



HAL
open science

Vers une quantification de l'énergie d'adhésion par Acoustique Picoseconde Colorée

Alejandro Vital-Juarez

► **To cite this version:**

Alejandro Vital-Juarez. Vers une quantification de l'énergie d'adhésion par Acoustique Picoseconde Colorée. Acoustique [physics.class-ph]. Université de Lille, 2022. Français. NNT : 2022ULILN047 . tel-04218641

HAL Id: tel-04218641

<https://theses.hal.science/tel-04218641>

Submitted on 26 Sep 2023

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.

UNIVERSITÉ DE LILLE

École doctorale ENGSYS

Unité de recherche IEMN

Thèse présentée par **Alejandro VITAL-JUAREZ**

Soutenue le **15 décembre 2022**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Micro et NanoTechnologies, Acoustique et**

Télécommunications

Spécialité **Acoustique**

**Vers une quantification de l'énergie
d'adhésion par Acoustique
Picoseconde Colorée**

Thèse dirigée par Arnaud DEVOS directeur
Jean-Michel DESMARRES co-encadrant

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Philippe DJEMIA Joël ALEXIS	Professeur, Université Sorbonne Paris Nord - LSPM Professeur, ENIT - LGP
<i>Examineurs</i>	Kamal LMIMOUNI Agnès HUYNH	Professeur, Université de Lille - IEMN Maîtresse de conférence, Université Sorbonne - INSP
<i>Invité</i>	Jean-Michel DESMARRES	Ingénieur de recherche, CNES
<i>Directeur de thèse</i>	Arnaud DEVOS	Directeur de recherche, CNRS - IEMN

A ma famille, mes amis et la petite Erina.

Experience is simply the name we
give our mistakes.

Oscar Wilde

Nothing in this world worth
having comes easy.

Bob Kelso

Remerciements

Un grand merci...

Bien que les remerciements se retrouvent en première ligne sur un rapport de thèse, c'est pour moi la dernière tâche à accomplir avant de tourner définitivement la page sur cette longue expérience qui est l'accomplissement d'une thèse doctorale. Toutefois, c'est également la plus importante car, sans l'aide ni le soutien de toutes les personnes qui sont restés à mes côtés durant ces quatre années, cette thèse n'aurait certainement jamais vu la lumière du jour.

Je commence par remercier mon directeur de thèse Arnaud Devos pour avoir tout de suite cru en moi en me donnant l'opportunité de faire cette thèse et m'avoir encadré et aidé tout au long de ces quatre années de travail.

Je tiens également à remercier Jean-Michel Desmarres, mon encadrant rattaché au CNES, qui, malgré la distance qui nous séparait, a toujours été très présent, apportant des conseils et une aide précieuse qui ont permis l'avancement de cette thèse. Je suis ravi et honoré de pouvoir compter parmi ses derniers thésards. Par la même occasion, je remercie le CNES ainsi que la région Haute-de-France pour avoir co-financé ma thèse.

Je remercie ensuite les membres du jury, en commençant par Joël Alexis et Philippe Djemia pour avoir pris le temps de lire mon rapport et d'y avoir apporté corrections et intéressants conseils qui ont grandement facilité la préparation de la soutenance. Un grand merci à mes deux examinateurs : Agnès Huynh pour avoir accepté de participer à l'évaluation de mon travail de thèse et pour tout l'intérêt qu'elle y a porté, et Kamal Lmimouni pour m'avoir accordé entièrement sa confiance, et ce dès le début de ma thèse jusqu'à ma demande de quatrième année de travail.

Je me sens extrêmement reconnaissant d'avoir été accepté pour travailler dans le laboratoire de l'IEMN et d'avoir eu l'opportunité de rencontrer toutes ces personnes qui ont contribué à l'avancement de ces travaux de thèse.

Je commence bien sûr par remercier Marc Dewitte grâce à qui j'ai appris l'art du dépôt des couches minces et qui a toujours été présent pour répondre à mes questions ou bien pour régler les (bien trop nombreux) problèmes de dépôts. Une autre personne qui m'a formé au monde de la salle blanche et envers qui je suis également très reconnaissant est Christophe Boyaval, que cela soit pour les mesures de profilomètres ou l'utilisation du MEB, il a toujours apporté un coup de main indispensable. Cette thèse comportant de nombreuses implantation ioniques, je tiens à saluer le travail de Laurent Fugère et le remercie chaleureusement d'avoir accompli toutes les tâches liées à ce domaine pour

moi. Je n'oublie pas bien sûr de mentionner toutes les autres personnes présentes dans le laboratoire, comme Isabelle Roch-Jeune, Annie Fattorini, Nora Benbahlouli et ceux qui ont enrichi cette expérience en salle blanche.

Je suis également honoré d'avoir pu travailler au cœur de l'ISEN, d'avoir fait partie de l'équipe nano-acoustique et d'avoir partagé le bureau avec mes trois collègues : Solène, Asma et Laureline, que je remercie énormément pour leur aide, que cela soit dans la découverte du montage Acoustique Pico-seconde ou pour la correction de mes très nombreuses fautes de français dans ce rapport. J'ai été ravi de rencontrer les membres des autres équipes ainsi que les autres doctorants qui ont partagé avec moi la souffrance de la rédaction et le stress de la soutenance. Enfin, je n'oublie pas non plus de remercier Cintia et Marie qui ont apporté une aide indispensable au déroulement de la thèse, particulièrement pour tous les problèmes administratifs, qui sont la plupart du temps les problèmes les plus pénibles.

Cette thèse reposant grandement sur l'expérimentation, j'ai eu de la chance de pouvoir collaborer avec différents laboratoires afin d'accroître nos chances d'obtenir des résultats. Pour cela je remercie Megan Cordill ainsi que toute son équipe du laboratoire *Erich Schmid, Institut of Materials Science* en Autriche pour avoir travaillé sur mes échantillons et nous avoir donné une valeur de l'énergie d'adhésion, nous permettant de faire nos précieuses corrélations. Encore une fois, je m'excuse pour ce petit détour en Australie, mais c'est en se plantant qu'on devient une jolie fleur. Je remercie également toute l'équipe du laboratoire d'expertise du CNES qui a travaillé avec nos échantillons pour leur donner une valeur liée à leur adhésion. Le monde de la science est un monde de collaborations, and I can't do this on my own.

sans oublier...

Je n'oublie pas bien sûr de remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et aidé sur un plan plus personnel et émotionnel, à commencer par tous mes amis normands, manceaux, parisiens, latinos... bref, tous ceux que j'ai rencontrés avant et durant mes longues années d'études. Je remercie également ceux et celles que j'ai connus durant mes années de thèses, Clara, Emily avec une mention spéciale pour Monika qui m'a très souvent nourri le midi durant la semaine.

Merci à Charles et Gregoire, nous avons commencé cette aventure ensemble, je termine en dernier mais au moins me voilà enfin à la fin, nous sommes un triangle de docteurs et 42 sera toujours la réponse.

Mes pensées les plus profondes vont vers ma famille, qui m'a toujours soutenu depuis le Mexique, toujours très content de faire nos réunions zoom du dimanche soir. Merci à mes parents qui continuent à me soutenir particulièrement dans les moments difficiles. Merci à ma sœur Aurora et mon petit frère Leon qui se sont déplacés jusqu'en France pour me voir soutenir, cela m'a fait très chaud au cœur et m'a donné le courage d'affronter cette épreuve très stressante. Et bien sûr à ma petite cousine Carla, que j'étais très content d'accueillir sur Lille durant une brève période, mais remplie de bons souvenirs.

Mis ultimas palabras son para la pequeña Parasita. C'est spécialement grâce à toi, à ton aide professionnelle et émotionnelle que je suis arrivé jusqu'au bout, merci infiniment ! cette thèse est également la tienne !

Sommaire

Remerciements	vii
Un grand merci...	vii
sans oublier...	viii
Sommaire	xi
Introduction	1
1 Principe de l'acoustique picoseconde et des mesures d'adhésion	5
1.1 Introduction aux ultrasons et aux mesures d'adhérence	6
1.1.1 Histoire des ultrasons	6
1.1.2 Principe du coefficient de réflexion	7
1.1.3 Adhésion et adhérence : mesures par onde ultra-sonore	10
1.2 Physique de l'Acoustique Picoseconde	13
1.2.1 Introduction à l'Acoustique Picoseconde	13
1.2.2 Excitation et détection d'une onde ultra-sonore à très haute fréquence	14
1.2.3 Principe de l'Acoustique Picoseconde Colorée	23
1.3 Adhérence et Acoustique Picoseconde : état de l'art	26
1.3.1 Adhérence par Acoustique Picoseconde : état de l'art	26
1.3.2 Extension de la méthode APiC : quantification de l'énergie d'adhésion	32
2 Méthodologie et mise en œuvre expérimentale	33
2.1 Corrélation entre l'APiC et des méthodes reconnues	34
2.1.1 Méthodologie : confronter APiC à des techniques d'adhésion reconnues	34
2.1.2 Méthodes de mesure d'adhérence : qualitatives et quantitatives	35
2.1.3 Recherche de compatibilité entre les méthodes	43
2.2 Concevoir des échantillons à adhésion variable	46
2.2.1 Techniques salle blanche pour couches minces	46
2.2.2 Contrôle de l'adhésion	50
2.2.3 Mise en œuvre des échantillons	54
2.3 Banc expérimental et mesures de l'adhésion	56
2.3.1 Mesures acoustiques avec un laser femtoseconde	57
2.3.2 Extraction du coefficient de réflexion	58
2.3.3 Impact de l'atténuation acoustique	60

2.3.4 Exemple de mesure acoustique dans une couche mince à faible adhésion	61
2.4 Conclusion	63
3 Confrontation des résultats acoustiques aux méthodes destructives	65
3.1 Fragilisation de l'interface par ajout d'une couche d'or	66
3.1.1 Fabrication des échantillons à faible adhésion	66
3.1.2 Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch	70
3.1.3 Corrélation des mesures APiC et force centrifuge	73
3.1.4 Quantification de l'adhésion par APiC et nano-indentation	89
3.1.5 Conclusion fragilisation avec couche d'or	94
3.2 Modification de l'adhésion par implantation ionique	95
3.2.1 Choix des paramètres d'implantation	96
3.2.2 Mesures acoustiques sur des couches implantées	99
3.2.3 Mesures locales par APiC et test au scotch	103
3.2.4 Conclusion analyses des couches implantées	106
4 APiC : technique locale de mesure d'adhérence	107
4.1 Élaboration des échantillons à adhésion spatialement contrastée	108
4.1.1 Affaiblissement de l'adhérence par contamination	108
4.1.2 Application et validation du protocole par mesures APiC	110
4.1.3 Présentation des échantillons contaminés	112
4.2 Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch	114
4.2.1 Mesures acoustiques : analyse statistique	114
4.2.2 Confrontation : mesures APiC et test au scotch	119
4.2.3 Conclusion pour une qualification de l'adhésion	123
4.3 Mesures locales : cartographies acoustiques	123
4.3.1 Analyse du contraste dans l'adhésion par image acoustique	124
4.3.2 Confirmation de l'adhérence contrastée par test au scotch	129
4.3.3 Conclusion des mesures locales	134
4.4 Conclusion sur les mesures locales de l'adhésion	135
5 Développements et perspectives pour l'étude des cas multicouche	137
5.1 Affaiblissement par contraintes : empilement Ni/Ti/Si	138
5.1.1 Influence de la position de l'échantillon lors du dépôt	138
5.1.2 Mesures acoustiques sur un empilement à deux interfaces	139
5.1.3 Présentation des nouveaux échantillons Ni/Ti/Si	141
5.2 Caractérisation des cas multicouches par mesures acoustiques	142
5.2.1 Résultats obtenus : 3 catégories de signaux trouvés	142
5.2.2 Confrontation des mesures aux simulations	143
5.2.3 Détection d'une interface faible dans un empilement	147
5.3 Conclusion et perspectives	150
Conclusion	153
A Caractéristiques des matériaux étudiés	159

B Caractérisation du coefficient de réflexion	161
B.1 Coefficient de réflexion Ni/Si	162
B.2 Coefficient de réflexion Au/Si	164
Bibliographie	167
Articles publiés et conférences	175
Articles publiés dans différentes revues scientifiques	175
2021	175
2022	175
Conférences et posters	175
2020	175
Résumé	177

Introduction

Les couches minces sont omniprésentes dans l'industrie, elles ont une place de choix dans de nombreux domaines : ingénierie, électronique, optique, biomédical, spatial et bien d'autres. Elles ont une épaisseur s'étendant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et sont souvent empilées afin de créer différents outils du quotidien, tels que les verres antireflets, les téléphones portables, ou même des miroirs spatiaux.

Les couches minces sont des nano-objets dont les propriétés physiques et chimiques diffèrent des objets macroscopiques. En réponse de demandes grandissantes de ces dispositifs, le développement des méthodes métrologiques adaptées à la nano-ingénierie devient de plus en plus important. Le contrôle de la qualité et des épaisseurs des couches de plus en plus fines formant des empilements complexes, est, par conséquent, nécessaire. Le bon fonctionnement de ces empilements demande une qualité impeccable : en effet, un simple défaut peut créer des problèmes qui aboutissent à la défaillance du système qu'il compose. Un des paramètres les plus importants est l'adhérence entre deux couches, ou entre une couche et son substrat. C'est un point de préoccupation majeur dans l'industrie, et c'est pour cela qu'il existe différentes méthodes de contrôle ou de mesure de cette adhérence, permettant d'assurer la bonne qualité du matériau [1]. Pour donner quelques exemples, une des méthodes les plus reconnues est le test scotch, de type *qualitatif*, qui consiste à utiliser une bande adhésive collée sur une couche déposée sur un substrat supposé indéformable dans le but d'exercer une force qui provoque la séparation de la couche. D'autres méthodes utilisées, telles que la nano-rayure, la nano-indentation ou la centrifugeuse sont plus complexes à mettre en œuvre mais plus précises, donnant, pour la plupart, une valeur de l'énergie d'adhésion à l'interface, ce qui en fait des méthodes *quantitatives* [2, 3].

Toutes les méthodes déployées ont l'inconvénient d'être destructives et peu reproductibles. L'échantillon contrôlé ne peut être ensuite réutilisé dans la fabrication d'un empilement commercialisable. Ceci donne un côté hasardeux à chaque mesure, en partant constamment du principe que les différences de fabrication entre un échantillon étudié et un autre utilisé sont négligeables. Une des solutions pour avoir du contrôle non destructif est l'utilisation des ondes acoustiques.

Les ondes acoustiques sont très présentes dans le Contrôle Non Destructif (CND). Elles permettent de faire des contrôles de qualité de l'adhésion sur des objets macroscopiques sans créer une destruction de la matière. Avant l'arrivée du laser femtoseconde dans les années 1980, le contrôle par ultrasons était fait avec des transducteurs piézo-électriques ou même des lasers impulsionsnels, mais dans tous les cas, il y avait une limitation au niveau de la fréquence. De fait, l'étude des films minces d'épaisseur mi-

cronique ou submicronique, qui impliquent d'utiliser d'impulsions acoustiques très courtes, était impossible.

C'est en 1984 que l'équipe de H. J. Maris, de l'Université de Brown, démontre expérimentalement la possibilité d'une détection des ondes élastiques à très haute fréquence, excitées par une impulsion lumineuse, à l'aide d'une deuxième impulsion laser. C'est le principe fondamental de l'Acoustique Pico-seconde [4, 5].

L'Acoustique Pico-seconde est une méthode définie par la génération, grâce à des impulsions lasers ultra-brèves, d'une onde acoustique de très haute fréquence, ainsi que sa détection. La méthode repose sur un dispositif *pompe-sonde* : une première impulsion lumineuse ultra-courte va chauffer la surface du matériau, générant, par effet thermo-élastique, une onde mécanique à spectre large d'une fréquence allant du gigahertz jusqu'au térahertz. Une seconde impulsion, décalée en temps par rapport à la première, va détecter les ondes acoustiques par effet photo-élastique. La présence d'une onde mécanique va modifier la réflectivité optique du matériau, permettant d'obtenir la différence de l'intensité optique réfléchie à la surface. La génération d'ondes acoustiques à une longueur d'onde de l'ordre du nanomètre ouvre la voie à l'étude des propriétés mécaniques des matériaux de très petites dimensions (films minces de quelques nanomètres d'épaisseur, boîtes quantiques, solutions colloïdales de nano-particules, etc.). L'Acoustique Pico-seconde joue alors un rôle majeur dans le contrôle des objets créés par nano-ingénierie.

En décembre 1999, l'influence de la longueur d'onde du laser sur la fréquence de l'onde acoustique générée fut découverte. Cet effet a donné naissance à l'Acoustique Pico-seconde Colorée (APiC). Il s'agit de la thématique centrale du groupe de recherche lillois. Ces études ont débuté dans les métaux et se sont poursuivies au travers de l'analyse des oscillations de Brillouin dans les semi-conducteurs, puis les diélectriques [6]. L'APiC est une méthode de contrôle non destructive utilisée sur des nano-objets, tel que les films minces, en créant un SONAR à l'échelle nanométrique. La capacité, de cette méthode, à s'adapter à tout type de structure vient de la possibilité de contrôler la longueur d'onde du laser. L'étude des échos acoustiques est utilisée sur les matériaux opaques, cela permet une analyse de la structure des échantillons multicouches, de l'état des interfaces et même des propriétés mécaniques via les modules élastiques. Les oscillations Brillouin sont quant à elles nécessaires pour l'étude des couches transparentes ou semi-transparentes. L'ouverture industrielle des procédés de fabrication des nano-objets ne fait que renforcer le besoin et le nombre d'applications de l'APiC au contrôle non destructif de ces derniers, particulièrement dans le cas des couches minces.

Le caractère sans contact et non destructive de la méthode APiC devient donc un avantage primordial dans l'étude de la qualité de l'adhérence pour les couches minces. Aujourd'hui il est possible de détecter les interfaces fragiles d'un empilement et donc de cartographier la qualité d'adhésion depuis la surface de l'échantillon par le biais du coefficient de réflexion, ce qui en fait une méthode *semi-quantitative*. Le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) a découvert cette technologie grâce aux travaux de la société MENAPiC (start-up issue du laboratoire Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN)), avec qui ils ont rapidement établi une collaboration.

Cette technique leur a permis de produire une image des interfaces successives des empilements complexes de type miroir spatial, révélant les points faibles de l'ensemble. Le CNES souhaiterait faire de l'APiC une méthode quantitative dans l'adhésion, donnant les énergies d'adhésion aux interfaces. Ces demandes ainsi que leur aide financière viennent contribuer à la collaboration entre le CNES et le IEMN, pour établir les objectifs principaux des travaux de recherche qui ont abouti au développement de cette thèse.

L'objectif de cette thèse est d'obtenir une extension métrologique de la méthode APiC afin d'en faire une méthode réellement quantitative de mesure d'adhésion à l'interface d'une couche mince. La valeur du coefficient de réflexion que l'on extrait par mesures acoustiques est une valeur sans conversion connue en énergie d'adhésion. Une comparaison des mesures APiC aux méthodes destructives reconnues est nécessaire. Nous choisissons de faire cette confrontation avec trois méthodes destructives connues : test scotch, centrifugeuse et nano-indentation. Nous prenons les avantages du côté non destructif des mesures acoustiques afin qu'une même couche mince soit étudiée deux fois. Deux types de résultats sont obtenus dont une corrélation permettrait d'associer les valeurs acoustiques à l'énergie d'adhésion. Afin de réussir à faire ces analyses, nous allons devoir créer des échantillons avec une adhérence affaiblie, dont la structure interne ne sera pas modifiée. Les travaux de cette thèse décrit dans ce manuscrit se divisent en cinq chapitres distincts.

Le premier chapitre détaille le contexte de l'étude, en commençant par un rappel historique de l'utilisation des ultrasons comme contrôle non destructif. Le contrôle de qualité d'un matériau à travers la propagation d'une onde sonore est principalement fait grâce au coefficient de réflexion acoustique. Nous donnerons sa signification physique avant de l'associer à l'étude de qualité de l'adhérence. Nous présenterons ensuite la physique de l'Acoustique Picoseconde : génération et détection d'une onde à très haute fréquence, avant de discuter du principe de l'APiC. Nous finirons alors cette première partie en donnant l'état de l'art sur les précédents travaux liant l'Acoustique Picoseconde à l'étude de l'adhésion, ce qui aboutira à la discussion de la problématique de cette thèse.

Dans le deuxième chapitre nous allons explorer l'idée d'une corrélation entre la méthode APiC et les méthodes destructives de mesure d'adhésion. Nous commencerons par présenter les trois méthodes avec lesquelles nous allons travailler : test scotch, centrifugeuse et nano-indentation. Nous analyserons alors la compatibilité avec des mesures APiC. Certaines méthodes ne peuvent être utilisées qu'avec des couches d'une épaisseur micrométrique, d'autres ne fonctionnent qu'avec un certain type de matériau : nous étudierons chaque détail pour obtenir des résultats acoustiques et mécaniques cohérents.

Nous verrons ensuite les différentes pistes d'affaiblissement du collage d'une couche mince sur son substrat. Quatre pistes seront retenues, et seront exploitées aux chapitres trois, quatre et cinq.

Finalement, nous terminerons cette partie avec une explication du banc expérimental de l'APiC avec une démonstration de l'extraction expérimentale du coefficient de réflexion acoustique, complété par un premier exemple des mesures acoustiques sur une couche

au collage fragile.

Le chapitre trois regroupe les résultats des confrontations entre l'APiC et les trois méthodes destructives. Nous travaillons sur deux des quatre pistes d'affaiblissement de l'adhésion. Chacune donne une série d'échantillons à adhésion graduelle qui sera étudiée par APiC et une ou plusieurs des trois autres méthodes. Nous chercherons alors le meilleur moyen d'obtenir une corrélation cohérente entre les résultats acoustiques et mécaniques. Dans certains cas, nous arriverons à extraire une loi phénoménologique. Ces résultats donneront une première impression de la sensibilité des mesures acoustiques aux variations de l'adhésion.

Dans le chapitre quatre, nous allons exploiter les capacités de la méthode APiC à faire des mesures locales. Différentes zones avec une variation de l'adhésion sont créées sur un même échantillon. À partir de mesures acoustiques, nous créerons des cartographies de la couche, montrant très exactement les positions des différentes zones avec une adhérence contrastée.

Une nouvelle corrélation par test scotch permettra de confirmer les prédictions des mesures acoustiques sur les différentes zones affaiblies.

