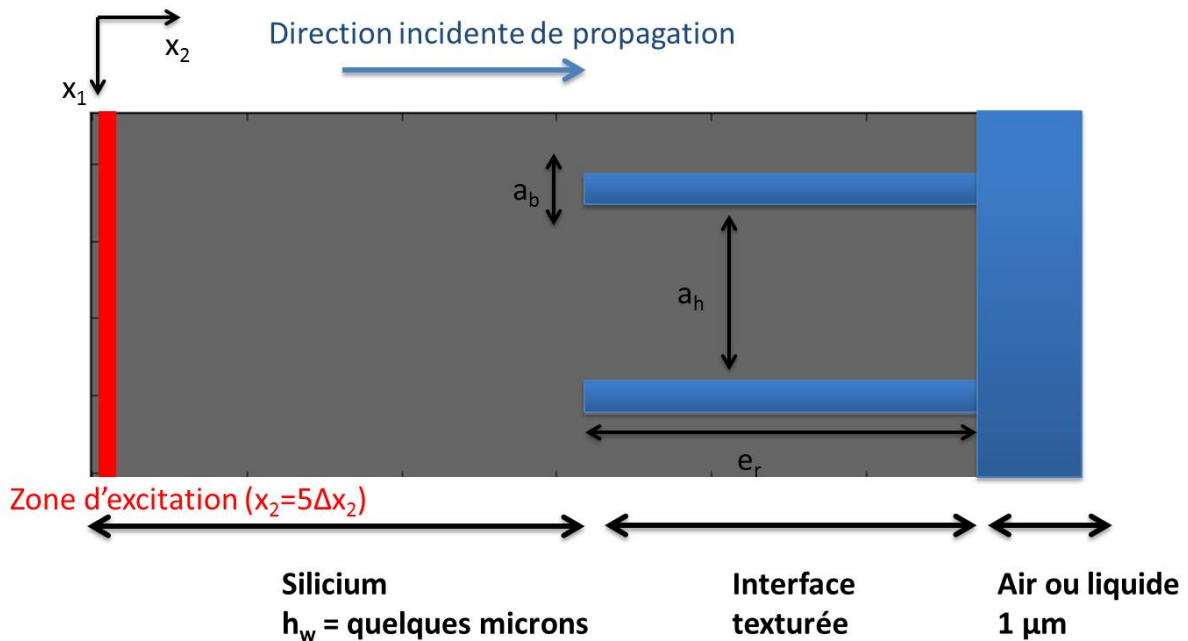


Figure IV.14 Schéma de la géométrie étudiée

Pour les différents matériaux, les constantes mécaniques suivantes ont été choisies :

- Silicium : $c_{11} = 16.56.10^{10} \text{ N/m}^2$, $c_{12} = 6.39.10^{10} \text{ N/m}^2$, $c_{44} = 7.95.10^{10} \text{ N/m}^2$ et $\rho = 2329 \text{ kg/m}^3$ [87], toutes les constantes viscoélastiques sont prises nulles.
- Eau : $c_{11} = 2.22.10^9 \text{ N/m}^2$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{12} = 2.23.10^{-4} \text{ Pa.s}$, $\eta_{44} = 1.0.10^{-3} \text{ Pa.s}$, $\eta_{11} = 2.22.10^{-3} \text{ Pa.s}$ [151].

- Air : compte tenu de la grande discontinuité de propriétés mécaniques avec les autres matériaux et de leurs faibles valeurs, toutes les constantes seront prises nulles sauf $\rho = 1.2 \text{ kg} / \text{m}^3$ (à une température de 20°C).

L'excitation initiale se fait en $x_2 = 5\Delta x_2$ avec une direction de propagation de l'onde suivant l'axe x_2 . On remarque qu'on se décale légèrement du bord du domaine afin de ne pas interférer avec la condition aux limites explicitée par la suite. Afin d'éviter un nombre de points dans l'espace trop important qui allongerait le temps de calcul de façon inutile, l'épaisseur du wafer de silicium en aval de l'interface vaut seulement quelques microns (variable selon les cas étudiés) et le fluide recouvrant l'interface $1 \mu\text{m}$. Les pas spatiaux Δx_1 et Δx_2 sont choisis afin d'avoir un nombre suffisant de points par longueur d'onde. 100 points et 50 points par longueur d'onde dans le silicium sont respectivement choisis pour les directions x_1 et x_2 . On aura alors $\Delta x_1 = \frac{\lambda_{Si}}{100}$ et $\Delta x_2 = \frac{\lambda_{Si}}{50}$ où λ_{Si} est la longueur d'onde correspondant à la fréquence centrale de l'excitation. Afin d'assurer une stabilité de l'algorithme de calcul, la détermination du pas de temps Δt doit vérifier la condition de stabilité de Courant-Friedrich-Levy [152] :

$$\Delta t \leq \frac{1}{c_{\max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x_1^2} + \frac{1}{\Delta x_2^2}}} .$$

Où c_{\max} est la vitesse de phase maximale des différents matériaux dans la structure. Dans notre situation, on aura $c_{\max} = c_{Si} = 8433 \text{ m/s}$.

4. Equations de propagation discrétisées

Dans cette partie, seul le schéma de calcul est considéré. Les différents instants seront notés en exposant des composantes des champs considérés et la position de l'espace sera repérée par les indices (i, j) (Figure IV.13) Les valeurs des conditions initiales et des conditions aux limites seront précisées par la suite.

Le calcul des différents champs se base sur un schéma de récurrence dans le domaine temporel. Les instant pairs et impairs séparés de Δt sont considérés.

A l'instant impair $t = (2n + 1)\Delta t$, les champs de déplacement (u_1, u_2) et de vitesse (v_1, v_2) sont calculés à partir des instants précédents, on a :

$$\begin{cases} u_1^{2n+1}(i, j) = u_1^{2n-1}(i, j) + 2\Delta t v_1^{2n}(i, j) \\ u_2^{2n+1}(i+1, j+1) = u_2^{2n-1}(i+1, j+1) + 2\Delta t v_2^{2n}(i+1, j+1) \end{cases} \quad \text{Eq IV.11}$$

On note que les indices de u_2 sont différents dans l'espace par rapport à ceux de u_1 car les « grilles » des deux composantes sont décalés dans l'espace (Figure IV.13).

$$\left\{ \begin{array}{l} v_1^{2n+1}(i, j) = v_1^{2n}(i, j) + \Delta t \frac{\partial v_1^{2n}}{\partial t}(i, j) \\ v_2^{2n+1}(i+1, j+1) = v_2^{2n}(i+1, j+1) + \Delta t \frac{\partial v_2^{2n}}{\partial t}(i+1, j+1) \end{array} \right. \quad \text{Eq IV.12}$$

Ces deux systèmes d'équations sont simplement calculés en utilisant les formules de discrétisation des dérivés partielles (schéma centré et schéma avant). Pour calculer la vitesse et le déplacement à l'instant suivant, on utilise la loi de Newton et la loi de Hooke généralisée introduites au chapitre II (Eq II.8 et Eq II.7).

L'application de la loi de Newton donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v_1^{2n+1}}{\partial t}(i, j) = \frac{1}{\rho(i, j)} \left[\frac{\partial \sigma_{11}^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j+1) + \frac{\partial \sigma_{12}^{2n+1}}{\partial x_2}(i+1, j) \right] \\ \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial t}(i+1, j+1) = \frac{1}{\rho(i+1, j+1)} \left[\frac{\partial \sigma_{12}^{2n+1}}{\partial x_1}(i+1, j+2) + \frac{\partial \sigma_{22}^{2n+1}}{\partial x_2}(i+2, j+1) \right] \end{array} \right.$$

Les contraintes sont calculées avec la loi de Hooke :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{11}^{2n+1}(i, j) = c_{11} \frac{\partial u_1^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) + c_{12} \frac{\partial u_2^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) + \eta_{11} \frac{\partial v_1^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) + \eta_{12} \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) \\ \sigma_{22}^{2n+1}(i, j) = c_{12} \frac{\partial u_1^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) + c_{11} \frac{\partial u_2^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) + \eta_{12} \frac{\partial v_1^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) + \eta_{11} \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) \\ \sigma_{12}^{2n+1}(i, j) = c_{44} \left[\frac{\partial u_1^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) + \frac{\partial u_2^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) \right] + \eta_{44} \left[\frac{\partial v_1^{2n+1}}{\partial x_2}(i-1, j) + \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial x_1}(i, j-1) \right] \end{array} \right.$$

Avec toutes les constantes élastiques c_{kl} et de viscosité η_{kl} prises en (i, j) .

Enfin, les dérivés partielles du champ de déplacements et de vitesses intervenant dans le système d'équation des contraintes sont simplement calculées par la formule de discrétisation centrée (Eq IV.8). On peut donc maintenant calculer à l'instant pair suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_1^{2n+2}(i, j) = v_1^{2n}(i, j) + 2\Delta t \frac{\partial v_1^{2n+1}}{\partial t}(i, j) \\ v_2^{2n+2}(i+1, j+1) = v_2^{2n}(i+1, j+1) + 2\Delta t \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial t}(i+1, j+1) \end{array} \right.$$

A l'instant impair suivant $t = (2n+3)\Delta t$, on peut calculer à nouveau le champ de déplacement et de vitesse avec les équations Eq IV.11 et Eq IV.12 et continuer le reste du

calcul comme précédemment. L'algorithme de récurrence peut se schématiser alors (Figure IV.15) :

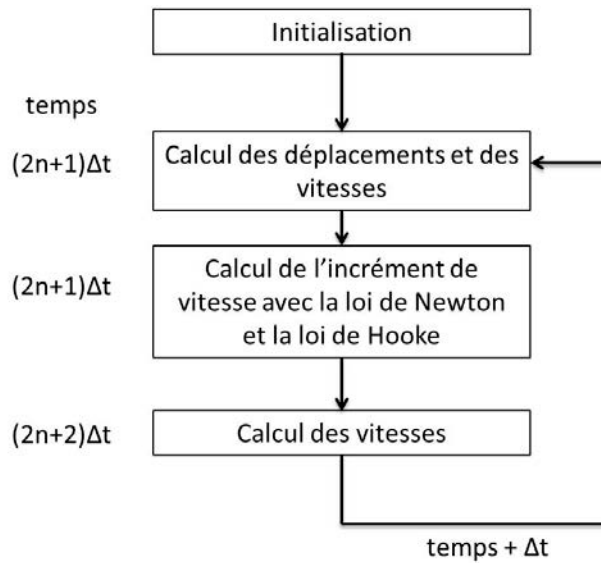


Figure IV.15 Schéma de récurrence du calcul des champs des déplacements, vitesses et contraintes

Afin d'éviter des discontinuités de constantes mécaniques trop importantes entre les différents matériaux, on prend pour la masse volumique ρ :

$$\rho(i, j) = \sqrt[4]{\rho(i+1, j)\rho(i-1, j)\rho(i, j+1)\rho(i, j-1)} .$$

Cette formule est aussi appliquée à toutes les constantes élastiques et de viscosité.

5. Conditions aux limites

On s'intéresse ici aux conditions sur les bords du domaine d'étude en $x_1 = 0$, $x_1 = 2(a_h + a_b)$, $x_2 = 0$ et $x_2 = h_w + e_r$.

Pour la direction x_1 le champ est périodisé. Toutes les valeurs des champs sont alors prises égales en $x_1 = 0$ et $x_1 = 2(a_h + a_b)$.

Pour la direction x_2 , il faut éviter les réflexions sur les bords du domaine compte tenu de la discontinuité des constantes mécaniques des matériaux. Pour faire cela, on utilise des conditions d'absorption des champs de déplacement et de vitesse. D'après [153], le champ de déplacement et de vitesse en $x_2 = 0$ et $x_2 = h_w + e_r$ valent à chaque instant impair :

$$\begin{cases} u_2^{2n+1} = u_2^{2n-1} + 2\Delta t v_2^{2n} + \frac{C\Delta t - \Delta x_2}{C\Delta t + \Delta x_2} 2\Delta t v_2^{2n} \\ v_2^{2n+1} = v_2^{2n} + \Delta t \frac{\partial v_2^{2n}}{\partial t} + \frac{C\Delta t - \Delta x_2}{C\Delta t + \Delta x_2} \Delta t \frac{\partial v_2^{2n}}{\partial t} \end{cases}$$

Et à chaque instant pair, on aura pour la vitesse :

$$v_2^{2n+2} = v_2^{2n} + 2\Delta t \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial t} + \frac{C\Delta t - \Delta x_2}{C\Delta t + \Delta x_2} 2\Delta t \frac{\partial v_2^{2n+1}}{\partial t}.$$

C étant la vitesse de phase dans le matériau sur les bords du domaines ($x_2 = 0$ et $x_2 = h_w + e_r$).

6. Conditions d'excitation

On va déterminer dans ce paragraphe les conditions initiales d'excitation sur le bord du domaine en $x_2 = 5\Delta x_2$.

A $t = 0$, tous les champs sont nuls, on est à l'équilibre. Puis à l'instant $t = \Delta t$, une excitation est créée sur la paroi en $x_2 = 5\Delta x_2$. La condition d'excitation ne porte que sur v_2 car l'étude se fait pour une excitation longitudinale du transducteur, ce qui correspond à l'excitation réelle. On note que l'étude en onde transversale est également possible en réalisant l'excitation avec v_1 . Différents types d'excitation ont été choisies pour l'étude.

a. Excitation de type sinusoïdal

Pour obtenir un ordre de grandeur de la fréquence centrale de transducteur nécessaire à la séparation des échos dans le domaine temporel, une excitation de type sinusoïdale apodisée de fréquence f_0 a été utilisée. La fenêtre d'apodisation choisie est une fenêtre de Blackman $H(t)$ et vaut :

$$H(t) = 0.42 - 0.5 \cos(2\pi f_0 t) + 0.08 \cos(4\pi f_0 t).$$

Pour la valeur de l'excitation, on a :

$$v_2^t = \sin(2\pi f_0 t) H\left(\frac{t}{2}\right) \quad \text{pour } t \leq \frac{1}{f_0}.$$

Et

$$v_2^t = \sin(2\pi f_0 t) H\left(\frac{1}{f_0} - \frac{t}{2}\right) \quad \text{pour } \frac{1}{f_0} < t < \frac{2}{f_0}.$$

b. Excitation de type Dirac large bande

Afin de visualiser le champ de vitesse dans la structure, il a été préférable de choisir une excitation de largeur la plus fine possible dans le temps. On essaye de se rapprocher au maximum d'une excitation de type impulsion de Dirac par réduction de la largeur de la fenêtre d'apodisation dans le temps. On a :

$$v_2^t = \sin(2\pi f_0 t) H(2t) \quad \text{pour } t \leq \frac{2}{f_0}.$$

c. Excitation de type réel

Pour comparer au mieux les diagrammes d'échos réels et simulés ainsi que les valeurs des coefficients de réflexion correspondant, l'excitation doit se rapprocher au mieux de l'excitation réelle du transducteur. Une fenêtre d'apodisation de type gaussienne a alors été choisie dont les différents paramètres ont été obtenus par la méthode des moindres carrés à partir d'un signal S_{11} mesuré pour un transducteur réel sur une surface lisse de silicium. Le champ de vitesse vaut dans ce cas :

$$v_2^t = A \sin(2\pi f_c t + \varphi) \left(\frac{t_c}{t} \right)^Y e^{-4 \left(\frac{t-t_c}{\sigma} \right)^2} \quad \text{pour } t \leq Dt.$$

Avec A , f_c , φ , t_c , Y , σ déterminés par la méthode des moindres carrés et Dt la largeur temporelle à la base de l'impulsion réelle (voir Annexe A pour le détail de la méthode de détermination des paramètres).

Ce type d'impulsion sera utilisé pour un calcul précis des coefficients de réflexion (uniquement ce type d'impulsion sera utilisé dans le chapitre V).

7. Validation du modèle sur surface lisse

Pour montrer la cohérence du modèle, on étudie dans un premier temps la réflexion de l'onde acoustique sur une surface lisse de silicium.

a. Conservation de l'énergie

Il s'agit de déterminer d'abord si l'énergie de l'onde émise se conserve au cours du temps lors d'une réflexion sur une surface lisse de silicium recouverte d'air. On a vu précédemment que le coefficient de réflexion $r_{Si/air} = 1$, ce qui signifie que la totalité de l'énergie incidente se réfléchit sur l'interface silicium / air et revient au niveau du transducteur. On fait le bilan d'énergie au cours du temps en moyennant et en cumulant le vecteur de Poynting (Eq II.11) à chaque instant en $x_2 = 10\Delta x_2$. A nouveau, on se décale légèrement dans l'espace du bord du domaine afin de ne pas interférer avec les conditions aux limites et conditions initiales. La variation d'énergie au cours du temps est présentée Figure IV.16.

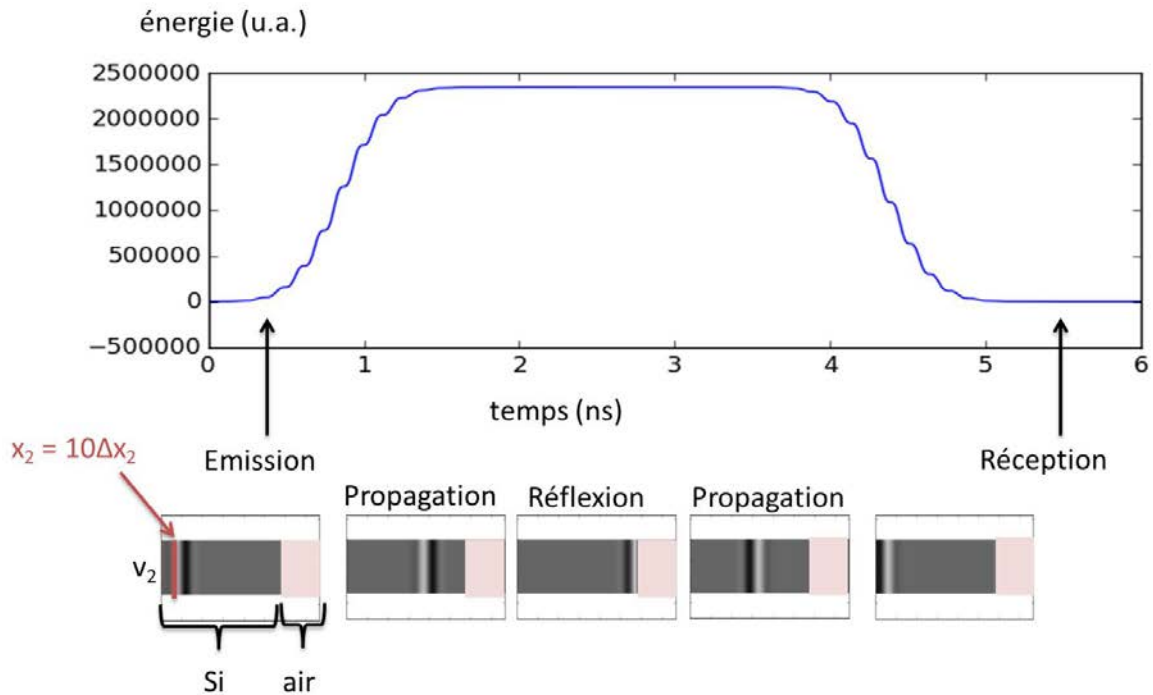


Figure IV.16 Bilan d'énergie au cours du temps en $x_2 = 10\Delta x_2$ avec visualisation du champ de vitesse longitudinal v_2 dans la structure

A l'instant initial, l'énergie est nulle (l'onde incidente n'a pas encore été émise). Puis entre 0.5 ns et 1.5 ns, la quantité d'énergie augmente pour atteindre une valeur constante. La totalité de l'impulsion a été émise. Entre 1.5 ns et 4 ns, l'onde se propage dans la structure, se réfléchit sur l'interface silicium / air, et se propage en sens inverse. Puis entre 4 ns et 5.5 ns, l'onde repasse par la position initiale. L'énergie décroît pour atteindre à nouveau une valeur nulle. Ainsi entre l'émission et la réception de l'onde, l'énergie s'est conservée.

b. Mesure du coefficient de réflexion silicium / eau

Dans un second temps, on vérifie la valeur du coefficient de réflexion sur une interface lisse silicium / eau. Pour le calcul, on utilise une impulsion réelle sur une interface silicium / air puis silicium / eau. Pour chaque cas, le diagramme d'échos en champ de vitesse longitudinale v_2 est alors enregistré. Afin d'obtenir les diagrammes d'échos, le champ de vitesse v_2 est moyenné et enregistré à chaque instant en $x_2 = 10\Delta x_2$ puis on prend le module de cette valeur. Le paramètre obtenu est alors identifié au $S_{11}(t)$ mesuré avec l'analyseur de réseau. Les diagrammes d'échos sont présentés Figure IV.17.

L'épaisseur totale de silicium est de $24 \mu\text{m}$. Le temps séparant l'émission et la réception de l'onde est $\Delta T = 5.61 \text{ ns}$. On recalcule alors l'épaisseur théorique avec ce temps et la vitesse longitudinale théorique dans le silicium c_{si} . L'épaisseur recalculée vaut $\frac{\Delta T c_{si}}{2} = 23.6 \mu\text{m}$. On retrouve donc bien une valeur très proche de la valeur entrée dans le modèle (erreur relative valant 1.7 %).

La valeur du coefficient de réflexion simulé $r_{Si/eau}^{FDTD}$ vaut l'amplitude de l'écho sur surface lisse exposée à l'eau (pas de normalisation à l'air dans ce cas car l'amplitude de l'écho à l'air vaut 1). On trouve la valeur de 0.85 qui est très proche de la valeur théorique de 0.86 (erreur relative valant 1.2 %).

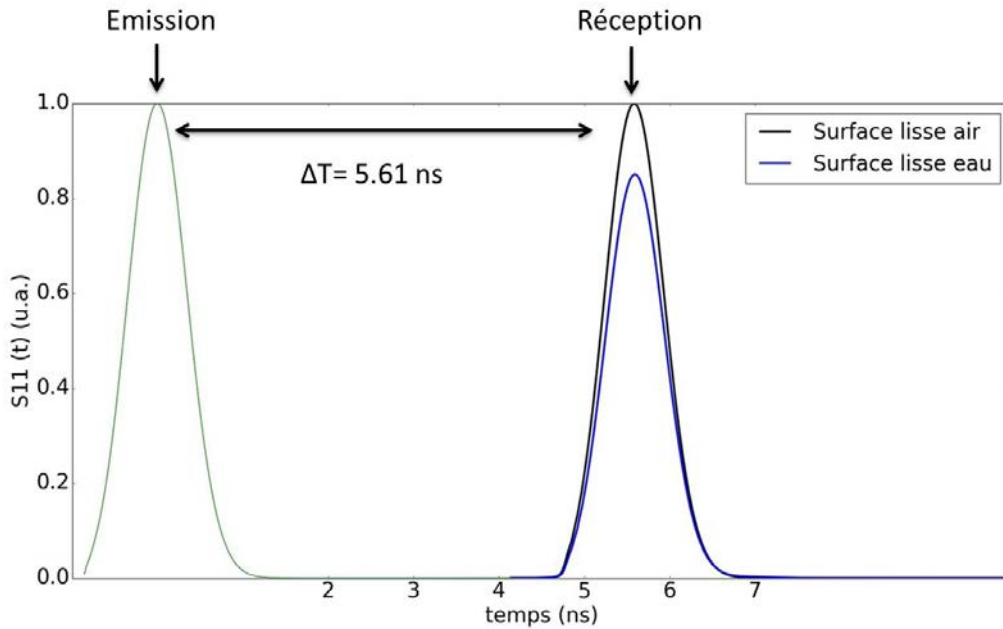


Figure IV.17 Diagrammes d'échos sur interface lisse de silicium recouverte d'air et d'eau

Avec le bilan d'énergie et le calcul du coefficient de réflexion silicium / eau sur surface lisse, on s'aperçoit que la cohérence du modèle est bonne avec la réalité. On va maintenant s'intéresser aux résultats principaux du modèle sur des interfaces structurées.

8. Résultats généraux du modèle

a. Séparation temporelle des échos : épaisseur micrométrique

Le modèle a d'abord été utilisé pour savoir s'il était possible de séparer les échos entre le bas et le haut d'une interface structurée avec une épaisseur de $4 \mu\text{m}$ afin de pouvoir mesurer le coefficient de réflexion sur le bas de l'interface et ainsi déterminer l'état de mouillage.

L'épaisseur de $4 \mu\text{m}$ correspond à la hauteur micrométrique la plus petite rencontrée pour les structures réelles étudiées ici. On a vu qu'à 3 GHz une bonne séparation n'était pas possible pour le cas des tranchées DTI (Figure IV.12). Sachant que la fréquence centrale maximale pouvant être atteinte actuellement avec les transducteurs est de 5 GHz, on a simulé avec un signal sinusoïdal de fréquence 5 GHz la réflexion de l'onde acoustique sur une interface microstructurée d'épaisseur $e_r = 4 \mu\text{m}$. Les paramètres de largeur des motifs valent $a_b = 200 \text{ nm}$ et $a_h = 1.5 \mu\text{m}$ et l'épaisseur de silicium non structurée $h_w = 5 \mu\text{m}$. Le diagramme d'échos obtenu est comparé avec celui sur surface lisse à l'air pour des paramètres d'épaisseur identiques (Figure IV.18).

La réflexion sur la surface lisse apparaît au même temps que le deuxième écho E_{haut} sur surface structurée (2.3 ns). E_{haut} correspond donc à la réflexion de l'onde sur le haut de l'interface structurée. Pour des temps inférieurs, l'écho E_{bas} apparaissant à 1.4 ns correspond donc à la réflexion sur le bas de l'interface. Un autre écho bien défini E_{paroi} apparaît à 2.6 ns. Il ne sera pas utile pour la détermination de l'état de mouillage car l'écho sur le bas de l'interface a bien été séparé. Cependant, il peut être identifié grâce à la visualisation du champ acoustique dans la structure, comme on le verra par la suite.

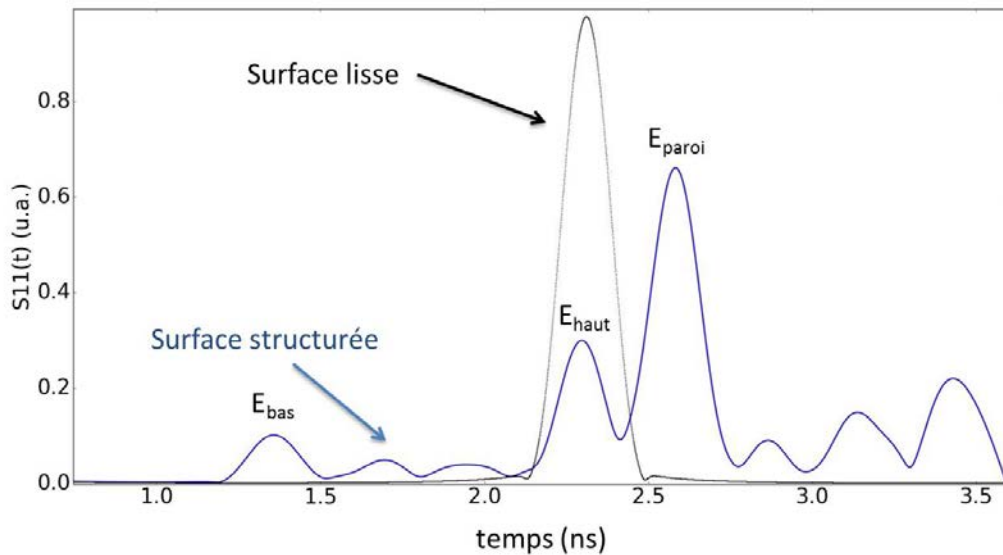
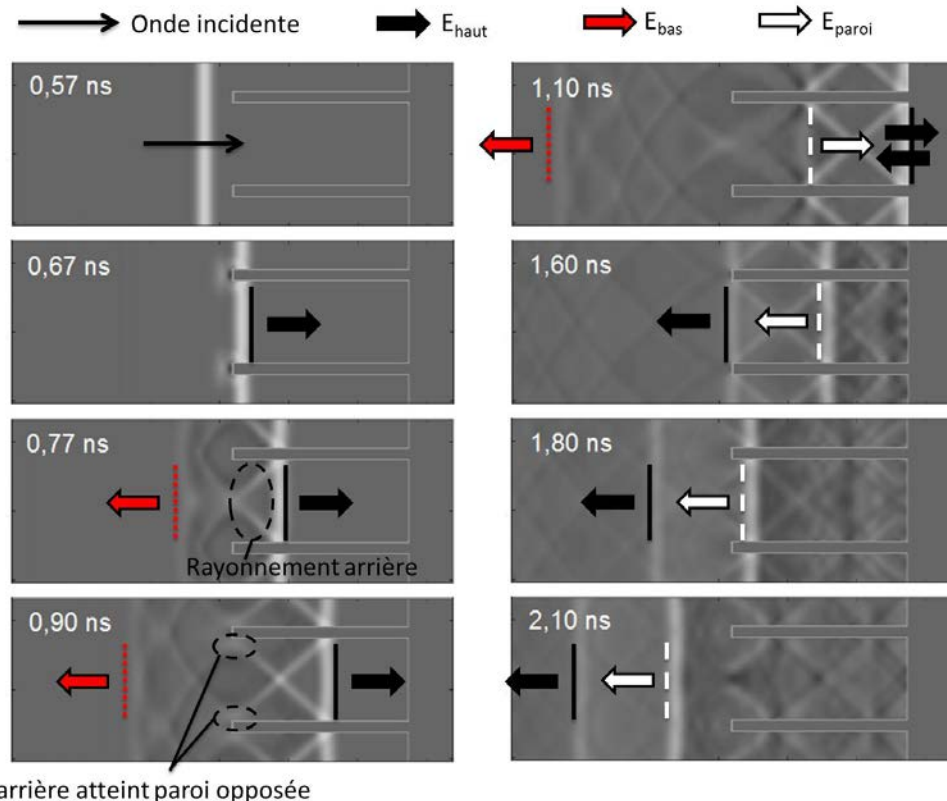


Figure IV.18 Diagrammes d'échos simulés à l'air sur une interface microstructurée et sur surface lisse

Ainsi il semble possible de séparer temporellement les échos entre le bas et le haut de l'interface à 5 GHz. Des transducteurs de fréquence centrale 5 GHz ont alors été fabriqués et utilisés pour caractériser le mouillage de ce type d'interface. On verra au chapitre V que dans la réalité, l'impulsion temporelle réelle étant plus large que celle du signal sinusoïdal, la séparation n'est pas toujours aussi bonne que sur la Figure IV.18. Cependant, cette séparation sera suffisante pour conclure sur l'état de mouillage.

b. Visualisation du champ acoustique dans les structures : épaisseur micrométrique

Pour visualiser le champ dans la structure et mieux comprendre l'interaction de l'onde acoustique avec la texturation, on observe le champ de vitesse v_2 à différents instants en utilisant une impulsion de type Dirac avec une géométrie identique à celle de l'étude de la séparation des échos (Figure IV.19).