Finalement, ces travaux se termineront avec un cinquième chapitre montrant des mesures acoustiques sur des empilements à deux couches. Nous détaillerons les perspectives de ces travaux de thèses en démontrant les capacités de la méthode APiC à détecter une interface fragile en adhésion dans un empilement multicouches.

Les principaux résultats de ces travaux de thèses seront discutés dans une conclusion générale où seront également proposées des perspectives de recherche.

Principe de l'acoustique picoseconde et des mesures d'adhésion

Sommaire du présent chapitre

1.1 Introduction aux ultrasons et aux mesures d'adhérence	6
1.1.1 Histoire des ultrasons	6
1.1.2 Principe du coefficient de réflexion	7
1.1.3 Adhésion et adhérence : mesures par onde ultra-sonore .	10
1.2 Physique de l'Acoustique Picoseconde	13
1.2.1 Introduction à l'Acoustique Picoseconde	13
1.2.2 Excitation et détection d'une onde ultra-sonore à très haute fréquence	14
1.2.3 Principe de l'Acoustique Picoseconde Colorée	23
1.3 Adhérence et Acoustique Picoseconde : état de l'art	26
1.3.1 Adhérence par Acoustique Picoseconde : état de l'art . . .	26
1.3.2 Extension de la méthode APiC : quantification de l'énergie d'adhésion	32

L'étude de l'adhésion avec l'Acoustique Picoseconde a déjà fait l'objet de nombreuses études et publications.

Ce premier chapitre comporte toute l'étude bibliographique qui a été menée au cours de cette thèse. On commence par un rapide historique des ultrasons, qui introduit leur utilisation dans le CND. A la lumière de ces explications, nous développerons le principe du coefficient de réflexion (r) ainsi que la définition de l'adhésion et du calcul d'adhérence pour un matériau. L'étude portera principalement sur la physique de l'Acoustique Picoseconde (principe de génération et de détection), qui est une méthode utilisant des ondes acoustiques ultrasonores à très haute fréquence pour l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique. On soulignera alors son utilité dans la mesure d'adhérence pour les couches minces. Ainsi, nous pourrions introduire l'objectif de cette thèse qui est d'étendre cette méthode à la mesure quantifiée de l'énergie d'adhésion.

1.1 Introduction aux ultrasons et aux mesures d'adhérence

1.1.1 Histoire des ultrasons

La transduction ultra-sonore

Les ondes acoustiques ultra-sonores font leur entrée dans le monde scientifique avec la découverte de l'effet piézoélectrique dans un cristal de quartz, par les frères Curie en 1881 [7]. En cette même année, A. G. Bell tenta de produire du son avec de la lumière [8] : en modulant en intensité un faisceau lumineux focalisé sur une surface sombre, des ondes acoustiques audibles sont alors produites par échauffement de l'air en surface.

Cependant, ce sont les cristaux de quartz qui ont attiré davantage la curiosité des scientifiques dans les années qui ont suivi. Durant la première guerre mondiale, ils sont utilisés comme transducteurs acoustiques par Paul Langevin et ses collaborateurs qui travaillent sur le développement du SONAR [9]. Ces transducteurs piézoélectriques permettent de générer des ondes mécaniques jusqu'au GHz. Pendant des années, déposer des cristaux piézoélectriques à la surface des échantillons fut la méthode la plus courante pour la transduction des ondes ultra-sonores dans les solides (mais aussi dans les liquides). Cette nécessité de contact mécanique, avec la limite de bande passante, sont des contraintes qui ont poussé les chercheurs à trouver un autre moyen de générer des ondes acoustiques.

Il a fallu attendre l'année 1921, pour que Léon Brillouin émette l'idée d'un couplage entre les ondes acoustiques et électromagnétiques [10, 11]. Dix années plus tard la diffusion Brillouin est observée pour la première fois [12-14].

Ultrasons laser

Dès l'avènement du laser au début des années 1960, une révolution survient dans l'histoire de la physique moderne [15]. Des domaines de recherche tels que l'optique et l'optique quantique sont approfondis. Les méthodes optiques de génération et de détection d'ondes acoustiques voient le jour : un faisceau d'ondes électromagnétiques, à très haute énergie, est focalisé sur des petites surfaces et utilisé pour engendrer des ondes acoustiques, par conversion de l'énergie électromagnétique en énergie mécanique.

En 1963, R. M White montre l'apparition d'une onde ultra-sonore dans un échantillon par réchauffement transitoire de la surface à l'aide d'un laser [16]. Plus les impulsions du laser sont courtes, plus il était facile d'exciter des ondes élastiques de fréquence de plus en plus élevées [17-20]. S'en est alors suivi le développement de la méthode ultrason-laser : cette méthode combine les actions d'un laser à impulsion, capable de générer des ondes, et d'un second laser continu, qui, combiné à un interféromètre, va permettre la détection des ondes générées par le premier laser.

Finalement, c'est avec l'arrivée des lasers femtosecondes, au début des années 1980, qu'il a été possible de mesurer des phénomènes dont la durée caractéristique se situe dans la gamme de la picoseconde. Ce dernier point marque également la capacité d'étudier des films minces d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique grâce à des longueurs d'ondes acoustiques extrêmement courtes ($\lambda \approx \mu m$) [4]. Le même laser est utilisé pour la génération et la détection : montage pompe-sonde.

Cette nouvelle méthode de génération d'onde acoustique sans contact a très rapidement intéressé la communauté scientifique. En effet, elle a non seulement permis à l'acoustique de franchir la barrière fréquentielle du GHz grâce aux lasers à impulsions, mais cette méthode est également l'opportunité de remplacer les transducteurs ultra-sonores déposés ou couplés sur le matériau, ces derniers procurant un contact qui n'est pas toujours apprécié par les matériaux fragiles ou de petite taille.

Ces avancées dans la génération et détection des ondes acoustiques ont donné aux ultrasons leur place dans le domaine du CND. En utilisant la réflexion de l'onde sur chaque obstacle, il était possible de détecter les défauts se trouvant à l'intérieur d'un matériau. Dans cette même idée, les échos réfléchis à l'interface entre deux solides peuvent apporter des informations sur l'adhérence. Il est alors important de connaître la valeur du coefficient de réflexion, donné par l'amplitude de l'onde retour.

1.1.2 Principe du coefficient de réflexion

Modèle masse ressort à l'interface

En 1972, H. G. Tattersall publie un des premiers modèles de l'étude de la qualité d'une interface entre deux solides par la propagation d'une onde ultra-sonore [21]. Cette onde, qui se propage dans le premier solide, aura son énergie divisée en arrivant à l'interface. Une partie sera transmise dans le milieu 2, quant à l'autre, elle retournera à la surface avec une amplitude beaucoup plus faible. L'intensité de cette onde retour dépend donc du contact entre les deux milieux.

Pour représenter ce phénomène physique, un modèle masse ressort, montré sur la figure 1.1, est utilisé.

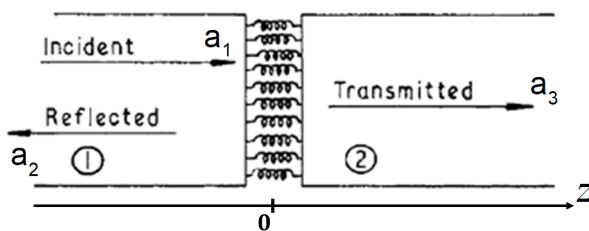


FIGURE 1.1 – Modèle masse-ressort pour l'interface entre deux solides [21].

L'interface entre les matériaux 1 et 2 est modélisée avec des ressorts de masses négligeables et de raideur K , dont la valeur varie selon l'adhérence entre les deux solides. Dans un modèle parfait, les ressorts sont capables de faire un transfert de l'énergie entre les deux milieux. Au contraire, s'il n'y a pas de transfert immédiat d'énergie d'un milieu à l'autre, cela signifie qu'il n'y a aucun contact entre les deux milieux : l'adhésion entre les deux solides est nulle.

Calcul du coefficient de réflexion théorique

Une onde acoustique se propageant dans un matériau avec deux milieux sera modifiée une fois arrivée à l'interface. En effet, l'onde ultra-sonore est transférée vers le milieu 2 en perdant de l'énergie à l'interface, donnant un changement d'amplitude et

de phase sur l'onde réfléchie.

On décrit la propagation de l'onde incidente longitudinale allant dans le sens positif de l'axe z à une vitesse v_1 dans le milieu 1 par l'équation suivante : $a_1 e^{i\omega(\frac{z}{v_1}-t)}$.

Les ondes réfléchie et transmise s'écrivent :

- onde réfléchie : $a_2 e^{-i\omega(\frac{z}{v_1}+t)}$
- onde transmise : $a_3 e^{i\omega(\frac{z}{v_2}-t)}$

Avec $a_2 = a_1 r_u$ et $a_3 = a_1 t_u$, et avec r_u et t_u les coefficients de réflexion et de transmission des amplitudes du déplacement acoustique. Les déplacements dans le milieu 1 et 2 s'écrivent alors :

$$\begin{cases} u_1(z, t) = a_1 e^{i\omega(\frac{z}{v_1}-t)} + a_1 r_u e^{-i\omega(\frac{z}{v_1}+t)} \\ u_2(z, t) = a_1 t_u e^{i\omega(\frac{z}{v_2}-t)} \end{cases} \quad (1.1)$$

Les contraintes élastiques de chaque milieu dépendent de la dérivée du déplacement selon la direction de propagation. Elles s'écrivent selon les équations suivantes :

$$\begin{cases} \sigma_{11}(z, t) = C_{11} \frac{\partial u_1(z, t)}{\partial z} = i\omega Z_1 a_1 e^{i\omega(\frac{z}{v_1}-t)} - i\omega Z_1 a_1 r_u e^{-i\omega(\frac{z}{v_1}+t)} \\ \sigma_{22}(z, t) = C_{22} \frac{\partial u_2(z, t)}{\partial z} = i\omega Z_2 a_1 t_u e^{i\omega(\frac{z}{v_2}-t)} \end{cases} \quad (1.2)$$

Avec $C_{ii} = \rho v^2$, la constante élastique pour une onde longitudinale dans un milieu isotrope et Z_1 et Z_2 les impédances des deux milieux, qui se calculent par le produit de la masse volumique et de la vitesse des ondes longitudinales : $Z = \rho v$. La contrainte à l'interface $z = 0$ (σ_i) s'écrit selon la raideur des ressorts :

$$\sigma_i(t) = K (u_2(0, t) - u_1(0, t)) = K (t_u - r_u - 1) e^{-i\omega t} \quad (1.3)$$

Avec la loi de continuité des contraintes à l'interface, on a les deux contraintes élastiques de chaque milieu qui sont égales à la contrainte à l'interface ($z = 0$), on obtient alors :

$$\sigma_{11}(0, t) = \sigma_{22}(0, t) = \sigma_i(t) \quad (1.4)$$

ce qui donne un total de deux équations pour deux inconnues :

$$\begin{cases} i\omega Z_1 (1 - r_u) = i\omega Z_2 t_u \\ i\omega Z_1 (1 - r_u) = K (t_u - r_u - 1) \end{cases} \quad (1.5)$$

En éliminant le coefficient de transmission t_u , on peut écrire le coefficient de réflexion r_u selon la valeur des impédances et du coefficient de raideur K :

$$r_u = \frac{-i\omega Z_1 + K \frac{Z_1}{Z_2} - K}{-i\omega Z_1 + K \frac{Z_1}{Z_2} + K} = \frac{Z_1 - Z_2 - \frac{i\omega Z_1 Z_2}{K}}{Z_1 + Z_2 - \frac{i\omega Z_1 Z_2}{K}} \quad (1.6)$$

Cette valeur donne une première idée de la qualité de l'interface entre deux milieux et montre la dépendance du coefficient de réflexion du déplacement à l'expression $\frac{\omega}{K}$.

En utilisant le modèle masse-ressort pour l'interface entre deux solides (ref. figure 1.1), on définit la valeur de l'adhérence selon la rigidité des ressorts. Pour une adhérence

parfaite, les ressorts sont infiniment rigides, la valeur du coefficient K tend vers l'infini, on écrit alors $\frac{\omega}{K} = 0$. L'expression de r_u pour une adhésion parfaite s'écrit :

$$r_u = \tilde{r}_u = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (1.7)$$

Au contraire d'une interface parfaite, si l'adhésion entre les deux solides est faible, la rigidité entre les ressorts est inexistante, ils n'exercent aucune contrainte et la valeur de K est nulle. Dans ce cas on écrit $\frac{\omega}{K} \rightarrow \infty$ et donc $|r_u| \rightarrow 1$.

La figure 1.2 montre l'évolution de la valeur absolue du coefficient de réflexion selon la valeur de la fréquence sur K .

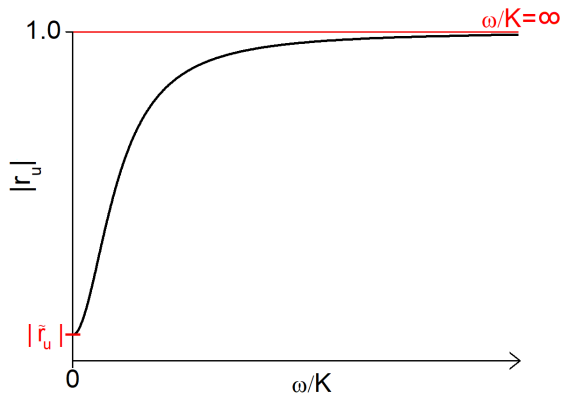


FIGURE 1.2 – Évolution de la valeur réelle du coefficient de réflexion selon la valeur de ω/K . Pour une bonne adhésion, la rigidité est infini, $K \rightarrow \infty$ et $|r_u| = |\tilde{r}_u|$. Pour une mauvaise adhésion, $K = 0$ et $|r_u| \rightarrow 1$.

En reprenant l'expression de \tilde{r}_u , nous pouvons récrire l'équation 1.6 comme suit :

$$r_u = \frac{\tilde{r}_u - i\omega\tau_c}{1 - i\omega\tau_c} \quad (1.8)$$

avec $\tau_c = \frac{Z_1 Z_2}{K(Z_1 + Z_2)}$.

Nous venons de donner l'expression du coefficient de réflexion pour l'amplitude d'un déplacement acoustique. Dans le cas de l'Acoustique Picoseconde, nous nous intéressons à la déformation dans le milieu. Nous devons alors déterminer l'expression du coefficient de réflexion pour une amplitude de déformation r_η à partir de r_u . Nous savons que la déformation η se calcule en dérivant le déplacement par rapport à la direction de propagation. Dans le milieu 1, cette déformation s'écrit :

$$\eta_1(z, t) = \frac{\partial u_1(z, t)}{\partial z} = a'_1 e^{i\omega(\frac{z}{v_1} - t)} + a'_2 e^{-i\omega(\frac{z}{v_1} + t)} \quad (1.9)$$

Avec $a'_1 = a_1 \frac{i\omega}{v_1}$ et $a'_2 = -r_u a'_1$. Nous avons également l'amplitude de la déformation réfléchie qui s'écrit comme suit : $a'_2 = r_\eta a'_1$ [21, 22], l'expression du coefficient de réflexion r_η vaut :

$$r_\eta = -r_u = \frac{-\tilde{r}_u + i\omega\tau_c}{1 - i\omega\tau_c} \quad (1.10)$$

La dépendance en fréquence du coefficient de réflexion acoustique est souvent attribuée à des défauts de contact entre deux solides [23, 24]. Pour un modèle d'adhésion parfaite,

soit avec une raideur nulle, l'équation 1.10 s'écrit :

$$r_\eta = r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (1.11)$$

On retrouve la valeur théorique, nommée r , calculée pour deux milieux. Cette valeur dépend des impédances Z_1 et Z_2 respectives à chaque milieu, elle peut être très élevée ou très faible. Par souci de simplicité, nous allons garder uniquement l'expression de r pour la suite de nos travaux.

Nous avons défini deux coefficients d'amplitudes acoustiques (déplacement et déformation) liés par un changement de signe. Un dernier cas de réflexion reste à exprimer : celui de l'énergie acoustique. Cette valeur, nommée R , vaut le module au carré de la réflexion de la déformation, elle s'écrit :

$$R = |r_\eta|^2 \quad (1.12)$$

Cette expression sera utilisée pour certains cas des mesures APiC.

L'extraction du coefficient de réflexion r par mesure acoustique permet aux méthodes à ondes ultrasonores de donner une qualification de l'état d'adhérence à l'interface. Plus sa valeur absolue est proche de 1 et plus l'adhérence est faible. Ce principe sera utilisé tout le long de cette thèse pour des mesures d'adhérence sur les couches minces.

1.1.3 Adhésion et adhérence : mesures par onde ultra-sonore

Si nous voulons connaître la qualité de l'interface entre deux matériaux, nous devons nous poser deux questions : Que représente l'adhésion ? Et peut-elle être mesurée ? Ces deux questions ont fait l'objet de nombreuses études qui, à ce jour, ne possèdent pas de réponse unanime. De nombreuses théories ont été élaborées pour expliquer le phénomène d'adhésion et l'on retrouve différentes techniques qui donnent des mesures d'adhérence [1, 2]. Avant de continuer, il est important de connaître la différence entre "adhésion" et "adhérence" [25] :

- L'adhésion est l'ensemble des interactions présentes à l'interface, générées par la mise en contact de deux matériaux. Ces interactions créent l'adhérence mais ne représentent pas à elles seules l'énergie de rupture d'un assemblage.
- L'adhérence est la force ou l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune. C'est une grandeur qui se mesure par des essais qui peuvent être mécaniques, chimiques, thermiques... Ils sont appelés essais d'adhérence.

Il n'existe pas de modèle unique pour expliquer le phénomène d'adhésion. Parmi les nombreuses théories, on peut citer la théorie de l'ancrage mécanique, développée par Mac Bain en 1926 [26]. C'est une des théories les plus anciennes, mais elle n'est pas applicable à tout type de surface. D'autres types de théories existent, tels que la théorie électrique [27, 28], la théorie de diffusion [29], ou encore la théorie intermoléculaire [30, 31]. Cette dernière attribue l'adhésion aux interactions électromagnétiques entre les électrons qui forment les liaisons covalentes, ioniques et métalliques (liaison de type Van der Waals). Comme on peut le constater, l'adhésion est un phénomène dont la compréhension n'est que partielle. D'autres théories peuvent encore être citées (chi-

mique [32], rhéologique [33-35], etc), mais nous nous concentrerons surtout sur les mesures d'adhérence.

Pour faire des essais d'adhérence, une force est appliquée sur le matériau, ce qui provoque une rupture des liaisons interfaciales par propagation d'une fissure produisant un arrachement. L'énergie mesurée, dite de rupture, est l'énergie nécessaire pour casser l'interface entre les deux solides. C'est en provoquant un tel arrachement qu'il est souvent possible de calculer cette énergie grâce aux équations d'élasticité. Pour ce type d'analyse, il est nécessaire de connaître les propriétés élastiques des matériaux (Module de Young et coefficient de Poisson).

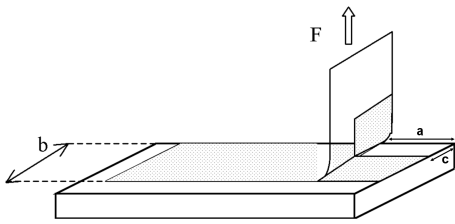


FIGURE 1.3 – Exemple d'une mesure d'adhérence destructive par test au scotch [1]. La surface à adhésion faible est arrachée par la bande adhésive. Plus la force d'arrachement exercée est grande, plus la surface arrachée est importante.

La figure 1.3 montre un exemple de mesure d'adhérence destructive : celui du test au scotch. Une force F est appliquée sur le matériau par une bande adhésive de largeur b créant un arrachement de longueur a et de largeur c . Le pourcentage de couche arrachée par rapport à la surface étudiée permet d'exprimer un critère quantitatif.

Le côté destructif des mesures d'adhérence a toujours été problématique, c'est pour cela que nous nous intéressons aux cas des ultrasons, ayant quant à eux l'avantage de donner un contrôle non destructif. Plusieurs méthodes de mesure utilisant les ondes acoustiques générées par des transducteurs sont utilisées. Nous pouvons en citer deux exemples.

Scanning Acoustic Microscopy (SAM)

Méthode utilisant la réflexion des ondes dans le matériau pour un test de qualité. Elle est utilisée depuis le début des années 1980, et donne des images en nuance de gris sur la structure interne d'un matériau. Un transducteur envoie une onde ultrasonore en profondeur qui se réfléchit sur chaque interface, selon le coefficient R calculé à l'aide de l'équation 1.11. La réflexion avec l'air étant totale, le SAM est très sensible aux défauts dans les matériaux, comme la porosité au niveau de l'interface. Le signal mesuré est du type A-scan, en regardant les amplitudes en fonction du temps à un endroit donné, le temps de propagation de l'onde dans le matériau est obtenu : on parle alors de temps de vol. Dès lors, grâce à la vitesse acoustique, la localisation des défauts est déterminée. La figure 1.4 montre un exemple du modèle : un transducteur envoie une onde acoustique à l'intérieur du matériau, qui se réfléchit ensuite sur chaque interface rencontrée. Chaque écho est mesuré à un temps dépendant de la vitesse de propagation de l'onde acoustique et de la distance parcourue par cet écho. Ce sont ces réflexions qui permettent la détection des défauts.

Ce montage nécessite un couplage avec de l'eau pour une propagation des ondes ultrasonores, et ce sans aucun contact entre le transducteur et la surface du matériau. La gamme de fréquence utilisée est entre 15 et 300 MHz. Elle peut monter jusqu'au

GHz pour obtenir des images en haute résolution, mais la profondeur de la propagation de l'onde en sera limitée. C'est une méthode très utilisée en industrie, pour la détection de défauts des semi-conducteurs [36, 37].

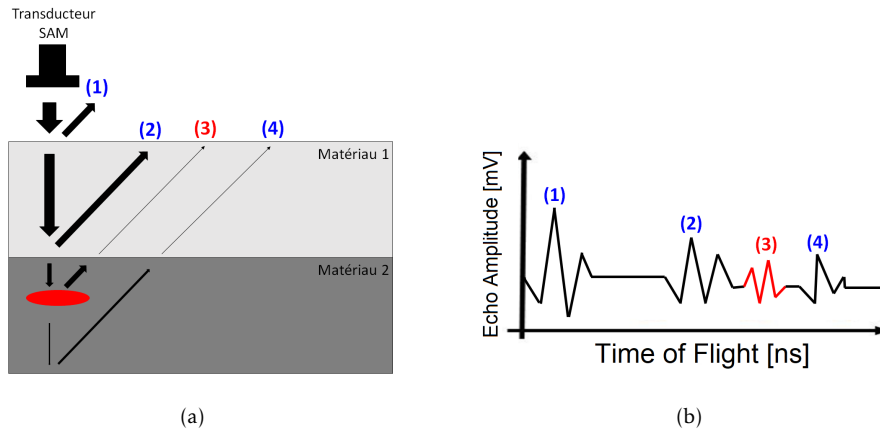


FIGURE 1.4 – Modèle d'un contrôle non destructif par ultrasons (Surface Acoustic Microscopy - SAM). (a) Illustration d'une onde se propageant à l'intérieur d'un matériau : sur chaque interface entre deux milieux distincts, l'onde subit une réflexion. (b) Exemple signal A-scan montrant les échos retour pour chaque réflexion : (1) surface, (2) interface (3) défaut (4) deuxième interface. Signal extrait de [36]

Surface Acoustic Wave (SAW)

Contrairement au SAM, cette méthode utilise des ondes de surface générées par deux peignes interdigités, disposés de part et d'autre du substrat. L'onde acoustique se propage le long de la surface de l'échantillon, avec sa vitesse et son amplitude qui sont modifiées selon les caractéristiques à l'interface entre le matériau et son substrat, telles que l'adhésion. La gamme de fréquence utilisée commence à environ 100 MHz, et peut atteindre 1 GHz. Une onde de type Rayleigh est le plus souvent employée [2, 38]. Un exemple du modèle est illustré par la figure 1.5.

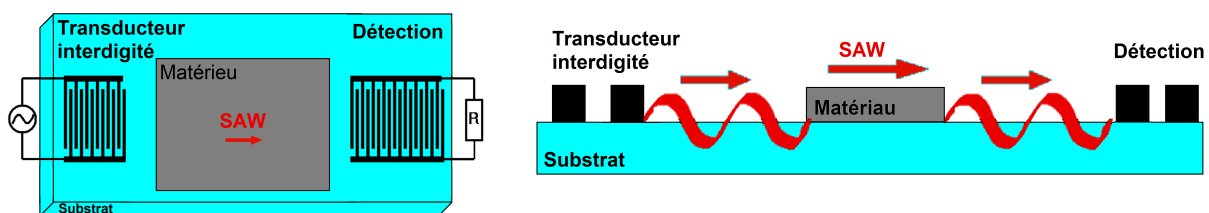


FIGURE 1.5 – Schéma typique d'une onde de surface acoustique générée (Surface Acoustic Wave - SAW). Le transducteur, du type peigne interdigité, envoie l'onde acoustique qui se propage à l'interface avec le substrat avant d'arriver au point de détection.

Les méthodes SAM et SAW permettent de faire des extractions du coefficient de réflexion ou de transmission acoustique. Ces deux valeurs sont indirectement liées à l'adhésion et ne permettent pas d'en faire une quantification. Les échantillons doivent donc être analysés en employant des méthodes destructives, afin d'effectuer des comparaisons entre les résultats obtenus à l'aide des deux types de méthodes (ultrasonores et destructives). Un autre inconvénient vient de l'utilisation des capteurs, obligeant un contact avec le matériau qui n'est pas toujours aisé s'il possède des zones de fragilité

ou qu'il se trouve dans des conditions de pression, de température ou d'irradiation inhabituelles.

Ainsi, à travers l'énumération de ces différentes contraintes, il a été possible de mesurer l'intérêt que la communauté scientifique porte à l'égard de l'aspect sans contact des méthodes de génération d'ondes ultrasonores par laser. Parmi ces méthodes, nous avons l'Acoustique Picoseconde qui permet de générer des ondes acoustiques à très haute fréquence, ce qui en fait un très bon candidat pour des mesures d'adhérence sur les couches minces.

1.2 Physique de l'Acoustique Picoseconde

L'Acoustique Picoseconde est le principal outil de travail de cette thèse. Cette technique nous a permis de faire des mesures du coefficient de réflexion sur divers échantillons composés de couches minces, et d'avoir une première idée sur leur adhésion.

Dans cette partie, nous allons commencer avec une introduction sur l'histoire de l'Acoustique Picoseconde, en abordant sa découverte et son utilité. Ensuite, nous détaillerons la physique qui permet la génération et la détection des ondes acoustiques. On terminera avec la présentation de l'Acoustique Picoseconde Colorée, une application de l'Acoustique Picoseconde spécifique à l'IEMN (Lille), consistant à faire varier la longueur d'onde du laser.

1.2.1 Introduction à l'Acoustique Picoseconde

En 1984, H. J. Maris étudie la réponse d'un film de As_2Te_3 à une impulsion de lumière et découvre la trace d'un *ringing* acoustique dû à la vibration de la couche [4]. Il démontre alors qu'il est possible de détecter les ondes élastiques excitées par une impulsion laser (dites *pompe*) à l'aide d'une deuxième impulsion (dite *sonde*).

Le banc expérimental nommé "*Pompe-Sonde*" est utilisé pour créer une onde acoustique ultra rapide due à une brusque dilatation thermique de la surface [5]. L'onde acoustique est une déformation qui perturbe les propriétés optiques du matériau, détectée par la réflexion optique du second laser (sonde).

L'emploi d'impulsions ultra brèves par la sonde permet de détecter des fréquences acoustiques supérieures à un Téraherz, dépassant ainsi très largement les limites du capteur piézoélectrique.

Trois ans après la découverte de H. J. Maris, l'équipe de l'université de Brown publie la théorie des processus de génération et de détection d'ondes acoustiques dans les films métalliques. S'en suit alors le brevet : *Optical generation and detector of stress pulses*. [39] L'Acoustique Picoseconde est née.

Depuis, cette méthode connaît plusieurs applications [40] :

- Mesure de vitesse des ondes longitudinales
- Caractérisation d'interface (adhésion, rugosité, impédance acoustique).
- Atténuation acoustique.

Elle est également utilisée dans le monde industriel comme une méthode de contrôle non-destructif des procédés microélectroniques. Elle permet en particulier la mesure d'épaisseur, sur des matériaux opaques et multicouches.

Par la suite, dans les années 1990, plusieurs montages commencent à voir le jour et deviennent de plus en plus nombreux partout dans le monde. Un des premiers est apparu au Japon, mené par O. Wright [41, 42]. Il proposa un montage détectant la déflexion du faisceau sonde sous l'effet de l'impulsion acoustique. Ce groupe donnera également un mécanisme de détection mettant en jeu les déplacements d'interface.

Le premier montage français a vu le jour à Paris en 1993, installé par B. Perrin et B. Bonello. Trois années plus tard, ils ont été capables de mesurer les composantes réelles et imaginaires de la réflectivité, grâce à un montage basé sur un interféromètre à deux faisceaux pour la sonde [43, 44]. Durant cette même période, V. Gusev travaille avec O. Wright sur le silicium et les métaux nobles [45-47].

D'autres équipes en France travaillent sur ce même sujet : à Lille, A. Devos étudie les effets de la longueur d'onde dans les mécanisme de détection [48]. Le montage au LAUM, dans la ville du Mans, est ensuite installé. A Bordeaux, trois laboratoires ont leur propre montage (LMP, CPMOH et IXL), tout comme dans le reste du monde, avec par exemple : K. Nelson au MIT dans le Massachusetts, T. Dekorsy à l'Institut Fraunhofer en Allemagne, et bien d'autres...

C'est en décembre 1999, lors d'une discussion entre A. Devos et B. Perrin que l'influence de la longueur d'onde du laser sur le mécanisme de détection est découverte [6].

C'est cette découverte qui sera à l'origine de la méthode nommée APiC. Pour mieux comprendre cette influence de la longueur d'onde, et avant de présenter la méthode en détails, nous allons étudier la physique de l'Acoustique Picoseconde.

1.2.2 Excitation et détection d'une onde ultra-sonore à très haute fréquence

L'excitation d'impulsions acoustiques dans un matériau par absorption photothermique est un phénomène physique complexe et très intéressant, il sera expliqué en détail dans cette partie. Ce phénomène dépend de plusieurs paramètres, qui sont pour la plupart liés à la longueur d'onde du laser.

Nous donnerons un modèle d'excitation des ondes élastiques dans un métal à faible épaisseur. Puis, nous détaillerons le mécanisme de détection par mesure de la variation de réflectivité.

Excitation des ondes acoustiques

L'apparition des ondes acoustiques ultra-sonores dans un métal est provoquée par l'absorption des photons à la surface du matériau. Cette absorption crée une dilatation thermique par un échange d'énergie avec les électrons. Ainsi, la déformation élastique créée à la surface se propage de proche en proche.

La pompe (laser de génération), crée une élévation de la température à la surface, dépendant de l'absorption optique du matériau. La *longueur d'absorption* représente la profondeur caractéristique de pénétration de la lumière. Elle s'écrit ζ et dépend de la longueur d'onde du laser et de l'indice optique du matériau [5] :

$$\zeta = \frac{\lambda_{pompe}}{4\pi\kappa} = \frac{1}{\alpha} \quad (1.13)$$

Avec l'indice optique qui s'écrit : $\tilde{n} = n + i\kappa$. α est définie comme l'inverse de la *longueur d'absorption* (nm^{-1}), par souci de simplicité, cette expression sera utilisée dans la suite. La partie imaginaire représente l'opacité du matériau et varie selon la nature du solide et la longueur d'onde de la pompe.

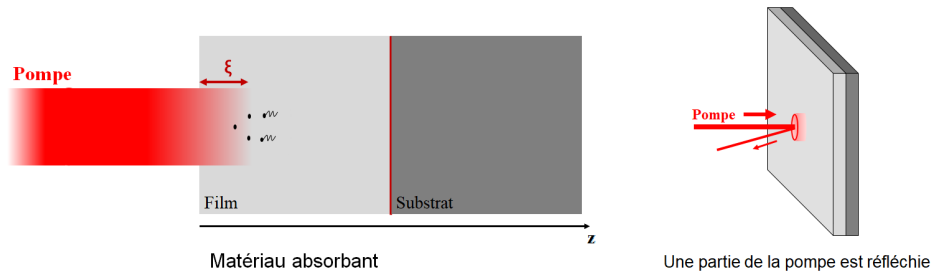


FIGURE 1.6 – Absorption de l'impulsion laser par l'échantillon.

Afin d'obtenir une solution analytique du phénomène, il est préférable d'émettre quelques hypothèses simplificatrices [49] :

- Le matériau est isotrope
- Pour pouvoir négliger les phénomènes de diffraction du faisceau d'ondes acoustiques, la valeur de la longueur d'onde acoustique doit être inférieure à celle du diamètre de la tache de focalisation du laser sur l'échantillon (noté \tilde{d}) : il s'agit alors d'un problème à une dimension suivant la direction normale à la surface du film (mode piston).
- L'impulsion laser est beaucoup plus courte que :
 - 1 Les échelles de temps caractéristique des diffusions thermiques et électroniques (leur influence est négligeable)
 - 2 Le temps d'établissement des régimes transitoires acoustiques.

Grâce à ces approximations, on peut garantir un dépôt instantané de l'énergie du laser sur le solide. La surface éclairée de l'échantillon s'exprime comme suit :

$$S = \pi \frac{\tilde{d}^2}{4} \quad (1.14)$$

Avec le volume qui vaut : $V_0 = S\zeta$.

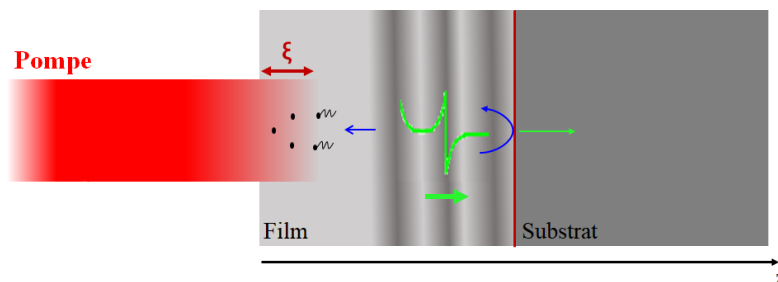


FIGURE 1.7 – Absorption du laser par le matériau. Génération en surface d'une déformation bipolaire qui se propage le long de l'épaisseur avant d'être réfléchi à l'interface.

La densité d'énergie $W(z, t)$ déposée par unité de volume à la surface de l'échantillon à l'arrivée de l'impulsion électromagnétique dépend de l'énergie Q de cette impulsion. Seule une partie $(1 - \tilde{R})$ de l'énergie pénètre dans l'échantillon, avec \tilde{R} le coefficient de réflexion de l'énergie de la pompe, dépendant des parties réelles et imaginaires de l'indice optique du milieu. L'expression de \tilde{R} s'écrit :

$$\tilde{R} = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (1.15)$$

Grâce à la loi de Beer-Lambert, on écrit [5] :

$$W(z, t) = \frac{Q(1 - \tilde{R})e^{-\alpha z}}{V_0} H(t) \quad (1.16)$$

$H(t)$ est la fonction échelon de Heaviside :

$$H(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ 1 & \text{si } t \geq 0 \end{cases} \quad (1.17)$$

Cette fonction représente le dépôt instantané de l'énergie qui reste ensuite constante au cours du temps (pas de diffusion thermique).

L'excitation de l'onde acoustique dépend de l'absorption du laser dans le solide, qui varie selon la nature du matériau (transparent ou opaque) et selon la valeur de la longueur d'onde de la pompe (λ_{pompe}).

Lorsque le laser est absorbé, il y a un échange d'énergie entre les photons et les électrons qui se propagent dans le matériau. Cet échange d'énergie provoque une augmentation de la température donnée par le rapport de l'énergie déposée sur le film et la chaleur massique [50] :

$$\Delta T(z, t) = \frac{W(z, t)}{\rho C_m} \quad (1.18)$$

Avec $C_m (J.kg^{-1}.K^{-1})$ la capacité thermique massique et $\rho (kg.cm^{-3})$ la masse volumique. Dans un solide, une variation de la température entraîne une variation de la pression interne via l'expression du coefficient de dilatation thermique :

$$\beta = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \quad (1.19)$$

où B est le module de compressibilité (GPa) et β la dilatation thermique linéaire (K^{-1}). Cette modification de la pression par changement de température entraîne l'existence d'une contrainte thermique qui s'écrit :

$$\sigma_{ij} = - \sum_{kl} C_{ijkl} \beta_{kl} \Delta T(z, t) \quad (1.20)$$

avec C_{ijkl} le tenseur d'élasticité. Nous sommes dans le cas d'un matériau isotrope pour un problème à une dimension (axe z). Il n'y a alors qu'un seul gradient de température qui est pris en compte dans la contrainte thermique. L'équation 1.20 est simplifiée par

l'expression :

$$\sigma_{th}(z, t) = -3B\beta\Delta T(z, t) \quad (1.21)$$

avec $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ dans un milieu isotrope. Pour obtenir la déformation, générée à la surface, se propageant vers l'intérieur de l'échantillon, on calcule la relation entre le déplacement $u(\vec{r}, t)$ et la contrainte $\sigma(\vec{r}, t)$ grâce à la relation fondamentale de la dynamique, appliquée aux milieux élastiques :

$$\rho \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma(z, t)}{\partial z} \quad (1.22)$$

Avec $\sigma(z, t)$ qui est la somme de la contrainte thermique et de la contrainte élastique : $\sigma(z, t) = \sigma_{th}(z, t) + \sigma_{elas}(z, t)$ et $\sigma_{ij}^{elas}(z, t) = C_{ij}\partial u(z, t)/\partial z$.

En gardant une seule direction pour un matériau isotrope, on lie la vitesse des ondes élastiques et longitudinales dans le solide à la constante élastique $C_{11} = \rho v_L^2$.

On obtient, par développement, une équation de propagation pour le déplacement [51] :

$$\frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} - \left(\frac{1}{v_L}\right)^2 \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial t^2} = -\alpha\eta_0 e^{-\alpha z} H(t) \quad (1.23)$$

Le terme sans dimension $\eta_0 = (3B\beta(1 - \tilde{R})Q)/(\rho^2 v_L^2 V_0 C_m)$ détermine l'amplitude de la déformation initiale.

L'expression 1.23 s'écrit avec d'une part l'équation de d'Alembert, caractéristique d'une onde propagative, et d'autre part, avec le terme source. Il s'agit d'une équation différentielle linéaire dont la solution peut s'écrire comme une somme de solutions monochromatiques (sinusoïdales) dans l'espace de Fourier.

La déformation élastique dans l'espace réel est la dérivée du déplacement par rapport à la direction de propagation : $\eta = \frac{\partial u}{\partial z}$.

L'équation de propagation 1.23 se résout avec une linéarisation par transformée de Fourier. L'expression finale de la déformation s'écrit [52] :

$$\eta(z, t) = \frac{\eta_0}{2} \left[(2 - e^{-\alpha v_L t}) e^{-\alpha z} - \text{sgn}(z - v_L t) e^{-\alpha|z - v_L t|} \right] \quad (1.24)$$

Pour rappel, dans ce modèle nous négligeons la diffusion thermique.

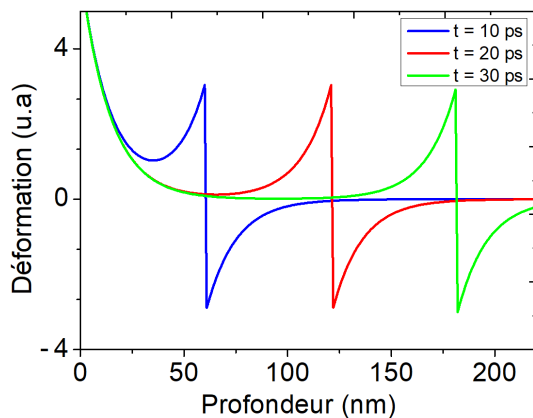


FIGURE 1.8 – Profils de déformation suivant la profondeur dans le matériau, à trois instants successifs. La surface libre est représentée à $z = 0$, une partie de la déformation se propage dans l'échantillon sous la forme d'une impulsion bipolaire.

Le terme $\eta(z, t)$ de la déformation contient un phénomène propagatif qui représente l'impulsion acoustique dans le milieu. La figure 1.8 montre la déformation totale calculées au cours du temps selon une profondeur z (nm).

A l'instant initial, la pompe va générer à la surface une impulsion acoustique se propageant dans deux directions. La première va se propager dans l'épaisseur du matériau, tandis que la seconde est immédiatement réfléchiée sur la surface libre ($z = 0$) et repart vers l'intérieur de l'échantillon. La seconde déformation change de signe lors de la réflexion sur la surface libre : l'impulsion acoustique présente une forme bipolaire, comme l'illustre la figure 1.8. La déformation évolue et se propage en profondeur au cours du temps. On a une première partie qui reste indéformable, et une deuxième qui est propagative (impulsion bipolaire). Sur la figure 1.8, nous montrons le cas d'une couche de nickel d'environ 220 nm d'épaisseur, excitée par un laser avec une longueur d'onde de 800 nm. Ces paramètres donnent une absorption optique dans le matériau d'environ 22 nm. On obtient alors une perturbation acoustique proche de 50 nm.

Nous utilisons un code de simulation pour tracer la propagation de la déformation dans une couche de nickel. Les paramètres physiques utilisés lors des calculs sont regroupés sur le tableau A.1 dans l'annexe A. Généralement, pour des mesures en acoustique picoseconde, les films étudiés sont déposés sur un substrat. La déformation acoustique va se propager à l'intérieur de la couche puis se réfléchir à l'interface entre les deux milieux, proportionnellement au coefficient de réflexion acoustique $r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}$.

L'onde retourne donc à la surface, elle sera mesurable sous la forme d'un écho (dans le cas des films opaques), puis elle va se réfléchir entièrement avec un coefficient de réflexion $r = -1$ pour retourner dans le substrat. Ce phénomène se poursuit jusqu'à l'atténuation complète de l'onde acoustique.

Nous avons montré l'importance de la valeur de la longueur d'onde de la pompe pour la génération d'une impulsion acoustique. L'équation 1.16 montre qu'une forte absorption du laser entraîne des impulsions acoustiques beaucoup plus courtes. De même, en choisissant une longueur d'onde qui est absorbée par un matériau spécifique, on a un contrôle sur le lieu de production des impulsions acoustiques. L'effet de la longueur d'onde en génération est néanmoins beaucoup moins important que lors de la détection. La détection de l'impulsion acoustique étant réalisée par effet photo-élastique, le choix des paramètres du laser sont très importants. Nous allons étudier cela en détail.

Détection des ondes acoustiques dans le film mince

Nous avons explicité le mécanisme d'excitation d'une onde ultra-sonore dans un film mince par une impulsion laser. Maintenant, on s'intéresse à la détection du champ acoustique grâce à une impulsion électromagnétique. Cette opération est réalisable grâce à deux grandeurs mesurables par des méthodes optiques. En effet, le champ acoustique étudié est une onde de polarisation longitudinale, déformant le milieu par sa propagation (compression de l'épaisseur dans le sens positif, dilatation dans le sens négatif) suivant l'axe z uniquement.

Nous avons d'abord un déplacement de la surface qui crée un déphasage de l'onde électromagnétique. C'est par ce biais que sont détectés habituellement les ultrasons émis par laser standard (détection interférométrique du déplacement de la surface). Puis le champ de déformation modifie la permittivité diélectrique, provoquant un

changement de l'indice optique du matériau. Il s'agit ici de l'effet photo-élastique. Les propriétés optiques s'en trouvent modifiées par contrainte mécanique. La réflexion de la lumière en sera modifiée, ce qui permet la détection du champ acoustique. Il y a un couplage onde mécanique/onde électromagnétique.

La sonde (laser de détection), est représentée par deux champs électromagnétiques : l'amplitude du champ incident arrivant à la surface E_i et l'amplitude du champ réfléchi par le coefficient de réflectivité r , $E_r = rE_i$.

Dans le cas d'une surface non perturbée, le coefficient de réflectivité vaut : $r_0 e^{i\phi}$, avec $r_0 = \frac{1-n}{1+n}$.

A présent, prenons le cas d'un milieu perturbé par un champ acoustique qui se déplace, d'une valeur $u(z = 0, t)$, au niveau de la surface. Cette perturbation induit une démodulation $d\rho$ et un déphasage $d\phi$ de l'onde électromagnétique qui s'écrit :

$$d\phi = 2k_0 u(z = 0, t) \quad (1.25)$$

avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_{sonde}}$ le vecteur d'onde électromagnétique dans le vide.