Rayonnement arrière atteint paroi opposée

Figure IV.19 Visualisation du champ de vitesse longitudinale v_2 sur une interface microstructurée exposée à l'air pour une impulsion de type Dirac

L'onde incidente rencontre dans un premier temps le bas des tranchées. Une partie de l'onde est alors rayonnée par le bas des tranchées (0.67 ns) vers la source. Ces deux ondes rayonnées se recombinent alors à 0.77 ns pour recréer un front d'onde longitudinal se propageant vers le transducteur (E_{bas}).

L'autre partie de l'onde qui n'est pas rayonnée se propage alors à l'intérieur de la texturation (E_{haut}). Cette onde va alors se réfléchir sur le haut de l'interface (1.10 ns) puis repartir vers le transducteur après être sortie de l'interface à 1.60 ns. Cette onde a une vitesse identique à une onde purement longitudinale dans la structure. En considérant le temps ΔT entre l'entrée et la sortie de l'onde respectivement à 0.67 ns et 1.60 ns, on peut recalculer l'épaisseur de l'interface structurée qui vaut : $\frac{\Delta T c_{Si}}{2} = 3.92 \mu\text{m}$ qui est très proche de $4 \mu\text{m}$. La légère

différence avec la valeur théorique correspond à l'incertitude sur les temps d'entrée et de sortie qui sont pris de façon visuelle sur les coupes du champ, donc assez imprécis.

Cette affirmation est corrélée avec le diagramme d'échos (Figure IV.18) qui montre que l'écho sur surface lisse et E_{haut} ont la même position dans le temps. On verra au chapitre V que lorsque a_b tend vers des valeurs nanométriques, E_{haut} devient une « onde guidée » avec une vitesse différente de l'onde purement longitudinale.

Le troisième écho E_{paroi} n'apparaît pas immédiatement à l'entrée de l'onde incidente dans la structure. A 0.77 ns et 0.90 ns, cet écho n'est pas visible. Cependant, à 0.77 ns, de l'énergie est rayonnée à 45° de la surface des parois des tranchées en aval de E_{haut} . A 0.90 ns, le

rayonnement atteint la paroi opposée à celle d'émission et est réémis vers l'avant pour venir former un nouveau front d'onde de type longitudinal à 1.10 ns. Une fois le front d'onde formé, la distance dans l'espace entre E_{haut} et E_{paroi} reste constante au cours du temps (images à 1.10 ns et 1.60 ns), ce qui signifie que la vitesse de l'onde est celle de l'onde longitudinale. En ce qui concerne l'amplitude de l'onde, on s'aperçoit qu'elle augmente au cours du temps (à 1.80 ns l'amplitude est beaucoup plus grande qu'à 1.10 ns) et celle de E_{haut} diminue au cours du temps (l'amplitude à 1.60 ns est beaucoup plus faible qu'à 0.67 ns). Ainsi E_{haut} perd de l'énergie en rayonnant de l'énergie vers l'arrière qui est captée par E_{paroi} . Les autres échos apparaissant après E_{paroi} dans le temps se forment par le même phénomène de rayonnement arrière. On voit en effet que E_{paroi} va également rayonner de l'énergie vers l'arrière (visible à 1.80 ns). Différents échos successifs se forment alors en cascade par ce rayonnement d'énergie de la surface des parois.

Les coefficients de réflexion sur le bas et le haut des structures seront calculés dans le chapitre V pour les géométries exactes étudiées et seront comparés aux coefficients mesurés.

c. Correspondance avec le modèle de milieu effectif : épaisseur nanométrique

Avant de terminer ce chapitre et de mettre en relation les résultats des différents modèles avec les mesures réelles, on va comparer la cohérence entre le modèle FDTD et le modèle de milieu effectif pour des interfaces d'épaisseur nanométrique. On simule le cas de tranchées de largeur 250 nm espacées les unes des autres de 250 nm pour une épaisseur de 100 nm. On utilise une excitation réelle pour une interface exposée à l'air et à l'eau en état Cassie et Wenzel (Figure IV.20). Dans cette situation, on a un ratio de surface haute ϵ_h et de surface basse ϵ_b de 50%.

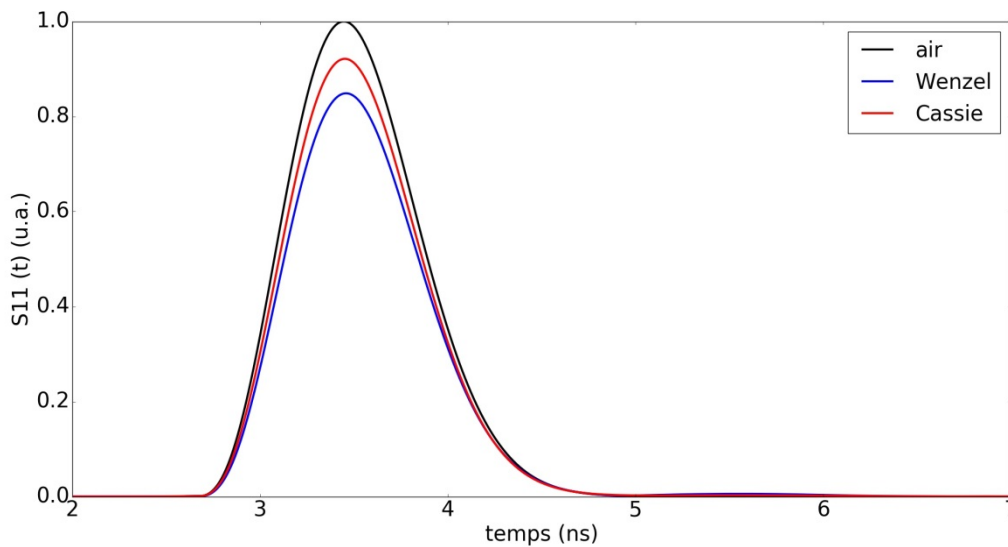


Figure IV.20 Diagrammes d'échos simulés par FDTD pour une interface nano-structurée exposée à l'air, à l'eau en état Cassie et Wenzel avec un signal de type réel

Dans un premier temps, on s'aperçoit qu'on a bien une seule réflexion sur l'interface sans séparation des différents échos. Dans un deuxième temps, on calcule les coefficients de réflexion selon les états de mouillage avec le diagramme d'échos. En état Wenzel, la valeur du coefficient de réflexion est de 0.85 et 0.92 en état Cassie. Ces deux valeurs sont alors à comparer avec les valeurs fournies avec la formule des milieux effectifs (Eq IV.2 et Eq IV.3).

On rappelle :

$$|r_{Cassie}^{eff}| = \varepsilon_h |r_{Si/eau}| + \varepsilon_b \text{ et } |r_{Wenzel}^{eff}| = |r_{Si/eau}| \text{ pour } \varepsilon_h = \varepsilon_b = 0.5.$$

On trouve 0.93 en Cassie et 0.86 en Wenzel. Ces deux valeurs sont très proches des valeurs obtenues par FDTD. La cohérence entre les deux modèles est très bonne.

d. Résultats avec excitation transversale

Le modèle FDTD peut aussi être utilisé directement pour mener l'étude du mouillage avec des ondes transversales en changeant la polarisation de l'excitation initiale qui portera alors sur v_1 . L'ensemble de l'étude est présenté en Annexe B. Deux grands cas différents ont été analysés.

Le premier correspond à un réseau de tranchées de longueur infinie avec des dimensions latérales nanométriques et une épaisseur micrométrique. L'étude montre que l'utilisation d'ondes transversales permet de déterminer de façon précise la profondeur d'imprégnation du liquide dans le cas d'un suivi de mouillage ou le niveau du liquide à l'intérieur du réseau lors d'un séchage.

Le second cas correspond au même type de réseau de tranchées mais avec une épaisseur nanométrique. L'étude montre qu'aucun avantage particulier ne se dégage de l'utilisation des ondes transversales par rapport aux ondes longitudinales pour ce type d'épaisseur.

Il faudrait alors vérifier la faisabilité de l'étude théorique en étudiant de façon expérimentale le mouillage avec des ondes transversales des tranchées parallèles nanométriques par exemple. Cependant, un développement technologique est encore nécessaire pour pouvoir fabriquer des transducteurs produisant en quantité plus importante qu'à l'heure actuelle des ondes transversales.

Conclusion

Dans ce chapitre, on vu qu'aucun des modèles identifiés dans la littérature ne pouvait être appliqué directement pour l'étude du mouillage avec la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence. Deux modèles différents ont alors été développés. Le premier s'appuie sur la diffraction d'une onde acoustique par un réseau de tranchées parallèles pour des longueurs d'onde grandes devant les dimensions du réseau. Il a permis de dégager deux formules permettant le calcul des coefficients de réflexion théoriques pour une surface structurée en

silicium (formule des milieux effectifs) et dans un autre matériau (formule de la moyenne ramenée). Cette dernière sera utilisée pour l'étude du mouillage de trous nanométriques dans la silice. Le deuxième modèle utilise une approche numérique par différences finies (FDTD) permettant d'observer la propagation de l'onde à l'intérieur de la texturation lorsque la longueur d'onde est plus petite ou du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la texturation. Le calcul des coefficients de réflexion sur le bas et le haut de l'interface structurée est alors possible. Ce modèle sera appliqué pour l'étude du mouillage des tranchées parallèles micro/nanométriques et des DTI. Dans le chapitre suivant, la comparaison des valeurs expérimentales des coefficients de réflexion avec les valeurs obtenues par la modélisation sera appliquée à l'étude des différents états de mouillage des structures STMicroelectronics.

Chapitre V

Caractérisation du mouillage des structures STMicroelectronics

A.	Structures micro/nanostructurées.....	146
1.	Tranchées parallèles.....	146
2.	Deep Trench Isolation (DTI).....	157
B.	Trous micrométriques : Through Silicon Via (TSV)	161
1.	Diagrammes d'échos.....	161
2.	TSV circulaire de 5 μm de diamètre	162
3.	TSV circulaire / carré de 20 μm de diamètre / côté.....	163
C.	Trous nanométriques dans une couche de silice.....	168
	Conclusion / bilan des résultats de mouillage.....	170

V. Caractérisation du mouillage des structures STMicroelectronics

La méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence et les conditions de mesure utilisées pour déterminer l'état de mouillage des micro/nanostructures STMicroelectronics ont été explicitées dans le chapitre III. Le chapitre IV a permis de présenter les modèles théoriques nécessaires à l'interprétation des coefficients de réflexion lorsqu'il n'était pas possible de conclure sur l'état de mouillage simplement avec la mesure.

Dans ce chapitre, les approches expérimentales et théoriques vont être réunies pour répondre à deux enjeux principaux liés entre eux. Le premier est de satisfaire les besoins de STMicroelectronics concernant la caractérisation du mouillage des micro/nanostructures avec l'utilisation de différents liquides et traitements de surface. Le second est de vérifier si les modèles théoriques développés sont bien applicables aux cas de structures réelles et permettent l'interprétation des mesures.

On présentera l'étude du mouillage en fonction des types de structures de la façon suivante :

- Tranchées parallèles micrométriques / nanométriques puis tranchées croisées nanométriques (DTI) : application du modèle FDTD pour ces trois cas différents.
- Trous micrométriques dans le silicium (TSV) : analyse des diagrammes d'échos suffisante pour interpréter les mesures.
- Trous nanométriques dans la silice : utilisation du modèle de diffraction.

A. Structures micro/nanostructurées

1. Tranchées parallèles

Le cas des tranchées parallèles est le cas le plus aisé à traiter car la géométrie est très proche de la géométrie utilisée dans le modèle FDTD : la longueur des tranchées (3 mm) permet de considérer que cette dimension est infinie par rapport à leur largeur (d'une centaine de nanomètres à une dizaine de microns). Les résultats seront classés selon la largeur des tranchées : micrométrique ou nanométrique.

Pour chaque cas, on s'intéressera dans un premier temps aux diagrammes d'échos simulés et réels pour des surfaces exposées à l'air. La comparaison de la position temporelle des échos correspondant à la réflexion sur le bas des tranchées et sur une zone lisse (non gravée) du même échantillon permettra de calculer la profondeur réelle de gravure. Ensuite, la détermination du type de propagation à l'intérieur des tranchées (ondes libres / guidées) se fera par la comparaison du retard de propagation entre le haut des tranchées et la surface lisse. Enfin, la comparaison des valeurs des coefficients de réflexion (simulées et mesurées) permettra de conclure sur les différents états de mouillage.

Toutes les mesures ont été réalisées avec des transducteurs de fréquence centrale entre 4 GHz et 5 GHz sur la bande [2 GHz ; 6 GHz] avec un diamètre de 100 μm . Cette gamme de fréquence est choisie pour avoir des longueurs d'onde dans le silicium λ_{Si} de l'ordre de 2 μm , inférieures à la profondeur des tranchées attendues (4 μm) et pouvoir ainsi séparer les échos réfléchis par le bas et le haut des tranchées.

a. **Tranchées micrométriques**

Diagrammes d'échos

Les diagrammes d'échos simulés par FDTD et expérimentaux à l'air pour les tranchées micrométriques sont présentés Figure V.1. Tous les diagrammes d'échos présentés dans le chapitre seront normalisés par rapport à la valeur maximum de l'écho sur une surface lisse de l'échantillon considéré.

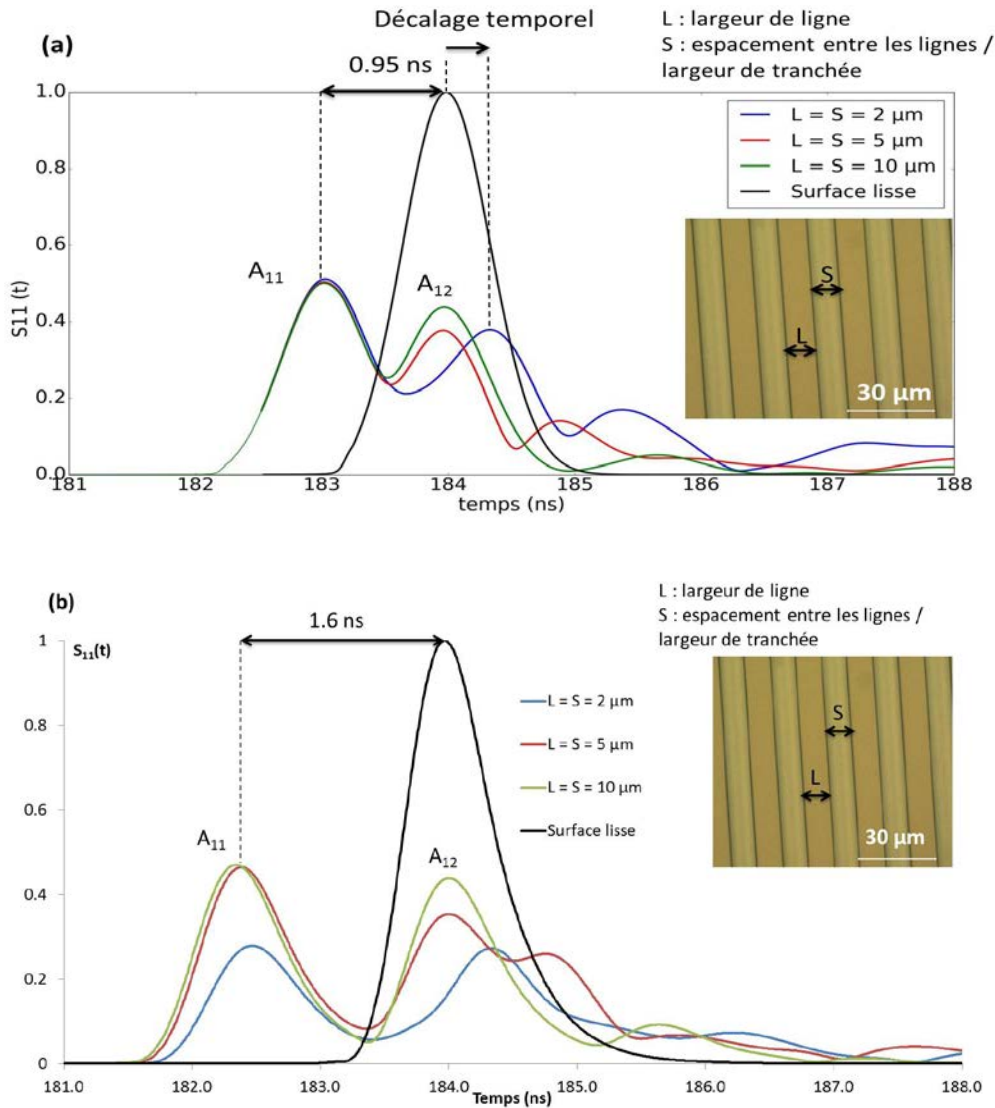


Figure V.1 Diagrammes d'échos simulés par FDTD (a) et expérimentaux (b) des tranchées parallèles micrométriques exposées à l'air

On s'intéresse d'abord au cas simulé (Figure V.1.a) :

On retrouve deux échos principaux (A_{11} et A_{12}) et quelques échos à des temps plus longs moins bien définis. A_{11} correspond à la réflexion de l'onde acoustique sur le bas des tranchées et A_{12} à la première réflexion sur le haut des tranchées. Pour $L = S = 5 \mu\text{m}$ et $L = S = 10 \mu\text{m}$ le temps de réception de A_{12} est identique à celui de l'écho pour la surface lisse (184 ns). Cela montre que la propagation dans les tranchées se fait à la vitesse de l'onde en mode longitudinal libre. Pour $L = S = 2 \mu\text{m}$, ce temps est légèrement supérieur (184.3 ns). On a donc une vitesse de propagation plus faible dans le réseau de tranchée. Cela se comprend en comparant la longueur d'onde λ_{Si} et les dimensions latérales des tranchées :

- Pour $L = S = 5 \mu\text{m}$ et $L = S = 10 \mu\text{m}$, λ_{Si} ($\sim 2\mu\text{m}$) est plus petite que les dimensions latérales des tranchées. L'interaction acoustique entre les parois opposées d'une même tranchée sera faible et la propagation de l'onde pourra être considérée en mode libre (voir III.A.3).
- Pour $L = S = 2 \mu\text{m}$, λ_{Si} , L et S sont du même ordre de grandeur. Le couplage entre les vibrations des parois sera plus important (type ondes de Lamb présentées au II.B.3). On a donc un mode de propagation de type guidé avec une vitesse inférieure à la vitesse du mode libre.

La différence de temps entre A_{11} et A_{12} pour la surface lisse vaut 0.95 ns, ce qui correspond bien à une épaisseur théorique de tranchée de $\frac{c_{Si} \cdot 0.95}{2} = 4 \mu\text{m}$.

Pour le diagramme d'échos expérimental (Figure V.1.b) :

La forme globale du diagramme est en très bon accord avec le diagramme simulé. On retrouve bien deux échos A_{11} et A_{12} correspondant aux réflexions sur le bas et le haut des tranchées. Les temps de réception de A_{12} pour la surface lisse, $L = S = 5 \mu\text{m}$ et $L = S = 10 \mu\text{m}$ sont identiques (184 ns) donc la propagation se fait bien en onde longitudinale libre comme dans le cas simulé. Cependant la différence de temps entre A_{11} et A_{12} est différente et vaut maintenant 1.6 ns pour $L = S = 5 \mu\text{m}$ et 1.7 ns pour $L = S = 10 \mu\text{m}$. Cette différence de temps s'explique par une profondeur de gravure plus grande que $4 \mu\text{m}$. En effet, on a vu dans le chapitre III que des différences de profondeur de gravure pouvaient exister entre la profondeur prévue et la profondeur réelle. La profondeur vaut $\frac{c_{Si} \cdot 1.6}{2} = 6.7 \mu\text{m}$ pour $L = S = 5$

μm et $\frac{c_{Si} \cdot 1.7}{2} = 7.2 \mu\text{m}$ pour $L = S = 10 \mu\text{m}$. Pour $L = S = 2 \mu\text{m}$, on a une profondeur de

$\frac{c_{Si} \cdot 1.5}{2} = 6.3 \mu\text{m}$: on a ainsi une profondeur plus faible pour les tranchées les plus étroites

mais A_{12} est quand même reçu pour un temps supérieur (184.4 ns) aux temps de réception pour les tranchées les plus larges et la surface lisse (184 ns). Il faut donc à l'onde plus de temps pour parcourir un aller-retour dans les tranchées même si elles sont moins profondes.

Cela signifie que la vitesse de l'onde est inférieure à celle du mode libre. Cette différence de vitesse expliquant le décalage temporel corrobore la propagation de type guidée pour les dimensions $L = S = 2 \mu\text{m}$ observée pour le cas simulé.

On peut également noter que l'amplitude des échos A_{11} et A_{12} entre cas expérimental et simulé sont quasi-identiques pour $L = S = 5 \mu\text{m}$ et $L = S = 10 \mu\text{m}$. Cependant, les amplitudes de A_{11} et A_{12} sont plus petites pour $L = S = 2 \mu\text{m}$ dans le cas expérimental. Lors de la mesure, chaque transducteur n'aura pas exactement la même réponse acoustique sur une bande de fréquence donnée comme on l'a vu au chapitre III (fréquence de résonance variable et spectre fréquentiel d'émission selon la position du transducteur sur l'échantillon, qui induit une légère variation d'épaisseur du dépôt de ZnO, et donc une énergie émise également variable). Ainsi, l'amplitude des échos pour une surface exposée à l'air pourra être différente selon le transducteur considéré.

Les dimensions réelles des tranchées parallèles micrométriques sont résumées dans le tableau Tab V-1

Tab V-1 Dimensions réelles des tranchées parallèles micrométriques

Structure	Largeur S	Profondeur P	Rapport d'aspect AR
Tranchées parallèles micrométriques	2 μm	6.3 μm	3.2
	5 μm	6.7 μm	1.3
	10 μm	7.2 μm	0.7

Détermination de l'état de mouillage

L'étude se focalise par la suite sur les échos A_{11} afin de conclure sur les différents états de mouillage dans le fond des tranchées. Les coefficients de réflexions pour A_{12} viendront fournir quelques informations complémentaires et conforter les conclusions obtenues à partir de l'étude de A_{11} . On note r_1 et r_2 les coefficients de réflexion associés respectivement à A_{11} et A_{12} .

On rappelle les expressions des coefficients de réflexion vues au chapitre III :

$$|r_1| = \frac{A_{11}^{liquide}}{A_{11}^{air}} \quad \text{et} \quad |r_2| = \frac{A_{12}^{liquide}}{A_{12}^{air}}.$$

Le tableau Tab V-2 présente les coefficients r_1 et r_2 pour les tranchées micrométriques exposées à l'eau et ayant subi différents traitements de surface : aucun traitement, un traitement par plasma O_2 et au HMDS (les résultats sont identiques pour ces trois états de surface).

Tab V-2 Comparaison entre coefficients de réflexion expérimentaux et simulés des tranchées parallèles micrométriques exposées à l'eau (sans traitement de surface, plasma O₂ et HMDS)

L = S = 2 μm					
Expérimental		FDTD			
r ₁	r ₂	Wenzel		Cassie	
0.86	0.70	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
		0.85	0.65	1	0.85

L = S = 5 μm					
Expérimental		FDTD			
r ₁	r ₂	Wenzel		Cassie	
0.86	0.87	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
		0.85	0.87	1	0.87

L = S = 10 μm					
Expérimental		FDTD			
r ₁	r ₂	Wenzel		Cassie	
0.86	0.86	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
		0.85	0.86	1	0.86

La comparaison entre valeurs expérimentales et simulées de r_1 permet de conclure rapidement sur l'état de mouillage. Pour toutes les dimensions, r_1 vaut 0.86 pour le cas expérimental et 0.85 en état Wenzel simulé ($r_1 = 1$ en Cassie simulé). Il s'agit des valeurs des coefficients de réflexion sur surface lisse théorique et simulés par FDTD ($r_{Si/eau} = 0.86$ et $r_{Si/eau}^{FDTD} = 0.85$). On peut donc affirmer que pour tous les états de surface (sans traitement, plasma O₂ et HMDS) le mouillage est total à l'eau. Par ailleurs, il n'est alors pas nécessaire d'utiliser différents mélanges eau / alcool ayant des tensions de surface plus faibles car le mouillage sera nécessairement effectif.

De plus, toutes les valeurs expérimentales sont obtenues immédiatement après le dépôt du liquide et restent constantes dans le temps. Cela signifie que l'état de mouillage est instantané (aucune cinétique de mouillage n'est mesurable).

De façon plus précise, on s'aperçoit que les valeurs de r_2 sont aussi quasi-identiques au cas d'une surface lisse pour $L = S = 5 \mu\text{m}$ et $L = S = 10 \mu\text{m}$. Cependant pour $L = S = 2 \mu\text{m}$, la valeur expérimentale de r_2 vaut 0.70, contre 0.65 pour Wenzel simulé et 0.85 pour Cassie simulé. Ces observations sont en accord avec la propagation en ondes libre ou guidée observée pour les diagrammes d'échos. Le caractère guidé de l'onde est à nouveau visible pour $L = S = 2 \mu\text{m}$ et la chute du coefficient de réflexion peut s'expliquer par le rayonnement d'une partie de l'énergie acoustique de l'écho A_{12} dans l'eau entourant les parois latérales de la tranchée en état Wenzel. Ces pertes sont impossibles en état Cassie car la tranchée est entourée d'air et on retrouve bien la valeur sur surface lisse pour le coefficient de réflexion r_2 .

Le mouillage a ensuite été étudié avec le traitement de surface au PFTS. La comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 pour une surface exposée à l'eau pour tous les traitements de surface est présentée Figure V.2.