Le nouveau coefficient de réflectivité va alors s'écrire :

$$r_1 = r_0(1 + d\rho)e^{i\phi(1 + \frac{d\phi}{\phi})} \quad (1.26)$$

La variation relative de la réflectivité transitoire s'écrit alors :

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_1 - r}{r} = (1 + d\rho)e^{id\phi} - 1 \quad (1.27)$$

Les déplacements d'interface sont de l'ordre du picomètre, soit extrêmement petits devant la longueur d'onde optique ($\lambda \approx nm$). Il est donc possible de faire un développement limité à l'ordre 1 et d'obtenir : $e^{id\phi} \approx 1 + id\phi$.

Ce qui nous donne :

$$\frac{\Delta r}{r} \approx (1 + d\rho)(1 + id\phi) - 1 \quad (1.28)$$

Avec $d\rho \ll 1$ et $d\phi \ll 1$, on écrit au premier ordre :

$$\frac{\Delta r}{r} \approx d\rho + id\phi \quad (1.29)$$

Dans notre montage de réflectivité transitoire, nous mesurons uniquement l'intensité de la sonde réfléchie par l'échantillon. En intensité le coefficient de réflexion optique s'écrit :

$$R_i = |r|^2 = rr^* \quad (1.30)$$

Avec r^* complexe conjugué de r . La valeur du changement relatif de réflectivité $\Delta R_i/R_i$ est mesurée expérimentalement grâce à la photo-diode, qui fait la conversion de l'intensité des ondes électromagnétiques en courant. Il suffit alors de trouver une relation entre la valeur $\Delta r/r$ calculée et la grandeur physique mesurée.

Premièrement, on prend le cas du champ électromagnétique en l'absence de perturbation : $R_0 = rr^* = r_0^2$.

Maintenant, on réitère le même calcul avec la perturbation du champ électromagnétique et on a : $R_1 = r_1 r_1^* = r_0(1 + d\rho)^2$.

Ce qui nous donne :

$$\frac{\Delta R_i}{R_i} = \frac{R_1 - R_i}{R_i} = (1 + d\rho)^2 - 1 \quad (1.31)$$

On écrit au premier ordre :

$$\frac{\Delta R_i}{R_i} \approx 2d\rho \quad (1.32)$$

On en déduit alors que :

$$\frac{\Delta R_i}{R_i} \approx 2Re\left(\frac{\Delta r}{r}\right) \quad (1.33)$$

La détection photo-élastique représente l'intégrale de l'impulsion de déformation dans le matériau. Dès lors, le changement de réflectivité ΔR_i s'écrit selon l'équation suivante :

$$\Delta R_i(t) = \int_0^\infty f(z)\eta(z,t)dz \quad (1.34)$$

Avec $\eta(z,t)$ la déformation acoustique et $f(z)$ une fonction oscillante amortie exponentiellement et appelé *fonction de sensibilité*. Elle détermine comment la déformation qui existe aux différentes profondeurs dans le matériau contribue au changement de réflectivité totale [5]. Elle dépend de la longueur d'absorption de la lumière ζ et varie en fonction de la nature du matériau.

Matériaux Opaques

Pour un matériau opaque, la sonde n'est pas transmise au cœur de la couche et reste uniquement dans une zone proche de la surface (à environ une dizaine de nanomètres). La détection devient nulle tant que la déformation se propage à l'intérieur de l'échantillon (voir figure 1.9).

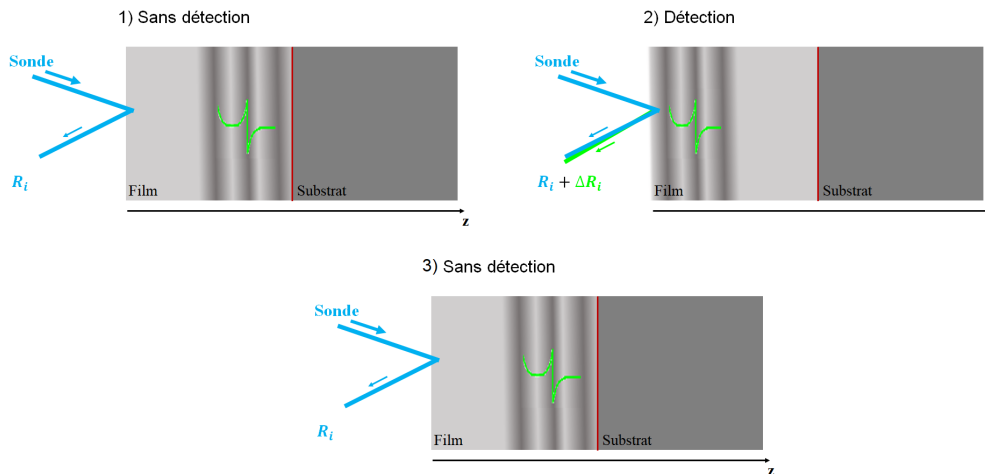


FIGURE 1.9 – Détection pour un matériau opaque. (1) Aucune détection lorsque la déformation se propage dans l'échantillon. (2) La déformation à la surface modifie les propriétés optiques et est détectée par effet photo-élastique. (3) La déformation est réfléchie à la surface et se propage à nouveau à l'intérieur de l'échantillon. S'éloignant de la surface, il n'y a plus de détection. C'est la notion des échos acoustiques.

En effet, la pénétration de la lumière étant très faible, la fonction $f(z)$ a une faible extension spatiale. Seuls les effets photo-élastiques proches de la surface sont détectés

dans $\Delta R_i(t)$. Ces effets sont définis par une modification de l'indice optique $\Delta \tilde{n}$, détectés par une interaction acousto-optique grâce au coefficient photo-élastique qui s'écrit :

$$\Delta n + i \Delta \kappa = \left(\frac{\partial n}{\partial \eta} + i \frac{\partial \kappa}{\partial \eta} \right) \eta \quad (1.35)$$

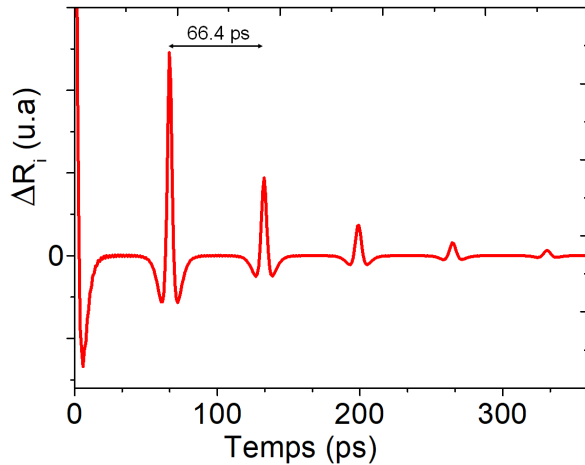


FIGURE 1.10 – Simulation des échos pour une couche de nickel de 200 nm sur un substrat de silicium. La diminution de l'amplitude des échos est due à une transmission de l'énergie acoustique dans le substrat et à un effet d'atténuation visible par l'élargissement des échos. Les échos sont séparés temporellement par le temps d'un aller-retour de l'onde acoustique dans la couche dit, *Temps de vol*. Cette valeur dépend de l'épaisseur ainsi que de la vitesse acoustique dans le matériau.

La figure 1.10 montre le signal d'une impulsion acoustique détecté dans une couche de nickel. S'agissant d'un métal opaque, le signal montre des échos représentant chaque aller-retour de l'impulsion dans la couche. A l'instant $t = 0$, le signal montre une demi-onde acoustique générée qui vient s'ajouter à une marche thermique. Il s'agit de la détection photo-élastique de la déformation propagative qui quitte la zone d'émission. La décroissance de l'amplitude des échos au cours du temps est due à un retour à la normale de la couche mince. Cette diminution de l'intensité acoustique est liée à deux facteurs : la transmission de l'onde vers le substrat et une perte de son énergie au cours de sa propagation par effet d'atténuation acoustique, visible par l'élargissement des échos. Ces deux phénomènes seront détaillés dans le chapitre 2, partie 2.3.3. Finalement, les échos sont espacés par un temps appelé *temps de vol*, représentant la durée d'un aller-retour de l'impulsion dans le métal. Cette valeur dépend de l'épaisseur d de la couche et de la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le matériau : $T_{vol} = 2d/v_L$.

Lors des travaux de cette thèse, des simulations sont faites à partir d'un logiciel créé au laboratoire. Il utilise les équations thermo-élastiques pour calculer la génération et la détection des ondes acoustiques à partir des indices optiques des matériaux et de leur propriétés acoustiques. Il nous sera possible de calculer l'atténuation acoustique des métaux étudiés grâce à une comparaison entre signaux mesurés et simulés. On pourra ainsi extraire avec une certaine précision la valeur du coefficient de réflexion de chaque couche mince étudiée et donner une qualification de l'adhérence avec leur substrat. Les caractéristiques optiques, thermiques et acoustiques utilisées lors des simulations sont données sur le tableau A.1 dans l'annexe A.

Matériaux transparents

Dans le cas des matériaux transparents, la détection est également faite par une mo-

dification des propriétés optiques, mais la sonde pénètre entièrement à l'intérieur du solide. La déformation acoustique n'est pas détectée uniquement à son arrivée à la surface de l'échantillon, mais durant toute sa propagation. Cette impulsion agit alors comme un miroir partiellement réfléchissant, ce qui provoque une interférence entre la lumière réfléchie sur les interfaces de l'échantillon, et celle réfléchie par l'impulsion. Ce phénomène est représenté par la figure 1.11.

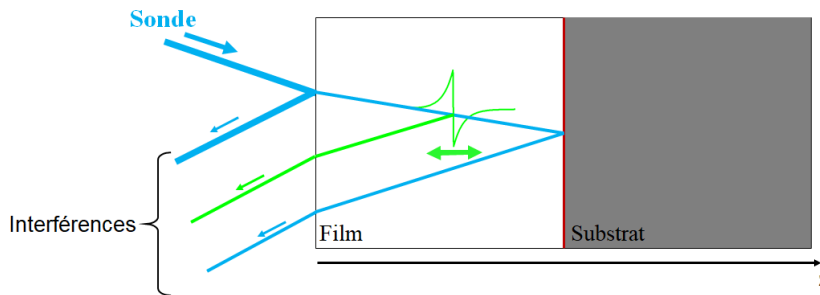


FIGURE 1.11 – Détection pour un matériau transparent. Oscillation Brillouin : des interférences alternativement constructives et destructives entre les faisceaux réfléchis aux interfaces et celui réfléchi par une impulsion acoustique en déplacement dans l'échantillon.

Le déplacement de l'impulsion acoustique au cours du temps va créer une alternance entre des interférences constructives et destructives. L'intensité réfléchie est modulée sinusoidalement et des oscillations sont mesurées. Elles sont connues sous le nom d'*Oscillations Brillouin* [12].

Le faisceau optique suit une impulsion acoustique qui se déplace à une vitesse v_L dans l'échantillon. La période des oscillations dépend de la longueur d'onde de la sonde (λ_{sonde}) et de l'indice optique du matériau (n). Elle est définie par la relation :

$$T = \frac{\lambda_{sonde}}{2nv_L \cos \theta} \quad (1.36)$$

L'angle θ est celui de l'inclinaison du laser par rapport à la surface de l'échantillon (nul en incidence normal, ce qui correspond à la configuration standard du labo).

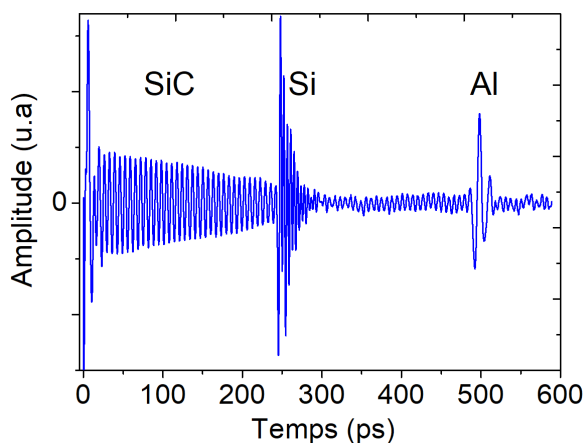


FIGURE 1.12 – Oscillations Brillouin mesurées sur une couche de carbure de silicium 3,5 μm , sur un substrat de silicium.

La figure 1.12 montre le cas d'un signal pour un matériau transparent. Il s'agit d'une couche de carbure de silicium sur un substrat en silicium. Une fine couche d'aluminium est déposée en surface pour pouvoir générer l'impulsion acoustique. On suit, sur le

signal, cette impulsion depuis la surface jusqu'à l'arrivée dans le substrat, puis le retour vers la surface. Deux types d'oscillations à haute fréquence sont mesurées, l'une venant de la couche de SiC (depuis $t = 0$, jusqu'à environ 220 ps) et la deuxième du substrat en silicium (vers 220 ps fortement atténuée). Un écho est également détecté à environ 500 ps, représentant un aller-retour de l'impulsion acoustique dans la couche de SiC. Pour une sonde à 400 nm de longueur d'onde, la période des oscillations Brillouin dans la couche de SiC est d'environ 6,2 ps, cette valeur nous permet de calculer la vitesse acoustique dans le matériau grâce à l'équation 1.36. L'épaisseur de la couche est ensuite calculée à partir du temps de vol de l'écho. Les oscillations Brillouin montrent l'importance de la valeur de la longueur d'onde du laser choisie. Cet effet est très utile pour une étude des matériaux transparents.

Chaque mécanisme de l'expérience possède une dépendance à la longueur d'onde du laser. On imagine qu'une variation de cette valeur donnera un changement au niveau des mesures et les rendra plus précises en fonction du matériau étudié.

Nous allons donc voir en détail l'influence de la couleur des lasers (pompe-sonde), cette influence étant le principal fondement de la méthode APiC.

1.2.3 Principe de l'Acoustique Picoseconde Colorée

Pour la plupart des expériences en Acoustique Picoseconde, la longueur d'onde des montages pompe/sonde utilisés est considérée comme une donnée fixe, ses effets ne sont que très peu discutés. Pourtant, en variant ce paramètre, les résultats obtenus peuvent être très différents. Nous allons décrire l'impact d'un changement de couleur du laser. A la création du montage expérimental à Lille, A. Devos remarque un début de défaut sur un écho mesuré sur une couche de tungstène déposé sur du silicium. Ce défaut est complètement absent sur des mesures faites avec le banc expérimental de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) à Paris. Seule différence : la longueur d'onde. Le défaut détecté se révèle être en réalité le début de l'inversion de l'écho en fonction de la longueur d'onde [6, 48]. Cette inversion est représentée sur la figure 1.13.

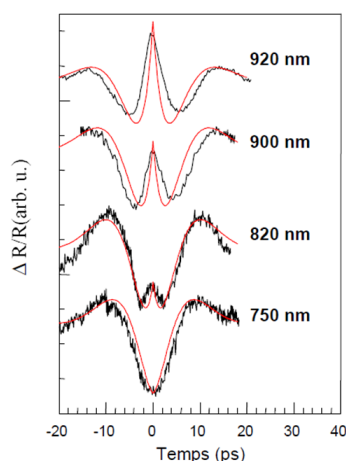


FIGURE 1.13 – Formes des échos acoustiques mesurés sur une couche de tungstène de 169 nm sur un substrat de silicium. L'inversion de l'écho est visible en fonction de la longueur d'onde. La courbe rouge montre le résultat du modèle analytique photoélastique. Courbe extraite de [6].

Ces modifications de la forme de l'écho sont liées à la valeur du coefficient photoélastique, ayant lui même une dépendance à la longueur d'onde du laser. Ce changement est également visible sur différents matériaux, tel que l'aluminium sur silicium [53].

Montage Rouge/Bleu

A la suite de cette découverte, des nombreux essais ont été faits sur divers matériaux [48, 54, 55]. Pour le cas des couches en silicium ou silice sur silicium, la différence est frappante. La figure 1.14 montre les cas de l'échantillon Al/SiO₂/Si étudié avec deux montages différents.

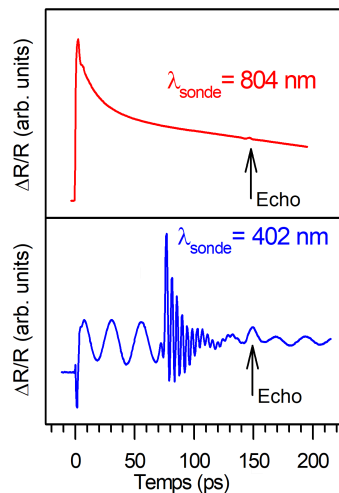


FIGURE 1.14 – Deux mesures sur un même échantillon (Al/SiO₂/Si) faites avec le montage rouge-rouge ($\lambda_{sonde} = 804 \text{ nm}$) et le montage rouge-bleu ($\lambda_{sonde} = 402 \text{ nm}$).

La première courbe montre le signal obtenu par un montage dit *rouge/rouge* (pompe et sonde avec la même couleur rouge, même valeur de λ). On retrouve la signature électronique et thermique habituelle de l'aluminium. Autour de 150 ps, on voit le premier écho acoustique donné par l'aller-retour de l'impulsion acoustique dans la couche de silice, qui a été générée sur la très fine couche d'aluminium.

Il s'agit de l'unique information extraite d'un tel signal, il nous est uniquement possible de calculer l'épaisseur de la couche de silice en connaissant sa vitesse (et vice-versa). La deuxième courbe montre le signal d'un montage appelé *rouge/bleu*. La pompe est à la même fréquence mais on double celle de la sonde, on parle alors d'une sonde "doublée" (pompe en rouge et sonde en bleu, $\lambda_{sonde} = \lambda_{pompe}/2$). La différence avec le montage précédent est évidente. Le fond thermique a diminué et deux types d'oscillations apparaissent à des temps différents :

- A $t = 0$, on a une oscillation à basse fréquence. Il s'agit du Brillouin dans la silice, grâce à sa période ($T \approx 23 \text{ ps}$) il nous est possible de calculer la vitesse longitudinale dans le matériau ($v_L = 5.9 \text{ nm/ps}$)
- Une deuxième oscillation à haute fréquence démarre à partir de 75 ps (soit le temps de propagation dans la couche de silice). Cette fois il s'agit du Brillouin du silicium, sa période est beaucoup plus courte ($T \approx 3 - 4 \text{ ps}$).
- Une modulation du Brillouin de la silice au niveau de l'interface SiO₂/Si.

Finalement, on détecte également l'écho acoustique à 150 ps.

Cet exemple nous permet de mettre en valeur l'importance d'un choix pertinent de la longueur d'onde utilisée. Avec un changement de couleur au niveau de la sonde, le signal a été enrichi.

Cette même configuration a été utilisée sur la couche de SiC présenté précédemment.

Quels effets sur les matériaux opaques ?

On peut terminer cette analyse par un exemple sur des échos dans une couche de nickel, qui est un matériau absorbant.

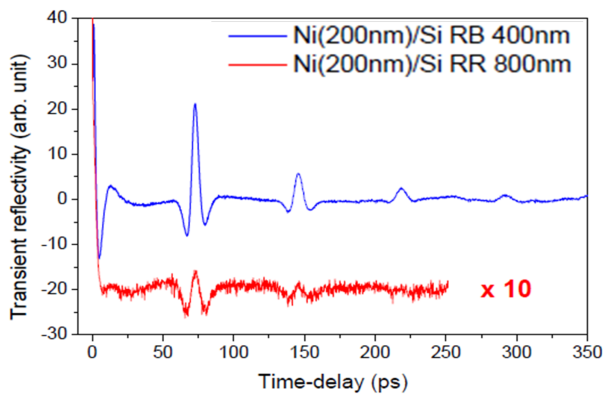


FIGURE 1.15 – Échos mesurés sur une couche de nickel sur silicium dans le montage rouge-bleu et rouge-rouge. Le montage rouge-bleu montre un meilleur rapport *signal/bruit*.

La figure 1.15 montre une nouvelle fois la différence entre les deux montages (rouge-rouge et rouge-bleu). Pour chaque signal des échos sont visibles, mais avec une sonde en couleur bleue, l'extraction se fait jusqu'au quatrième écho alors que le signal rouge ne montre que le deuxième. Le rapport *signal/bruit* est amélioré grâce à la sonde doublée. Ce phénomène s'explique par le coefficient photo-élastique qui, dans le nickel, est beaucoup plus fort pour un laser sonde à une longueur d'onde à 400 nm par rapport à 800 nm.

Une bonne exploitation de l'influence de la longueur d'onde peut simplifier les expériences. En connaissant les matériaux avec lesquels on veut travailler, un choix sur la couleur de la pompe et de la sonde permet de renforcer la détection des échos, de diminuer le fond thermique, d'améliorer le rapport *signal/bruit* et bien plus encore. Pour la suite des travaux de cette thèse, toutes les mesures seront faites sur le montage Rouge/Bleu.

Au cours des deux décennies qui ont suivi, l'APiC a trouvé son utilité dans de nombreux axes de recherche. Pour citer quelques exemples, la méthode a servi pour des études de propriétés mécaniques, d'effets électroniques liés à la nanostructure avec l'étude des phonons acoustiques, et aussi pour des études d'adhésion. Avec le changement de longueur d'onde du laser, il est possible de s'adapter aux caractéristiques du matériau pour obtenir les interfaces difficiles à atteindre. L'APiC a énormément servi au sein de l'entreprise Menapic. Dès lors, des personnes s'y sont intéressés et l'ont sollicité pour faire leurs mesures d'adhésion sur différents types d'échantillons, que cela soit dans la microélectronique (ST Microelectronics) ou dans l'exploration spatiale avec le CNES.

L'Acoustique Picoseconde classique a également servi à étudier l'adhésion de différentes structures nanométriques. Nous allons faire une rapide présentation de l'état de l'art dans ce domaine avant de détailler la problématique que tentera de résoudre cette thèse.

1.3 Adhérence et Acoustique Picoseconde : état de l'art

Pour cette dernière partie nous allons faire le lien entre l'étude de l'adhérence d'une couche mince et l'Acoustique Picoseconde. Grâce à sa capacité à générer des ondes acoustiques à très haute fréquence, de nombreuses équipes de recherche en France et à l'étranger se sont penchées sur la problématique de faire de l'Acoustique Picoseconde une méthode de mesure d'adhérence non destructive. Nous allons présenter les différents travaux réalisés avant de détailler les autres méthodes de mesures destructives pour les couches minces. On finira par expliquer l'objectif d'une extension métrologique de la méthode APiC.

1.3.1 Adhérence par Acoustique Picoseconde : état de l'art

Après la découverte de la génération d'une onde acoustique par impulsion laser, l'Acoustique Picoseconde est devenu un outil très intéressant dans le domaine du contrôle non destructif. Parmi ces utilisations, la mesure de l'adhésion à l'interface pour une couche mince est devenue l'objectif des nombreuses équipes de recherche, qui y ont consacré plusieurs études au cours des dernières décennies.