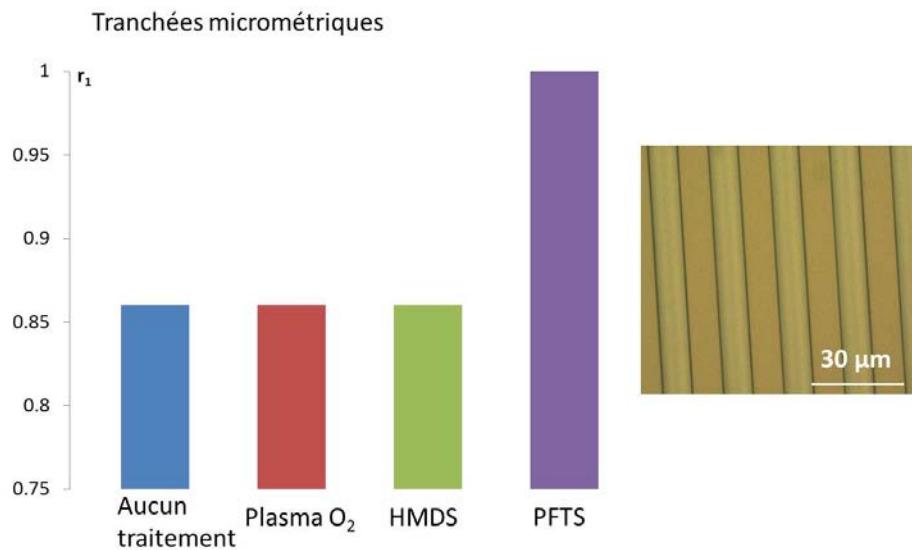


Figure V.2 Comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 sur le bas de l'interface pour les tranchées de largeur micrométrique exposées à l'eau pour les différents traitements de surface (sans traitement, plasma O₂, HMDS et PFTS)

La mesure de r_1 sur les surfaces traitées au PFTS pour des mélanges eau / IPA de différentes concentrations est présentée Figure V.3.

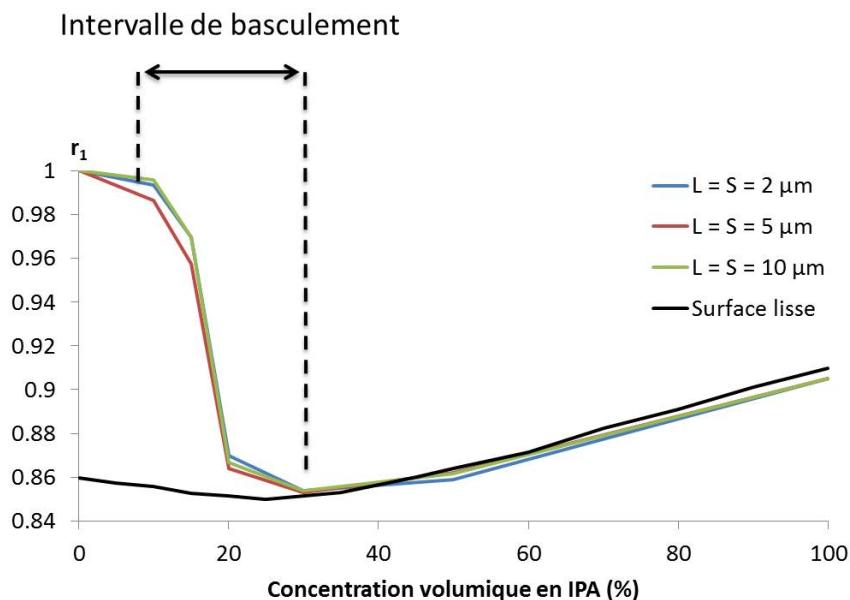


Figure V.3 Variations du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des tranchées parallèles micrométriques pour différents mélanges eau / IPA après traitement au PFTS

Dans ce cas, toutes les valeurs des coefficients de réflexion sont obtenues immédiatement après le dépôt du liquide et stables dans le temps. L'état de mouillage est donc à nouveau instantané.

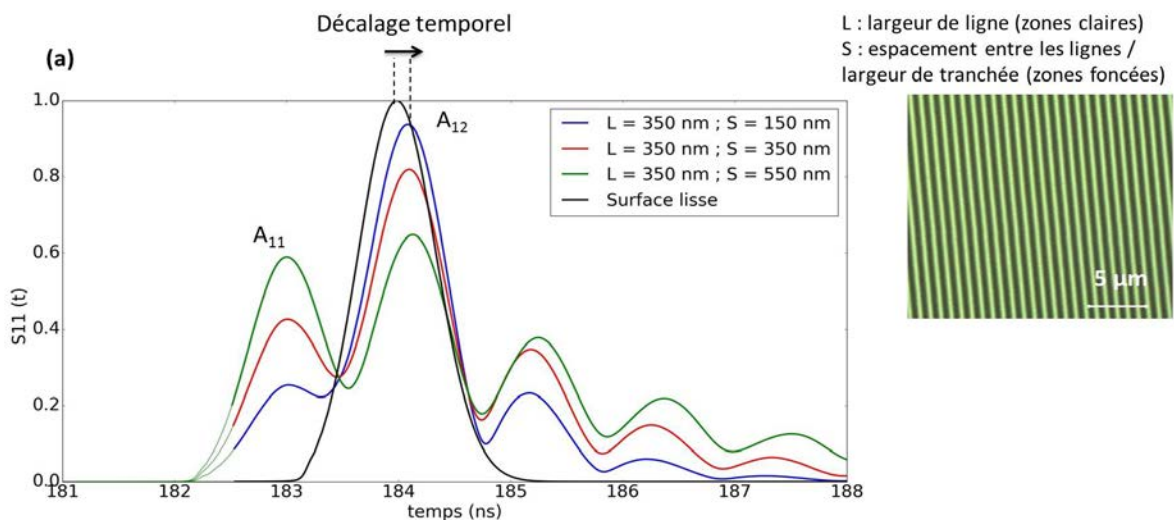
Le mouillage n'est plus possible à l'eau ($r_1 = 1$), le liquide est alors en état Cassie. Pour une concentration en IPA entre 10 % et 30 % soit une tension superficielle comprise entre 40 mN/m et 30 mN/m (Figure III.24.a), le coefficient de réflexion chute de 0.99 à 0.855 pour toutes les structures. Cette chute traduit une transition Cassie / Wenzel. En effet, en état Cassie, la réflexion sur le bas des tranchées est totale car seul de l'air est présent dans l'espace entre les tranchées et en état Wenzel, le liquide pénètre dans cet espace ce qui permet à l'onde acoustique d'être mieux transmise à l'interface silicium / bas de tranchée. Moins d'énergie est alors réfléchi vers le transducteur donc le coefficient de réflexion décroît. La valeur minimum atteinte est celle de la réflexion sur surface lisse et suit ses variations pour les concentrations plus élevées (Figure III.24.b). Cela permet de conclure immédiatement que la transition Cassie / Wenzel est complète et que le mouillage est total pour toutes les tranchées micrométriques une fois la transition réalisée.

On note cependant que pour des concentrations en IPA entre 10% et 30%, r_1 peut prendre des valeurs intermédiaires supérieures à celles sur surface lisse. La transition se fait de façon continue et ces états intermédiaires correspondent à des états de mouillage composites et stables dans le temps. Comme on détermine l'état de mouillage dans le fond des tranchées à travers la mesure du coefficient de réflexion sur le bas des tranchées, les états composites correspondent nécessairement à un effondrement complet du liquide localement dans certaines zones. Ailleurs, le liquide n'a pas pénétré dans les structures ou est partiellement empalé (de l'air est toujours présent dans le fond des tranchées).

b. Tranchées nanométriques

Diagrammes d'échos

Les diagrammes d'échos simulés par FDTD et expérimentaux à l'air pour les tranchées nanométriques sont présentés Figure V.4.



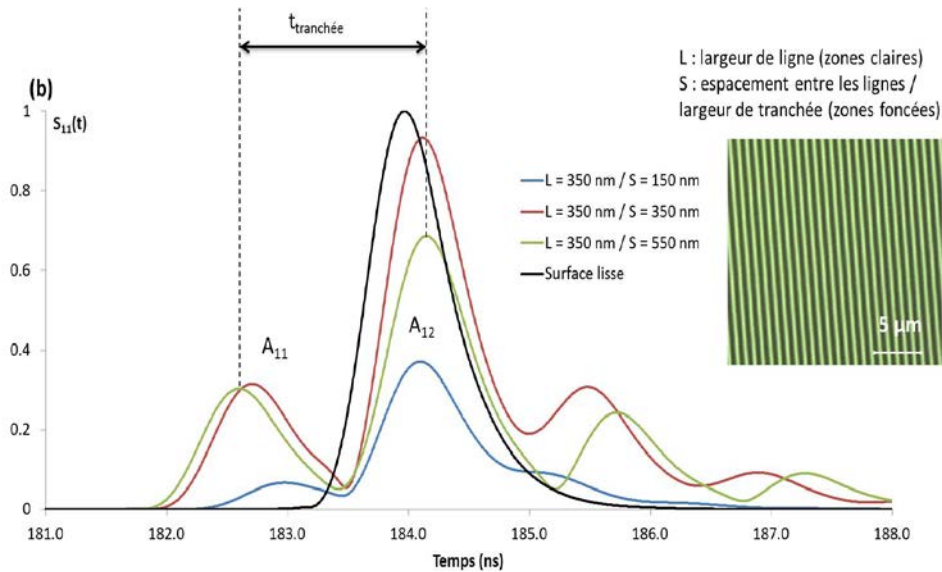


Figure V.4 Diagrammes d'échos simulés par FDTD (a) et expérimentaux (b) des tranchées parallèles nanométriques exposées à l'air

On s'intéresse d'abord au cas simulé (Figure V.4.a) :

On remarque plusieurs différences avec le cas des tranchées micrométriques. A_{12} arrive toujours plus tard que l'écho sur surface lisse. Pour des dimensions nanométriques, le guidage est alors plus important, son effet se fait ressentir sur la vitesse de A_{12} dans tous les cas (plus faible que le mode longitudinal libre). Une autre différence importante porte sur les amplitudes des échos. Dans le cas simulé des tranchées micrométriques, les amplitudes de A_{11} étaient identiques entre-elles pour toutes les dimensions et celles de A_{12} étaient plus faibles que celles de A_{11} et du même ordre de grandeur entre-elles. Pour le cas nanométrique, les amplitudes simulées de A_{11} sont de plus en plus faibles pour des largeurs de tranchées de plus en plus petites. Inversement, les amplitudes de A_{12} augmentent lorsque les largeurs de tranchée diminuent. Cela se comprend facilement car plus la largeur des tranchées est petite, plus le ratio de surface basse sur surface haute est faible. Ainsi, la transmission de l'énergie incidente dans le réseau de lignes est plus grande (et la réflexion plus faible). Enfin, les échos apparaissant aux temps supérieurs aux temps de réception de A_{12} sont maintenant mieux définis et correspondent aux ondes naissant des vibrations des parois des tranchées (effet étudié au chapitre IV).

On s'intéresse maintenant au diagramme d'échos expérimental (Figure V.4.b).

Premièrement, les amplitudes des échos A_{11} et A_{12} ne sont plus comparables à celles du cas simulé. Cela s'explique à nouveau par la différence de réponse acoustique propre à chaque transducteur. La différence de temps entre A_{11} et A_{12} sur surface lisse s'explique à nouveau par l'inhomogénéité de gravure : plus la tranchée est large, plus la profondeur de gravure est importante. On a alors respectivement pour $S = 150 \text{ nm}$, $S = 350 \text{ nm}$ et $S = 550 \text{ nm}$, des profondeurs de gravure valant $4.2 \mu\text{m}$, $5.3 \mu\text{m}$ et $5.9 \mu\text{m}$. Pour déterminer si le caractère guidée de la propagation est comparable au cas simulé, on calcule les vitesses de propagation

de l'écho A_{12} dans le réseau $c_{tranchée} = \frac{2e_r}{t_{tranchée}}$ où e_r et $t_{tranchée}$ sont respectivement la profondeur des tranchées et le temps de propagation de l'onde pour parcourir un aller-retour dans le réseau. Pour $S = 150$ nm, $S = 350$ nm et $S = 550$ nm, on trouve respectivement des vitesses de 7660 m/s, 7857 m/s et 7870 m/s. Ainsi, on obtient bien des valeurs de vitesse inférieures au mode longitudinal (8433 m/s), ce qui est cohérent avec le cas simulé. Cependant, il semble que pour le cas simulé, plus la largeur de tranchée est grande, plus la vitesse est faible (le décalage temporel augmente légèrement avec la largeur de tranchée). Or, dans le cas réel, on trouve une tendance inverse pour les vitesses. Il faut se garder de conclure trop rapidement. Pour l'ensemble des situations (cas simulé et cas réel), les échos ne sont pas séparés parfaitement dans le temps. En effet, le signal n'atteint pas une valeur nulle entre les échos A_{11} et A_{12} (à leur base). Même si le maximum des échos est bien séparé, on a un mélange partiel des deux échos. Or ce mélange partiel peut avoir un léger impact sur la position absolue de ces échos dans le temps (de l'ordre du centième de nanoseconde). Les différences de temps observées pour la réception de A_{12} dans le cas simulé étant comparables à cette incertitude, on ne peut donc pas conclure sur la tendance de variation de la vitesse de propagation dans le réseau de tranchées nanométriques en fonction des différentes largeurs de tranchées.

Les dimensions réelles des tranchées parallèles nanométriques sont résumées dans le tableau Tab V-3.

Tab V-3 Dimensions réelles des tranchées parallèles nanométriques

Structure	Largeur S	Profondeur P	Rapport d'aspect AR
Tranchées parallèles nanométriques	150 nm	4.2 μ m	28
	350 nm	5.3 μ m	15.1
	550 nm	5.9 μ m	10.7

Détermination de l'état de mouillage

Pour conclure sur l'état de mouillage, on compare à nouveau les coefficients de réflexion r_1 et r_2 simulés et mesurés pour une surface exposée à l'eau pour différents traitements de surface : sans traitement, avec plasma O_2 puis HMDS (Tab V-4).

Tab V-4 Comparaison entre coefficients de réflexion expérimentaux et simulés des tranchées parallèles nanométriques exposées à l'eau (sans traitement de surface, plasma O_2 et HMDS)

L = 350 nm ; S = 150 nm						
Expérimental			FDTD			
r_1	r_2		Wenzel		Cassie	
			r_1	r_2	r_1	r_2
0.90	0.72		0.87	0.76	1	0.82

L = 350 nm ; S = 350 nm					
Expérimental		FDTD			
r_1	r_2	Wenzel		Cassie	
0.90	0.53	r_1	r_2	r_1	r_2
		0.88	0.58	1	0.82

L = 350 nm ; S = 550 nm					
Expérimental		FDTD			
r_1	r_2	Wenzel		Cassie	
0.90	0.63	r_1	r_2	r_1	r_2
		0.89	0.65	1	0.82

Les valeurs des coefficients de réflexion sont obtenues immédiatement après le dépôt du liquide et ne varient pas dans le temps, l'état de mouillage est instantané.

La simulation est ici indispensable pour conclure sur l'état de mouillage. En effet, la valeur de r_1 dans le cas expérimental (0.90) n'est plus égale à la valeur sur surface lisse (0.86 en état Wenzel et 1 en état Cassie). Cependant, les valeurs de r_1 en état Wenzel simulé ne sont également plus égales à la valeur sur surface lisse et tendent toutes vers la valeur mesurée de 0.90 (1 en état Cassie). Il est donc légitime de penser que le mouillage est à nouveau total à l'eau. L'étude des valeurs de r_2 vient confirmer cette idée. En Cassie simulé, elles valent toutes 0.82. En Wenzel simulé, elles valent respectivement pour $S = 150$ nm, $S = 350$ nm et $S = 550$ nm : 0.76, 0.58 et 0.65. Ces trois dernières valeurs sont semblables aux valeurs de r_2 mesurées : 0.72, 0.53 et 0.63. On peut donc affirmer que l'état Wenzel est bien obtenu à l'eau. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des liquides avec des tensions superficielles plus faibles. D'un point de vue acoustique, il est intéressant de remarquer qu'on observe à nouveau les effets du guidage sur r_2 . La transmission d'énergie au niveau des parois latérales en état Wenzel observée pour le cas micrométrique $L = S = 2$ μ m se produit à nouveau ici car les coefficients de réflexion simulés sont plus faibles en Wenzel qu'en Cassie. De plus, la valeur de r_2 en Cassie (0.82) n'est plus égale à la valeur sur surface lisse (0.86) ce qui traduit également la modification du coefficient de réflexion du mode guidé sur le haut de la tranchée sans perte d'énergie par les parois latérales.

Ensuite, le mouillage a été étudié avec le traitement de surface au PFTS. La comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 pour une surface exposée à l'eau pour tous les traitements de surface est présentée Figure V.5.

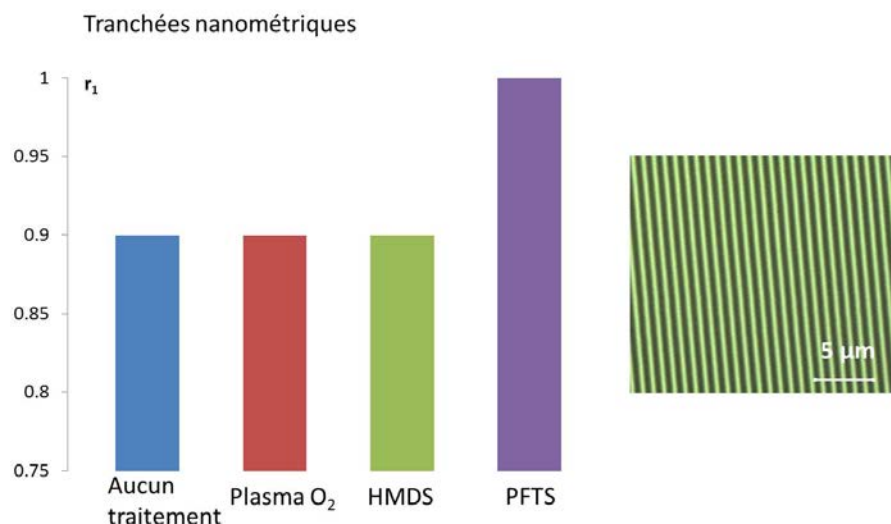


Figure V.5 Comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 sur le bas de l'interface pour les tranchées de largeur nanométriques exposées à l'eau pour les différents traitements de surface (sans traitement, plasma O₂, HMDS et PFTS)

La mesure de r_1 sur les surfaces traitées au PFTS pour des mélanges eau / IPA de différentes concentrations est présentée Figure V.6.

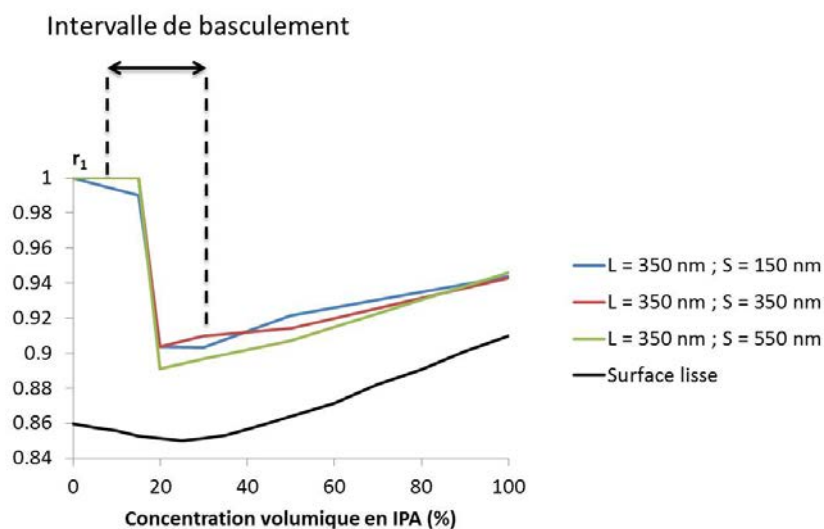


Figure V.6 Variations du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des tranchées parallèles nanométriques pour différents mélanges eau / IPA après traitement au PFTS

Comme pour le cas micrométrique, on a remarqué que l'état de mouillage était stable dans le temps et instantané.

L'état Cassie est observé à l'eau ($r_1 = 1$). Une chute du coefficient de réflexion pour une concentration entre 10 % et 30 % soit une tension superficielle comprise 50 mN/m et 30 mN/m (Figure III.24.a) est encore observée traduisant une transition Cassie / Wenzel. La transition semble plus brutale que dans le cas micrométrique. Le pas de variation en concentration n'est pas assez faible pour observer les états composites. Il est difficile avec le dispositif expérimental, non encore pourvu d'une enceinte climatique, d'assurer que la

concentration est précise à mieux que 5 % (le temps de dépôt de la goutte conduisant à une incertitude sur la concentration suite à l'évaporation de l'IPA). L'automatisation du banc de mesure permettra de diminuer l'intervalle de temps entre le dépôt de la goutte et la première mesure acoustique. La précision sur la cinétique de mouillage sera alors améliorée. Pour les concentrations plus élevées, r_1 suit le même type de variation que sur surface lisse, mais avec des valeurs supérieures. Ce décalage est dû à la modification de r_1 à la hausse en état Wenzel comme précédemment dans le cas des autres traitements de surface où la valeur du coefficient de réflexion sur le bas des tranchées exposées à l'eau était supérieur à 0.86.

Conclusion sur le mouillage des tranchées parallèles

Ainsi, le comportement de mouillage est le même pour toutes les dimensions étudiées (micrométriques et nanométriques) pour des largeurs de tranchées dans la gamme 150 nm à 10 μm pour des profondeurs allant de 4.2 μm à 7.2 μm soit des rapports d'aspect de 28 à 0.7. Le mouillage est total et instantané à l'eau sans traitement de surface, que cela soit avec un traitement par plasma O_2 ou au HMDS. Impossible à l'eau avec un traitement au PFTS, il devient total pour des tensions superficielles de l'ordre de 30 mN/m de façon immédiate. L'utilisation du modèle FDTD est primordiale dans les situations où la longueur d'onde dans le silicium λ_{Si} est plus grande que les dimensions latérales des structures étudiées. Pour ces situations, le coefficient de réflexion sur le bas des structures n'est plus égal aux valeurs sur surface lisse. Il est donc nécessaire d'utiliser le modèle FDTD pour pouvoir conclure.

2. Deep Trench Isolation (DTI)

Diagrammes d'échos

Le cas des DTI est plus complexe à traiter que les tranchées parallèles. Le réseau est constitué de tranchées nanométriques croisées de 4 μm de profondeur (épaisseur théorique) et de 200 nm de large. Cependant, les espaces non gravés définissent des piliers 3D de silicium avec des dimensions micrométriques et nanométriques (Figure III.22). Le modèle FDTD 2D ne peut donc plus être utilisé directement pour conclure sur l'état de mouillage.

On s'intéresse dans un premier temps aux résultats expérimentaux. Toutes les mesures ont été effectuées avec des transducteurs de diamètre 100 μm , de fréquence centrale entre 4 GHz et 5 GHz sur la bande [1 GHz ; 8 GHz]. Deux exemples de diagrammes d'échos à l'air sont présentés Figure V.7 pour deux échantillons différents : sans traitement de surface et traité au PFTS.

La situation diffère beaucoup de celle des tranchées parallèles. Pour les deux échantillons, on peut dégager une tendance générale pour les diagrammes d'échos. Un écho sur la surface basse est toujours présent (A_{11}), un second écho pouvant se dédoubler (A_{12} et $A_{12'}$ dans le cas non traité et A_{12} dans le cas traité au PFTS) et un troisième écho (A_{13}) d'amplitude variable par rapport aux autres échos. Cette tendance pourrait être due à des mélanges d'échos.

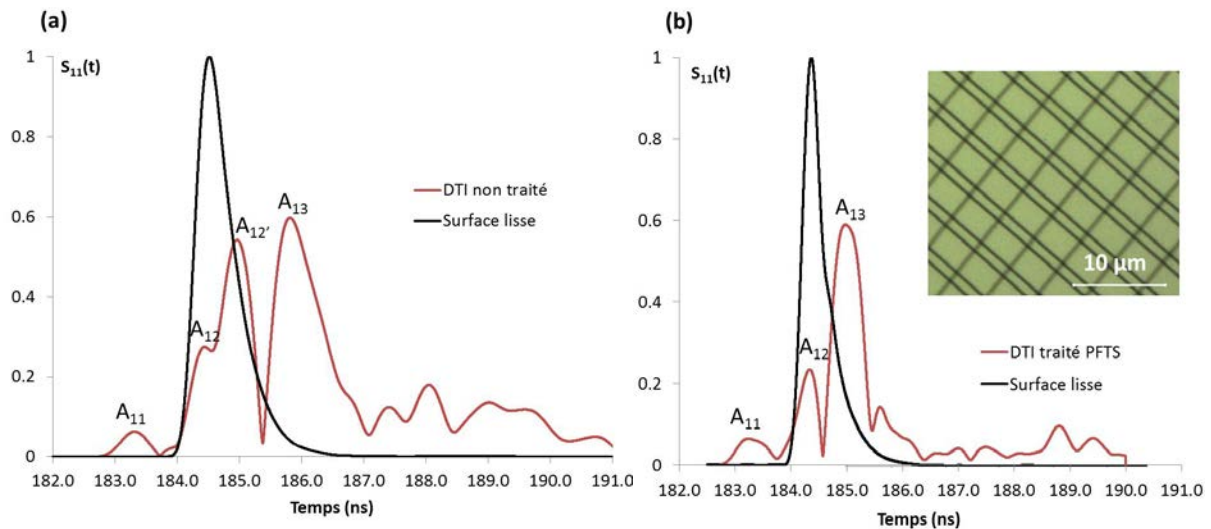


Figure V.7 Diagrammes d'échos des DTI à l'air sans traitement (a) et avec traitement au PFTS (b)

La différence de temps entre A_{11} et l'écho sur surface lisse est de 1 ns soit une épaisseur de gravure réelle de 4.2 μm . Cependant, pour ces deux exemples, l'épaisseur est identique et n'est donc pas responsable du changement de forme des diagrammes d'échos. La largeur de l'impulsion est cependant très légèrement plus grande dans la situation sans traitement qu'avec traitement (écho surface lisse). Cette différence est due à la réponse du transducteur qui n'est pas parfaitement identique dans les deux cas. Précédemment, cette différence était due à la position du transducteur sur l'échantillon. Ici, la mesure se fait sur deux échantillons différents (sans traitement et avec traitement PFTS). Pour chaque échantillon, les transducteurs ont été fabriqués séparément, ce qui explique qu'ils ne seront pas strictement identiques. L'expression des différents modes de propagation semble alors très dépendante de l'excitation des piliers directement liée à la réponse du transducteur dans le cas des DTI. Cette sensibilité n'apparaissait pas dans le cas des tranchées parallèles.

Interprétation avec le modèle FDTD

Pour essayer de comprendre l'influence des différentes dimensions du réseau, on peut simuler par FDTD les diagrammes d'échos suivant les deux périodicités du réseau (Figure V.8)

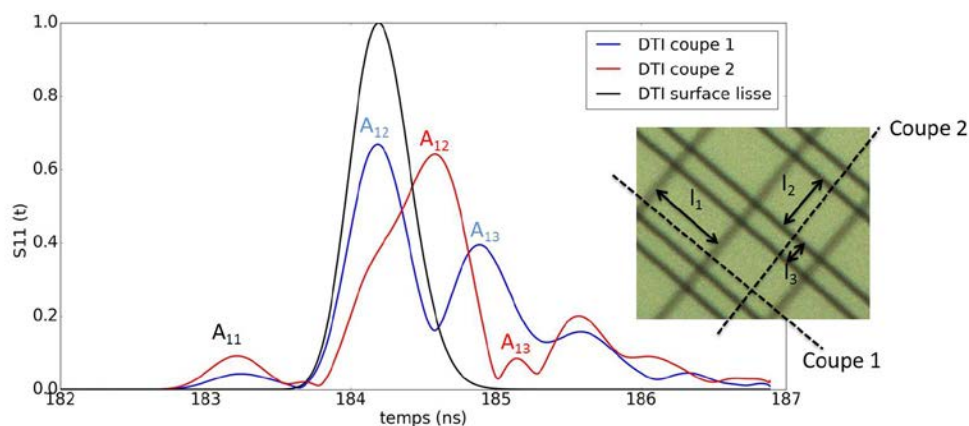


Figure V.8 Diagrammes d'échos simulés à l'air des DTI suivant deux directions perpendiculaires

Pour ces diagrammes d'échos, la direction perpendiculaire à la direction de la coupe est prise infinie. On retrouve pour les deux coupes, l'écho sur la surface basse (A_{11}) bien séparé du reste du diagramme. Le reste du diagramme est très différent avec des positions d'échos dans le temps et des amplitudes différentes (A_{12} et A_{13}) traduisant l'expression de différents modes de propagation. De manière qualitative, on comprend alors que pour le réseau de DTI réel, le mélange des différentes contributions des différents modes conduit à des diagrammes d'échos complexes. Seul le développement d'un modèle acoustique 3D permettrait de retranscrire la forme des diagrammes d'échos expérimentaux.