Premières mesures d'adhésion par Acoustique Picoseconde (fin des années 90)

Une des premières équipes qui s'est intéressée à la problématique des mesures d'adhésion est l'équipe de H. J. Maris qui, à la fin des années 90, a montré l'influence de l'adhésion sur la valeur mesurée expérimentalement du coefficient de réflexion acoustique, à l'interface d'une couche d'or déposée sur un substrat en silicium [56].

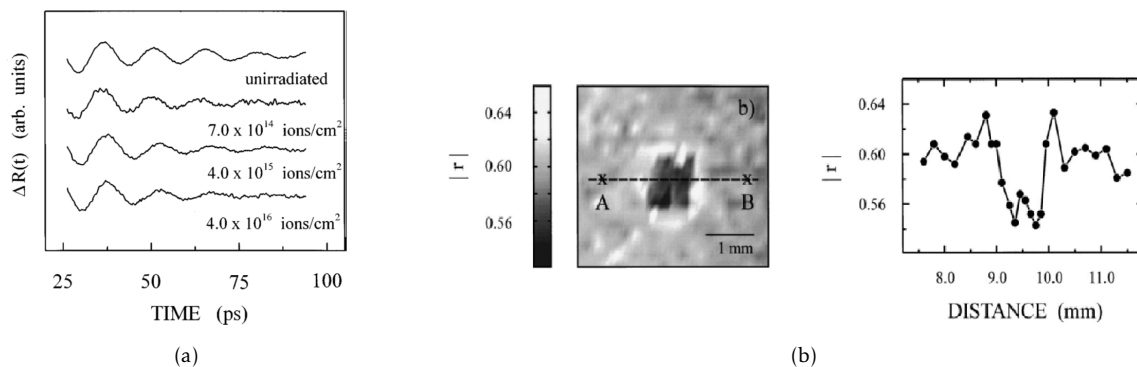


FIGURE 1.16 – Mesures acoustiques sur des couches d'or de 15 nm. La figure (a) montre les signaux *ringing* selon l'irradiation de la couche. Plus le signal est atténué et mieux la couche adhère à son substrat. (b) Cartographie des valeurs du coefficient de réflexion mesuré sur la couche d'or avec deux types de zones : non irradiées et irradiées à 10^{15} ion/cm^2 . Courbes extraites de [56].

La modification de l'adhésion à différents endroits de l'échantillon a été faite par implantation ionique. Cette modification recherchée s'appuie sur l'idée que des particules énergétiques passant à l'interface entre une couche mince et son substrat renforcent l'adhésion. Ce principe a été longuement étudié, particulièrement par J. E. Griffith qui, en 1982, a publié les résultats obtenus pour une couche de 50 nm d'or sur du téflon bombardée par des ions He^+ avec une énergie de 1 MeV d'énergie [57]. Grâce à un

test au scotch, il a pu confirmer que l'adhésion avait été renforcée après ionisation, comparant cet effet à un point de soudure. La technique d'implantation ionique sera expliquée plus en détail dans le chapitre 2 partie 2.2.1.

Pour l'expérience en question, ils ont utilisé une couche d'or de 15 nm d'épaisseur dont une partie a été bombardée par des ions He^+ à une énergie de 2,5 MeV et des doses de 10^{14} , 10^{15} et 10^{16} ions/cm². L'excitation de l'onde acoustique a été faite par un laser d'une longueur d'onde de 800 nm. La couche d'or se met à vibrer selon une certaine fréquence. La figure 1.16 montre le signal obtenu ainsi que les valeurs du coefficient de réflexion extraites selon les zones implantées.

La vibration de la couche d'or par excitation mécanique forme un signal du type *ringing* qui montre la résonance du film mince. Ces vibrations peuvent être comparées à celle d'une cloche.

Il est intéressant de noter que, pour la partie non irradiée, les vibrations sont moins atténuées. En effet, le contact avec le substrat agit comme un amortisseur, un signal trop atténué peut donc être le premier signe d'une adhésion plus importante.

Sur la deuxième image 1.16 (b), nous pouvons voir la variation de la valeur du coefficient de réflexion pour différentes parties de l'échantillon. Le carré noir, où les valeurs les plus faibles du coefficient sont mesurées, est la zone qui a été irradiée.

Ces valeurs acoustiques montrent une première confirmation d'une modification de l'adhésion par implantation ionique (bien d'autres travaux ont continué de confirmer cette hypothèse [58-62]). Ce que l'on retient des travaux de Maris, c'est une corrélation de l'éventuelle variation de la valeur du coefficient de réflexion selon la qualité de l'adhésion. Ces travaux nous ont permis d'obtenir des pistes de recherche nécessaires pour répondre à notre problématique.

Influence de la fréquence de résonance (les années 2000)

Au début des années 2000, à l'INSP, l'équipe de B. Bonello a étudié la qualité de l'interface pour un empilement de couches organiques en se servant du coefficient de réflexion [63].

A partir de la technique de *Langmuir Blodgett*, un empilement de vingt couches organiques est accroché sur un substrat de saphir. Sur ce même empilement vient s'ajouter une fine couche d'aluminium de 18 nm permettant l'excitation et la détection par laser. Cet échantillon est considéré comme un résonateur acoustique dont les modes de résonance dépendent de la vitesse du son et de l'épaisseur des couches organiques. La mesure de la fréquence de résonance, dépendant également du coefficient de réflexion entre chaque interface, permet alors d'obtenir une estimation de la qualité au niveau de l'interface. Ces travaux lient donc l'adhérence à la fréquence, elle-même liée aux coefficients de réflexion.

Les études sur l'adhésion se poursuivent. En 2006, G. A. Antonelli utilise des mesures de coefficient de réflexion sur une large gamme de fréquence (allant jusqu'à 100 GHz) pour caractériser les propriétés thermiques et l'adhésion des couches minces [64].

Le modèle des deux masses reliées à un ensemble de ressorts est de nouveau utilisé. Pour une adhésion parfaite, le coefficient de réflexion du déplacement acoustique \tilde{r}_u est

définit par l'équation 1.7, dans le cas contraire, il s'écrit comme suit :

$$r_{ac}(\omega) = \frac{\tilde{r}_u - i\omega\tau_c}{1 - i\omega\tau_c} \quad (1.37)$$

avec $\tau_c = \frac{Z_1 Z_2}{K(Z_1 + Z_2)}$, et K la raideur des masses de liaison.

Des mesures sont faites sur des couches d'or déposées sur des substrats en silice avec des épaisseurs qui varient de 20 nm jusqu'à 55 nm avec un pas de 5 nm. Les fréquences de résonances vont alors de 30 GHz jusqu'à 85 GHz.

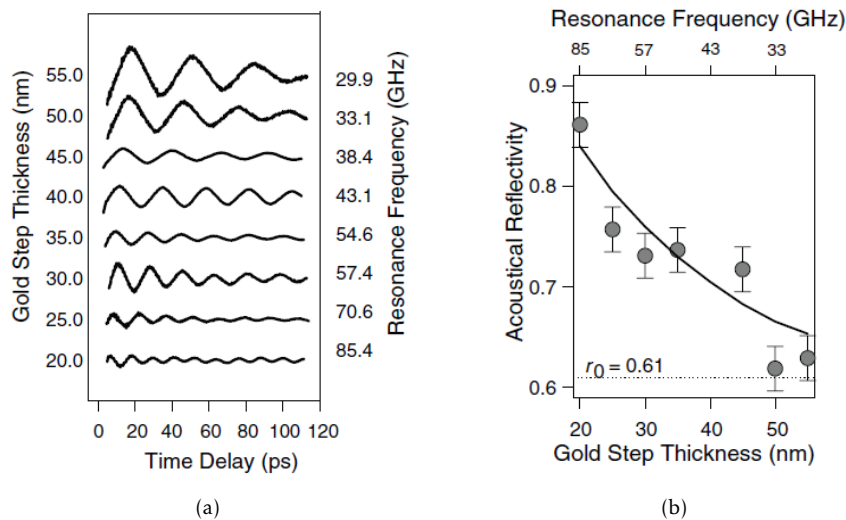


FIGURE 1.17 – Signal acoustique mesuré sur la couche d'or et extraction du coefficient de réflexion selon diverses épaisseurs d'une couche d'or. (a) Signal *ringing* pour chaque épaisseur de la couche d'or déposée sur un substrat en silice. (b) coefficients de réflexion pour chaque épaisseur utilisée : les points représentent les valeurs obtenues expérimentalement, la ligne en trait plein est le modèle calculé selon l'équation 1.37, montrant la dépendance à la fréquence. La ligne pointillée est le calcul théorique pour une adhésion parfaite. Courbes extraites de [64].

La figure 1.17 montre l'évolution des coefficients de réflexion selon l'épaisseur de la couche d'or. En augmentant cette épaisseur, la valeur de r_{ac} diminue. A 20 nm, la fréquence est de 85 GHz et le coefficient est proche de 0.9. Pour une épaisseur plus importante, la fréquence diminue jusqu'à 30 GHz et les coefficients de réflexion sont proches de la valeur théorique $r_0 = 0.61$. Ces mesures permettent une interprétation de l'effet de la fréquence sur le coefficient de réflexion acoustique, pour un modèle masse-ressort à l'interface. Pour cette étude, l'adhérence est considérée comme identique entre chaque échantillon étudié sans avoir été contre vérifiée par des tests de mesure d'adhérence destructives tel que le test au scotch.

Mesures sur des nanoparticules (années 2010)

Les travaux se sont poursuivis au cours de la décennie qui a suivi. En 2012, l'équipe de l'Université de Bordeaux a obtenu l'image de contact entre une sphère micrométrique et son substrat grâce à l'Acoustique Picoseconde. Dans cette étude, ils ont utilisé

une unique cellule sphérique déposée sur un alliage de titane Ti6Al4V. Ils ont ensuite mesuré l'atténuation des phonons dans des polymères, montrant une grande sensibilité à la propagation des phonons à l'intérieur des objets microscopiques sur la qualité de l'adhésion [65].

Toujours à Bordeaux, l'équipe de Y. Guillet excite à l'aide d'un montage pompe-sonde des nanoparticules sphériques d'or, isolées sur un substrat en silice [66].

Un laser pompe vient chauffer une unique particule qui entre en résonance et rayonne une onde acoustique, transférée ensuite vers le substrat par contact. Ce rayonnement est modélisé par un déplacement vertical de la particule (modèle masse-ressort), détecté par la sonde arrivant avec un temps de retard sur la pompe. Un signal acoustique est alors enregistré, dont la décroissance est directement lié au temps de vie du rayonnement. Ces mesures permettent d'avoir des informations sur le contact entre la particule et le substrat.

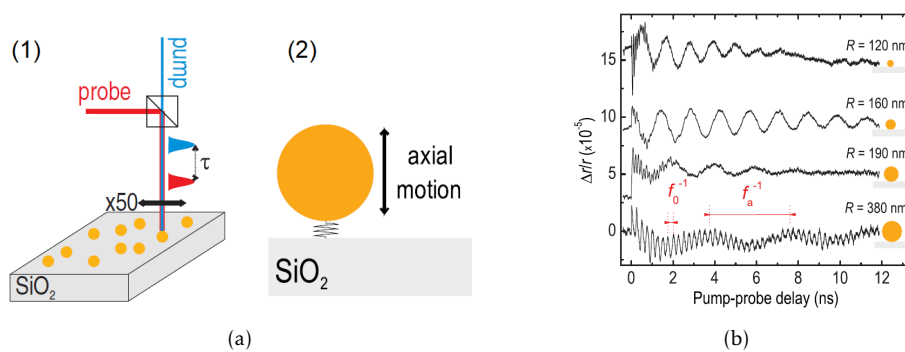


FIGURE 1.18 – Étude du contact entre une unique particule et son substrat par rayonnement acoustique. (a) Excitation de la nano particule d'or sur un substrat en silice par un montage pompe-sonde. La particule vibre verticalement (modèle masse-ressort) dont le déplacement est détecté par la sonde arrivant avec un retard de τ . (b) Signaux acoustiques de quatre particules à tailles différentes, f_0 étant la fréquence d'excitation et f_a la fréquence d'oscillation du modèle masse-ressort lié à la raideur. Courbes extraites de [66].

La figure 1.18 (a) montre le montage expérimental pour une excitation d'une nano particule (1), avec le modèle de déplacement masse-ressort, utilisé avec une même raideur K , pour chaque particule (2). Plusieurs particules sont excitées séparément, avec des tailles qui varient entre 60 et 700 nm. Sur 1.18 (b) nous avons les signaux acoustiques pour quatre tailles de particules différentes. Les vibrations de la sphère donnent deux fréquences différentes : la fréquence d'excitation noté f_0 due au rayonnement acoustique, et la fréquence d'oscillation selon l'axe du ressort noté f_a . Ces valeurs sont liées à la masse et à la raideur K . L'excitation pour une unique nano particule est faite en mono fréquence, en variant le rayon de la sphère : différentes fréquences sont étudiées, liées à un même ressort. Cette étude est la situation idéale pour tester le modèle du coefficient de réflexion $r_{ac}(\omega)$ dépendant de la fréquence f_0 . Une corrélation linéaire à échelle logarithmique est obtenue entre les deux fréquences expérimentales. Par ces résultats, ils ont conclu que les fréquences obtenues répondaient bien au modèle d'adhésion donné par l'équation 1.37, et ils ont démontré l'importance de la dissipation du rayonnement acoustique dû au contact entre la particule et le substrat.

Dans les laboratoires du Mans, nous avons les travaux réalisés par A. Ayouch et P. Ruello

qui utilisent l'Acoustique Picoseconde pour connaître l'adhésion entre les particules de silice formant un solide colloïdal, déposées sur un substrat de platine sur silicium [67]. Grâce à la sensibilité de la méthode Acoustique Picoseconde, ils ont tenté de sonder les propriétés de nano-contact des liaisons covalentes et de Van der Waals. La propagation des phonons acoustiques dans un milieu de nanoparticules est influencée par la présence des molécules subnanométriques au niveau du nano-contact. Dès lors, la variation de la vitesse du son leur a permis de prouver la faculté de la technique à quantifier le nano-contact. La théorie des assemblages granulaires élastiques est utilisée pour une estimation de la rigidité du contact entre les nano-particules [68, 69]. La variation de la rigidité de contact entre chaque nano-particule aura une influence sur la valeur de la vitesse.

D'autres travaux de mesure d'adhérence sur des couches d'aluminium sur du silicium ont été menés par M. Grossmann dans une collaboration entre le LAUM et un laboratoire de physique de l'Université de Konstanz en Allemagne [70]. Dans cet article, ils confirment qu'une bonne mesure d'adhérence doit être faite en prenant en compte la propagation ainsi que l'atténuation de l'onde acoustique.

Le cas de l'Acoustique Picoseconde Colorée

Dès son introduction dans le monde scientifique et industriel, l'Acoustique Picoseconde Colorée a beaucoup servi à travers l'entreprise MENAPiC. Autant que pour les mesures des propriétés élastiques des couches minces, ou pour l'analyse de la qualité de l'adhésion dans des systèmes complexes multicouches, la technique a toujours eu un rôle important dans l'industrie. Sa capacité à s'adapter à tout type de matériau lui donne la possibilité d'être utilisée sur des échantillons de nature très différentes. Des travaux sont alors publiés par l'équipe nano-acoustique du laboratoire de Lille [71].

Grâce à un montage dit rouge-bleu (pompe à $\lambda_{pompe} = 800 \text{ nm}$ et sonde à $\lambda_{sonde} = 400 \text{ nm}$), la méthode est utilisée sur des matériaux opaques, comme des couches de nickel, ou semi-transparents. En connaissant la vitesse du son pour un matériau étudié, des propriétés telles que l'épaisseur de la couche sont calculées.

En divisant la longueur d'onde de la pompe, une excitation et une détection acoustique sur des échantillons très complexes (comme pour un empilement de 50 couches de GaAs et AlGaAs sur un substrat de SiC) sont possibles. On dit alors que l'on travaille sur un montage bleu-bleu. Un exemple de signal mesuré sur un tel empilement est montré sur la figure 1.19.

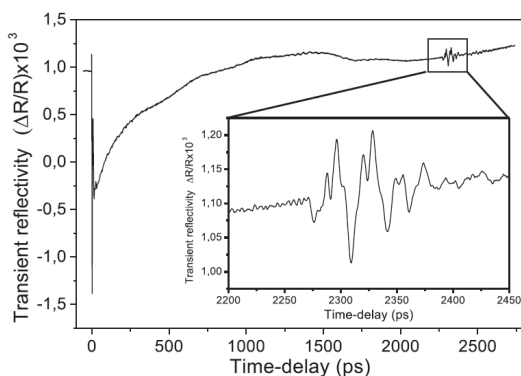


FIGURE 1.19 – Signal acoustique mesuré sur un miroir composé d'un empilement complexe de 50 couches accrochées à un substrat en SiC. L'écho acoustique mesuré à 2300 ps provient de l'interface entre l'empilement et le substrat. Signal extrait de [71]

Une épaisseur importante oblige à travailler avec une fenêtre temporelle beaucoup plus grande. Pour cette étude, le premier écho est détecté aux alentours de 2300 ps. Avec des vitesses du son entre 4,7 et 5,6 nm/ps et une épaisseur de 5,9 μm , l'onde acoustique a bien atteint l'interface entre l'empilement et le substrat. Un seul écho retour ne suffit pas pour une extraction du coefficient de réflexion, mais une analyse de l'amplitude de l'écho permet une détection des défauts. S'il y avait une mauvaise adhésion, une réflexion plus importante de l'énergie acoustique aurait lieu et l'amplitude de l'écho serait plus grande. Outre son côté sans contact et non destructif, la méthode APiC possède l'avantage de s'adapter à divers cas très complexes, dont elle permet d'extraire des informations sur la qualité d'adhérence de chaque interface étudiée. La technique obtient ainsi une application industrielle pour des mesures d'adhérence. Ce type de mesures n'est pas uniquement limité aux interfaces entre une couche et son substrat, la propagation d'une onde acoustique permet également de détecter les interfaces fragiles au sein d'un empilement complexe.

Des travaux ont également été réalisés en collaboration avec le CNES sur des empilements hétérogènes du type *miroir spatial*. Il s'agit d'un assemblage de métaux et diélectriques allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, le tout déposé sur un substrat transparent. L'excitation acoustique se fait face arrière, au niveau de la couche d'accroche, avec une réflexion de l'onde à chaque interface. Le faisceau pompe est absorbé dans la très fine couche d'accroche d'où sont émises plusieurs impulsions acoustiques. Chaque interface va produire une réflexion de l'onde qui sera partiellement transmise jusqu'au substrat. L'interface ayant la plus grande réflexion est considérée comme affaiblie au niveau de l'adhérence. La méthode APiC est une technique résolue dans le temps. Cela signifie qu'elle détecte les contributions à des instants différents selon la profondeur d'où proviennent les réflexions acoustiques correspondantes. Il est donc possible d'isoler chaque interface et donc de faire une analyse sur la qualité de l'adhésion. Le schéma de la mesure est montré sur la figure 1.20.

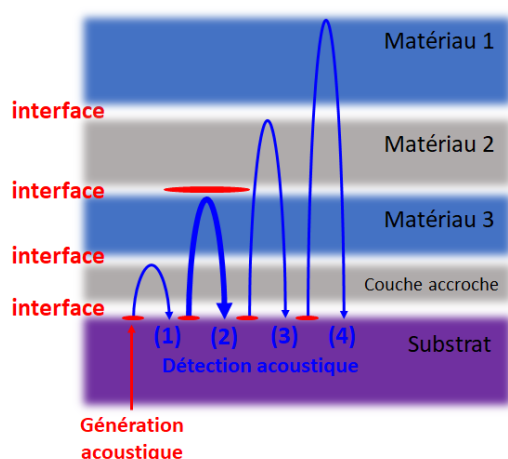


FIGURE 1.20 – Étude par APiC d'un empilement hétérogène du type *miroir spatial*. Schéma des mesures APiC sur un empilement complexe multicouche. Les mesures sont réalisées face arrière en profitant de la transparence du substrat. L'onde acoustique se réfléchit à chaque interface, la réflexion est plus importante pour l'interface fragile en adhérence.

Cette étude de l'empilement hétérogène *miroir spatial* illustre parfaitement l'apport unique de la méthode. Sans jamais toucher ni détruire l'échantillon de très haute valeur, chaque couche et chaque interface peut être sondée avec une très grande précision. Une qualification de l'adhérence est ainsi donnée par la valeur du coefficient de réflexion.

Dans cette étude, la faiblesse de l'interface Mat 2 / Mat 3 a été démontrée. Cette étude bibliographique a permis d'avoir une première approche sur certains travaux qui ont été faits dans la mesure de l'adhésion par Acoustique Picoseconde. Le champ d'application de l'Acoustique Picoseconde est moins vaste face à d'autres domaines de la physique, car c'est un domaine relativement jeune avec quasiment quatre décennies qui séparent les premiers travaux des plus contemporains.

Nous avons également démontré les capacités de l'APiC pour la mesure de l'adhésion dans différents types de matériaux. L'adhésion se mesure par la quantification du coefficient de réflexion et permet d'obtenir des résultats semi-quantitatifs. De nombreux travaux sur ce sujet ont précédé cette thèse, nous donnant de la matière pour enrichir cette étude.

1.3.2 Extension de la méthode APiC : quantification de l'énergie d'adhésion

L'Acoustique Picoseconde est une méthode de contrôle non destructive qui a déjà été utilisée pour réaliser des mesures d'adhérence sur les couches minces. Au cours des dernières décennies, des nombreux travaux se sont concentrés sur cette thématique. Pour les équipes de recherche travaillant à Paris, comme pour celles se trouvant à Bordeaux, les mesures se sont continuellement limitées à la détermination du coefficient de réflexion acoustique, souvent lié à la fréquence, sans l'associer à une énergie d'adhésion. La technique APiC, donne uniquement une valeur liée à l'adhésion à partir de l'extraction du coefficient de réflexion. C'est une méthode *semi-quantitative*, très utile pour la détections des interfaces fragiles, y compris dans des empilements complexes, ou pour la classification des échantillons par rapport à leur qualité d'adhésion. Cependant, à cette date, la technique ne permet pas de quantifier l'énergie d'adhésion. Les enjeux liées à la quantification de l'adhésion sont importants, car les problèmes d'adhésion concernent de très nombreux objets technologiques dans un large panel de domaines scientifiques, de la micro-électronique, le verre industriel et ophtalmique, le photovoltaïque, les semiconducteurs et jusqu'au domaine spatial.