Cependant, il est possible de raisonner à partir de l'écho sur le bas des DTI (A_{11}) afin de calculer le coefficient de réflexion associé r_1 de façon expérimentale et de le comparer de façon qualitative aux simulations des deux coupes.

On rappelle les dimensions réelles des DTI : largeur de 200 nm, profondeur de 4.2 μm soit un rapport d'aspect de 21.

Détermination de l'état de mouillage

La mesure de r_1 a été faite pour des surfaces sans traitement et avec traitement au PFTS pour des mélanges eau / éthanol (Figure V.9).

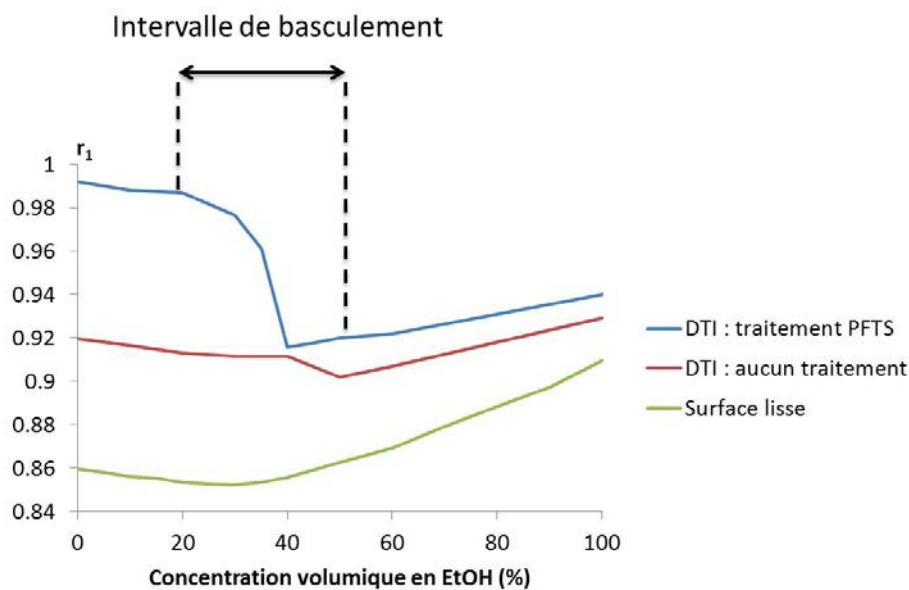


Figure V.9 Variations du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des DTI pour différents mélanges eau / éthanol sans traitement de surface et avec traitement au PFTS

L'ensemble des valeurs des coefficients de réflexion est de nouveau obtenu immédiatement après le dépôt du liquide. Les états de mouillage sont donc instantanés (pas de cinétique de mouillage mesurée).

On remarquera que les coefficients de réflexion sur surface lisse sont quasi-identiques entre les mélanges eau / IPA et eau / éthanol (Figure III.24.b). Pour le cas traité au PFTS, le

coefficient de réflexion chute de 0.98 à 0.92 pour des concentrations en éthanol comprises entre 20 % et 50 % correspondant à des tensions superficielles comprises entre 40 mN/m et 30 mN/m (Figure III.24.a). Cette chute est caractéristique d'une transition Cassie / Wenzel. On note que les tensions superficielles permettant la transition sont du même ordre de grandeur que pour les tranchées parallèles. Pour le cas non traité, cette transition n'apparaît plus. Dans les deux cas, les variations du coefficient de réflexion sont similaires à leurs variations sur surface lisse. Cependant, les valeurs des coefficients de réflexion sont supérieures aux valeurs sur surface lisse comme dans le cas des tranchées nanométriques.

Deux situations sont alors à envisager. Les valeurs sont supérieures car le mouillage n'est pas total : si de l'air est toujours présent dans le réseau, la quantité d'énergie réfléchi sera plus importante qu'en état purement Wenzel impliquant une augmentation du coefficient de réflexion. Sinon, le mouillage est réalisé de façon complète mais la valeur du coefficient de réflexion r_1 est différente par rapport au cas de la surface lisse exposée à l'eau comme on l'a observé pour le cas des tranchées nanométriques.

Le coefficient de réflexion expérimental pour le cas non traité est alors comparé aux coefficients simulés selon les deux périodicités avec de l'eau (Tab V-5).

Tab V-5 Comparaison entre coefficients de réflexion expérimentaux et simulés à l'eau du réseau DTI

r_1 expérimental		r_1 FDTD			
PFTS	Sans traitement	Cassie		Wenzel	
1	0.92	Coupe 1	Coupe 2	Coupe 1	Coupe 2
		1	1	0.86	0.89

Pour la coupe 1, on retrouve des résultats similaires aux tranchées micrométriques parallèles les plus grandes ($r_1 = 1$ en Cassie et $r_1 = 0.86$ en Wenzel). Pour la coupe 2, la réflexion est toujours totale en Cassie mais en Wenzel r_1 est supérieur (0.89) à la valeur sur surface lisse. Avec le traitement au PFTS, les valeurs mesurées correspondent aux valeurs simulées pour l'état Cassie. Sans traitement, la valeur (0.92) est légèrement supérieure aux valeurs en état Wenzel quelle que soit la coupe.

Conclusion sur le mouillage des DTI

De façon quantitative, il est donc impossible de conclure de façon certaine sur l'état de mouillage des tranchées DTI de largeur 200 nm et de profondeur 4.2 μm (rapport d'aspect de 21). De manière qualitative et en tenant compte des résultats obtenus sur les tranchées parallèles de largeur comparable on peut penser que le mouillage est total sans traitement et que la transition Cassie / Wenzel est complète avec traitement au PFTS (pour une tension superficielle de 30 mN/m) car, selon la géométrie considérée par FDTD, le coefficient de réflexion sur le bas du réseau simulé peut être supérieur aux valeurs sur surface lisse en Wenzel et tendre vers la valeur expérimentale (coupe 2). On est cependant certain que l'état de mouillage est atteint de façon instantanée. Le développement d'un modèle acoustique 3D est alors nécessaire pour conclure de façon plus pertinente sur l'état de mouillage.

B. Trous micrométriques : Through Silicon Via (TSV)

1. Diagrammes d'échos

Compte tenu de la profondeur des TSV (entre 50 μm et 100 μm), la séparation entre les échos sur le bas et le haut des trous ne nécessite pas des fréquences aussi hautes que pour les structures d'épaisseur de quelques microns. Les transducteurs utilisés ont une fréquence centrale de 3 GHz sur la bande [0.5 GHz ; 4 GHz] et un diamètre de 100 μm . Les diagrammes d'échos à l'air pour les différentes géométries sont présentés Figure V.10.

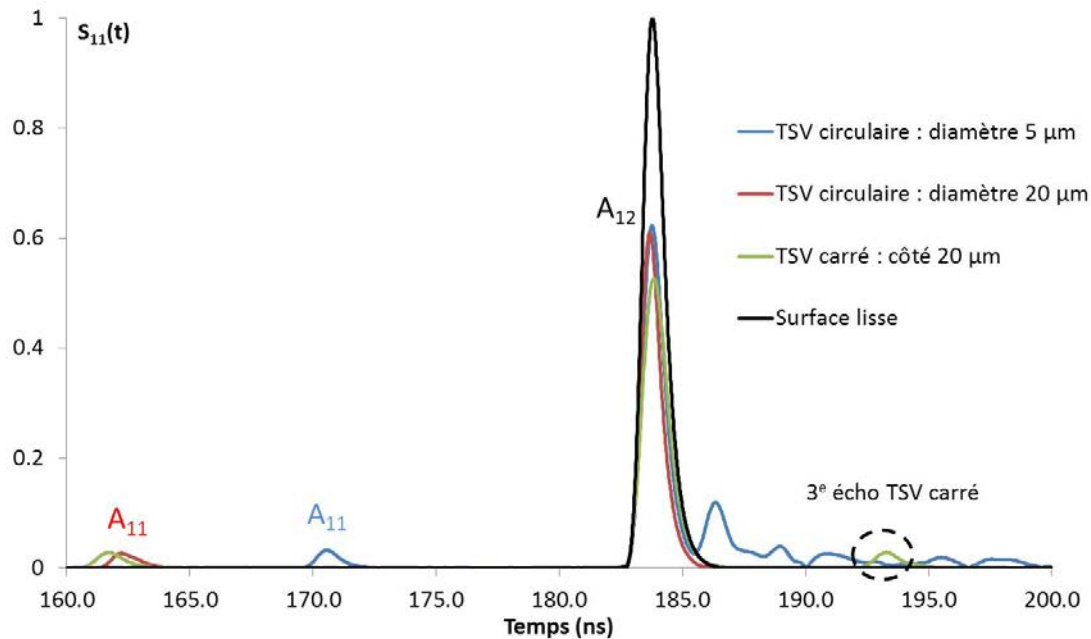


Figure V.10 Diagrammes d'échos à l'air des TSV pour les différentes géométries

Dans le domaine temporel, les échos sur le bas des TSV (A_{11}) sont parfaitement séparés des échos sur le haut des structures (A_{12}). Ces derniers échos sont alignés avec l'écho sur la surface lisse. Ainsi, on peut considérer que la propagation de l'écho A_{12} se fait en mode longitudinal libre. Pour les TSV circulaires de diamètre 5 μm , des échos moins bien définis apparaissent aux temps plus longs. Ils sont caractéristiques de l'interaction entre les TSV (espacés de 15 μm) et sont comparables aux échos de vibrations des parois dans le cas des tranchées nanométriques. Pour les TSV carrés de 20 μm de côté, l'espacement est intermédiaire (60 μm) et seul un écho apparaît à 193.5 ns. Pour les TSV circulaires de diamètre 20 μm , ces derniers échos n'apparaissent pas à cause de l'espacement entre les TSV qui est beaucoup plus grand (100 μm) et de la forme réduisant les interactions entre voisins. On calcule la profondeur des trous avec l'écart de temps entre A_{11} et l'écho sur la surface lisse. Pour les TSV circulaires, les profondeurs valent respectivement 54 μm (13 ns) et 93 μm (22 ns) pour les diamètres de 5 μm et 20 μm . Pour les TSV carrés, la profondeur vaut 95 μm (22.5 ns).

Pour caractériser le mouillage, on mesure le coefficient de réflexion r_1 associé à la réflexion A_{11} sur le bas des TSV. Une fois le liquide déposé sur la surface, on observe que r_1 varie au cours du temps et peut mettre plusieurs minutes à atteindre la valeur de $r_{Si/liquide}$. Cette durée correspond au temps nécessaire pour que la totalité de l'air présent dans le fond des trous soit évacuée et remplacée par le liquide. On considère alors que le mouillage est total lorsque r_1 atteint la valeur de $r_{Si/liquide}$ et que cette valeur reste constante. Le mouillage n'est donc plus instantané et une cinétique de mouillage est alors mesurable. Cela peut s'expliquer par la profondeur des structures qui est de l'ordre de plusieurs dizaines de microns et par le fait que les trous sont des structures fermées. Les mesures ont été effectuées avec des mélanges eau / IPA sans traitement de surface et avec traitement par plasma O_2 , au HMDS et au PFTS.

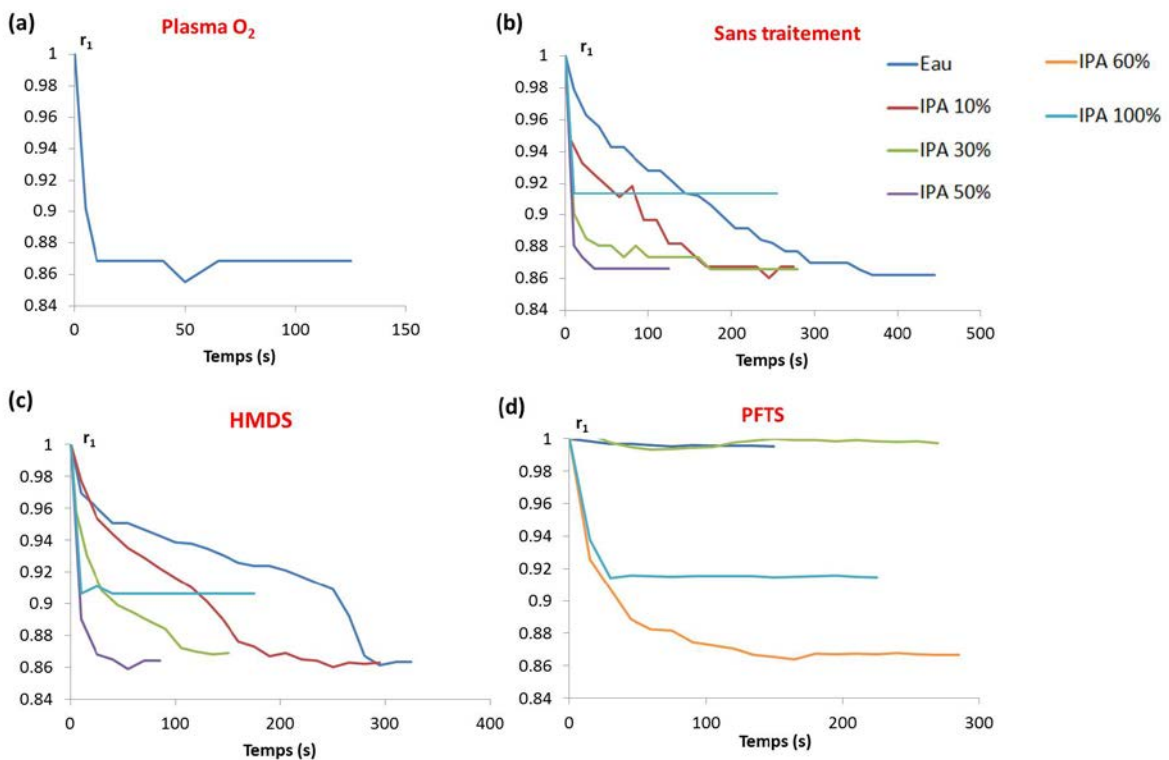
Les dimensions réelles des TSV sont résumées dans le tableau Tab V-6.

Tab V-6 Dimensions réelles des TSV étudiés

Structure	Diamètre D	Profondeur P	Rapport d'aspect AR	Forme
TSV	5 μm	54 μm	10.8	circulaire
	20 μm	93 μm	4.7	circulaire
		95 μm	4.8	carrée

2. TSV circulaire de 5 μm de diamètre

La variation de r_1 dans le temps pour les différentes situations est présentée Figure V.11.



L'utilisation du plasma O_2 rendant la surface très hydrophile permet d'obtenir un temps de mouillage à l'eau de seulement 10 s. Dans ce cas, l'utilisation de mélanges eau / IPA pour réduire grandement le temps de mouillage n'est pas nécessaire.

Avec l'eau, pour les cas sans traitement et HMDS, le temps nécessaire pour remplir complètement les TSV augmente et varie entre 300 s et 400 s ce qui représente un temps long à l'échelle de la durée de certains procédés de traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. Pour le cas sans traitement, la différence de temps avec celui du traitement plasma peut s'expliquer par la présence de pollutions déposées sur la surface et dans les structures à la suite du contact des échantillons à l'air ambiant et des différentes étapes de fabrication des transducteurs. Le nettoyage au plasma O_2 est donc une condition nécessaire pour avoir un remplissage rapide.

Cependant, il est possible de réduire le temps de remplissage pour les structures sans traitement et avec traitement HMDS en utilisant des mélanges eau / IPA. Plus la concentration en IPA est importante, plus le remplissage est rapide. En utilisant un mélange à 10 %, on réduit le temps de remplissage de moitié. Ce temps est quasi-instantané avec l'utilisation d'IPA pur (quelques secondes). Pour le traitement PFTS, le mouillage semble impossible pour des concentrations inférieures à 60 % (tension superficielle de 24.3 mN/m) car $r_1 = 1$ et ne varie pas dans le temps. A partir de cette concentration, l'infiltration du liquide est possible mais reste cependant plus lente même pour de l'IPA pur (environ 40 s).

3. TSV circulaire / carré de 20 μm de diamètre / côté

a. Mouillage à l'eau

Les mesures ont alors été faites pour les TSV circulaires de 20 μm de diamètre pour des trous situés à différents endroits au centre du wafer de 300 mm. Le temps de remplissage avec de l'eau est d'une centaine de secondes après l'utilisation d'un plasma O_2 . Cela correspond à une durée de remplissage dix fois plus longue que pour les TSV de diamètre 5 μm seulement avec une profondeur doublée. Ce temps n'est rigoureusement pas identique pour chaque trou (Figure V.12).

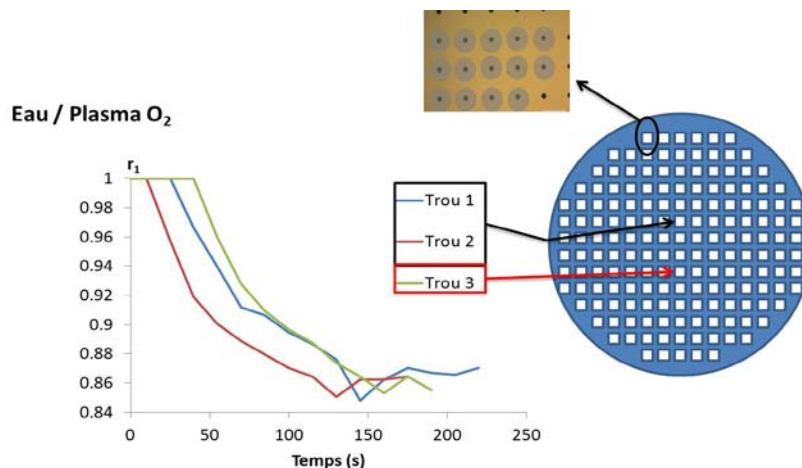


Figure V.12 Variations dans le temps du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des TSV de diamètre 20 μm exposés à l'eau avec traitement par plasma O_2

A 140 s, le remplissage est complet pour le trou 2 mais incomplet pour le trou 1 (situé dans la même matrice de trous) et le trou 3 (situé dans une autre matrice). Ces variations pour le temps de remplissage sont dues à l'état de surface local qui n'est pas exactement identique pour chaque trou.

On peut noter que sans traitement de surface (Figure V.13), le remplissage à l'eau peut, selon le trou considéré, ne pas avoir lieu (trou 4), tendre vers des temps très longs (trou 5) ou durer une dizaine de secondes (trou 6). Ici la sensibilité de la surface à la pollution semble très importante car l'infiltration du liquide sera extrêmement variable d'un trou à l'autre. Ainsi, la pollution n'aura pas que pour effet de ralentir le mouillage, mais pourra aussi le faciliter puisqu'on peut obtenir des temps de remplissage inférieurs au cas de la surface traitée au plasma O₂. Dans le cas des TSV de 5 µm de diamètre, la mesure de mouillage est moyennée sur une trentaine de trous, donc cet effet très local d'état de surface est plus difficilement détectable.

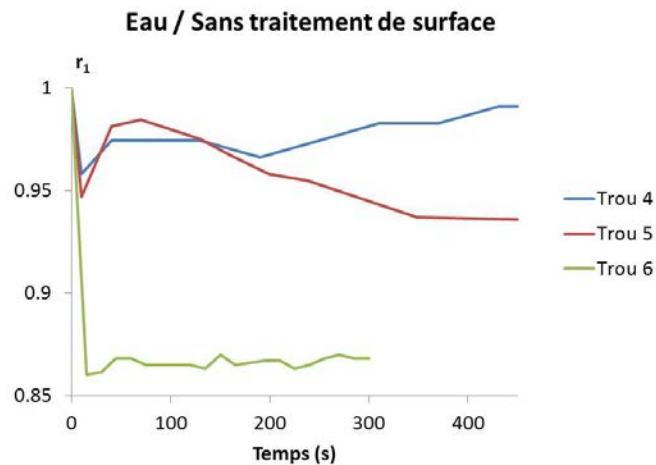


Figure V.13 Variations dans le temps du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des TSV de diamètre 20 µm exposés à l'eau sans traitement

Avec les traitements au PFTS ou au HMDS, on constate que le mouillage est impossible à l'eau (Figure V.14.a).

Pour les TSV carrés de dimensions comparables, le mouillage à l'eau sans traitement de surface ou avec plasma O₂ est de l'ordre de la dizaine de secondes et semble impossible avec les traitements au PFTS ou au HMDS (Figure V.14.b). Ce résultat montre l'impact de la forme du trou sur le phénomène d'infiltration et donc son importance sur la durée des procédés de nettoyage. Les discontinuités au niveau des bords du trou (coins des carrés) permettent à l'air de s'échapper plus facilement que pour les trous circulaires. Cet échappement d'air est visible par une observation optique de la surface avec le liquide. Dès le dépôt du liquide des bulles d'air s'échappent des TSV (Figure V.14.c).

La forme du TSV sera donc importante pour calibrer les temps des traitements humides pour les procédés de nettoyage. Un TSV circulaire nécessitera un nettoyage plasma pour contrôler

au mieux le temps de mouillage et assurer un remplissage complet de la structure. Pour un TSV carré, le nettoyage au plasma O₂ ne semble pas nécessaire pour avoir un mouillage complet et rapide.

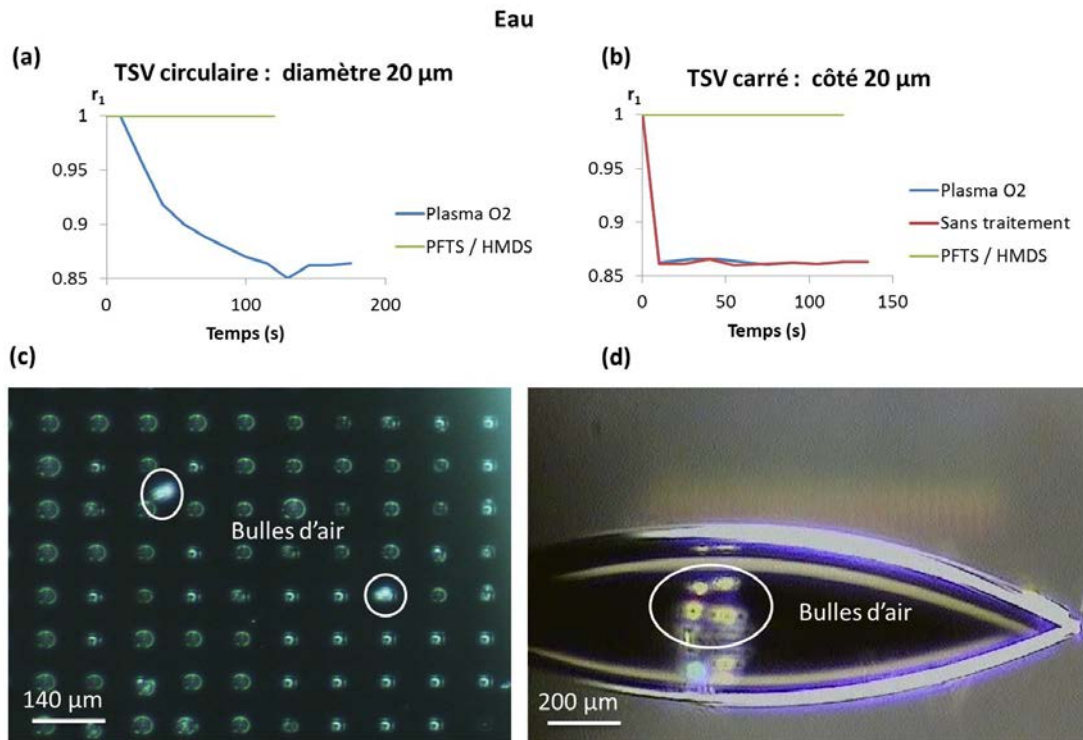


Figure V.14 : Variations dans le temps du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des TSV circulaires (a) et carrés (b) de largeur 20 µm exposés à l'eau sans traitement de surface, avec traitement plasma O₂ et PFTS. Observations optiques de la formation de bulles d'air en vue de dessus (c) et latérale (d) pour les TSV carrés

b. Utilisation de mélanges eau / IPA

On a vu pour les cas de mouillage à l'eau que le temps de remplissage pouvait varier fortement d'un trou à l'autre ce qui justifie de ne pas utiliser de mélanges eau / IPA. En effet, il serait difficile de déterminer si une variation de la vitesse de mouillage est due à une modification de la tension superficielle du liquide ou à l'état de surface local des structures.

Cependant, on peut utiliser des mélanges lorsque le mouillage à l'eau est impossible pour déterminer si un basculement Cassie / Wenzel est possible. On étudie alors l'impact de mélanges eau / IPA sur le comportement de mouillage pour les traitements HMDS et PFTS. Les résultats pour les TSV carrés et circulaires de diamètre 20 µm sont présentés Figure V.15. Dans les deux cas, le mouillage n'est possible qu'à partir d'une certaine concentration en IPA : 80 % (tension superficielle de 22.8 mN/m) pour les TSV circulaires et 60 % (tension superficielle de 24.3 mN/m) pour les TSV carrés. Ainsi, la forme carrée des trous permet une transition de mouillage pour des tensions superficielles légèrement plus grandes. Le temps de mouillage est alors très rapide pour la forme carrée (10 s) et reste identique pour des concentrations en IPA supérieures.

Pour les TSV circulaires, le temps de remplissage est beaucoup plus grand lors de l'infiltration du liquide pour la concentration en IPA de 80 % (quelques centaines de

secondes). Pour l'utilisation d'IPA pur, ce temps semble être réduit. Cependant cette réduction n'est peut-être pas significative car, comme pour le cas à l'eau sur les TSV circulaires, les variations de temps doivent être considérées en ordre de grandeur et non pas en valeur absolue.

Enfin, le mouillage est impossible avec le traitement PFTS même avec l'IPA pur pour les TSV de forme circulaire ou carrée.

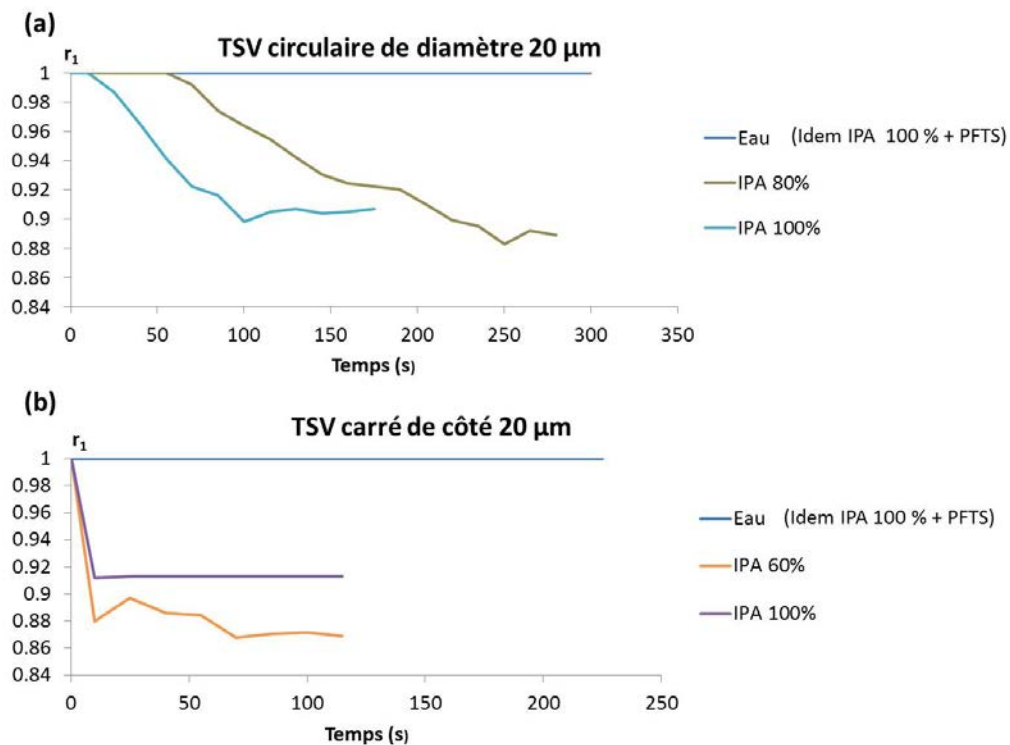


Figure V.15 Variations dans le temps du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des TSV circulaires de diamètre 20 µm (a) et TSV carrés de côté 20 µm (b) pour différents mélanges eau / IPA avec traitement au HMDS

Conclusion sur le mouillage des TSV

On peut donc conclure sur l'état de mouillage des TSV en fonction des différents traitements de surface contrôlés (Plasma O_2 , HMDS, PFTS) :

- **TSV circulaire de diamètre 5 µm pour une profondeur de 54 µm (rapport d'aspect de 10.8) : temps de remplissage mesurable *assez précisément***
 - Eau :
 - Plasma O_2 : mouillage en 10 s
 - HMDS : mouillage en 300 s
 - PFTS : mouillage impossible
 - Mélanges eau / IPA : réduction du temps de remplissage à 10 s pour HMDS et remplissage possible en 40 s pour PFTS à l'IPA pur

- **TSV circulaire de diamètre 20 μm pour une profondeur de 93 μm (rapport d'aspect de 4.7) : temps de remplissage mesurable *en ordre de grandeur***

 - Eau :
 - Plasma O_2 : mouillage en ~ 100 s
 - HMDS, PFTS : mouillage impossible
 - Mélanges eau /IPA : infiltration du liquide seulement possible pour HMDS (80 %) en ~ 100 s

- **TSV carré de côté 20 μm pour une profondeur de 95 μm (rapport d'aspect de 4.8) : temps de remplissage mesurable en ordre de grandeur**

 - Eau :
 - Plasma O_2 : mouillage en 10 s
 - HMDS, PFTS : mouillage impossible
 - Mélanges eau /IPA : infiltration du liquide seulement possible pour HMDS (60 %) en 10 s.