L'objectif de cette thèse est d'obtenir une extension métrologique à partir des mesures d'adhérence avec la méthode APiC, ce qui en ferait la première méthode de caractérisation d'adhésion quantitative non destructive. Établir une corrélation entre le coefficient de réflexion mesuré par APiC et l'énergie d'adhésion obtenue par des méthodes de mesure d'adhérence plus reconnues, représente le principal objectif de cette thèse. Pour cela des mesures acoustiques et des mesures d'énergie d'adhésion doivent être faites sur un même échantillon. Nous procéderons donc à la fabrication des échantillons à adhésion variable, compatibles avec la méthode APiC. Nous devons ensuite trouver des méthodes de mesure d'énergie d'adhésion, pour une confrontation avec les résultats obtenus avec APiC. Le cœur même de ces travaux sera d'obtenir la méthodologie pour mener des études d'échantillons compatibles entre chaque méthode. Ceci sera discuté pleinement au chapitre 2.

Chapitre 2

Méthodologie et mise en œuvre expérimentale

Sommaire du présent chapitre

2.1	Corrélation entre l'APiC et des méthodes reconnues	34
2.1.1	Méthodologie : confronter APiC à des techniques d'adhésion reconnues	34
2.1.2	Méthodes de mesure d'adhérence : qualitatives et quantitatives	35
2.1.3	Recherche de compatibilité entre les méthodes	43
2.2	Concevoir des échantillons à adhésion variable	46
2.2.1	Techniques salle blanche pour couches minces	46
2.2.2	Contrôle de l'adhésion	50
2.2.3	Mise en œuvre des échantillons	54
2.3	Banc expérimental et mesures de l'adhésion	56
2.3.1	Mesures acoustiques avec un laser femtoseconde	57
2.3.2	Extraction du coefficient de réflexion	58
2.3.3	Impact de l'atténuation acoustique	60
2.3.4	Exemple de mesure acoustique dans une couche mince à faible adhésion	61
2.4	Conclusion	63

Les couches minces ont une grande importance dans l'industrie, que cela soit au niveau de l'électronique, de l'optique, tout comme pour l'exploration spatiale. La bonne qualité de l'adhésion avec le substrat dans ces domaines est primordiale. Parmi les nombreuses méthodes de mesures de qualité, aucune ne peut donner une quantification de l'adhésion sans être destructive. C'est ce constat qui a conduit le CNES à s'intéresser à l'APiC comme méthode de mesure d'adhérence. Le CNES a d'abord interagi avec MENAPiC (2010-2019), start up issue de l'équipe. Les résultats encourageant obtenus sur des miroirs spatiaux ont conduit le CNES à cofinancer ce travail de thèse afin d'explorer plus avant les capacités métrologiques de l'APiC.

L'objectif de cette thèse est de montrer la sensibilité de la méthode APiC aux variations d'adhésion dans une couche mince. De ce fait, elle doit être confrontée à des méthodes de mesure d'adhérence plus reconnues, tel que le test au scotch. Ces méthodes ont l'inconvénient d'être destructives.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'idée de corrélation entre la méthode APiC et des méthodes de mesure d'adhérence destructives. Après avoir analysé les différents types de méthodes utilisés (qualitative et quantitative), nous mettrons en évidence les différents critères nécessaires à la création d'échantillons compatibles avec les méthodes APiC et mécaniques. Ensuite, nous nous intéresserons à la conception de ces échantillons en explorant les différentes pistes permettant d'obtenir une adhésion variable et contrôlée. En conclusion, une explication détaillée du banc expérimental de l'Acoustique Pico-seconde sera donnée, avec un premier exemple de mesures expérimentales sur une couche mince peu adhérente.

2.1 Corrélation entre l'APiC et des méthodes reconnues : étude de la compatibilité

2.1.1 Méthodologie : confronter APiC à des techniques d'adhésion reconnues

L'idée d'une extension métrologique de la méthode APiC pour une quantification de l'énergie de l'adhésion a déjà été évoquée dans le chapitre 1 section 1.3.2. Cet objectif nous amène à quantifier la sensibilité de l'Acoustique Pico-seconde aux variations de l'adhésion et à confronter ces résultats avec des méthodes de mesure d'adhérence reconnues. Dans cette partie, nous allons discuter du protocole à suivre pour mettre en place les meilleures conditions de mesure.

La méthode APiC apporte des informations sur l'adhésion dans une couche mince grâce au coefficient de réflexion des ondes acoustiques (discuté dans la section 1.1.2). Cette méthode consiste à mesurer des échos d'une onde acoustique réfléchi à l'interface entre deux matériaux. Après réflexion, l'onde retourne à la surface avec une amplitude affectée par le coefficient de réflexion. Cette valeur est sensible à l'adhésion, car une mauvaise adhérence signifie une plus grande réflexion. Ceci fait de l'APiC une méthode de mesure d'adhérence *semi-quantitative* : l'APiC fournit un nombre sensible à l'adhérence qui n'est pas une énergie d'adhésion. L'objectif de cette thèse est de réussir à passer au côté *quantitatif*. Pour cela, nous devons réussir à relier les valeurs acoustiques mesurées à celles de l'énergie d'adhésion. Le protocole pour atteindre cet objectif est donc de confronter l'APiC à des méthodes de mesure d'adhérence plus reconnues, permettant l'extraction de l'énergie d'adhésion. Grâce au côté non destructif de la méthode APiC, les mesures du coefficient de réflexion et de l'énergie d'adhésion peuvent être faites sur un même échantillon. Nous devons alors trouver les méthodes de mesure d'adhérence qui seront confrontées à l'APiC, ainsi que des échantillons compatibles à chaque mesure (d'adhérence et de coefficient de réflexion). De plus, il nous faut avoir un contrôle sur l'adhésion pour que chaque échantillon déposé forme une série à adhésion graduelle. Tout au long de ce chapitre, chacune des problématiques présentées précédemment sera discutée et solutionnée.

2.1.2 Méthodes de mesure d'adhérence : qualitatives et quantitatives

L'APiC ne permettant pas une mesure directe de l'énergie d'adhésion, une corrélation avec des méthodes reconnues est nécessaire. De nombreuses méthodes macroscopiques ont suivi une extension pour une application aux couches minces, qui sont un cas d'étude beaucoup plus complexe. Cette complexité étant principalement due à la difficulté de connaître les propriétés mécaniques du dépôt. Une faible épaisseur à l'échelle microscopique entraîne souvent des contraintes résiduelles très importantes avec une micro-structure très particulière et parfois inconnue. En conséquence, les essais d'adhérence traditionnels doivent s'adapter aux cas microscopiques au risque de créer une rupture au niveau du substrat. Certaines méthodes, telles que le clivage, ne fonctionnent plus sur les couches minces et nécessitent d'avoir recours à des méthodes alternatives. Reprenant la dénomination de Lacombe, les essais de mesure sont classés dans l'une des deux catégories : les méthodes dites qualitatives et celles dites quantitatives [2]. La première catégorie fournit un résultat binaire de l'adhésion : bonne ou mauvaise. Alors que la seconde permet d'extraire une énergie d'adhésion (mesurée généralement en Jm^{-2}). La plupart de ces mesures fonctionnent dans le cas d'un métal déposé sur un semi-conducteur [72, 73].

Pour une mesure idéale de l'adhérence, les méthodes doivent répondre à quatre critères importants [2] :

- 1 *Aspect quantitatif* : Permet d'obtenir une valeur mesurable de l'adhérence
- 2 *Facilité de mise en œuvre* : Les échantillons sont facilement et rapidement préparés pour être étudiés. L'équipement utilisé n'est pas trop complexe
- 3 *Résultats exploitables* : Les résultats donnés sont pertinents
- 4 *Non destructif* : L'échantillon n'est pas nécessairement détruit à l'issue de la mesure, et peut être utilisé ou mesuré une nouvelle fois.

Jusqu'à aujourd'hui, aucune des méthodes utilisées ne répond à tous ces critères. La mesure de l'adhérence n'est pas sans difficulté, mais elle devient d'autant plus complexe dans le cas des couches minces. De nombreux paramètres ont été pris en compte pour se rapprocher au mieux du cas idéal. Pour citer quelques exemples des méthodes de mesure d'adhérence reconnues, nous avons : le test par pelage, la nano-rayure, la nano-indentation, la flexion à 4 points, la centrifugeuse... [1, 74-77].

Ces méthodes partagent le grand inconvénient d'être destructives. Bien que la nano-rayure et la nano-indentation soient des mesures locales, les autres techniques sont des mesures macroscopiques qui ne permettent pas de mesurer localement l'adhésion.

Ce sont deux avantages que l'on retrouve dans la méthode APiC. Un choix est donc fait sur les méthodes les plus adeptes à être utilisées en corrélation avec la méthode APiC. Pour avoir un bon accord entre l'APiC et les méthodes de mesure d'adhérence, il nous faut comprendre la physique de ces dernières.

Dans cette thèse nous essayons de travailler avec trois méthodes distinctes : le test au scotch, la méthode centrifugeuse et enfin une dernière méthode connue sous le nom de *Stressed overlayers*, pouvant être traduit comme "contrainte par superposition" ou "contraintes à formation spontanées", cette méthode sera liée à des mesures par nano-indentation. Nous allons faire une rapide présentation de leur fonctionnement :

Méthodes qualitatives

Pour les cas qualitatifs, ce n'est pas une valeur de l'énergie d'adhésion qui est obtenue, mais plutôt une qualité de type binaire. Cela signifie qu'elles peuvent simplement dire si un matériau est bien adhérent ou non. Leurs avantages sont généralement la facilité de mise en œuvre et leur compatibilité à tout type d'échantillons. Tout matériau de n'importe quelle épaisseur peut être étudié.

Test au scotch

L'une des méthodes les plus reconnues est le test au scotch, utilisant un effet de pelage pour arracher la couche. Le principe consiste à utiliser une bande adhésive d'épaisseur h et de largeur b , très grande devant h , collée sur une couche déposée sur un substrat supposé indéformable. Une force F_a dite force d'arrachement est exercée sur la couche [78]. Il existe différents types de scotch et donc différentes forces d'arrachement qui peuvent être exercées. Toute couche ayant résisté à un premier arrachement est à nouveau étudiée avec une force d'arrachement plus importante, permettant ainsi d'avoir une première statistique sur la qualité de l'adhérence (la force appliquée par scotch est limitée à 80 N).

Le test au scotch permet uniquement de dire si une couche est bien adhérente ou non. Il est néanmoins possible d'aller plus loin en définissant un pourcentage de couche arrachée par la bande adhésive par rapport au total de la zone étudiée [79]. On parle alors d'une méthode de mesure d'adhérence semi-quantitative.

Il est souvent préférable d'avoir un échantillon avec des dimensions supérieures à celles de la bande adhésive. Un schéma de la mise en œuvre est représenté sur la figure 2.1.

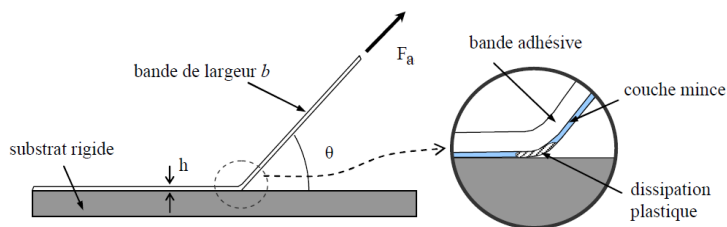


FIGURE 2.1 – Principe de la méthode scotch sur une couche mince. Une force F_a est exercée sur la couche, les zones arrachées montrent une faible adhérence. Figure extraite de [78].

Les avantages de cette méthode sont sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. Son côté binaire représente un désavantage, ne nous permettant pas d'avoir une mesure directe de l'énergie d'adhésion. Un autre problème connu de cette méthode est sa faible reproductibilité, cela oblige à faire plusieurs tests sur différents échantillons similaires afin d'obtenir une statistique.

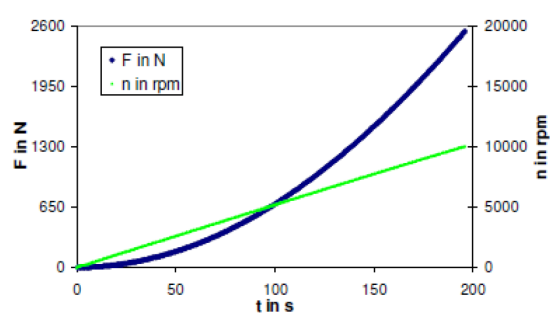
Au cours de cette thèse, les tests au scotch sont faits à l'aide de quatre bandes adhésives à différentes forces d'arrachements. Des essais de pelages sont réalisés au CNES afin de déterminer la force de chaque bande adhésive. Une machine de traction C43 est utilisée avec une cellule 100 N. Les scotchs sont collés sur une plaque en aluminium nettoyée à l'acétone. La longueur de pelage est de 60 mm et les scotchs sont décollés à une vitesse de 0,5 mm/s. Chaque bande adhésive est testée deux fois, le tableau 2.1 regroupe la moyenne des résultats pour chaque cas.

Référence scotch	identifiant	Force d'arrachement (N/cm)	écart-type
Scotch 1	3M 7100127554	1.56	0.04
Scotch 2	3M 7000048101	1.87	0.29
Scotch 3	3M 79303252	5.46	0.97
Scotch 4	3M 7100117144	9.51	0.85

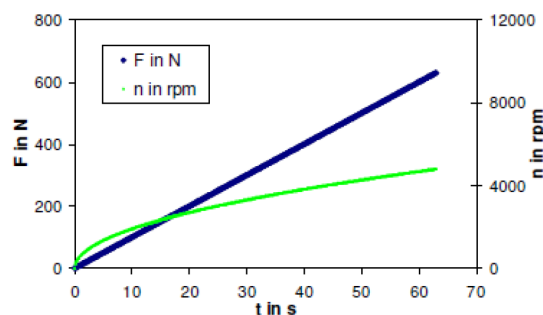
TABLEAU 2.1 – Résultats essais de pelages sur quatre bandes adhésives.

Méthodes quantitatives

Les méthodes quantitatives sont celles qui permettent d'avoir une valeur mesurée de l'énergie d'adhésion [72]. On travaille avec deux méthodes très distinctes.



(a) Force centrifuge pour une vitesse linéaire



(b) Force centrifuge pour une vitesse élevée à sa racine carrée

FIGURE 2.2 – Évolution de la force centrifuge en fonction de la vitesse de rotation. Courbes extraites de [3].

Méthode de centrifugation

La première est la méthode dite de centrifugation. Les mesures sont faites au Laboratoire d'Expertise (LE) qui est un service de la Direction Technique et Numérique (DTN) au CNES. Cette méthode est un essai d'adhérence qui utilise la force centrifuge pour arracher la couche mince de son substrat. L'échantillon est collé à un plot, vissé dans une masselotte et ensuite placé dans un appareil qui le fait tourner à une vitesse contrôlée, à une distance r de l'axe de rotation [77]. L'équation pour obtenir la valeur de la force centrifuge exercée est la suivante :

$$F_c = m\omega_{rot}^2 r \quad (2.1)$$

avec m la masse du corps entraîné en rotation et ω_{rot} la vitesse de rotation.

Le principe est le même que celui des essais sur les astronautes avant leur départ en mission à l'ISS. En connaissant leur poids, la vitesse de rotation et le rayon de la centrifugeuse, une simulation de la force de poussée lors de l'arrachement peut être faite. Plus les variables sont connues et fixées et plus l'évolution de la force durant l'essai est aisément contrôlable. La masse est ajustée selon les mesures grâce à la masselotte, et le rayon de la centrifugeuse est toujours fixe. Pour avoir un effet sur la force appliquée, ce

sera donc la vitesse de rotation qui sera modifiée [3].

La figure 2.2 montre l'augmentation polynomiale de la force centrifuge avec une vitesse de rotation linéaire : cela est dû à l'élévation au carré dans la formule (2.1). Inversement, pour obtenir une force évoluant linéairement en fonction du temps, la vitesse suit une évolution semblable à celle de la fonction racine carrée au cours du temps.

Grâce à la force centrifuge mesurée, la contrainte de traction notée σ_t peut être calculée [80, 81] :

$$\sigma_t = \frac{F_c}{A} \quad (2.2)$$

avec A l'aire où l'échantillon est directement collé au plot.

Le système de la centrifugeuse est divisé en plusieurs cellules d'essais composées des divers éléments présentés sur les figures 2.3 et 2.4.

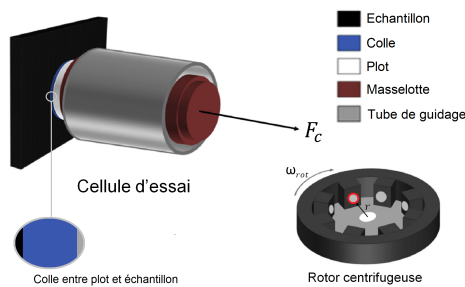


FIGURE 2.3 – Éléments de la cellule d'essai dans la centrifugeuse. L'échantillon est collé au plot relié à la masselotte, se glissant au tube de guidage. La cellule d'essai est placée au niveau du cercle rouge dans un des port échantillons du plateau rotor, qui se met à tourner, à une vitesse ω_{rot} , jusqu'à arrachement de la couche. Schéma extrait de [81].

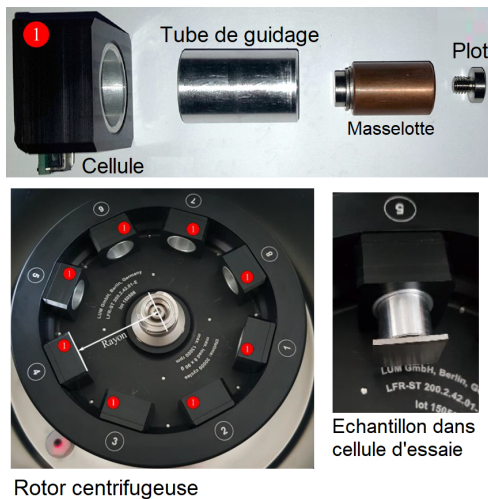


FIGURE 2.4 – Cellule d'essai et rotor utilisés au laboratoire (LE). Le tube de guidage est glissé dans la cellule du plateau rotor. C'est cette cellule qui détecte le moment de rupture. L'appareil utilisé au CNES est la centrifugeuse LUMiFrac® créée par LUM.

Les éléments sont divisés comme suit : l'échantillon que l'on souhaite étudier est attaché à un plot par une colle spécifique aux essais d'adhérence. Le plot est vissé dans une masselotte qui a pour rôle de contrôler la masse de la cellule. Le tout est glissé dans un tube qui sera placé à l'intérieur du rotor, ce dernier va tourner à une vitesse ω_{rot} , avec F_c qui augmente, jusqu'au moment de rupture de l'adhésion de la couche mince (figure 2.3). Sur la figure 2.4, on montre les photos des éléments de la centrifugeuse utilisée au CNES.

L'emplacement du tube dans le plateau rotor est appelé cellule d'essai. Elle permet de détecter le moment de rupture. La couche mince s'arrachant du substrat, le support

échantillon avec le substrat est maintenu par les bords de l'alésage et la masselotte avec la couche arrachée, vient percuter le capteur au fond de la cellule d'essai. Ce contact permet de connaître la vitesse au moment de la rupture.

Les avantages de cette méthode résident dans sa précision pour donner une valeur quantifiée de l'adhérence, ainsi que sa capacité à mesurer huit échantillons simultanément et dans les mêmes conditions. Les désavantages viennent de sa nature destructive ainsi que du caractère potentiellement intrusif du collage sur l'adhésion de notre échantillon. (Le collage est évidemment le point critique pour cette méthode.) Plusieurs questions se posent lors de cette mise en œuvre : pénétration de la colle à l'interface, contraintes générées lors de la polymérisation... L'utilisation d'un scotch à double face à la place de la colle est une des solutions envisagées pour contourner ce problème. L'appareil utilisé au CNES est la centrifugeuse LUMiFrac[®], développée par le groupe LUM [80].

Contraintes à formations spontanées

La deuxième méthode quantitative utilisée est la technique de *Contraintes à formations spontanées* qui se base sur l'application de contraintes pour arracher les films minces [73]. Cette méthode repose sur les travaux de Bagchi et al [82, 83]. Le principe consiste à provoquer des contraintes uniformes par l'ajout d'une "sur-couche". Plus l'épaisseur de la "sur-couche" est importante et plus l'énergie ajoutée augmente, provoquant une délaminéation du film. La "sur-couche" n'a généralement aucune réaction avec le film étudié, la structure originale à l'interface est conservée [83].

Les matériaux les plus fréquemment utilisés pour créer les contraintes sont le tungstène [84, 85], le chrome [86] et le nickel [79].

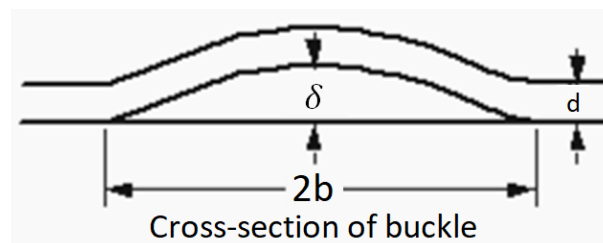


FIGURE 2.5 – Schéma d'une coupe transversale d'une boucle de déformation. Extrait de [73].

Cette technique suffit à elle-même pour un calcul de l'énergie d'adhésion mais peut également être couplée avec d'autres techniques de mesure, tel la nano-indentation [83, 84, 87, 88] ou le test au scotch [79].

Lors de la délaminéation du film, des boucles de déformation se forment spontanément à sa surface comme observé sur la figure 2.6. Ce sont ces déformations qui permettent le calcul de l'énergie d'adhésion en suivant le modèle de Hutchinson et Suo [89].

La géométrie des boucles est généralement obtenue avec un microscope à force atomique et cette géométrie est utilisée pour calculer les contraintes appliquées. Il y a deux types de contraintes : une contrainte critique notée σ_b , nécessaire à la formation des boucles et une contrainte de propagation permettant la délaminéation de la couche. Elle est notée σ_d . Chacune dépend de l'épaisseur du film d , du rayon de la boucle b et de sa hauteur δ

(figure 2.5). Elles sont calculées par les équations suivantes :

$$\sigma_b = \frac{\pi^2 E}{12(1-\nu^2)} \left(\frac{d}{b}\right)^2 \quad (2.3)$$

$$\sigma_d = \sigma_b \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\delta}{d}\right)^2 + 1 \right] \quad (2.4)$$

Finalement l'énergie d'adhésion nécessaire à l'arrachement s'obtient avec l'équation suivante :

$$\Gamma(\psi) = \left[\frac{(1-\nu^2)d}{2E} \right] (\sigma_d - \sigma_b)(\sigma_d + 3\sigma_b) \quad (2.5)$$

avec E le module d'Young du matériau étudié et ν son coefficient de Poisson.



FIGURE 2.6 – Images des boucles formées sur trois couches de WTi (250 nm d'épaisseur), elles-mêmes déposées sur du silicium (image obtenue par microscopie confocale à balayage laser).

Cette méthode donne une valeur précise de l'énergie d'adhésion et peut être utilisée sur des épaisseurs très fines. L'inconvénient est que sans une réaction entre la "sur-couche" et le film étudié, il n'y a pas d'apparition des boucles de déformation, et par conséquent, il est impossible d'obtenir les résultats voulus. Dans ce cas, des mesures par nano-indentation peuvent être faites.

Cette technique permet de faire des mesures locales sur les échantillons. Diverses boucles sont étudiées, et les résultats sont données par une analyse statistique des valeurs.

La méthode est utilisée au laboratoire *Erich Schmid, Institut of Materials Science* par l'équipe de la Professeur Dr. Megan Cordill. Des travaux en commun entre les deux laboratoires ont déjà eu lieu sur des échantillons en alliage de tungstène [90]. Nous pourrions alors faire un nouvel échange de nos échantillons pour une corrélation entre la méthode APiC et leurs mesures d'adhésion.

Nano-indentation

Pour un calcul de l'énergie d'adhésion, la méthode *contraintes à formation spontanée* utilise les dimensions des boucles formées lors de la délamination de la couche par effet de contrainte. Dans le cas où aucune réaction n'a lieu avec la "sur-couche", les couches sont indentées afin de former des cloques, ou "*blister*", permettant de calculer l'énergie d'adhésion de manière analogue aux précédents cas.

L'indentation est appliquée perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Des fissures apparaissent dans la couche, formant une cloque par l'effet d'une force critique.

Deux types de cloques peuvent être formées : "pinned" ou "unpinned". Un schéma d'une coupe transversale de deux types de cloques est présenté sur la figure 2.7.

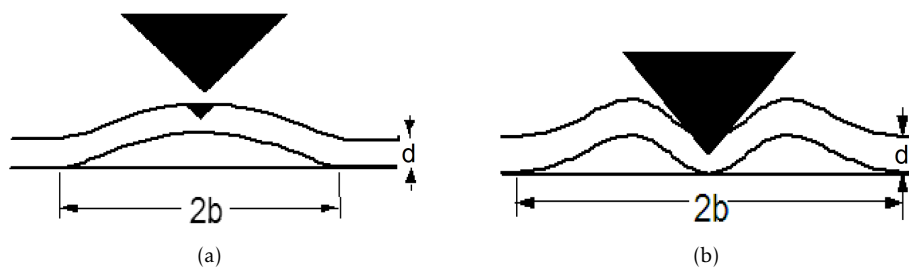


FIGURE 2.7 – Schémas d'une coupe-transversale pour deux types de cloques obtenus par nano-indentation. (a) "Unpinned" et (b) "Pinned".

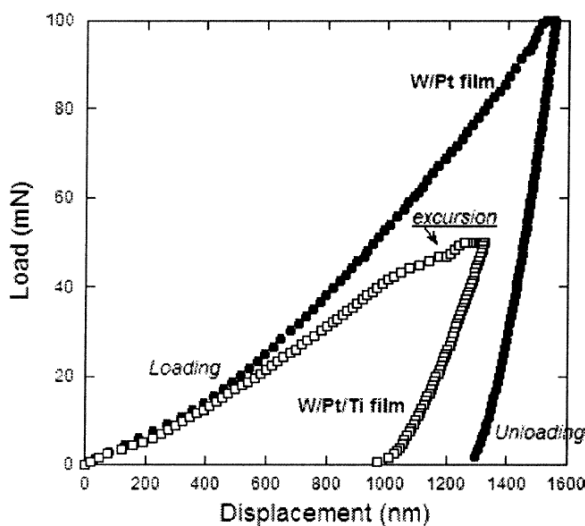


FIGURE 2.8 – Courbes de profondeur de pénétration en fonction des charges pour W/Pt et W/Pt/Ti. Le phénomène nommé "excursion" indique que la couche W/Pt/Ti a été percée et forme une cloque "pinned". Pour W/Pt, la cloque est "unpinned".

La cloque "pinned" se forme quand la pointe d'indentation est encore en contact avec le film. Ce phénomène signifie qu'une délamination de la couche au niveau de l'interface a eu lieu, suivie d'une rupture du film. Les dimensions des cloques sont utilisées pour le calcul de l'énergie d'adhésion. Il est, dès lors, important de déterminer le type de cloque étudié, sachant que les facteurs pris en compte peuvent varier selon le cas formé. Cette détermination commence généralement par la mesure du déplacement de la pointe en fonction de la force critique appliquée par indentation. Nous utilisons l'exemple de deux empilements de couches : tungstène/platine et tungstène/platine/titane, les deux déposés sur un substrat en silice. Le premier empilement a donné, par nano-indentation, des cloques "unpinned" et le deuxième des cloques "pinned" [91].

La figure 2.8 montre une courbe de profondeur de pénétration en fonction des charges appliquées aux deux empilements. Des forces maximales entre 50 et 100 mN sont appliquées aux deux couches qui ont un déplacement total compris entre 1,3 et 1,5 μm . Le phénomène nommé "excursion", montré uniquement pour W/Pt/Ti, représente le moment de perçage du film, ainsi que la délamination de la couche. L'absence de ce moment pour W/Pt, signifie que la cloque obtenue est "unpinned". Les coupes transversales des cloques sont ensuite étudiées afin de déterminer les dimensions formées. Des exemples sont montrés sur les figures 2.9 et 2.10. Une forme triangulaire

est généralement obtenue pour une cloque "unpinned", contrairement au cas "pinned" où les formes sont plutôt arrondies. En étudiant ces formes, on confirme les facteurs à prendre en compte pour le calcul de l'énergie d'adhésion.

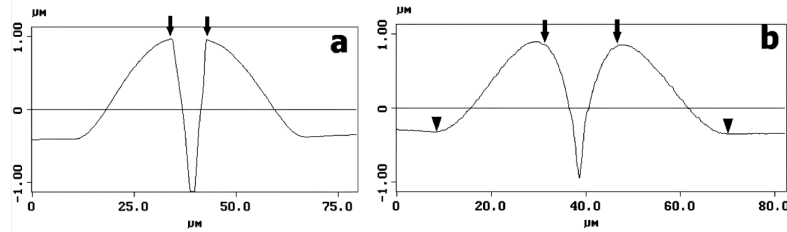


FIGURE 2.9 – Analyse des dimensions des cloques par microscope à force atomique (AFM). **a** "unpinned" (W/Pt). **b** "pinned" (W/Pt/Ti).

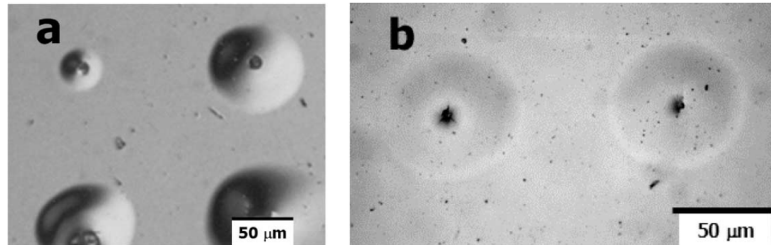


FIGURE 2.10 – Images des deux types de cloques obtenues par nano-indentation **a** "unpinned" (W/Pt). **b** "pinned" (W/Pt/Ti). (Image obtenue par micrographie optique utilisant une lumière polarisée).

L'indentation provoque la délamination de la couche, le modèle de Hutchinson et Suo, pour le calcul des contraintes, peut donc être utilisé [89].

Nous devons calculer les mêmes contraintes que pour la méthode *contraintes à formation spontanée*, seulement cette fois elles dépendent des dimensions des cloques. Nous avons la contrainte critique σ_b responsable de la formation des cloques :

$$\sigma_b = \frac{\mu^2 E}{12(1-\nu^2)} \left(\frac{d}{b} \right)^2 \quad (2.6)$$

Avec E et ν le module de Young et le coefficient de Poisson. La valeur du facteur μ^2 dépend du type de cloque formé (ces valeurs sont données sur le tableau 2.2). Les valeurs b et d sont le rayon de la cloque et l'épaisseur de la couche (voir figure 2.7). La deuxième contrainte à calculer est la contrainte de propagation σ_d :

$$\sigma_d = \sigma_b \left[c_1 \left(\frac{\delta}{d} \right)^2 + 1 \right] \quad (2.7)$$

De ces contraintes dépend l'énergie de régime permanent Γ^* :

$$\Gamma^* = \frac{(1-\nu^2)d\sigma_d^2}{E} \quad (2.8)$$

On peut alors calculer l'énergie d'adhésion à l'interface [91-93] :

$$\Gamma(\psi) = c_2 \Gamma^* \left[1 - \left(\frac{\sigma_d}{\sigma_b} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

Les facteurs c_1 et c_2 sont indépendants du matériau étudié, leurs valeurs sont données dans le tableau suivant :

Cloque	μ^2 [91]	c_1 [94]	c_2 [89]
"Pinned"	14.68	$0.24(1 + \nu) + 0.22(1 - \nu^2)$	$[1 + 0.9(1 - \nu)]^{-1}$
"Unpinned"	42.67	-	-

TABLEAU 2.2 – Tableau des facteurs permettant le calcul de l'énergie d'adhésion à partir de la dimension des cloques formées.

Les calculs pour l'adhésion dépendent également de l'angle de phase de l'indentation ψ . Lorsque cet angle a une valeur égale à 0° , l'énergie de l'adhésion est entièrement calculée pour des forces normales, on parle alors de mode I. Dans le cas contraire, le mode I est calculé à partir de l'énergie $\Gamma(\psi)$:

$$\Gamma_I = \frac{\Gamma(\psi)}{1 + \tan^2 \left[(1 + \tilde{\lambda}) \psi \right]} \quad (2.10)$$

Avec, $\tilde{\lambda}$ un paramètre de matériau d'une valeur proche de 0.30. Pour les exemples de couches données, nous calculons les énergies suivantes :

- Pour W/Pt : $\Gamma(\psi) = 0.4 \text{ J/m}^2$ et $\Gamma_I = 0.2 \text{ J/m}^2$
- pour W/Pt/Ti : $\Gamma(\psi) = 1.8 \text{ J/m}^2$ et $\Gamma_I = 1 \text{ J/m}^2$

L'énergie d'adhésion est souvent donnée en faisant une analyse statistique sur plusieurs points de mesure. L'utilisation d'une pointe très fine pour créer les cloques font de cette technique une méthode de mesure locale de l'adhésion.

2.1.3 Recherche de compatibilité entre les méthodes

Dans l'objectif de faire une quantification de l'énergie d'adhésion grâce à la méthode APiC, une confrontation doit être faite entre les valeurs du coefficient de réflexion, obtenues par mesure acoustique, et celles de l'énergie d'adhésion, obtenues grâce aux méthodes de mesure d'adhérence. Étant donné que les mesures acoustiques sont non destructives, une même couche mince peut être d'abord étudiée par APiC puis par l'une des méthodes citées en 2.1.2. Les échantillons déposés doivent être pour cela compatibles à chaque type de mesure.

Chaque méthode utilise une caractéristique physique de la couche mince pour connaître son adhérence : de fait, il est nécessaire que certains critères soient respectés, car dans le cas contraire, cela pourrait contrarier la réalisation des mesures acoustiques et mécaniques sur un même échantillon.

Le tableau 2.3 fait un récapitulatif de ces contraintes rencontrées pour une corrélation entre l'APiC et les méthodes destructives utilisées.

Méthodes	Avantages	Contraintes
APiC	-Non destructive -Mesures locales -Tout type de matériau -Compatibles aux milieux complexes (multicouches)	-Épaisseur ($< 2 \mu m$) -Nécessite d'une couche ou d'un substrat absorbant -Semi-quantitatif
Test au scotch	-Tout type de matériau -Toute épaisseur	-Cas simple uniquement : couche / substrat -Qualitatif
Centrifugeuse	-Utilisée au CNES	-Grande épaisseur (μm) -Semi-quantitatif -Interaction chimique / mécanique avec la colle
Contraintes par superposition	-Quantitatif -Toute épaisseur	-Ajout d'une couche contrainte pour délamination de la couche -Uniquement avec certains types de matériaux
Nano-indentation	-Quantitatif	-Nécessite formation des cloques

TABLEAU 2.3 – Récapitulatif des méthodes de mesure d'adhérence utilisées avec leur avantages et inconvénients d'utilisation.

Pour donner des exemples, nous savons que le scotch ne peut être utilisé que sur le cas simple : couche/substrat. En revanche, il n'y a pas de véritable contrainte qui empêcherait une bonne corrélation avec l'APiC. Le seul problème vient du fait que le test au scotch ne donne pas de valeurs de l'énergie d'adhésion.

Pour les mesures en centrifugeuse, des substrats trop minces risquent de se rompre directement lors des essais, ce qui ne permettrait pas d'obtenir des résultats exploitables. L'une des premières solutions est de travailler avec des substrats épais. Par conséquent, un substrat de silicium [100] à 700 μm d'épaisseur est utilisé. Des essais ont été réalisés avec succès en collant une contreplaque aluminium sous le substrat afin de le rigidifier. Un autre problème vient du collage de la masselotte sur la couche mince de l'échantillon avec le risque d'une interaction entre la colle et le matériau. Ce collage demande un temps de polymérisation de plusieurs jours à température ambiante ou de quelques heures à 60 °C. Ce collage peut être intrusif et affecter l'interface dépôt/substrat en générant des contraintes internes. Le temps de réticulation étant très long, des échanges thermiques ou chimiques peuvent se produire avec le matériau et arriver au niveau du substrat. Le choix d'un matériau approprié est très important.

Finalement, la principale difficulté avec les contraintes par superposition vient du fait qu'il ne peut pas y avoir une réaction spontanée avec tout type de matériau. Il est nécessaire de travailler avec un matériau dont les boucles par contraintes peuvent être obtenues et qui a également une bonne réponse acoustique.

Afin d'obtenir des mesures acoustiques exploitables, il est préférable de travailler sur des métaux opaques avec une bonne réponse acoustique. Lors des précédents travaux, le CNES a envoyé des couches minces en nickel pour être étudiées acoustiquement. C'est un matériau avec une bonne génération acoustique. L'épaisseur des dépôts étudiés s'est

située aux alentours de 200 nm, ce qui facilite l'extraction du coefficient de réflexion. En effet, plus les échos sont nombreux dans une unique mesure, plus l'extraction est précise.

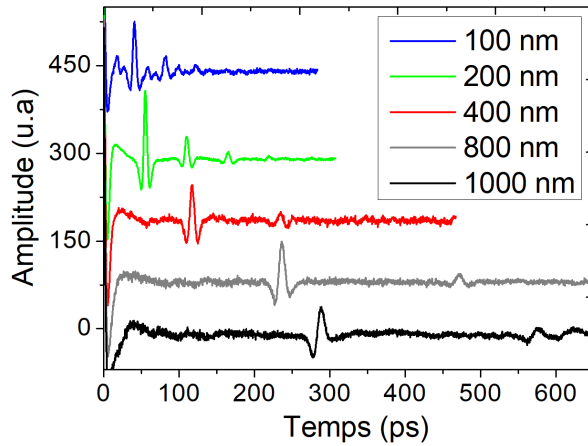


FIGURE 2.11 – Écho(s) mesuré(s) dans le nickel sur un substrat de silicium, en fonction de l'épaisseur de la couche. Pour des épaisseurs assez faibles (100 nm), il y a des échos supplémentaires par effet de diffusion électronique [95]. Pour les grandes épaisseurs, les échos acoustiques sont plus difficiles à détecter suite à l'atténuation de l'onde dans la couche.

Sur la figure 2.11 nous voyons des échos acoustiques de cinq échantillons avec une couche de nickel d'épaisseur différente déposée sur un substrat en silicium.

Le premier signal en partant du haut a été mesuré sur une couche d'environ 121 nm d'épaisseur. On observe une première anomalie à 20 ps. Cette valeur correspond à la moitié du temps de vol ($T_{vol} = 40 \text{ ps}$) mesuré sur l'amplitude maximale du signal. Ce type de déformation est souvent lié à une diffusion électronique [95]. Les électrons excités par l'impulsion laser peuvent transporter l'excès d'énergie à l'autre extrémité de la couche avant de céder leur énergie au réseau. Un champ de déformation acoustique est alors créé à l'interface avec le substrat et se déplace dans le sens opposé de la déformation principale, créée à la surface libre. Le premier écho mesuré a donc fait un simple aller entre l'interface et la surface.

Nous avons ensuite deux signaux avec des épaisseurs qui facilitent les mesures acoustiques. A 200 nm quatre échos sont parfaitement visibles, pour 400 nm, l'onde acoustique commence à être entièrement dissipée après le deuxième écho.

Finalement, pour des épaisseurs proches du micromètre, il est plus difficile d'extraire plus de deux échos. L'onde acoustique met beaucoup plus de temps à faire un aller-retour entre la surface et l'interface. L'utilisation d'une fenêtre temporelle bien plus grande pour détecter le premier écho devient donc primordiale. Un troisième écho est quasiment indétectable car le matériau est de retour dans son état d'origine avant la fin du troisième aller-retour. Dans le cas du nickel à 800 nm, le deuxième écho est encore visible. On observe un élargissement de l'écho dû à l'atténuation acoustique dans le métal et à une diffusion électronique. Le premier écho de la couche à 1000 nm d'épaisseur est encore mesurable, bien qu'il commence à avoir une forme asymétrique, certainement due à une diffusion thermique [95]. Un changement de température en tout point de la couche mince crée un champ acoustique qui se déplace dans les deux directions et donc qui n'est plus symétrique. L'extraction des valeurs acoustiques avec deux échos est moins précise.

Pour la suite de l'étude, nous allons travailler avec des échantillons composés d'une unique couche de nickel, avec, pour la plupart des cas, une épaisseur autour de 200 nm.

Nous allons également faire des mesures sur des épaisseurs proches du micromètre. Le nickel est un matériau absorbant, il a une bonne génération acoustique, la détection des échos sera faite sans les contraintes liées à la diffusion électronique, ou à l'atténuation acoustique.

Nous avons vu le protocole pour obtenir une quantification de l'adhésion grâce à la technique APiC, ainsi que les diverses techniques destructives auxquelles cette dernière sera confrontée. Grâce à la mise en évidence de caractéristiques nécessaires aux échantillons pour être compatibles aux deux types de méthodes, nous pouvons maintenant essayer d'obtenir une série d'échantillons identiques, avec une modification partielle de l'adhésion, afin de comparer ces méthodes.

2.2 Concevoir des échantillons à adhésion variable

A la lumière de nos connaissances sur le type d'échantillons utilisés pour cette étude, il nous faut voir les différentes techniques pour obtenir une variation de l'adhésion sans modifier les caractéristiques du matériau étudié. En effet, pour obtenir une bonne quantification de l'adhésion, il nous faut travailler sur différents groupes de couches minces avec des structures identiques mais dont seule l'adhésion varie entre chaque échantillon.

Dans un premier temps, nous regarderons les méthodes de dépôts disponibles à l'IEMN ainsi que leurs impacts sur l'adhésion des couches.

Après avoir apporté quelques généralités sur ces différentes techniques, nous présenterons ensuite les pistes suivies pour obtenir cette modification de l'adhésion, qui doit être contrôlée et reproductible, allant des différents types de dépôts jusqu'à l'implantation ionique, qui possède la capacité de renforcer l'adhésion de la couche mince sur son substrat. Chaque piste explorée donnera des séries de plusieurs échantillons similaires avec une adhésion différente, nous permettant d'obtenir une statistique de mesure. Ceci montre l'intérêt de travailler avec des cas reproductibles.

Finalement, on présentera les méthodes d'affaiblissement de l'adhésion choisies pour la suite de l'étude ainsi que tous les matériaux utilisés.

2.2.1 Techniques salle blanche pour couches minces

Plusieurs méthodes de dépôt existent afin d'obtenir des couches minces [96]. Chaque méthode a ses propres caractéristiques et le choix d'utilisation dépend de plusieurs facteurs. Les contraintes résiduelles, la pureté du matériau, sa porosité et bien sûr l'adhérence de la couche sur le substrat sont quelques exemples des critères à prendre en compte. Il existe deux groupes dans la catégorie *dépôt sous vide* :

1. Physical vapor deposition (P.V.D);
 - Évaporation (conditions diverses);
 - Pulvérisation (conditions diverses);
2. Chemical vapor deposition (C.V.D);
 - Croissance thermique
 - Croissance thermique assistée par plasma (P.E.C.V.D)

Les méthodes utilisées pour cette thèse sont celles disponibles à l'IEMN et seront décrites en détails par la suite. Les autres ne seront pas abordées.

Évaporation sous vide

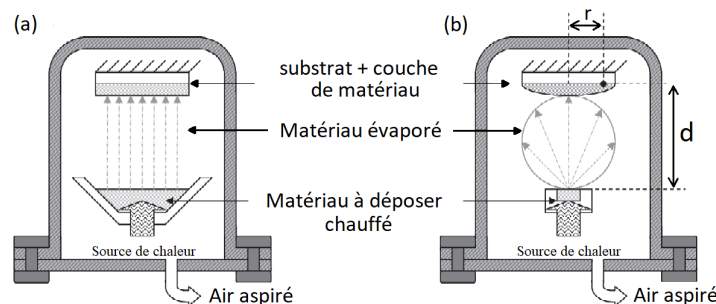


FIGURE 2.12 – Principe de dépôt d'évaporation : (a) source étendue, (b) source ponctuelle. Extrait de [97].

L'évaporation sous vide est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux [96]. Elle consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer, en particulier à une température à laquelle il y a une pression de vapeur appréciable pour son évaporation : les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique afin que leur énergie vibratoire dépasse leur énergie de liaison ce qui provoque l'évaporation [98]. Le dépôt est réalisé sous un bon vide d'une pression souvent comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} torr, ce qui empêche les atomes évaporés de subir des collisions avec le gaz résiduel et limite la contamination des couches déposées. Les particules de vapeur se déplacent en ligne droite sur une distance d'une dizaine de centimètres avant d'être condensées sur les substrats [99].