Afin de mieux comprendre le phénomène de mouillage des TSV, un mécanisme de remplissage des trous est proposé de façon hypothétique. Deux situations distinctes peuvent exister : le remplissage est instantané (ou quasi-instantané) ou une cinétique allant de plusieurs dizaines à quelques centaines de secondes est mesurable. Dans le premier cas, on se trouve dans la situation des tranchées micro/nanométriques. On peut alors considérer que l'air est évacué instantanément de la structure. C'est le cas pour les TSV carrés par exemple où des bulles d'air peuvent être visualisées. Dans le second cas, on doit remarquer que la mesure du coefficient r_1 sur le bas des TSV donne l'information sur l'état de mouillage de l'interface silicium / trou : l'onde acoustique ne donne pas d'information sur la partie supérieure du trou. Or le coefficient de réflexion varie immédiatement après le dépôt du liquide. Cela signifie que du liquide arrive au niveau de l'interface silicium / trou très rapidement après le dépôt du liquide et que la majorité de l'air est évacuée du trou. Seule une poche d'air subsiste dans le fond du TSV et va alors être évacuée au cours du temps dans le liquide. La cinétique mesurée correspond alors au temps de disparition de cette poche d'air (Figure V.16).

On remarque également que le mécanisme d'évacuation quasi-immédiate de la majorité de l'air présent dans le trou est en accord avec les observations faites au chapitre I : si la totalité de l'air devait se dissoudre dans le liquide, le remplissage complet du trou par le liquide pourrait durer quelques heures (Eq I.13).

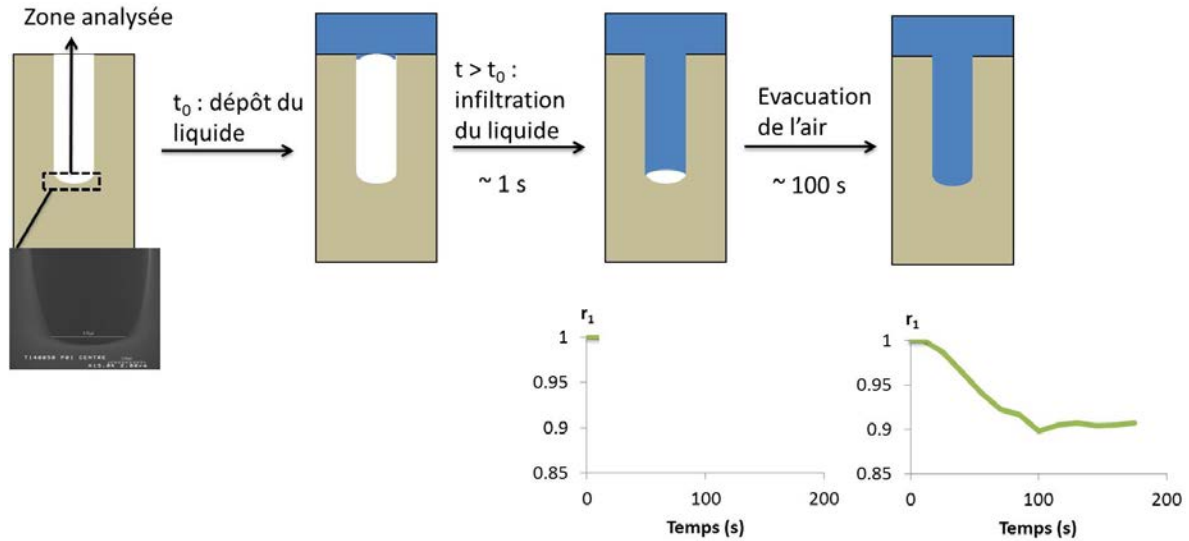


Figure V.16 Schéma de remplissage des TSV

C. Trous nanométriques dans une couche de silice

L'étude concerne à nouveau le mouillage de structures fermées mais à une échelle nanométrique. L'étude des trous nanométriques dans la silice se fait avec la méthode fréquentielle introduite au chapitre III (III.A.6).

On rappelle qu'on mesure $|r_{nano}^{exp}(f)| = \left| \frac{S_{11}^{liquide/nano}(f)_{ac1}}{S_{11}^{air/nano}(f)_{ac1}} \right|$ avec respectivement $S_{11}^{liquide/nano}(f)_{ac1}$ et $S_{11}^{air/nano}(f)_{ac1}$, les paramètres $S_{11}(f)_{ac1}$ en fonction de la fréquence lorsque les structures nanométriques sont exposées à un liquide (eau ou IPA) et à l'air.

Compte tenu de l'épaisseur nanométrique de la silice (400 nm et 590 nm), il n'est pas nécessaire d'avoir des transducteurs avec une fréquence de résonance de 5 GHz (le mélange des échos sur le haut et le bas de la couche structurée est inévitable même à 5 GHz). Les transducteurs choisis ont une fréquence centrale de 1.7 GHz sur la bande de mesure [500 MHz ; 5 GHz] pour un diamètre de 100 µm.

Les coefficients de réflexion théoriques valent en état Wenzel et Cassie :

$$|r_{Wenzel}^{moy}(f)| = \left| \frac{\epsilon_h r_{Si/liquide}^{ram}(f) + \epsilon_b r_{Si/liquide}(f)}{\epsilon_h r_{Si/air}^{ram}(f) + \epsilon_b} \right|$$

$$|r_{Cassie}^{moy}(f)| = \left| \frac{\epsilon_h r_{Si/liquide}^{ram}(f) + \epsilon_b}{\epsilon_h r_{Si/air}^{ram}(f) + \epsilon_b} \right|$$

Avec ε_b la fraction surfacique de trous valant 0.08 pour les trous de 60 nm de diamètre / 400 nm de profondeur (rapport d'aspect de 6.7) et 0.16 pour les trous de 80 nm de diamètre / 590 nm de profondeur (rapport d'aspect de 7.4).

Lors de la mesure, le signal est constant dans le temps et atteint sa valeur finale immédiatement après le dépôt du liquide : l'état de mouillage est donc instantané.
 Les coefficients de réflexion mesurés et théoriques en fonction de la fréquence sont comparés Figure V.17.

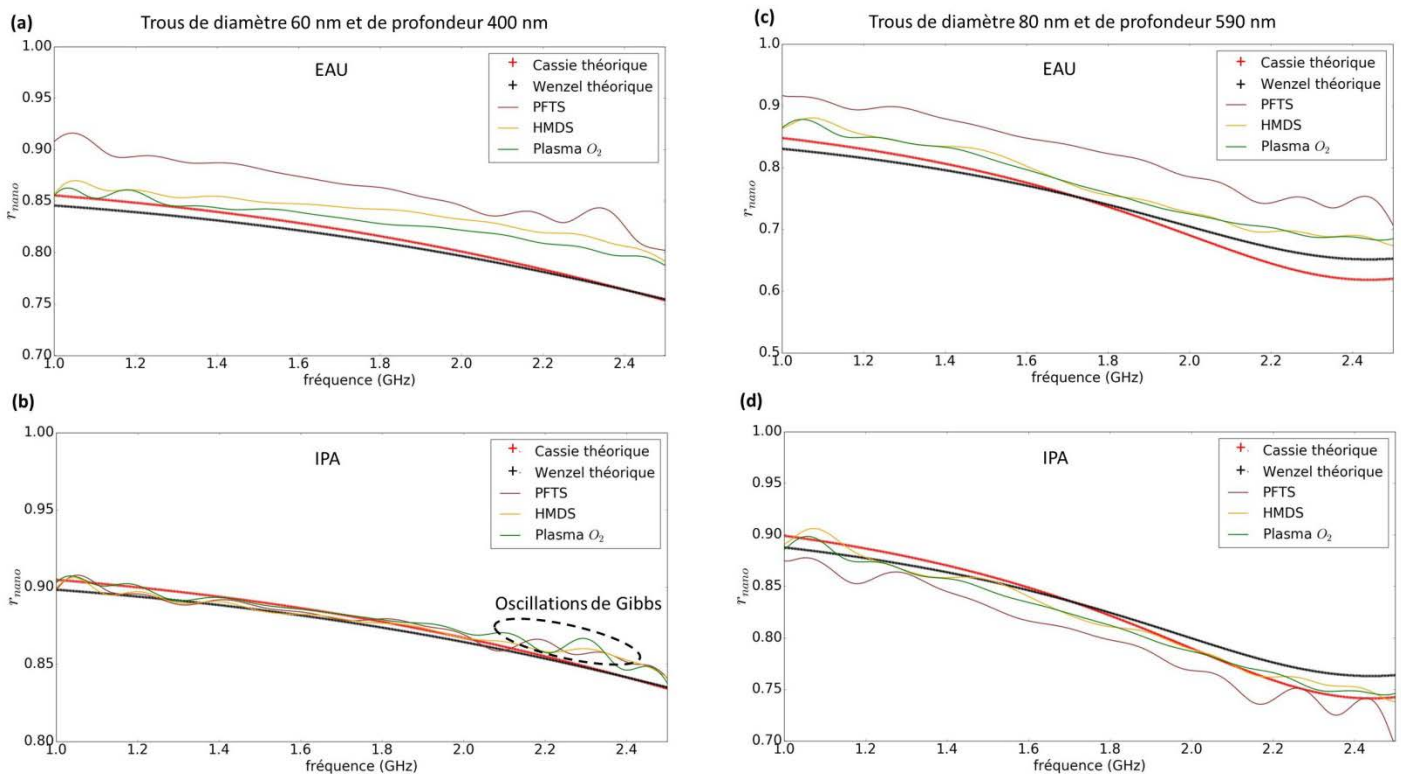


Figure V.17 Comparaison des coefficients de réflexion théoriques et mesurés avec les différents traitements de surface pour les trous de diamètre 60 nm à l'eau (a), à l'IPA (b) et pour les trous de 80 nm de diamètre à l'eau (c), à l'IPA (d)

Le modèle retranscrit assez bien la variation des coefficients de réflexion dans l'ensemble des situations. Les oscillations rapides observées pour les courbes expérimentales sont attribuées à des oscillations de Gibbs apparaissant avec les opérations de transformée de Fourier lors du traitement du signal (sélection de l'écho). Cependant, la comparaison des valeurs absolues des coefficients entre cas expérimental et simulé ne permet pas de conclure directement sur le mouillage. En effet, l'écart entre les coefficients de réflexion théoriques en état Cassie et Wenzel est trop faible pour chaque fréquence (de l'ordre de 0.01). Cela est dû à la fraction surfacique de trous qui est très petite (0.08 pour les trous de 60 nm de diamètre et 0.16 pour les trous de 80 nm de diamètre). Plus cette fraction est faible, plus le terme $\varepsilon_b r_{Si/liquide}(f)$ est négligeable dans l'expression de $|r_{Wenzel}^{moy}(f)|$. Pour des fractions surfaciques de trous plus

grandes, les courbes théoriques en état Cassie et Wenzel seraient beaucoup plus espacées (entre-elles). Leurs positions relatives par rapports aux courbes expérimentales permettraient alors de conclure facilement sur l'état de mouillage.

L'analyse des courbes expérimentales montrent que pour les trous de 60 nm de diamètre, les coefficients de réflexion à l'eau avec le traitement au PFTS sont supérieurs à ceux pour le traitement HMDS et par plasma O₂. Pour l'IPA, les trois coefficients de réflexion sont quasiment confondus. Pour les trous de 80 nm de diamètre à l'eau, on retrouve la même tendance que pour les trous de 60 nm à l'eau. Ainsi :

- Le mouillage à l'eau est plus effectif pour le traitement par plasma O₂ ou au HMDS que pour le traitement au PFTS.
- L'état de mouillage est le même avec l'IPA quel que soit le traitement de surface.

Ces observations sont à mettre en relation avec les résultats de mouillage des TSV circulaires de 5 µm de diamètre et 54 µm de profondeur. De façon quasi-instantanée, le mouillage était possible à l'eau et l'IPA après un plasma O₂ avec cependant des quantités d'air bien supérieures à évacuer du trou. Il est donc légitime de penser que pour les trous nanométriques, le mouillage aura lieu de façon certaine avec le plasma O₂.

Conclusion sur le mouillage des trous nanométriques

On peut donc conclure pour les deux géométries de trous nanométriques : diamètre de 60 nm pour une profondeur de 400 nm (rapport d'aspect de 6.7) et diamètre de 80 nm pour une profondeur de 590 nm (rapport d'aspect de 7.4) :

- Les états de mouillage sont instantanés.
- Le mouillage à l'eau a lieu pour le traitement plasma O₂ et HMDS et n'a pas lieu, ou est incomplet, pour le traitement PFTS.
- Le mouillage à l'IPA a lieu pour tous les traitements.

Conclusion / bilan des résultats de mouillage

L'objectif est de définir quelques paramètres critiques permettant d'obtenir des tendances générales dans le comportement de mouillage. On va donc classer dans un premier temps les résultats de mouillage en fonction des rapports d'aspect des structures avec leurs profondeurs réelles (Tab V-7).

Tab V-7 Comportements de mouillage à l'eau des différentes structures en fonction de leurs rapports d'aspect

Structures	Rapport d'aspect	Mouillage à l'eau		
		Plasma O ₂	HMDS	PFTS
Tranchées parallèles micro/nanométriques	28 (S = 150 nm / P = 4.2 μm)	Oui	Oui	Non
	15.1 (S = 350 nm / P = 5.3 μm)			
	10.7 (S = 550 nm / P = 5.9 μm)			
	3.2 (S = 2 μm / P = 6.3 μm)			
	1.3 (S = 5 μm / P = 6.7 μm)			
	0.7 (S = 10 μm / P = 7.2 μm)			
DTI	21 (S = 200 nm / P = 4.2 μm)		Non fait	
TSV	10.8 (D = 5 μm / P = 54 μm)		Oui	
	4.7 / 4.8 (D = 20 μm / P = 93 μm / P = 95 μm)		Non	
	6.7 (D = 60 nm / P = 400 nm)		Oui	
Trous nanométriques	7.4 (D = 80 nm / P = 590 nm)		Oui	

Dans notre étude, on voit que pour les structures ouvertes (tranchées micro/nanométriques et DTI), le rapport d'aspect n'a pas joué un rôle important pour le mouillage. Quel que soit le rapport d'aspect (0.7 à 28), le mouillage est toujours possible à l'eau en dehors d'un traitement très hydrophobe (PFTS). Pour les structures fermées, le mouillage n'est pas réalisé pour les rapports d'aspect les plus petits avec le traitement HMDS. Ce n'est donc pas parce que le rapport d'aspect d'une structure fermée est petit que le mouillage sera plus facile. Il faut maintenant analyser les autres paramètres des structures fermées (largeur, profondeur et forme) pour dégager les paramètres critiques (Tab V-8).

 Tab V-8 Comparaison des comportements de mouillage à l'eau des structures fermées en fonction de leurs largeurs, profondeurs et formes pour les traitements plasma O₂ et HMDS

Structures	Largeur D	Profondeur P	forme	Mouillage à l'eau	
				Plasma O ₂	HMDS
TSV	5 μm	54 μm	circulaire	10 s	300 s
	20 μm	93 μm	circulaire	~100 s	Non
		95 μm	carré	10 s	Non
Trous nanométriques	60 nm	400 nm	circulaire	instantané	
	80 nm	590 nm	circulaire		

Pour les trous circulaires, plus la largeur et la profondeur sont grandes, plus le mouillage est difficile. Il est instantané à l'échelle nanométrique puis dure respectivement 10 s et 300 s dans le cas d'un traitement par plasma O₂ et HMDS pour les plus petits TSV. Pour les plus grands TSV, il dure ~100 s pour un traitement par plasma O₂ et il est impossible pour le traitement au HMDS ou PFTS. Il est cependant difficile de déterminer quel est le paramètre le plus critique car il n'a pas été possible de faire des mesures de mouillage avec des largeurs différentes pour une même profondeur (et inversement). Néanmoins, ces paramètres

apparaissent comme plus critiques que le rapport d'aspect. La forme est également très importante car pour des largeurs et profondeurs identiques, le passage d'une forme circulaire à carrée réduit fortement le temps de mouillage après un plasma O₂ (~100 s à 10 s). Il est donc difficile de déterminer quel paramètre est prépondérant entre la forme et la largeur (et profondeur) car seul un unique cas carré a pu être étudié, cependant, on peut préciser que la déstabilisation du ménisque dans le cas carré sera plus aisé par rapport au cas circulaire.

Enfin, il est également intéressant de comparer les tensions superficielles de transition lorsque le mouillage est impossible à l'eau (Tab V-9).

Tab V-9 Comparaison des tensions superficielles de transition Cassie / Wenzel et durée du mouillage des structures fermées en fonction de leurs largeurs, profondeurs et formes pour les traitements HMDS et PFTS

Structures	Largeur D	Profondeur P	Forme	Tension superficielle de transition et durée de mouillage	
				HMDS	PFTS
TSV	5 µm	54 µm	circulaire	Mouillage à l'eau (72.8 mN/m) 300 s	24.3 mN/m 150 s
	20 µm	93 µm	circulaire	22.8 mN/m ~100 s	< 21.7 mN/m ou impossible Temps inconnu
		95 µm	carré	24.3 mN/m 10 s	< 21.7 mN/m ou impossible Temps inconnu

Toutes les tensions superficielles de transition sont du même ordre de grandeur. L'impact de la forme s'illustre encore avec un temps de mouillage beaucoup plus faible pour les formes carrées avec le traitement au HMDS (10 s contre ~100 s pour une forme circulaire). Les tensions superficielles de transition sont cependant inférieures à celles des structures ouvertes (de l'ordre de 30 mN/m pour les traitements au PFTS). Cela se comprend facilement en considérant que l'évacuation de l'air est plus difficile dans une structure fermée. En effet, pour une structure ouverte, il suffit que l'angle de contact local atteigne une valeur inférieure à 90° pour avoir l'effondrement du liquide (l'air peut s'évacuer facilement).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été entrepris suite au rapprochement, dans le cadre du laboratoire commun STMicroelectronics / IEMN, entre une problématique industrielle rencontrée par STMicroelectronics et les potentialités d'un outil original de caractérisation développé à l'IEMN. La problématique de STMicroelectronics s'inscrit dans le cadre de l'application de traitements chimiques humides dans les procédés de gravure et de nettoyage des motifs constitutifs de leurs puces en lien avec les technologies d'imageurs, de mémoires flash et d'intégration 3D. Les dimensions micro/nanométriques de certains motifs peuvent alors constituer un obstacle au remplissage complet par les liquides des micro/nanostructures et le traitement chimique ne sera pas efficace. Le mouillage complet des micro/nanostructures représente alors un enjeu important pour la fabrication de produits non défectueux. A l'IEMN, une méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence avait déjà été employée avec succès pour caractériser le mouillage de réseaux de piliers de silicium aux échelles purement micrométriques et nanométriques. Cependant, aucune étude n'avait été réalisée pour caractériser le mouillage et mesurer la cinétique de remplissage de structures réelles rencontrées dans l'industrie de la microélectronique, de géométries variables avec des dimensions à la fois micrométriques et nanométriques pour une large gamme de rapports d'aspect.

L'objectif du projet de recherche était alors de caractériser le mouillage de micro/nanostructures fabriquées par STMicroelectronics par la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence.

Le premier chapitre a permis de rappeler les bases de la physico-chimie du mouillage de surfaces idéales et de surfaces présentant une texturation en lien avec les problématiques pouvant être rencontrées dans l'industrie de la microélectronique. Différentes méthodes de caractérisation du mouillage et quelques résultats obtenus précédemment avec la méthode de réflectométrie acoustique ont été présentés. Avant d'aborder le cœur du travail de thèse, les notions essentielles de physique (et de mathématiques) concernant la propagation des ondes acoustiques ont été introduites dans le chapitre II. Le principe de la méthode de réflectométrie acoustique a été présenté en détails dans le chapitre III ainsi que les différentes méthodes de traitement de signal. Les conditions expérimentales de mesure et l'ensemble du processus d'élaboration des transducteurs piézoélectriques, de leur conception théorique aux méthodes de fabrication, ont aussi été présentés. Un état de l'art sur les modèles physiques traduisant le comportement des ondes acoustiques dans des micro/nanostructures a été réalisé dans le chapitre IV. Il a été vu qu'aucun des modèles présentés ne pouvait être appliqué directement pour les micro/nanostructures de STMicroelectronics. Deux modèles ont alors été développés : un modèle simplifié de diffraction lorsque la longueur d'onde acoustique est grande devant toutes les dimensions de la texturation et un modèle par différences finies (FDTD) lorsque la longueur d'onde est plus petite ou comparable aux dimensions de la texturation.

Conclusion générale

La réponse finale à la problématique de STMicroelectronics a été apportée dans le chapitre V. L'application de la méthode de réflectométrie acoustique couplée à l'exploitation des résultats théoriques fournis par les modèles développés au chapitre IV a permis de conclure définitivement sur l'état de mouillage des micro/nanostructures étudiées suivant leur type et leur rapport d'aspect. Ainsi, il a été montré que le mouillage de tranchées micro/nanométriques parallèles était réalisé entièrement à l'eau sauf pour un traitement de surface très hydrophobe où une transition de l'état Cassie vers l'état Wenzel était possible en diminuant la tension superficielle du liquide. La correspondance entre le modèle FDTD et les résultats expérimentaux est alors très bonne. Pour les tranchées croisées micro/nanométriques (Deep Trench Isolation), il a été plus difficile de conclure de façon certaine car le modèle FDTD ne retranscrit pas le caractère 3D du réseau de tranchées. Cependant, on a vu que des conclusions identiques au cas des tranchées parallèles pouvaient être tirées de façon raisonnable. Pour ces deux types de réseaux de tranchées, l'état de mouillage était instantané aux échelles de temps de détection de la méthode de l'ordre de la seconde, et il était également stable dans le temps.

L'étude du mouillage de trous micrométriques (Through Silicon Via) a conduit à la détection et à la mesure de cinétiques de remplissage des structures. Les cinétiques pouvaient alors être très variables (de quelques secondes à plusieurs centaines de secondes) selon les dimensions et les formes des structures, ainsi que les traitements de surface et les tensions superficielles des liquides utilisés.

Enfin, à des échelles purement nanométriques, le comportement du mouillage de trous dans des couches minces de silice semblait comparable au cas du mouillage des tranchées micro/nanométriques. Les résultats théoriques fournis par la modèle simplifié de diffraction étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, le trop faible taux d'ouverture des échantillons a rendu impossible une bonne séparation des états Cassie et Wenzel théoriques ainsi que l'étude des transitions de l'état Cassie vers l'état Wenzel.

L'emploi de la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence a donc permis de répondre aux attentes de STMicroelectronics pour la grande majorité des cas étudiés.

Trois grands types de perspectives sont alors envisageables pour la suite.

Premièrement, le banc de mesure acoustique peut être amélioré. L'automatisation de la mesure, avec enregistrement des différents signaux et calcul des coefficients de réflexion en temps réel, permettra d'obtenir une meilleure précision sur la mesure des cinétiques de mouillage. Cela sera particulièrement utile pour réussir à suivre les premiers instants de la cinétique lors du dépôt de la goutte sur la surface texturée. L'enregistrement de la phase du signal pourra aussi être exploité afin d'augmenter la sensibilité de la méthode, notamment pour la détermination des vitesses de propagation des ondes à l'intérieur des micro/nanostructures. L'installation d'une enceinte climatique autour de l'échantillon est également prévue et offrira un meilleur contrôle des conditions de température et d'humidité.

Conclusion générale

Deuxièmement, d'autres caractérisations de mouillage de structures micro/nanostructurées pourront aussi être réalisées. Afin de s'approcher au maximum des conditions industrielles de nettoyage et de gravure, il sera utile de déterminer les états de mouillage en utilisant des solutions réelles, chimiquement actives, utilisées dans l'industrie de la microélectronique comme les solutions SC1 ou SC2 par exemple. D'un point de vue physique, il sera intéressant de caractériser le mouillage avec un liquide en mouvement sur la surface des échantillons afin de recréer les conditions réelles de pression et de vitesse du fluide lors des procédés de chimie humide. Une piste d'étude envisagée consisterait à faire circuler le liquide à l'intérieur d'un micro-canal en polymère collé sur la face avant de l'échantillon. Le contrôle des dimensions du canal et de la pression d'injection du fluide permettrait alors de s'approcher au mieux des conditions industrielles de dynamique des fluides. Autre perspective, la fabrication de transducteurs émettant des ondes transversales, en quantité plus importante qu'à l'heure actuelle, pourra potentiellement permettre la détermination du niveau du liquide à l'intérieur de certaines micro/nanostructures lors d'un remplissage ou d'un séchage comme il a été vu dans l'étude théorique réalisée à l'aide de la simulation FDTD (Annexe B). Il pourra aussi être intéressant de développer un modèle FDTD 3D ou un autre type de modèle 3D qui fourniraient de meilleurs résultats théoriques pour les surfaces texturées les plus complexes.

Enfin, la méthode pourra également être appliquée pour répondre à d'autres enjeux de l'industrie de la microélectronique. En parallèle des travaux sur le mouillage, elle a déjà été exploitée au cours de la thèse dans le cadre de l'étude de la diffusion de solutions de gravure (SC1) à travers des résines photosensibles (Annexe C). Les espèces diffusantes à travers la résine finissent par atteindre le matériau sous-jacent, l'attaquent et des poches de gaz peuvent alors se former au niveau de l'interface résine / matériau sous-jacent. La méthode de réflectométrie acoustique a permis la détection de ces poches de gaz, ainsi que leur quantification de façon relativement précise. A l'avenir, d'autres problèmes pourront être étudiés en employant la méthode comme la mesure du taux de remplissage de motifs par des résines photosensibles par exemple. La méthode étant très sensible aux phénomènes d'interface, il serait également possible de déterminer la qualité d'adhésion de ces résines sur différents types de substrats (silicium, silice, nitrures).

Annexes

Annexe A : Eléments de calcul

- *Méthode des moindres carrés*

La méthode des moindres carrés permet d'associer à une série de données expérimentales une loi mathématique décrivant cette série. La loi mathématique est une famille de fonction $f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ d'une ou plusieurs variables muettes x dépendant de plusieurs paramètres inconnus $\alpha_{i,j=1\dots n}$. La méthode permet de sélectionner parmi ces fonctions, celle qui représente le mieux les données expérimentales et de fournir ainsi la valeur des paramètres $\alpha_{i,j=1\dots n}$. Cette fonction décrivant au mieux la série de N données expérimentales $y_{i,j=1\dots N}$ est la fonction qui minimise la somme quadratique des déviations des mesures aux prédictions de f . Les paramètres optimaux $\alpha_{i,j=1\dots n}$ sont alors obtenus par minimisation de la quantité $\Delta(\alpha_{i,j=1\dots n})$ qui vaut :

$$\Delta(\alpha_{i,j=1\dots n}) = \sum_{j=1}^N (y_j - f(x_j, \alpha_{i,j=1\dots n}))^2.$$

La fonction $\Delta(\alpha_{i,j=1\dots n})$ peut être considérée comme une mesure de la distance entre les données expérimentales et le modèle théorique qui prédit ces données.

Cette méthode a été appliquée pour deux applications au cours du travail de thèse.

Dans le chapitre I (A.6.b), elle a été utilisée pour le calcul de la vitesse du son c_{silice} et de la masse volumique ρ_{silice} d'une couche mince de silice avec respectivement $|r_{silice}^{\text{exp}}(f)|$ et $|r_{silice}^{\text{th}}(f)|$ les séries de données expérimentales et théoriques. Le calcul de minimisation s'écrit alors :

$$\Delta(\rho_{silice}, c_{silice}) = \sum_{j=1}^N (|r_{silice}^{\text{exp}}(f_j)| - |r_{silice}^{\text{th}}(f_j, \rho_{silice}, c_{silice})|)^2.$$

L'ajustement des paramètres ρ_{silice} et c_{silice} pour obtenir une somme minimale est fait avec un algorithme interne au logiciel Python (scipy.optimize.leastsq).

Dans le chapitre IV (C.6.c), la méthode a été utilisée pour reproduire une excitation temporelle d'un transducteur réel dans le modèle FDTD. La série de mesures expérimentales

est le premier écho temporel reçu par un transducteur émettant sur surface lisse $S_{11}(t)_{ac1}$ et le modèle théorique est la fonction $A \sin(2\pi f_c t + \varphi) \left(\frac{t_c}{t}\right)^Y e^{-4\left(\frac{t-t_c}{\sigma}\right)^2}$ où les paramètres inconnus à déterminer sont $A, f_c, \varphi, Y, t_c, \sigma$. Le calcul de minimisation se fait ici en deux fois, avec une première condition sur le module de $S_{11}(t)_{ac1}$:

$$\Delta(t_c, \sigma, Y) = \sum_{j=1}^N \left(|S_{11}(t_j)_{ac1}| - \left(\frac{t_c}{t_j}\right)^Y e^{-4\left(\frac{t_j-t_c}{\sigma}\right)^2} \right)^2.$$

Les paramètres t_c, σ, Y sont alors obtenus.

Puis, on calcule la minimisation sur la partie réelle $S_{11}(t)_{ac1}$ pour recréer les oscillations de l'impulsion et obtenir les paramètres f_c, φ, A :

$$\Delta(f_c, \varphi, A) = \sum_{j=1}^N \left(\text{Re}(S_{11}(t)_{ac1}) - A \sin(2\pi f_c t + \varphi) \left(\frac{t_c}{t_j}\right)^Y e^{-4\left(\frac{t_j-t_c}{\sigma}\right)^2} \right)^2.$$

A nouveau, la fonction `scipy.optimize.leastsq` est utilisée pour l'ajustement des paramètres $A, f_c, \varphi, Y, t_c, \sigma$ dans les deux minimisations. La Figure A.1 présente les deux impulsions : mesurées et théoriques dans le cas d'un transducteur émettant avec une fréquence centrale de 3 GHz. Dans ce cas, les paramètres valent : $A = 6.4 \cdot 10^{-4}$ u.a., $f_c = 3.0$ GHz, $\varphi = 3.5$, $Y = 0.94$, $t_c = 6.6 \cdot 10^{-16}$ s, $\sigma = 2.2 \cdot 10^{-9}$ s

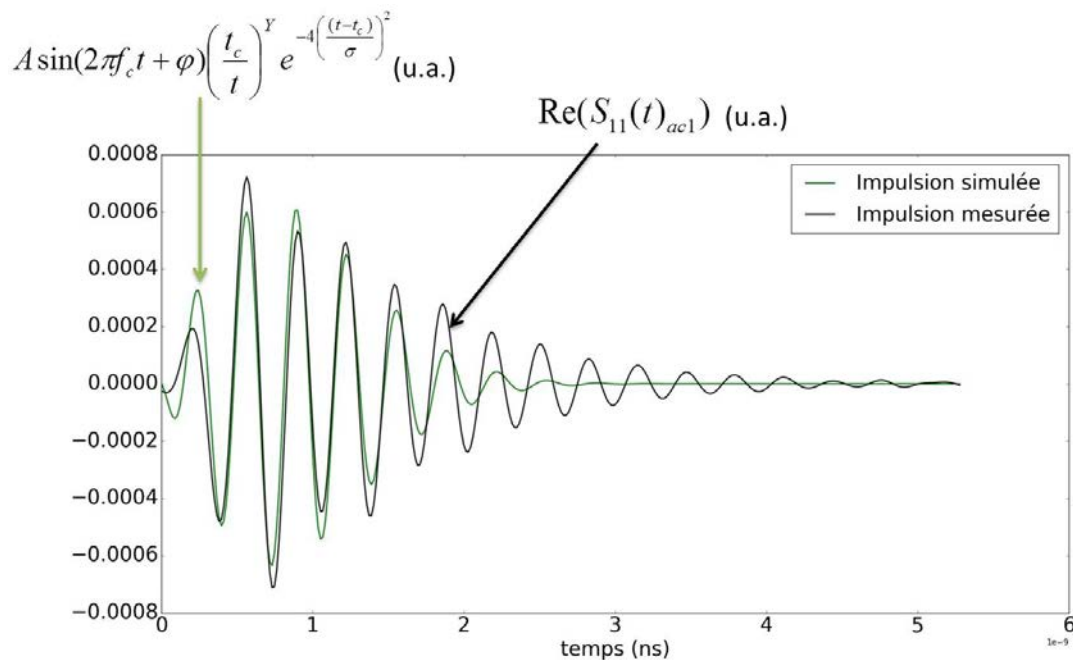


Figure A.1 Impulsions réelles et simulées pour un transducteur émettant avec une fréquence centrale de 3 GHz

• *Impact de la diffraction d'un transducteur*

Ici, le but est de calculer le coefficient de réflexion mesuré par un transducteur piézoélectrique de forme circulaire émettant une onde, dans un wafer de silicium d'épaisseur $e_w = 775 \mu\text{m}$ et recouvert d'eau, se réfléchissant sur l'interface silicium / eau non structurée et revenant au niveau du transducteur (Figure A.2). On considère maintenant que le transducteur émet une onde diffractée en tenant compte de ses dimensions finies (disque de diamètre $d_t = 100 \mu\text{m}$). Le calcul est fait par la méthode de spectre angulaire présentée dans le chapitre IV. Le silicium sera considéré comme isotrope.

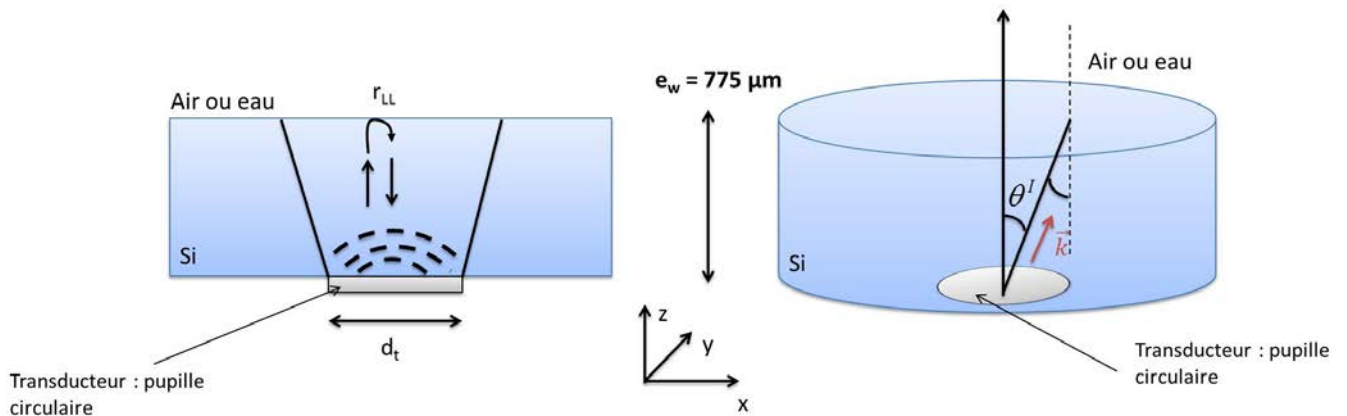


Figure A.2 Schéma de la diffraction d'un transducteur émettant dans un wafer de silicium de 775 μm d'épaisseur

On calcule d'abord la transformée de Fourier de la source (transducteur émettant un champ acoustique τ_0 uniforme sur toute la surface du disque de polarisation longitudinale).

La valeur du champ émis par la source vaut : τ_0 si $\sqrt{x^2 + y^2} \leq \frac{d_t}{2}$ et 0 partout ailleurs. La

transformée de Fourier de cette fonction vaut : $2\pi \left(\frac{d_t}{2}\right)^2 \frac{J_1(k_z \frac{d_t}{2})}{k_z \frac{d_t}{2}}$ où J_1 est la fonction de

Bessel de première espèce d'ordre 1 et

$$k_z(k_x, k_y) = \begin{cases} \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} & \text{si } k^2 - k_x^2 - k_y^2 \geq 0 \\ j\sqrt{-(k^2 - k_x^2 - k_y^2)} & \text{si } k^2 - k_x^2 - k_y^2 < 0 \end{cases} \quad \text{avec } k_x \text{ et } k_y \text{ les pulsations}$$

spatiales associées aux directions x et y.

On peut maintenant multiplier ce champ par le terme propagateur $e^{2jk_z e_w}$ (la distance vaut $2e_w$ car l'onde parcourt un aller-retour dans le wafer).

Annexes

La réflexion de l'onde sur la face du wafer opposée à la face d'émission est prise en compte

en multipliant le terme $2\pi \left(\frac{d_t}{2}\right)^2 \frac{J_1(k_z \frac{d_t}{2})}{k_z \frac{d_t}{2}} e^{2jk_z e_w}$ par le coefficient de réflexion en incidence

oblique r_{LL} introduit dans l'équation Eq II.18 (On ne s'intéresse pas ici aux conversions en ondes transversales lors de la réflexion) :

$$r_{LL} = \frac{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) - \cos^2(2\theta^{Rt}) + \frac{Z_f \cos(\theta^I)}{Z \cos(\theta^T)}}{\kappa^2 \sin(2\theta^I) \sin(2\theta^{Rt}) + \cos^2(2\theta^{Rt}) + \frac{Z_f \cos(\theta^I)}{Z \cos(\theta^T)}}$$

On a : $\theta^I = \sin^{-1}\left(\frac{\sqrt{k_x^2 + k_y^2}}{k}\right)$, $\theta^{Rt} = \sin^{-1}\left(\frac{c_{Si}^{trans}}{c_{Si}} \sin(\theta^I)\right)$, $\theta^T = \sin^{-1}\left(\frac{c_0}{c_{Si}} \sin(\theta^I)\right)$ avec c_0 la

vitesse du son dans le fluide (eau ou air), $k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{f}{c_{Si}}$ et $\kappa = \frac{c_{Si}^{trans}}{c_{Si}}$.

Le champ total reçu au niveau du transducteur vaut alors (après être repassé dans le domaine spatial par transformée de Fourier inverse) :

$$\mathfrak{F}_{2D}^{-1} \left\{ 2\pi \left(\frac{d_t}{2}\right)^2 \frac{J_1(k_z \frac{d_t}{2})}{k_z \frac{d_t}{2}} . r_{LL}(k_x, k_y) e^{2jk_z e_w} \right\}_{x,y} \quad \text{Eq A.I}$$

Le module du champ de l'équation Eq A.I est présenté Figure III.16.a pour un wafer recouvert d'eau.

Pour le calcul du coefficient de réflexion en fonction de la fréquence, on intègre l'équation Eq A.I sur la surface du transducteur lorsque le fluide sur la face avant du wafer est de l'eau puis de l'air. Le ratio des modules de ces deux intégrales fournit le coefficient de réflexion mesuré par le transducteur pour un wafer recouvert d'eau et est représenté Figure III.16.b.

Annexe B : Exemple d'étude théorique (FDTD) du mouillage de micro/nanostructures avec l'utilisation d'ondes transversales

• Géométrie étudiée

La géométrie étudiée est identique à celle du cas longitudinal. Il s'agit d'un réseau de tranchées parallèles dans du silicium de longueur infinie, de largeur a_b espacées de a_h et de profondeur e_r (Figure B.1).

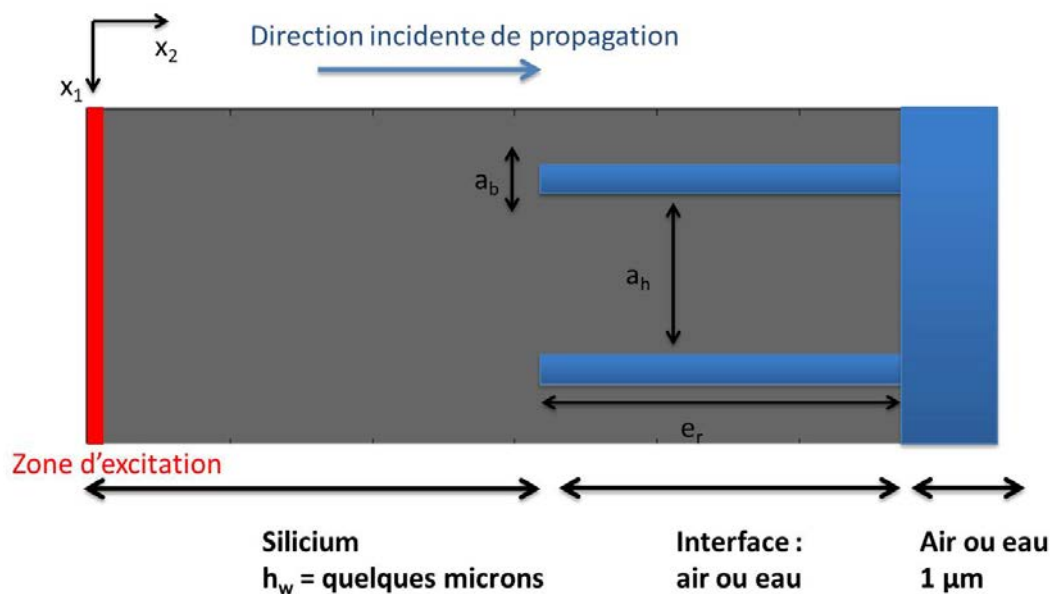


Figure B.1 Schéma de la géométrie étudiée

L'épaisseur du silicium entre la zone d'excitation et le bas des tranchées h_w vaut quelques microns afin d'éviter d'avoir un nombre de points trop important.

Deux grands cas généraux seront alors étudiés :

- a_b , a_h sont de l'ordre de la centaine de nanomètres et e_r de l'ordre de quelques microns (cas 1).
- a_b , a_h , e_r sont tous de l'ordre de la centaine de nanomètres (cas 2).

• Principe de l'étude

Le modèle utilisé est identique au modèle FDTD développé au cours de la thèse. Seul un paramètre varie : la direction de polarisation de l'onde. Le milieu est donc excité avec une polarisation suivant x_1 (et non plus x_2) afin d'obtenir une onde transversale. L'onde se

Annexes

propage dans la direction x_2 , interagit avec les tranchées, se réfléchit et se propage alors en sens inverse pour revenir en $x_2 = 0$.

Afin de savoir si l'utilisation d'ondes transversales permet d'obtenir des informations sur l'état de mouillage dans le réseau, nous allons étudier deux aspects :

- Visualisation du champ acoustique pour déterminer comment l'onde interagit avec le réseau de tranchées (enregistrement du champ acoustique à chaque instant et chaque position de l'espace).
- Etude des diagrammes d'échos du champ réfléchi pour les deux grands cas généraux pour différentes situations de mouillage à l'eau : Cassie, Wenzel, mouillage partiel, séchage partiel.

Pour le cas de mouillage partiel, on considère que le liquide a pénétré dans chaque tranchée d'une distance m_p qu'on traduira en terme de pourcentage de remplissage : ratio de m_p sur e_r . Pour le cas de séchage partiel, on considère que le liquide s'est évaporé de chaque tranchée laissant une cavité d'air de longueur m_e qu'on traduira également en terme de pourcentage : ratio de m_e sur e_r (Figure B.2).

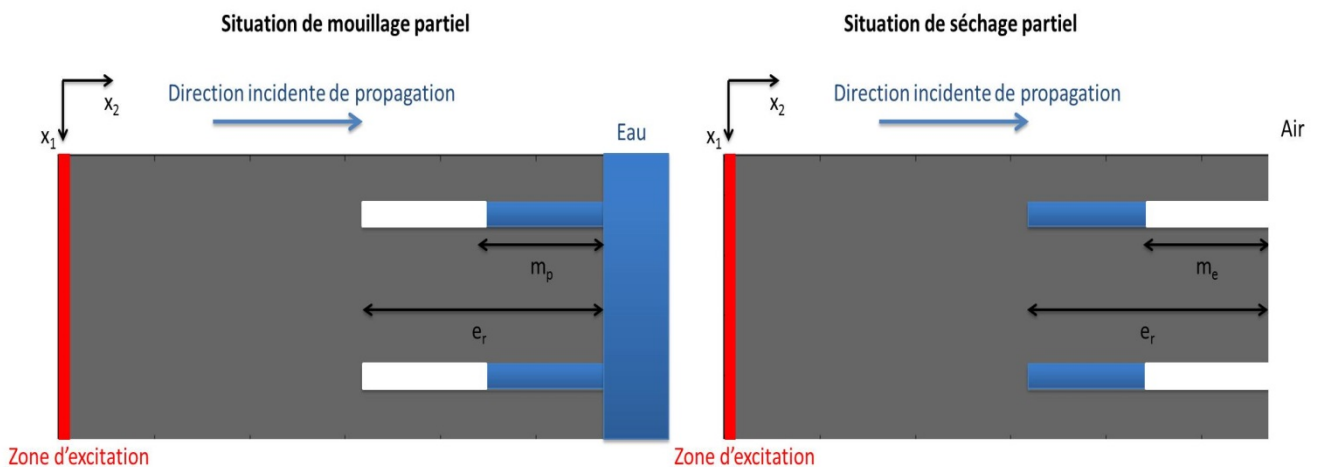


Figure B.2 Schéma des situations de mouillage et séchage partiel

Nous sommes conscients que ces deux situations restent théoriques et que dans la réalité des situations beaucoup plus complexes peuvent avoir lieu : non uniformité du mouillage et non uniformité du séchage (apparition de pattern collapse). Cependant, ces cas théoriques fourniront une bonne base d'étude pour mieux comprendre l'intérêt des ondes transversales. On verra également que selon les dimensions du réseau, seule l'étude de certains cas particuliers sera suffisante pour conclure.

- *Signal d'excitation*

Deux types de signaux d'excitation seront utilisés. Pour visualiser le champ acoustique dans les structures, un signal sinusoïdal de fréquence 5 GHz contenant deux périodes est utilisé. La fréquence f de 5 GHz est choisie pour avoir une longueur d'onde transversale dans le silicium de l'ordre du micron :

$$\lambda_{Si}^{trans} = \frac{c_{Si}^{trans}}{f} = 1.2 \mu\text{m} \quad (c_{Si}^{trans} = 5843 \text{ m.s}^{-1}).$$

Pour l'étude des diagrammes d'échos, l'utilisation d'un signal sinusoïdal ne convient plus (apparition de bruit sur les diagrammes d'échos). On va donc reproduire une excitation réelle mesurée préalablement.

Lors du dépôt du ZnO pour fabriquer les transducteurs piézoélectrique, l'alignement des cristallites de ZnO n'est pas parfaitement dans l'axe de l'épaisseur du wafer. Ainsi, lors de l'excitation électrique du transducteur, il y aura majoritairement une onde longitudinale émise mais également une onde transversale. Comme on connaît la vitesse théorique de l'onde transversale c_{Si}^{trans} et l'épaisseur du wafer e_w , on peut identifier l'écho correspondant après réflexion sur surface lisse de silicium. Le temps théorique auquel doit apparaître l'écho transversal est $t_{trans} = \frac{2e_w}{c_{Si}^{trans}}$ (deux fois l'épaisseur du wafer doit être considérée car l'onde

parcourt un aller-retour dans le wafer). Pour un wafer d'épaisseur 775 μm , ce temps vaut alors 265 ns. Sur la Figure B.3, on peut visualiser le diagramme d'échos mesuré pour un wafer de silicium lisse exposé à l'air avec identification des échos longitudinal et transversal. L'amplitude de l'écho transversal est beaucoup plus faible que celle de l'écho longitudinal car très peu de signal transversal est généré par le transducteur.

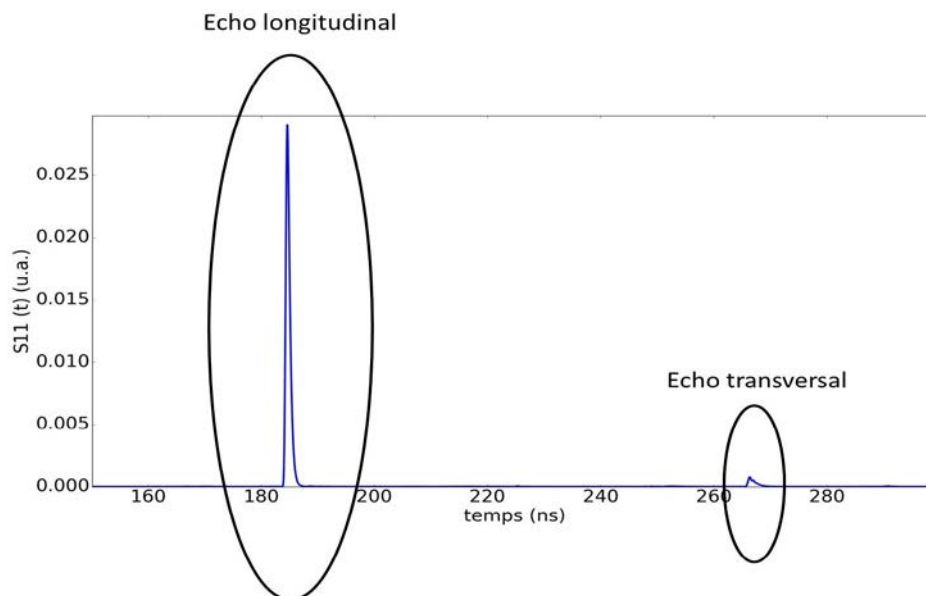


Figure B.3 Diagramme d'échos réel sur wafer de silicium non texturé à l'air

L'écho transversal est alors isolé et il est recréé théoriquement par une excitation de type source réelle :

$$\left(A \sin(2\pi f_c t + \varphi) \left(\frac{t_c}{t} \right)^Y e^{-4 \left(\frac{t-t_c}{\sigma} \right)^2} \right).$$

- *Résultats du modèle*

- *Tranchées de largeur nanométrique et de hauteur micrométrique (cas 1)*

On s'intéresse dans un premier temps à la situation avec une hauteur micrométrique afin de pouvoir visualiser le champ acoustique dans la structuration. Les différentes dimensions valent :

- $a_b = a_h = 250$ nm (largueur des tranchées et espacement des tranchées).
- $e_r = 4$ μ m (profondeur de tranchée).

La Figure B.4 présente la visualisation du champ acoustique dans l'ensemble de la structure exposée à l'air à différents instants.

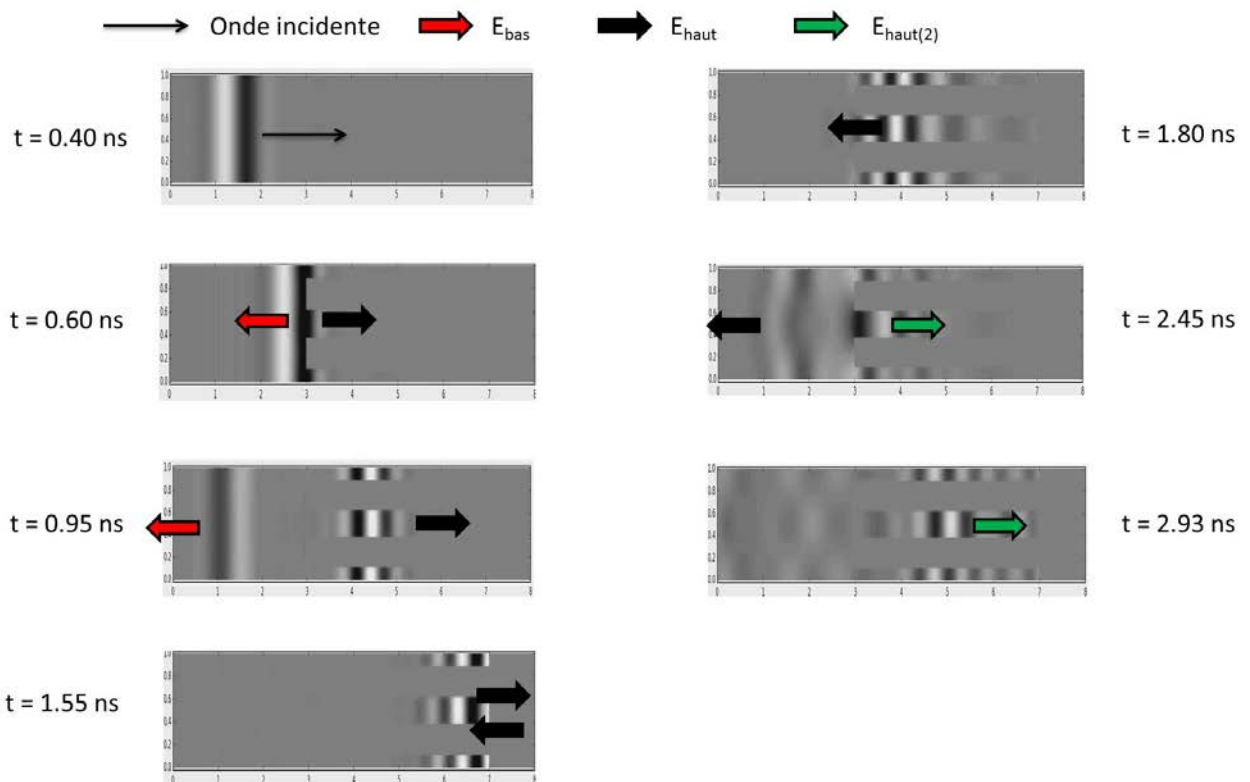


Figure B.4 Visualisation du champ acoustique simulé par FDTD dans le réseau de tranchées de largeur nanométrique et de hauteur micrométrique exposé à l'air à différents instants

A $t = 0.40$ ns, l'onde acoustique est émise et commence à se propager puis, une partie de l'onde se réfléchit sur le bas du réseau à $t = 0.60$ ns (E_{bas}) et l'autre partie entre dans le réseau (E_{haut}). Ensuite, E_{bas} se propage vers le transducteur ($x_2 = 0$) et E_{haut} continue sa propagation

dans la structure, se réfléchit sur le haut des tranchées ($t = 1.55$ ns), et atteint le bas des tranchées. Ici, une partie de l'onde sort du réseau et se propage vers le transducteur et l'autre, $E_{\text{haut}(2)}$, repart vers le haut des tranchées ($t = 2.45$ ns et $t = 2.93$ ns). La situation est alors identique à celle en $t = 0.95$ ns et la suite du schéma peut à nouveau s'appliquer. On aura alors une succession d'échos arrivant à intervalles de temps régulier en $x_2 = 0$ jusqu'à épuisement total de l'énergie acoustique émise initialement.

Dans la suite, on s'intéressera particulièrement à E_{bas} et E_{haut} pour conclure sur les différents états de mouillage à partir des diagrammes d'échos.

La figure B.5 présente les diagrammes d'échos obtenus pour un réseau exposé à l'air, en état Cassie et Wenzel à l'eau. Les temps de réception sont différents de la Figure B.4 car une excitation de type réelle est utilisée et nécessite une épaisseur de silicium plus importante en amont des tranchées à cause de sa largeur temporelle plus importante que l'excitation sinusoïdale.

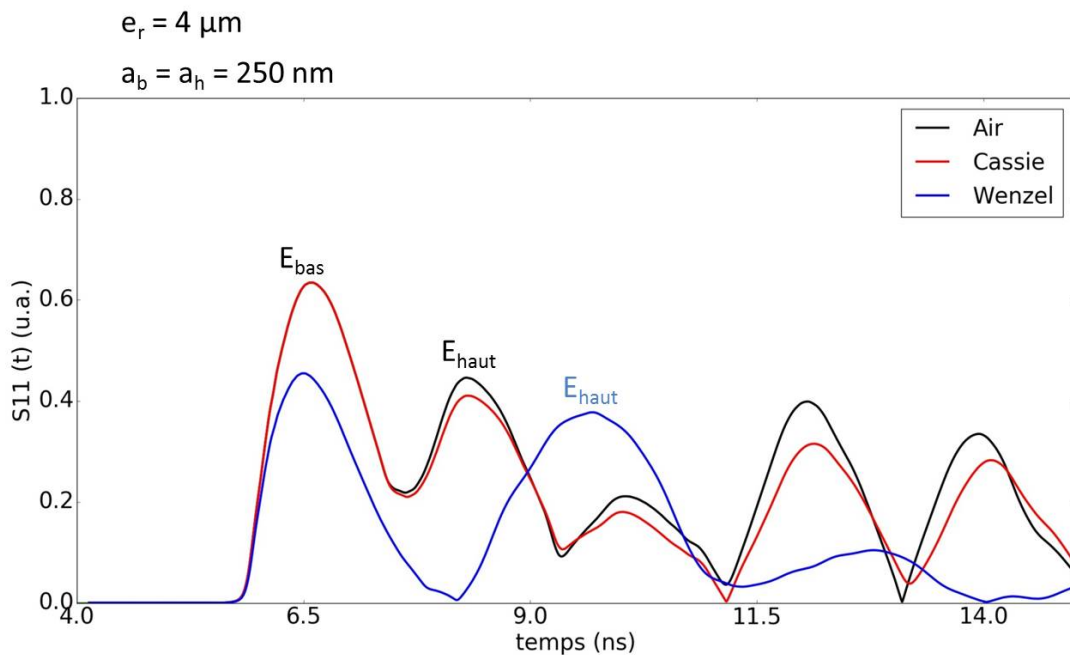
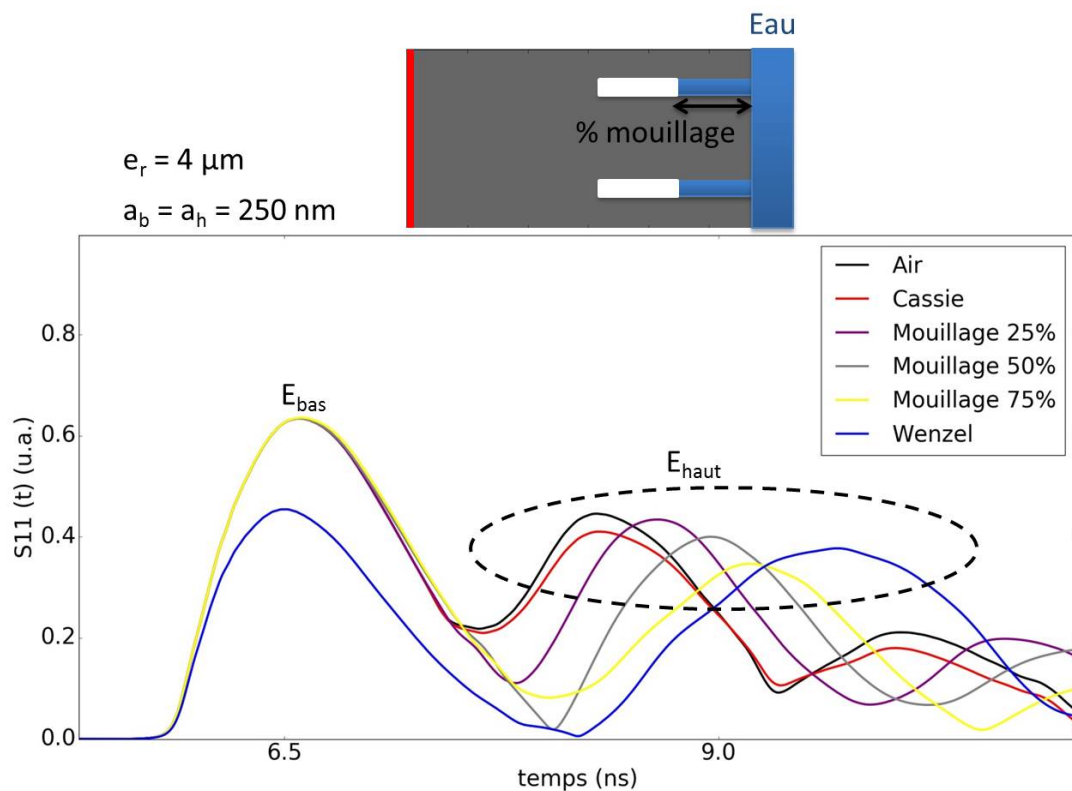


Figure B.5 Diagrammes d'échos simulés par FDTD pour le réseau de tranchées de largeur nanométrique et de hauteur micrométrique exposé à l'air et à l'eau en état Cassie et Wenzel

La position des échos dans le temps est quasi-identique pour le cas de l'air et Cassie avec des légères variations d'amplitude. Le temps séparant chaque écho vaut 1.7 ns ce qui correspond à une vitesse de propagation dans le réseau de tranchées de 4705 m/s. Cette vitesse est inférieure à celle de l'onde transversale (5833 m/s), la propagation se fait donc de manière guidée dans le réseau. En état Wenzel, la position de E_{bas} est presque identique au cas à l'air et Cassie. Cependant, E_{haut} est maintenant décalé vers des temps supérieurs. La différence de temps entre E_{bas} et E_{haut} en Wenzel vaut 3.2 ns ce qui correspond à une vitesse de 2500 m/s. La propagation est à nouveau guidée avec une vitesse inférieure au cas d'exposition à l'air et Cassie. Les amplitudes sont également différentes.

On s'aperçoit donc que les cas Wenzel et Cassie sont différenciables avec l'utilisation des ondes transversales mais aucune information nouvelle n'est apportée à ce stade par rapport à l'utilisation des ondes longitudinales. On sait cependant que la vitesse dans le réseau est différente en présence d'air ou d'eau. On va donc faire varier les pourcentages d'air et d'eau dans le réseau (mouillage partiel et séchage partiel) et voir si à partir des vitesses obtenues avec et sans eau, il est possible de déterminer la position du liquide dans les tranchées.

Les Figure B.6 et Figure B.7 présentent respectivement les diagrammes d'échos obtenus pour un mouillage partiel et un séchage partiel du réseau.



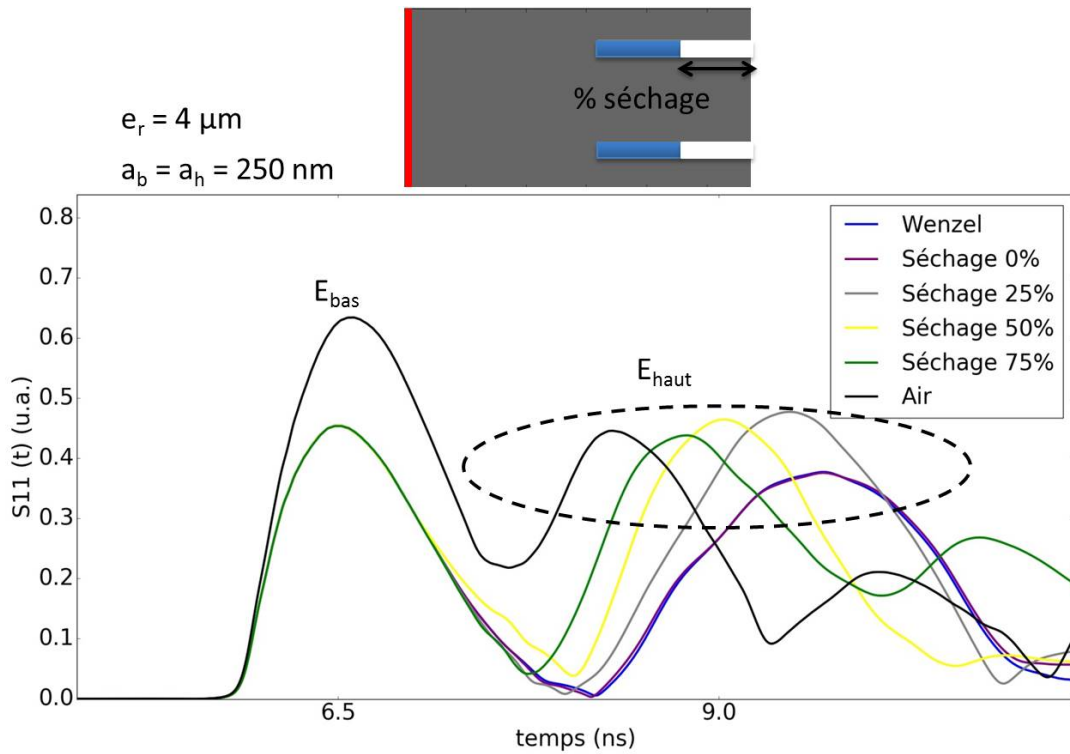


Figure B.7 Diagrammes d'échos simulés par FDTD pour le réseau de tranchées de largeurs nanométriques et de hauteur micrométrique pour différents pourcentages de séchage

Pour la situation du mouillage partiel (Figure B.6), l'information qui va nous permettre de conclure est la position dans le temps de E_{haut} . Pour chaque écho E_{haut} , le temps obtenu avec le diagramme d'échos t_{haut} est à comparer avec le temps t_{th} qu'on peut obtenir en proportion des distances parcourues par l'onde dans la partie du réseau rempli d'air et rempli d'eau en appliquant respectivement les vitesses de l'onde dans le réseau rempli uniquement d'air (4705 m/s) et rempli uniquement d'eau (2500 m/s) obtenues précédemment. Par exemple, si le réseau est mouillé à 25%, on considère que l'onde de propagation dans le réseau à 75% avec une vitesse de 4705 m/s et à 25% avec une vitesse de 2500 m/s. t_{th} vaut alors :

$$t_{th} = \%mouillage.t_{haut}(Wenzel) + (1 - \%mouillage).t_{haut}(air).$$

Le tableau Tab B.1 présente la comparaison entre ces différents temps pour le mouillage partiel.

Tab B-1 Comparaison entre temps d'arrivée de E_{haut} obtenus à partir du diagramme d'échos et par proportion de remplissage des tranchées

Mouillage	Air	Wenzel	25%	50%	75%
t_{haut} (ns)	8.3	9.7	8.65	8.98	9.3
t_{th} (ns)			8.65	9.0	9.35

Un raisonnement identique dans le cas du séchage partiel (Figure B.7) peut être appliqué. On aura alors :

Annexes

$$t_{th} = \%séchage.t_{haut}(air) + (1 - \%séchage).t_{haut}(Wenzel).$$

Le tableau Tab B.2 présente la comparaison entre ces différents temps pour le séchage partiel.

Tab B.2 Comparaison entre temps d'arrivée de E_{haut} obtenus à partir du diagramme d'échos et par proportion de séchage des tranchées

Séchage	Air	Wenzel	25%	50%	75%
t_{haut} (ns)	8.3	9.7	9.4	9.0	8.7
t_{th} (ns)			9.35	9.0	8.65

Pour les deux situations de mouillage et de séchage partiel, la correspondance entre t_{th} et t_{haut} est très bonne. Cela signifie que le pourcentage de séchage ou de mouillage peut être déterminé à partir du temps d'arrivée de l'écho E_{haut} .

Expérimentalement, on mesure le temps t_{haut} pour une surface exposée à l'air et pour la même surface en état Wenzel (après application d'un traitement de surface hydrophile par exemple). La mesure de t_{haut} (*partiel*) pour l'ensemble des situations intermédiaires permet alors de remonter directement au pourcentage de mouillage ou de séchage du réseau étudié.

On aura alors respectivement pour un mouillage et un séchage partiel :

$$\%mouillage = \frac{t_{haut}(partiel) - t_{haut}(air)}{t_{haut}(air) + t_{haut}(Wenzel)} \quad \%séchage = \frac{t_{haut}(partiel) - t_{haut}(Wenzel)}{t_{haut}(air) + t_{haut}(Wenzel)}.$$

➤ *Tranchées de largeur nanométrique et de hauteur nanométrique (cas 2)*

Dans cette situation, l'observation du champ acoustique à l'intérieur du réseau n'a pas d'intérêt car compte tenu de la faible profondeur des tranchées, il n'est pas possible de séparer différents échos comme précédemment. Les échos sont mélangés et seule une unique réflexion est détectable. Seule l'étude des diagrammes d'échos est considérée.

Les différentes dimensions sont maintenant :

- $a_b = a_h = 250$ nm (largeur des tranchées et espacement des tranchées).
- $e_r = 100$ nm (profondeur de tranchée).

La Figure B.8 présente les différents diagrammes d'échos pour le réseau exposé à l'air et à l'eau en état Cassie et Wenzel.

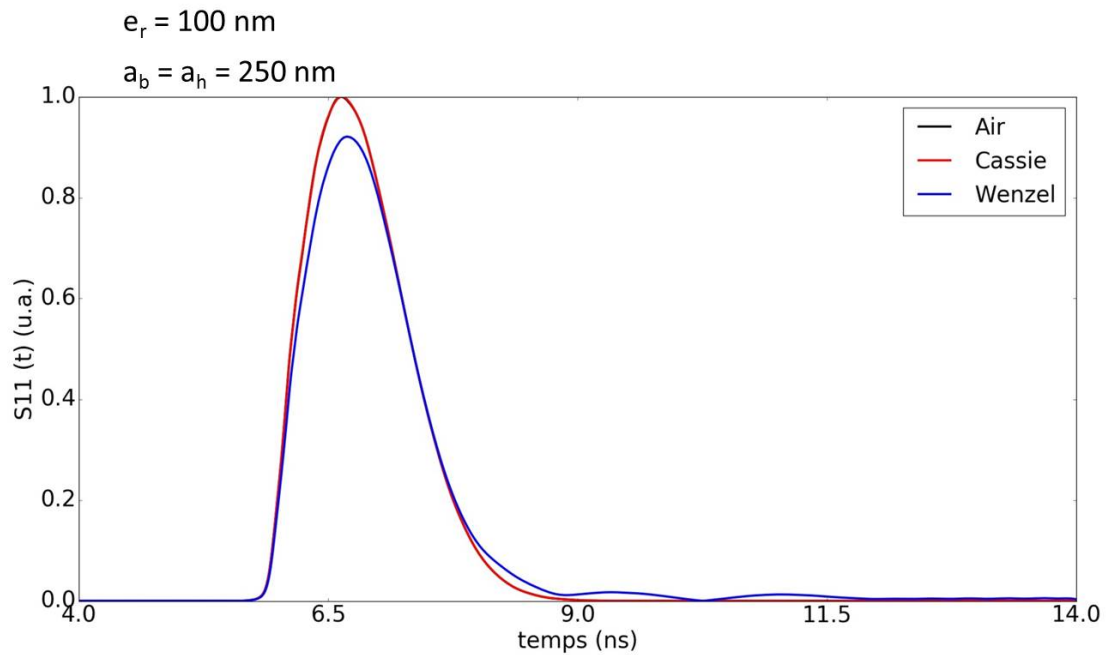


Figure B.1 Diagrammes d'échos simulés par FDTD pour le réseau de tranchées de largeur nanométrique et de hauteur nanométrique exposé à l'air et à l'eau en état Cassie et Wenzel

On a bien un unique écho réfléchi avec un état Cassie et à l'air confondus. Pour l'état Wenzel, l'amplitude de l'écho est légèrement inférieure. L'état Cassie est donc différentiable de l'état Wenzel mais aucune information nouvelle ne peut être apportée par rapport à l'utilisation d'ondes longitudinales. De plus, l'état Cassie peut être différencié de l'état à l'air avec les ondes longitudinales et plus avec les ondes transversales.

Pour l'étude des structures dont toutes les dimensions sont nanométriques, les ondes longitudinales sont donc plus utiles et il n'y a pas d'intérêt particulier à utiliser des ondes transversales.

Annexe C : Caractérisation acoustique de la dégradation de résines photosensibles

Cette étude a pu être réalisée en utilisant la méthode de réflectométrie par onde acoustique haute fréquence, grâce à son extrême sensibilité à la présence d'air. L'ensemble de l'étude a été réalisée avec des transducteurs vibrant à 1.8 GHz sur la bande [0.5 GHz ; 3 GHz].

La gravure humide, en présence de résines photosensibles, est souvent utilisée pour les opérations de gravure de la grille métallique ou de l'oxyde de grille des transistors. Cependant, la solution de gravure peut pénétrer à l'intérieur des résines photosensibles dont l'épaisseur devient de plus en plus faible avec l'évolution des nœuds technologiques. Les espèces chimiques de gravure diffusent à travers la résine, peuvent atteindre le matériau sous-jacent et l'attaquer. Le transistor sera alors défectueux.

Lors de la gravure de motifs au SC1 dans du TiN (matériau de grille métallique), la solution de gravure pénètre également à travers la résine photosensible et vient modifier l'interface entre celle-ci et le TiN (Figure C.1). Cette dégradation de la résine se traduit par des tâches visibles optiquement sur la résine. Plus la durée d'exposition au SC1 est longue, plus le nombre de tâches augmente. Des mesures AFM ont permis de montrer qu'il s'agit en fait de « cloques » à la surface du TiN. Il est alors suspecté que du gaz soit présent au niveau de ces « cloques ».

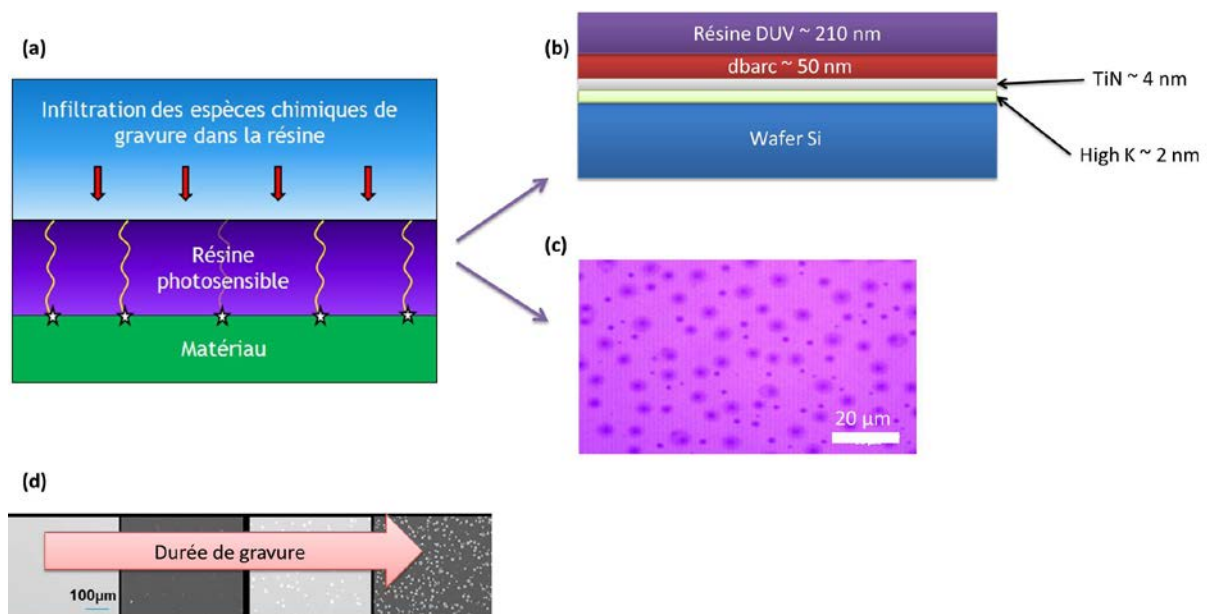


Figure C.1 Schéma de pénétration du SC1 à travers la résine (a) avec schéma de l'empilement complet de la structure étudiée (b) et visualisation optique des tâches à la surface de la résine après 270 s d'exposition au SC1 (c). Evolution de la densité de tâches à la surface de la résine en fonction du temps d'exposition au SC1 (d)

Pour déterminer si du gaz est présent dans la résine, on calcule le coefficient de réflexion théorique de l'onde acoustique au niveau de la résine en appliquant la formule des milieux

Annexes

effectifs et on le compare à la valeur mesurée. On remarquera cependant que l'étude a été menée en début de thèse avant le développement du modèle de diffraction. Ainsi, la méthode de calcul des coefficients de réflexion s'appuie sur la formule des milieux effectifs et non pas sur celle de la moyenne ramenée. Compte tenu des faibles épaisseurs de matériaux, l'emploi de la formule des milieux effectifs constitue alors une approximation convenable.

Le coefficient de réflexion pour les échantillons traités au SC1 r_{SC1}^{th} vaut théoriquement :

$$r_{SC1}^{th} = f_{cloques} r_{Si/cloque} + (1 - f_{cloque}) r_{ref} .$$

Avec $f_{cloques}$ le ratio surfacique de tâches, $r_{Si/cloque}$ le coefficient de réflexion entre le silicium et une « cloque » et r_{ref} le coefficient de réflexion mesuré sur l'échantillon n'ayant subi aucun traitement au SC1 exposé à l'eau (r_{ref} sert de référence).

On mesure ensuite les coefficients de réflexion résine / eau pour les échantillons ayant subi le traitement au SC1. En comparant valeurs théoriques r_{SC1}^{th} et expérimentales r_{SC1}^{exp} , on pourra conclure sur la présence ou l'absence de gaz.

Seul l'échantillon traité pendant 270s présente des tâches donc potentiellement du gaz. La valeur de $f_{cloques}$ peut être déterminée en calculant avec un logiciel de traitement d'image le pourcentage surfacique de tâches de l'échantillon (Figure C.2).

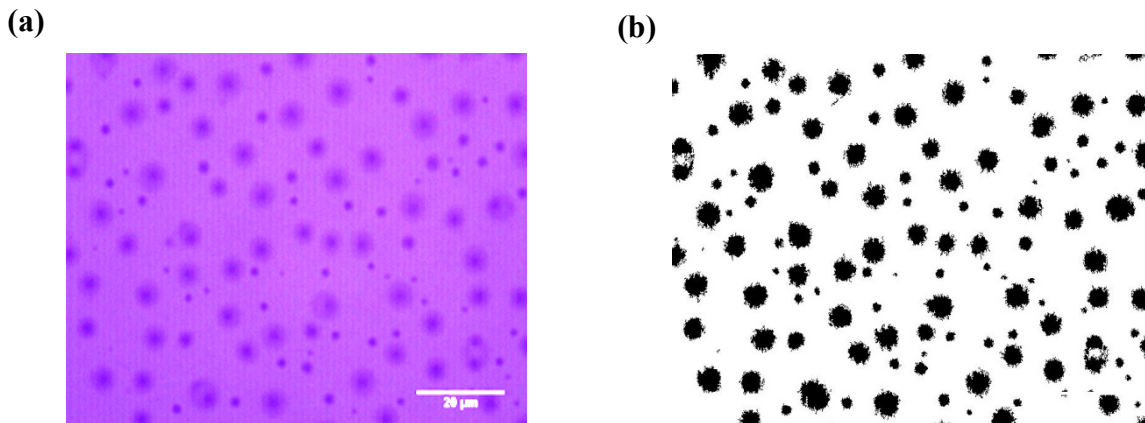


Figure C.2 Image par microscopie optique (a) et image traitée (b) de la surface de la résine après traitement au SC1 pendant 270s

Le pourcentage surfacique de tâche est de 14.8 %. Le calcul théorique donne $r_{SC1}^{th} = 0.800$ en considérant la présence de gaz au niveau des « cloques » ($r_{Si/cloque} = 1$).

La mesure du coefficient de réflexion r_{SC1}^{exp} est présenté Figure C.3. On retrouve bien la valeur théorique à 270 s, ce qui semble témoigner de la présence de gaz. Si on considère maintenant que ces bosses contiennent du liquide de type solution aqueuse ou que de TiN (ou d'un

Annexes

matériau solide proche en densité et en élasticité) on aurait $r_{SC1}^{th} = r_{ref}$ compte tenu de l'épaisseur des cloques qui est de 10 nm. Ces deux derniers résultats renforcent l'idée que du gaz est bien présent.

Concernant l'échantillon traité pendant 120 s, la valeur expérimentale du coefficient de réflexion est légèrement plus grande que celle de la référence ce qui laisse penser que du gaz commence à se former sans que les tâches puissent être vues optiquement.

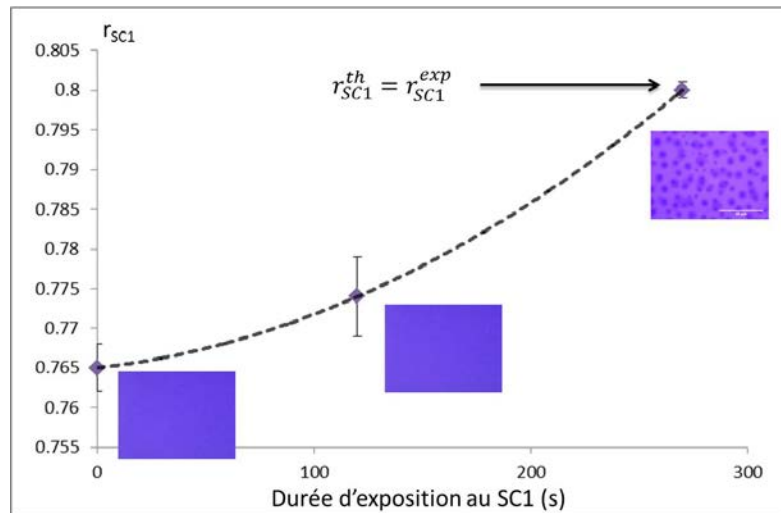


Figure C.3 Variations du coefficient de réflexion acoustique en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au SC1

Les mesures acoustiques permettent donc d'affirmer que lors de la gravure du TiN au SC1, les « cloques » se formant à l'interface TiN / résine photosensible contiennent très probablement du gaz.

Bibliographie

- [1] K. Koch, B. Bhushan, and W. Barthlott, "Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 137–178, 2009.
- [2] T. Darmanin and F. Guitard, "Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 273–285, 2015.
- [3] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 270–280, 2009.
- [4] C.-H. Xue, S.-T. Jia, J. Zhang, and J.-Z. Ma, "Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 3, 2010.
- [5] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, vol. 38, no. 8, pp. 114–117, 1965.
- [6] G. E. Moore, "Progress in digital integrated electronics," *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.*, pp. 11–13, 1975.
- [7] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer, 2004.
- [8] A. M. Schwartz, "Capillarity - Theory and practice," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 10–21, 1969.
- [9] S. W. Ip and J. M. Toguri, "The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 688–692, 1994.
- [10] P. S. De Laplace, *Oeuvres complètes*. Royal printing, 1847.
- [11] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 95, pp. 65–87, 1805.
- [12] Y. Levin, "Thermodynamics of surface tension: application to electrolyte solutions," *J. Stat. Phys.*, vol. 110, no. 3–6, pp. 825–834, 2003.
- [13] P.-G. De Gennes, "Wetting: statics and dynamics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 827–863, 1985.
- [14] L. Gao and T. J. McCarthy, "Wetting 101 °," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 14105–14115, 2009.
- [15] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [16] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 546, 1944.
- [17] A. B. D. Cassie, "Contact angles," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 3, p. 11, 1948.
- [18] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré, "Wetting of textured surfaces," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 206, pp. 41–46, 2002.
- [19] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré, "Rough wetting," *Europhys. Lett.*, vol. 55, no. 2, pp. 214–220, 2001.
- [20] B. Bhushan, M. Nosonovsky, and Y. C. Jung, "Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces," *J. R. Soc. Interface*, vol. 4, no. 15, pp. 643–648, 2007.

Bibliographie

- [21] M. L. Blow and J. M. Yeomans, “Anisotropic imbibition on surfaces patterned with polygonal posts,” *Philos. Trans. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 369, no. 1945, pp. 2519–2527, 2011.
- [22] A. Marmur, “Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?,” *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 8343–8348, 2003.
- [23] B. Bhushan and M. Nosonovsky, “The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1929, pp. 4713–4728, 2010.
- [24] J. Wang, Q. Yang, M. Wang, C. Wang, and L. Jiang, “Rose petals with a novel and steady air bubble pinning effect in aqueous media,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 7, pp. 2261–2266, 2012.
- [25] D. C. Pease, “The significance of the contact angle in relation to the solid surface,” *J. Phys. Chem.*, vol. 49, no. 2, pp. 107–110, 1945.
- [26] L. Gao and T. J. McCarthy, “How Wenzel and Cassie were wrong,” *Langmuir*, vol. 23, pp. 3762–3765, 2007.
- [27] G. McHale, “Cassie and Wenzel: were they really so wrong?,” *Langmuir*, vol. 23, no. 15, pp. 8200–8205, 2007.
- [28] S. Brandon, N. Haimovich, E. Yeger, and A. Marmur, “Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, no. 1, pp. 237–243, 2003.
- [29] A. Lafuma and D. Quéré, “Superhydrophobic states,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 7, pp. 457–460, 2003.
- [30] C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell, and L. Bocquet, “Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: effect of fluid pressure,” *Europhys. Lett.*, vol. 71, no. 1, pp. 104–109, 2005.
- [31] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, “Impalement of fakir drops,” *Europhys. Lett.*, vol. 81, no. 2, p. 26006, 2008.
- [32] P. Tsai, R. G. H. Lammertink, M. Wessling, and D. Lohse, “Evaporation-triggered wetting transition for water droplets upon hydrophobic microstructures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 11, p. 116102, 2010.
- [33] P. Forsberg, F. Nikolajeff, and M. Karlsson, “Cassie–Wenzel and Wenzel–Cassie transitions on immersed superhydrophobic surfaces under hydrostatic pressure,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 1, p. 104, 2011.
- [34] D. Bartolo, F. Bouamrine, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet, “Bouncing or sticky droplets: impalement transitions on micropatterned surfaces,” *Europhys. Lett.*, vol. 74, no. 2, pp. 299–305, 2006.
- [35] G. Manukyan, J. M. Oh, D. Van den Ende, R. G. H. Lammertink, and F. Mugele, “Electrical switching of wetting states on superhydrophobic surfaces: a route towards reversible Cassie-to-Wenzel transitions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 1, p. 14501, 2011.
- [36] S. Moulinet and D. Bartolo, “Life and death of a fakir droplet: impalement transitions on superhydrophobic surfaces,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 24, no. 3, pp. 251–260, 2007.
- [37] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer, and H.-J. Butt, “How superhydrophobicity breaks down,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 110, no. 9, p. 3254–3258, 2013.
- [38] K. A. Reinhardt and W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*. William Andrew, 2007.

Bibliographie

- [39] P. Garnier, G. Horellou, J. J. Calvier, D. Labaty, and D. Lévy, "Process, environmental & economical considerations to implement single wafer cleaning tools in 300mm wafer fabs," *Solid State Phenom.*, vol. 103–104, pp. 41–44, 2005.
- [40] X. Xu, G. Vereecke, E. Van den Hoogen, J. Smeers, S. Armini, T. Delande, and H. Struyf, "Wetting challenges in cleaning of high aspect ratio nano-structures," *Solid State Phenom.*, vol. 195, pp. 235–238, 2013.
- [41] F. Roy, A. Tournier, H. Wehbe-Alause, F. Blanchet, P. Boulenc, F. Leverd, L. Favennec, C. Perrot, L. Pinzelli, M. Gatefait, and N. Cherault, "Challenges in CMOS-based images," *Phys. status solidi*, vol. 11, no. 1, pp. 50–56, 2014.
- [42] I. Nakao, H. Umimoto, S. Odanaka, T. Ohzone, and H. Esaki, "A simulation model for wet cleaning of deep trenches," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 2303–2305, 1990.
- [43] H. Lin, A. A. Busnaina, and I. I. Suni, "Physical modeling of rinsing and cleaning of submicron trenches," *Proc. IEEE 2000 Int.*, pp. 49–51, 2000.
- [44] K. Dhane, J. Han, J. Yan, O. Mahdavi, and D. Zamani, "Dynamics of cleaning and rinsing of micro and nano structures in single-wafer cleaning tools," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 24, no. 1, pp. 125–133, 2011.
- [45] D. Zamani, K. Dhane, O. Mahdavi, M. Anthony, J. Yan, and F. Shadman, "Microelectronic engineering surface cleaning of small structures during spin rinsing of patterned substrates," *Microelectron. Eng.*, vol. 108, pp. 57–65, 2013.
- [46] E. W. Washburn, "The dynamics of capillary flow," *Phys. Rev.*, vol. 17, no. 3, p. 273, 1921.
- [47] J. Haneveld, N. R. Tas, N. Brunets, H. V Jansen, and M. Elwenspoek, "Capillary filling of sub- 10 nm nanochannels," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 1, p. 14309, 2008.
- [48] S. Matter, F. Chauvet, S. Geoffroy, A. Hamoumi, and P. Joseph, "Roles of gas in capillary filling of nanoslits," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 10738–10749, 2012.
- [49] G. Vereecke, X. Xu, W.-K. Tsai, H. Yang, S. Armini, T. Delande, G. Doumen, F. Kentie, X. Shi, I. Simms, K. Nafus, F. Holsteyns, H. Struyf, and S. De Gendt, "Wetting behavior of aqueous solutions on high aspect ratio nanopillars with hydrophilic surface finish," *ECS Trans.*, vol. 58, no. 6, pp. 171–182, 2013.
- [50] M. E. Abdelsalam, P. N. Bartlett, T. Kelf, and J. Baumberg, "Wetting of regularly structured gold surfaces," *Langmuir*, vol. 21, no. 5, pp. 1753–1757, 2005.
- [51] Z. Li, J. Wang, Y. Zhang, J. Wang, L. Jiang, and Y. Song, "Closed-air induced composite wetting on hydrophilic ordered nanoporous anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 233107, 2015.
- [52] M. Ohm, "Liquid-phase processing of hydrophilic features on a silicon wafer," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 12, pp. 4331–4335, 1997.
- [53] H. Namatsu, K. Kurihara, M. Nagase, K. Iwadate, and K. Murase, "Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 20, pp. 2655–2657, 1995.
- [54] K. Tanaka, R. Naito, T. Kitada, Y. Kiba, Y. Yamada, M. Kobayashi, and H. Ichikawa, "Improvement of pattern collapse issue by additive added D.I water rinse process," *Microlithogr. 2003*, pp. 1366–1381, 2003.
- [55] K. Kim, J. Jung, and H. Kim, "Method of IPA cleaning process on temperature and spin speed for prevent pattern collapse in DRAM capacitor," *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.*, vol. 2, pp. 24–26, 2012.
- [56] C. Kim, J. Y. Kim, and B. Sridharan, "Comparative evaluation of drying techniques for surface micromachining," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 1, pp. 17–26, 1998.

Bibliographie

- [57] G. H. Kim, S. H. Cho, J. H. Han, Y. B. Lee, C. H. Roh, K. Hong, and S. K. Park, "Effect of drying liquid on stiction of high aspect ratio structures," *Solid State Phenom.*, vol. 187, pp. 75–78, 2012.
- [58] W. Tsukasa, T. Toshima, M. Nakamori, K. Egashira, Y. Ido, N. Matsumoto, and T. Orii, "Advanced wafer drying technology for 1x node and beyond using surface modification method," *ECS Trans.*, vol. 58, no. 6, pp. 191–196, 2013.
- [59] J. Ruzyllo, K. Torek, C. Daffron, R. Grant, and R. Novak, "Etching of thermal oxides in low pressure anhydrous HF / CH₃OH gas mixture at elevated temperature," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 64–66, 1993.
- [60] X. Xu, N. Vrancken, G. Vereecke, S. Suhard, G. Pourtois, and F. Holsteyns, "Some critical issues in pattern collapse prevention and repair," *Solid State Phenom.*, vol. 255, pp. 147–151, 2016.
- [61] H. Namatsu, K. Yamazaki, and K. Kurihara, "Supercritical drying for nanostructure fabrication without pattern collapse," *Microelectron. Eng.*, vol. 46, pp. 129–132, 1999.
- [62] T. Wahlbrink, D. Küpper, Y. M. Georgiev, J. Bolten, M. Möller, D. Küpper, M. C. Lemme, and H. Kurz, "Supercritical drying process for high aspect-ratio HSQ nano-structures," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 4, pp. 1124–1127, 2006.
- [63] K. Ota and A. Tsutsumi, "Liquid infiltration mechanism for cleaning in deep microholes," *ECS Trans.*, vol. 11, no. 2, pp. 299–306, 2007.
- [64] R. Beica, C. Sharbono, and T. Ritzdorf, "Through silicon via copper electrodeposition for 3D integration," *Proc. 58th Electron. Components Technol. Conf.*, pp. 577–583, 2008.
- [65] A. M. Kietzig, "Comments on 'an essay on contact angle measurements' - An illustration of the respective influence of droplet deposition and measurement parameters," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 11, pp. 1003–1009, 2011.
- [66] M. Strobel and C. S. Lyons, "An essay on contact angle measurements," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, 2011.
- [67] F. Bashforth and J. C. Adams, *An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid*. Cambridge University Press, 1883.
- [68] J. Chappuis and J.-M. Georges, "Contribution to the study of wetting – analysis of a measuring method," *J. Chim. Phys. Physico-chimie Biol.*, vol. 71, no. 4, pp. 567–575, 1974.
- [69] V. Hisler, H. Jendoubi, C. Hairaye, L. Vonna, V. Le Houérou, F. Mermet, M. Nardin, and H. Haidara, "Tensiometric characterization of superhydrophobic surfaces as compared to the sessile and bouncing drop methods," *Langmuir*, vol. 32, no. 31, pp. 7765–7773, 2016.
- [70] J. A. Kleingartner, S. Srinivasan, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley, "Utilizing dynamic tensiometry to quantify contact angle hysteresis and wetting state transitions on nonwetting surfaces," *Langmuir*, vol. 29, no. 44, pp. 13396–13406, 2013.
- [71] D. Öner and T. J. McCarthy, "Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability," *Langmuir*, vol. 16, no. 20, pp. 7777–7782, 2000.
- [72] R. Dufour, P. Brunet, M. Harnois, R. Boukherroub, V. Thomy, and V. Senez, "Zipping effect on omniphobic surfaces for controlled deposition of minute amounts of fluid or colloids," *Small*, vol. 8, no. 8, pp. 1229–1236, 2012.
- [73] K. Rykaczewski, T. Landin, M. L. Walker, J. H. J. Scott, and K. K. Varanasi, "Direct imaging of complex nano- to microscale interfaces involving solid, liquid, and gas phases," *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 9326–9334, 2012.
- [74] A. T. Paxson and K. K. Varanasi, "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1492–1498, 2013.

Bibliographie

- [75] J. C. Jung and B. Bhushan, "Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces," *J. Microsc.*, vol. 229, no. 1, pp. 127–140, 2008.
- [76] H. Rathgen and F. Mugele, "Microscopic shape and contact angle measurement at a superhydrophobic surface," *Faraday Discuss.*, vol. 146, pp. 49–56, 2010.
- [77] X. Xu, G. Vereecke, C. Chen, G. Pourtois, S. Armini, N. Verellen, W. K. Tsai, D. W. Kim, E. Lee, C. Y. Lin, and P. Van Dorpe, "Capturing wetting states in nanopatterned silicon," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 885–893, 2014.
- [78] V. Karagodsky, F. G. Sedgwick, and C. J. Chang-Hasnain, "Theoretical analysis of subwavelength high contrast grating reflectors," *Opt. Express*, vol. 18, no. 16, pp. 16973–16988, 2010.
- [79] G. Vereecke, H. Debruyne, X. Xu, F. Holsteyns, and S. De Gendt, "Influence of CO₂ gas atmosphere on the liquid filling of superhydrophobic nanostructures," *Solid State Phenom.*, vol. 255, pp. 141–146, 2016.
- [80] J. C. Tuberquia, W. S. Song, and G. K. Jennings, "Investigating the superhydrophobic behavior for underwater surfaces using impedance-based methods," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 16, pp. 6184–6190, 2011.
- [81] P. Roach, G. Mchale, C. R. Evans, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, "Decoupling of the liquid response of a superhydrophobic quartz crystal microbalance," *Langmuir*, vol. 23, pp. 9823–9830, 2007.
- [82] K. Paumel, J. Moysan, D. Chatain, G. Corneloup, and F. Baqué, "Modeling of ultrasound transmission through a solid-liquid interface comprising a network of gas pockets," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, p. 44910, 2011.
- [83] N. Saad, "Caractérisation par ondes acoustiques des surfaces fonctionnalisées," thèse de doctorat soutenue à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2012.
- [84] N. Saad, R. Dufour, P. Campistron, G. Nassar, J. Carlier, M. Harnois, B. Merheb, R. Boukherroub, V. Senez, J. Gao, and V. Thomy, "Characterization of the state of a droplet on a micro-textured silicon wafer using ultrasound," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 104908, 2012.
- [85] R. Dufour, N. Saad, J. Carlier, C. P. G. Nassar, M. Toubal, Boukherroub, V. Senez, B. Nongaillard, and V. Thomy, "Acoustic tracking of Cassie to Wenzel wetting transitions," *Langmuir*, vol. 29, no. 43, pp. 13129–13134, 2013.
- [86] S. Li, S. Lamant, J. Carlier, M. Toubal, P. Campistron, X. Xu, G. Vereecke, V. Senez, V. Thomy, and B. Nongaillard, "High-frequency acoustic for nanostructure wetting characterization," *Langmuir*, vol. 30, pp. 7601–7608, 2014.
- [87] D. Royer and E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides Tome 1 Propagation libre et guidée*, Masson. 1996.
- [88] B. A. Auld, *Acoustic fields and waves in solids. Volume 1*, Wiley. 1973.
- [89] A. Jitsumori, S. Inoue, T. Maekawa, and T. Inari, "Generation of lamb wave using linear array probe and its application for flaw detection," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 200–201, 1986.
- [90] D. N. Alleyne and P. Cawley, "Optimization of lamb wave inspection techniques," *NDT E Int.*, vol. 25, no. 1, pp. 11–22, 1992.
- [91] D. N. Alleyne and P. Cawley, "The Interaction of Lamb Waves with Defects," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 39, no. 3, pp. 381–397, 1992.
- [92] M. J. S. Lowe, D. N. Alleyne, and P. Cawley, "Defect detection in pipes using guided waves," *Ultrasonics*, vol. 36, no. 1–5, pp. 147–154, 1998.

Bibliographie

- [93] S. Kashif, U. Rehman, Z. Ibrahim, S. Ali, and M. Jameel, “Nondestructive test methods for concrete bridges : A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 107, pp. 58–86, 2016.
- [94] H. W. Chang and J. S. Shih, “Surface acoustic wave immunosensors based on immobilized C60-proteins,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 2, 2007.
- [95] R. G. Maev, *Acoustic Microscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH. 2008.
- [96] E. Drescher-Krasicka and J. . R. Willis, “Mapping stress with ultrasound,” *Nature*, vol. 384, no. 6604, pp. 52–55, 1996.
- [97] E. Alvarea, G. Vazquez, and J. M. Navaza, “Surface tension of alcohol + water from 20 to 50 °C,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 3, pp. 611–614, 1995.
- [98] F. J. Margetan, R. B. Thompson, and T. A. I. Gray, “Interfacial spring model for ultrasonic interactions with imperfect interfaces: Theory of oblique incidence and application to diffusion-bonded butt joints,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 131–152, 1988.
- [99] P. B. Nagy, “Ultrasonic classification of imperfect interfaces,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 11, no. 3, pp. 127–139, 1992.
- [100] R. S. Dwyer-Joyce, B. W. Drinkwater, and C. J. Donohoe, “The measurement of lubricant – film thickness using ultrasound,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 459, pp. 957–976, 2003.
- [101] H. G. Tattersall, “The ultrasonic pulse-echo technique as applied to adhesion testing,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 7, p. 819, 1973.
- [102] B. Drinkwater and P. Cawley, “Measurement of the frequency dependence of the ultrasonic coefficient from thin interface layers and partially contacting reflection interfaces,” *Ultrasonics*, vol. 35, pp. 479–488, 1997.
- [103] S. Biwa, A. Suzuki, and N. Ohno, “Evaluation of interface wave velocity , reflection coefficients and interfacial stiffnesses of contacting surfaces,” *Ultrasonics*, vol. 43, pp. 495–502, 2005.
- [104] A. Baltazar, S. I. Rokhlin, and C. Pecorari, “On the relationship between ultrasonic and micromechanical properties of contacting rough surfaces,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 50, pp. 1397–1416, 2002.
- [105] J. Kim, J. Lee, and J. Kim, “A micromechanical model for nonlinear acoustic properties of interfaces between solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 2007, p. 43501, 2011.
- [106] J.-M. Baik and R. B. Thompson, “Ultrasonic scattering from imperfect interfaces: A quasi-static model,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 4, no. 3, pp. 177–197, 1984.
- [107] H. Lekesiz, N. Katsube, S. I. Rokhlin, and R. R. Seghi, “Mechanics of materials effective spring stiffness for a planar periodic array of collinear cracks at an interface between two dissimilar isotropic materials,” *Mech. Mater.*, vol. 43, no. 2, pp. 87–98, 2011.
- [108] F. Du, J. Hong, and Y. Xu, “An acoustic model for stiffness measurement of tribological interface using ultrasound,” *Tribology Int.*, vol. 73, pp. 70–77, 2014.
- [109] K. Paumel, J. Moysan, M. Autric, C. Gueudré, G. Corneloup, and F. Baqué, “Visualization of the ultrasound-induced behaviour of gas pockets entrapped on a patterned surface . Application to inspection of sodium-cooled fast reactors,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 239, no. 11, pp. 2272–2278, 2009.
- [110] F. J. Margetan, R. B. Thompson, J. H. Rose, and T. A. I. Gray, “The interaction of ultrasound with imperfect interfaces: experimental studies of model structures,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 11, no. 3–4, pp. 109–126, 1992.
- [111] I. Yalda-mooshabad, F. J. Margetan, T. A. Gray, and R. B. Thompson, “Reflection of ultrasonic waves from imperfect interfaces: A combined boundary element method and independent scattering model approach,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 11, no. 3, pp. 141–149, 1992.

Bibliographie

- [112] S.-L. Chuang and J. A. Kong, "Scattering of waves from periodic surfaces," *Proc. IEEE*, vol. 69, no. 9, pp. 1132–1144, 1981.
- [113] R. L. Holford, "Scattering of sound waves at a periodic, pressure-release: An exact solution," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 70, no. 4, pp. 1116–1128, 1981.
- [114] J. C. Novarini and H. Medwin, "Computer modeling of resonant sound scattering from a periodic assemblage of wedges: Comparison with theories of diffraction gratings," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 77, no. 5, pp. 1754–1759, 1985.
- [115] A. Jungman, O. Leroy, G. Quentin, and K. Mampaert, "Theoretical and experimental study of ultrasonic surface modes at a solidfluid periodic interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, pp. 4860–4871, 1988.
- [116] M. De Billy and G. Quentin, "Backscattering of acoustic waves by randomly rough surfaces of elastic solids immersed in water," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 72, no. 2, pp. 591–601, 1982.
- [117] S.-L. Chuang and R. K. Johnson, "Acoustic wave scattering from a fluid/solid periodic rough surface," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 71, no. 6, pp. 1368–1376, 1982.
- [118] P. C. Waterman, "Scattering by periodic surfaces," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 57, no. 4, pp. 791–802, 1975.
- [119] K. Mampaert and O. Leroy, "Reflection and transmission of normally incident ultrasonic waves on periodic solid-liquid interfaces," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 83, no. 4, pp. 1390–1398, 1988.
- [120] J. T. Fokkema, "Reflection and transmission of acoustic waves by the periodic interface between a solid and a fluid," *Wave Motion*, vol. 3, pp. 145–157, 1981.
- [121] R. F. Millar, "The Rayleigh hypothesis and a related least-squares solution to scattering problems for periodic surfaces and other scatterers," *Radio Sci.*, vol. 8, no. 8–9, pp. 785–796, 1973.
- [122] S. Zhang, L. Yin, and N. Fang, "Focusing ultrasound with acoustic metamaterial network," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 19, p. 194301, 2009.
- [123] H. Estrada, P. Candelas, A. Uris, F. Belmar, F. J. G. De Abajo, and F. Meseguer, "Extraordinary sound screening in perforated plates," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 8, p. 84302, 2008.
- [124] H. Estrada, V. Gómez-lozano, A. Uris, P. Candelas, F. Belmar, and F. Meseguer, "Ultrasonic transmission through multiple-sublattice subwavelength holes arrays," *Ultrasonics*, vol. 52, pp. 412–416, 2012.
- [125] S. Zhang, C. Xia, and N. Fang, "Broadband acoustic cloak for ultrasound waves," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 2, p. 24301, 2011.
- [126] H. Estrada, P. Candelas, A. Uris, F. Belmar, F. Meseguer, F. J. García, and D. Abajo, "Sound transmission through perforated plates with subwavelength hole arrays: A rigid-solid model," *Wave Motion*, vol. 48, pp. 235–242, 2011.
- [127] X. Wang, "Acoustical mechanism for the extraordinary sound transmission through subwavelength apertures Acoustical mechanism for the extraordinary sound transmission through subwavelength apertures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 13, p. 134104, 2010.
- [128] X. Wang, "Theory of resonant sound transmission through small apertures on periodically perforated slabs," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, p. 64903, 2010.
- [129] D. Qi, R. Fan, R. Peng, X. Huang, M. Lu, X. Ni, Q. Hu, and M. Wang, "Multiple-band transmission of acoustic wave through metallic gratings," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, p. 61912, 2012.
- [130] H. Estrada, P. Candelas, A. Uris, F. Belmar, F. Meseguer, and F. J. García de Abajo, "Influence of the hole filling fraction on the ultrasonic transmission through plates with subwavelength aperture arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 11907, 2008.

Bibliographie

- [131] Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, H. Larabi, J. O. Vasseur, and A. C. Hladky-Hennion, “Low-frequency gaps in a phononic crystal constituted of cylindrical dots deposited on a thin homogeneous plate,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 10, p. 104105, 2008.
- [132] J. Bustillo, “Caractérisation non destructive du silicium poreux par méthode ultrasonore,” Thèse de doctorat soutenue à l’Université de Tours, 2013.
- [133] M. A. Biot, “Theorie of elastic waves in fluid saturated porous solid. I. Low-frequency range,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, no. 2, pp. 168–178, 1956.
- [134] M. A. Biot, “Theorie of elastic waves in fluid saturated porous solid. II. higher frequency range,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, no. 2, pp. 179–191, 1956.
- [135] M. A. Biot and D. G. Willis, “The elastic coefficients of the theorie of consolidation,” *J. Appl. Mech.*, vol. 24, pp. 594–602, 1957.
- [136] T. J. Plona, “Observation of a second bulk compressional wave in a porous medium at ultrasonic frequencies,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pp. 259–261, 1980.
- [137] D. L. Johnson, T. J. Plona, and H. Kojima, “Probing porous media with first and second sound. II. Acoustics properties of water-saturated porous media,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 115, pp. 179–191, 1994.
- [138] S. Derible, “Debye-series analysis of the transmission coefficient of a water-saturated porous plate obeying Biot’s theory,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 118, no. 6, pp. 3430–3435, 2005.
- [139] W. Lauriks, J. F. Allard, C. Depollier, and A. Cops, “Inhomogeneous plane waves in layered materials including fluid, solid and porous layers,” *Wave Motion*, vol. 13, no. 4, pp. 329–336, 1991.
- [140] S. D. Feng and D. L. Johnson, “High-frequency acoustic properties of a fluid/porous solid interface. I. New surface mode,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 74, no. 3, pp. 906–914, 1983.
- [141] B. Castagnede, A. Aknine, M. Melon, and C. Depollier, “Ultrasonic characterization of the anisotropic behavior of air-saturated porous materials,” *Ultrasonics*, vol. 36, pp. 323–341, 1998.
- [142] R. D. Gregory and I. Gladwell, “The reflection of a symmetric Rayleigh-Lamb wave at the fixed or free edge of a plate,” *J. Elast.*, vol. 13, pp. 185–206, 1983.
- [143] B. Morvan, N. Wilkie-Chancellier, H. Duflo, A. Tinel, and J. Duclos, “Lamb wave reflection at the free edge of a plate,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 113, no. 3, pp. 1417–1425, 2003.
- [144] J. Wu and Z. Zhu, “The propagation of Lamb waves in a plate bordered with layers of a liquid,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 91, no. 2, pp. 861–867, 1992.
- [145] D. C. O’Shea, T. J. Suleski, A. D. Kathman, and D. W. Prather, *Diffraction optics: design, fabrication, and test (Vol. 62)*, Spie Press. 2004.
- [146] C. J. Vecchio and P. A. Lewin, “Finite amplitude acoustic propagation modeling using the extended angular spectrum method,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 95, no. 5, pp. 2399–2408, 1994.
- [147] K. Matsushima and T. Shimobaba, “Band-limited angular spectrum method for numerical simulation of free-space propagation in far and near fields,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 22, pp. 19662–19673, 2009.
- [148] M. E. Schafer and P. A. Lewin, “Transducer characterization using the angular spectrum method,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 85, no. 5, pp. 2202–2214, 1989.
- [149] A. Atalar, “An angular-spectrum approach to contrast in reflection acoustic microscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 10, pp. 5130–5139, 1978.
- [150] J. Virieux, “P-SV wave propagation in heterogeneous media: Velocity-stress finite-difference method,” *Geophysics*, vol. 51, no. 4, pp. 889–901, 1986.

Bibliographie

- [151] F. E. Fox and G. D. Rock, "Compressional viscosity and sound absorption in water at different temperatures," *Phys. Rev.*, vol. 70, no. 1–2, p. 68, 1946.
- [152] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [153] G. Mur, "Absorbing boundary conditions for the finite-difference approximation of the time-domain electromagnetic-field equations," *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, vol. 4, pp. 377–382, 1981.

Publications réalisées au cours de la thèse

Virgilio, C., Garnier, P., Foucaud, M., Devos, A., Pinceau, D., Carlier, J., Campistron, P., Nongaillard, B., Neyens, M. and Broussous, L., « Acoustic Characterization of Patterning Degradation during Wet Etching », *ECS Transactions*, vol 69, no.8, pp. 185-190, 2015

Virgilio, C., Carlier, J., Campistron, P., Toubal, M., Garnier, P., Broussous, L., Thomy, V. and Nongaillard, B., « Wetting Characterization of High Aspect Ratio Nanostructures by Gigahertz Acoustic Reflectometry », *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, vol 10, no 3, pp. 484-489, 2016

Virgilio, C., Broussous, L., Garnier, P., Carlier, J., Campistron, P., Thomy, V., Toubal, M., Besson, P., Gabette, L. and Nongaillard, B., « Deep Trench Isolation and Through Silicon Via Wetting Characterization by High-Frequency Acoustic Reflectometry », *Solid State Phenomena*, vol 255, pp. 129-135, 2016

Présentations en conférences internationales

228th ECS Meeting Phoenix, AZ (octobre 2015)

ICU 2016 : 18th International Conference on Ultrasonics, Singapore (mars 2016)

UCPSS 2016, Knokke, Belgique (septembre 2016)

Résumé

L'augmentation de la densité d'intégration de composants électroniques (CMOS, FDSOI 14 nm, mémoires flash) et le développement de nouveaux dispositifs (capteurs d'images, composants photoniques) font émerger de nouveaux problèmes de fabrication des puces dans l'industrie de la microélectronique. L'efficacité des procédés humides de gravure et de nettoyage de la surface structurée des composants peut être limitée par un mouillage incomplet des micro/nanostructures dont les dimensions chutent alors que les rapports d'aspect augmentent fortement. L'état de mouillage et les cinétiques de remplissage des micro/nanostructures constituent alors deux paramètres clés pour adapter au mieux les procédés humides. Ce travail de thèse, réalisé en collaboration avec STMicroelectronics, présente une méthode acoustique originale de réflectométrie haute fréquence appliquée à la caractérisation du mouillage de surfaces structurées industrielles aux échelles micrométriques (vias) et nanométriques (tranchées profondes d'isolation de pixels, contacts de transistors CMOS). Deux modèles acoustiques ont été développés : un modèle numérique par différences finies et un modèle analytique basé sur la diffraction. Ils nous ont permis de mieux comprendre le comportement de l'onde acoustique dans les micro/nanostructures et d'interpréter les mesures expérimentales de mouillage. Nous avons alors déterminé localement l'état de mouillage des structures (état Wenzel, Cassie, composites) et détecté l'imprégnation de surfaces initialement non-mouillantes par abaissement de la tension superficielle des liquides. La cinétique de remplissage de vias micrométriques a aussi pu être mesurée.

Mots clés : Acoustique, mouillabilité, surfaces structurées, microsystèmes, microélectronique

Abstract

Large scale integration in the field of electronic components (CMOS, FDSOI 14 nm, flash memory), and the development of new devices (image sensors, photonic components) raise new issues in chip manufacturing in the microelectronics industry. Wet etching and wet cleaning efficiency of the patterned surface of the components can be limited by an incomplete wetting of the micro/nanostructures, for which dimensions shrink and aspect ratios increase highly. Wetting state and micro/nanostructures filling kinetics are then two key parameters to adapt the wet processes at best. This thesis work, conducted in partnership with STMicroelectronics, presents an original acoustic method of high frequency reflectometry for wetting characterization of industrial structured surfaces at the micrometric (vias) and nanometric scale (deep trenches for pixels insulation, CMOS transistor contacts). Two acoustic models have been developed: one numerical finite difference model and one analytical model based on diffraction. They enable us to have a better understanding of the acoustic wave behavior inside the micro/nanostructures and to interpret the experimental measurements of wetting. We determined the wetting state of the structures (Wenzel, Cassie, composite states) and imbibition of initially non-wetting surfaces has been detected by lowering the surface tension of the liquids. Micrometric vias filling kinetics has also been measured.

Keywords: Acoustics, wettability, structured surfaces, microsystems, microelectronics