Les principales techniques par évaporation sous vide se différencient par le mode de chauffage du matériau. On parle alors de source à effet Joule, à bombardement électronique, à induction, laser, etc. Il n'existe pas de source universelle pouvant évaporer tous les types de matériaux. Dans certains cas, il peut y avoir des interactions chimiques entre le matériau à évaporer et ceux de la source, donnant des impuretés dans les couches déposées ou des réactions entre les sources métalliques.

Les deux techniques utilisées à l'IEMN sont le chauffage par effet Joule et par canon à bombardement électronique. La première nécessite une puissance suffisamment élevée pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. Cependant, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhésion médiocre. Au contraire, le bombardement électronique utilise une forte énergie, donnant une meilleure adhésion des métaux déposés.

Il y a une dizaine de matériaux disponibles à déposer en salle blanche, certains comme le nickel ou le titane ont une très bonne adhésion sur les substrats de type silicium, tandis que d'autres comme l'or ou le platine ont besoin d'une couche d'accroche au risque d'être arrachées à partir d'une certaine épaisseur sous l'effet des contraintes. Par exemple, une couche de platine déposée par évaporation, ne peut pas dépasser une épaisseur de 100 nm, auquel cas elle finira par se délaminer.

Pulvérisation cathodique

La pulvérisation d'un matériau cible est obtenue par une éjection des particules à la surface de la cible, bombardée par un flux de particules énergétiques [96, 100]. Le système disponible à l'IEMN utilise le procédé diode.

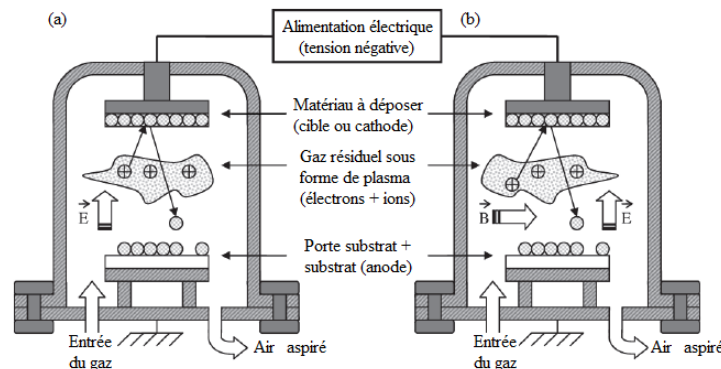


FIGURE 2.13 – Principe de dépôt par pulvérisation : (a) processus par diode ; (b) processus par magnétron. Extrait de [97]

Ce système s'appuie sur l'utilisation de la cible de pulvérisation comme d'une cathode, et le porte substrat, placé à quelques centimètres de la cathode, servira d'anode : c'est sur cette anode que l'on souhaite placer le substrat afin d'y déposer le film. Placé sous vide dans une enceinte, le champ électrique créé par une haute tension entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (généralement neutre, tel l'Argon) formant ainsi un plasma. Les ions positifs présents dans le plasma sont attirés par la cathode, et par transfert de quantité de mouvement, pulvérisent les atomes de la cible. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles se diffusent dans toute l'enceinte et une partie finit par se condenser sur le substrat, formant ainsi le dépôt voulu.

Le champ électrique appliqué sur les deux électrodes peut être continu (on parle alors de procédé diode D.C) ou alternatif (qualifié dans ce cas de procédé diode par Radio-Fréquence, utilisé dans le cas des matériaux conducteurs) [96]. Il existe d'autres techniques de dépôt par pulvérisation, tel que le procédé triode qui consiste à émettre des électrons accélérés dans un champ électrique créé par une anode en chauffant un filament de tungstène à une température de 2500 °C. Une autre technique est le procédé magnétron, où le flux d'ions générés est confiné à l'aide d'un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique, lui-même créé par des aimants placés aux alentours du métal. Cela permet d'améliorer le rendement de la méthode de dépôt.

Le matériau déposé passant en phase vapeur suite à un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques avec une faible porosité et une bonne adhérence. Les paramètres gouvernant le dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- La pression de gaz partiel
- La puissance appliquée sur la cible
- La tension de polarisation du porte-substrat
- La densité du courant

La modification de l'un de ces paramètres peut avoir une influence sur l'adhésion du dépôt mais également sur la composition du matériau déposé.

Au-delà des techniques de dépôts, il existe d'autres moyens pour influencer l'adhésion d'une couche mince. Nous allons les présenter dans la suite :

Implantation ionique

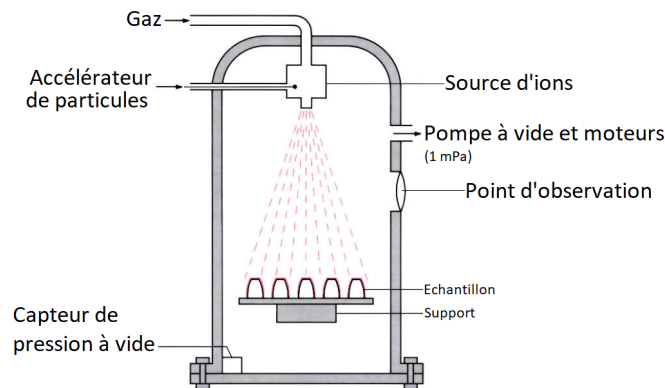


FIGURE 2.14 – Système pour une implantation ionique.

L'implantation ionique est une technique basée sur le bombardement ionique continu ou périodique. La technique a été initialement utilisée afin d'obtenir une modification de la conductivité électrique des semi-conducteurs (dopage). Aujourd'hui elle sert aussi à modifier les propriétés physiques, chimiques ou électroniques d'un matériau. C'est en 1964, que l'on remarque une possibilité d'amélioration de l'adhérence des films minces, par bombardement ionique [57, 101].

Les ions sont bombardés sur le solide en un faisceau à grande énergie, il y a donc pénétration et collision entre les atomes et les électrons du solide. Un transfert d'énergie a lieu jusqu'à ce que les ions aient traversé toute la couche ou aient retrouvé leur état initial. Cela peut être le cas lors d'un bombardement à faible énergie (quelques keV) [58].

L'équipement se compose d'une source de production d'ions, d'un accélérateur de particules et d'une chambre à cible. Les ions gagnent en énergie grâce à l'accélérateur qui utilise des propriétés électrostatiques, avant d'être bombardés dans le solide. Les énergies proposées à l'IEMN vont de 5 keV à 160 keV. La quantité de matériaux implantés, appelée la *dose*, est l'intégrale sur le temps du courant ionique. La dose maximale utilisée est de 10^{16} ions/cm².

Il existe deux versions d'implantation ionique : (a) un bombardement à base de plasma, la source d'évaporation est couplée avec un plasma réactif ou inerte; (b) un dépôt ionique à vide, le bombardement provient d'un canon à ions. Chacune de ces méthodes permet une amélioration de l'adhésion due à une éventuelle réaction entre les atomes du substrat et ceux de la couche mince [101].

Différents types des matériaux pour l'ionisation sont disponibles à l'IEMN, en voici quelques uns : Si, N, C, B, F, Ar... Nous choisissons de travailler avec des cas compatibles à ce qui a été fait dans la littérature.

Nettoyage du substrat

La nature du substrat, tout comme son état de surface, ont une importance sur les propriétés physiques du dépôt. Une bonne qualité de ce dernier est également obtenue avec un nettoyage soigné de sa surface, ce qui élimine toutes les impuretés ou graisses qui pourraient être présentes. Cela évite d'éventuels problèmes d'adhérence et assure un meilleur dépôt de la couche mince.

L'adhérence pour une couche mince dépend de la morphologie à l'interface, des réactions chimiques et de la diffusion dans la zone d'interface. Une solubilité mutuelle des deux métaux aidera à obtenir une bonne adhérence. La présence d'impuretés ou de graisses empêche les processus de réaction chimique et de diffusion. Des simples films d'hydrocarbure ou d'oxydes (d'environ 1 nm) peuvent être suffisants pour donner une mauvaise adhésion. Il existe deux traitements essentiels de nettoyage : le chimique et l'ionique.

Nettoyage chimique

Il est opéré sur deux bains de solvants organiques activés sous ultrasons. Il permet d'éliminer les contaminations organiques : poussières, graisses, résine...

Nettoyage ionique

Il s'agit d'un bombardement ionique sous vide qui utilise un plasma (généralement d'argon) pour éliminer toute contamination résistante au nettoyage chimique. Il est important d'utiliser de l'argon très pur avec une grande vitesse de pompage. En effet, si le bombardement est fait avec des ions réactifs, il risque d'y avoir un dépôt important d'oxydes sur la surface à nettoyer, ce qui annule l'intérêt du processus.

Le nettoyage ionique est celui qui sera utilisé dans la suite des travaux pour obtenir une amélioration de l'adhésion.

Nous avons vu les différentes techniques de dépôt et leur influence sur l'adhérence d'une couche mince. En comprenant leur fonctionnement, nous pouvons jouer sur ces différents aspects pour avoir un contrôle de l'adhésion et donc obtenir une graduation de cette dernière sur différents échantillons. Les différentes pistes suivies sont présentées dans la partie suivante.

2.2.2 Contrôle de l'adhésion

Pour cette étude, nous devons obtenir une série d'échantillons identiques en tous points mais avec une variation au niveau de l'adhésion. Chacun des échantillons doit être compatible avec la méthode APiC et les techniques destructives. Nous avons choisi de travailler particulièrement avec des couches de nickel d'environ 200 nm, mais nous allons également étudier des couches de 400, 800 et 1000 nm. Tous les échantillons seront déposés en salle blanche, à l'IEMN. Plusieurs pistes sont explorées pour contrôler l'adhésion à chaque dépôt.

Adhésion entre matériaux

Dans le monde des couches minces, il y a des matériaux qui ont une meilleure adhésion entre eux que d'autres. Nous avons choisi de travailler avec du nickel sur des

substrats en silicium [100], car ces deux matériaux ont par nature une bonne adhésion. C'est également le cas du nickel avec du titane ou du chrome. En revanche, d'autres matériaux ont une accroche beaucoup plus faible, on peut notamment penser au platine, au palladium et tout particulièrement à l'or, qui est connu pour avoir une très mauvaise adhérence spécialement sur un substrat en silicium. Pour des dépôts en or, il est commun d'ajouter une couche d'accroche (généralement du titane) pour faire tenir le matériau. L'une des pistes qui a été explorée représente l'inverse d'une couche d'accroche : on dépose une fine couche d'un matériau qui adhère très mal avec le silicium (ici de l'or) avant d'ajouter la couche de nickel. L'adhésion est ainsi affaiblie. Afin de déterminer l'épaisseur idéale de la couche d'or, plusieurs essais ont été faits, permettant de synthétiser les résultats. Pour des mesures APiC, il est préférable qu'elle soit de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour limiter son influence sur les signaux acoustiques mesurés.

Type de dépôt : évaporation ou pulvérisation

Dans la salle blanche de l'IEMN, une couche mince de nickel peut être déposée soit en évaporation, soit en pulvérisation. La méthode de dépôt viendra jouer un rôle sur l'adhésion. En effet, le nickel déposé par pulvérisation accroche mieux au substrat et peut monter en épaisseur jusqu'au micromètre. Au contraire, le nickel déposé par évaporation ne pourra pas dépasser les 400 nm sans être délaminé dû à des effets de contraintes. Il en va de même pour une couche d'or. Le matériau est également présent dans les deux techniques de dépôt, mais est connu pour mieux accrocher au substrat quand il est déposé par pulvérisation. Afin de comparer l'adhérence obtenue selon le type de dépôt, nous avons déposé une fine couche d'or (20 nm environ) sur deux substrats identiques avec les deux méthodes.

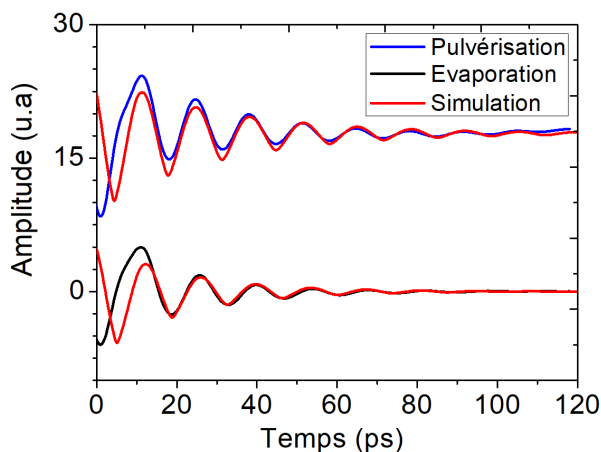


FIGURE 2.15 – Signaux acoustiques (type *ringing*) mesurés sur deux couches fines d'or déposées par pulvérisation et évaporation. L'atténuation est plus importante sur le *ringing* de la couche d'or déposée par évaporation, ce qui montre une meilleure adhésion. Les simulations des signaux ont permis de quantifier cette adhésion à partir du coefficient de réflexion. Les caractéristiques optiques de l'or utilisées pour les simulations sont données dans l'annexe A.

La figure 2.15 montre les signaux mesurés avec l'APiC avec une longueur d'onde de 800 nm sur les deux couches. Le signal acoustique d'une fine épaisseur d'or met en évidence un effet de *ringing* dont l'atténuation en fonction du temps dépend de son état d'adhésion (1.3.1). Le contact avec le substrat agit comme un amortisseur. Pour une interface entre une couche d'or et un substrat en silicium, la valeur du coefficient de réflexion d'une adhésion parfaite vaut : $r = -0.52$. Grâce aux simulations, nous pouvons obtenir cette valeur pour chaque mesure. La couche d'or déposée par évaporation a

un coefficient de réflexion égale à : $r = -0.53$. Pour celle déposée par pulvérisation on obtient : $r = -0.64$. Nous pouvons alors confirmer que le cas de la pulvérisation, où l'on mesure également les oscillations les moins atténuées, donne la couche avec l'adhésion la plus faible. La couche d'or déposée par évaporation semble quant à elle plus résistante. Ces résultats sont contraires à ce qui peut être lu dans la littérature, mais permettent de confirmer l'influence du type de dépôt sur l'adhésion des couches minces en fonction du matériau. Nous pourrions exploiter ce paramètre par la suite.

Contamination

La pureté de la surface du substrat est essentielle pour éviter tout problème d'adhésion. La présence d'impuretés ou d'oxydes peuvent intervenir dans la réaction chimique avec le matériau déposé. Il existe pour cela plusieurs types de nettoyage avant dépôt (2.2.1). Le bombardement par ions d'argon est une des méthodes disponible à l'IEMN, et celle que nous choisissons d'utiliser pour améliorer l'adhésion des dépôts. En contaminant volontairement le substrat, puis en effectuant un nettoyage avant dépôt, une variation de l'adhésion des échantillons déposés est obtenue. Afin que cette variation soit contrôlée et reproductible, plusieurs paramètres doivent être pris en compte. Nous pouvons par exemple faire varier la quantité de la contamination déposée à la surface du substrat, ainsi que le temps de bombardement ionique permettant l'élimination de ces impuretés. En faisant un groupe d'échantillons avec un même type de contamination, chacun pourra être nettoyé pendant une durée t différente, donnant ainsi une adhésion graduelle en fonction de la quantité d'impuretés qui a été éliminée. Nous pourrions recommencer le même protocole avec des contaminations plus résistantes aux ions d'argon.

Implantation ionique

L'implantation ionique est une méthode qui a été longuement étudiée dans le but d'améliorer l'adhésion entre deux couches [58]. De nombreux travaux ont été publiés sur différents types de matériaux avec divers ions implantés [56, 102]. Parmi ces études beaucoup portaient sur des couches d'or à épaisseur variable (et aussi sur une fine couche de nickel) sur des substrats différents. Le tableau 2.4 montre certains des travaux qui ont été publiés avec à chaque fois un ion différent.

Référence	[56]	[103]	[104]	[105]	[106]
Matériau	Au	Au	Au	Au	Ni
Épaisseur (nm)	15 - 24	70 - 300	150	150	30
Nature substrat	Si	SiO ₂ /Si	C	PTFE	C (verre)
Ions	He	Ga	Xe	N	Si
Énergie (keV)	2500	30	100	160	55
Doses (<i>ions/cm</i> ²)	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶	10 ¹⁷

TABLEAU 2.4 – Tableau des travaux bibliographiques sur l'amélioration de l'adhésion par implantation ionique sur différents matériaux.

On notera également que l'énergie et les doses utilisées varient d'une publication à une autre. En se concentrant sur les travaux de Shukla et al. [103], qui ont travaillé avec des ions de gallium sur des couches d'or épaisses, on peut noter que l'adhésion peut

varier selon l'énergie et les doses utilisées.

La figure 2.16 montre l'étude de l'adhésion d'une couche d'or sur un substrat silice/silicium en faisant varier soit l'énergie, soit la dose. L'adhérence est mesurée en utilisant le test au scotch. Ces travaux montrent que pour une faible énergie (20 keV) et en augmentant les doses de l'implantation, il n'y a plus d'amélioration de l'adhésion. En revanche, pour une dose fixe, augmenter l'énergie d'implantation semble donner de meilleurs résultats jusqu'à arriver à un point stable.

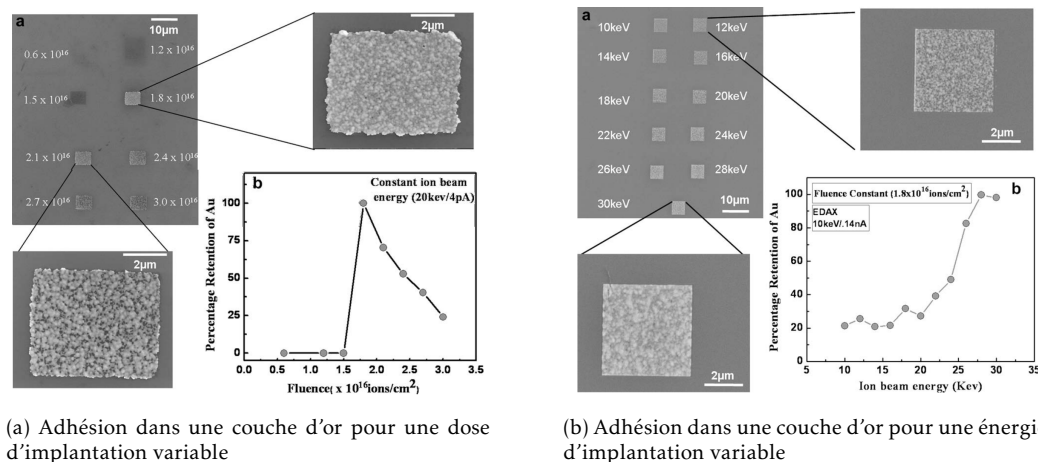


FIGURE 2.16 – Variation de l'adhésion d'une couche d'or après implantation ionique selon les doses ou l'énergie utilisées. Les images en **a** montrent les photos des couches d'or restant sur le substrat après arrachement par test au scotch, les courbes en **b** montrent le pourcentage de la couche d'or arrachée en fonction des caractéristiques de l'implantation. Courbes extraites de [103].

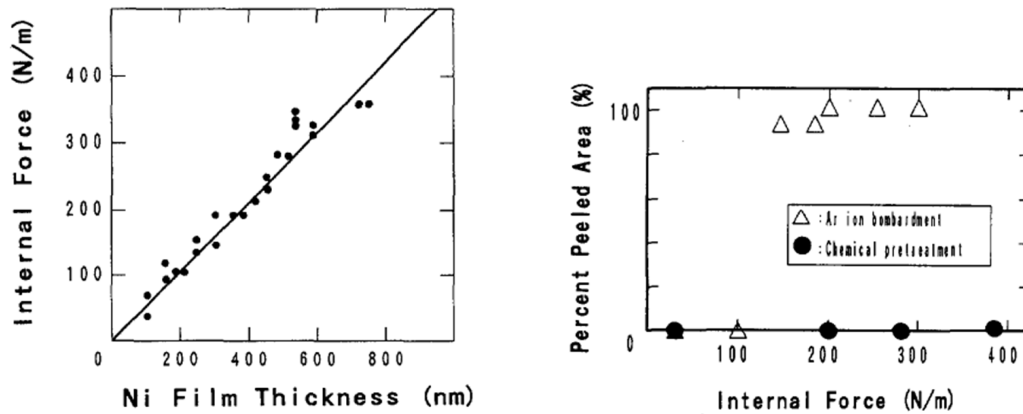
En s'appuyant sur ces travaux, nous avons décidé de travailler sur des fines couches d'or que l'on peut implanter avec des ions d'azote ou silicium (les autres ions utilisés en littérature ne sont pas disponibles à l'IEMN). Nous avons décidé d'étudier l'impact sur l'adhésion de l'implantation ionique en variant soit son énergie, soit sa dose. Pour l'équipement disponible à l'IEMN, il y a un seuil d'énergie et de dose à ne pas dépasser.

Contraintes

Les travaux de Kondo et al. [79] ont mis en évidence l'affaiblissement de l'adhésion d'une couche mince dû aux contraintes internes. En déposant une couche de nickel à épaisseur variable, des contraintes internes se forment et se transmettent dans la couche inférieure. Dans les travaux de Kondo et al. il s'agit d'une propagation des contraintes du nickel à la couche de titane, déposée sur un substrat en silicium.

Sur la figure 2.17, nous pouvons voir que ces contraintes peuvent varier selon l'épaisseur du nickel et que cela a un effet sur l'affaiblissement des couches de titane, qui sont ensuite arrachées par test au scotch. Ces travaux permettent de voir non seulement l'influence des contraintes sur l'adhésion mais également l'importance des différents types de nettoyage utilisés sur le substrat. On peut remarquer, pour un nettoyage chimique, qu'aucune couche n'est arrachée malgré la forte épaisseur du nickel. En revanche, on constate que le nettoyage ionique est moins efficace car il y a un arrachement de la couche.

Il s'agit d'une piste que nous pouvons également suivre car des dépôts de nickel et titane sont disponibles à l'IEMN. On reprend l'idée d'un affaiblissement de l'adhésion avec l'ajout d'une couche cette fois de contrainte.



(a) Forces internes mesurées selon l'épaisseur du nickel.

(b) Pourcentage de la couche arrachée selon les forces internes appliquées à cause de l'épaisseur du nickel déposée.

FIGURE 2.17 – Mesures de l'adhésion du titane selon les forces internes appliquées par le dépôt de nickel. Les deux types de nettoyage sont faits sur les substrats. Courbes extraites de [79].

Grâce à des travaux bibliographiques nous avons pu trouver différentes pistes pour avoir un contrôle de l'adhésion d'une série d'échantillons similaires. Ces pistes qui ont été présentées font suite à une série d'essais pour obtenir le cas idéal de variation de l'adhésion.

2.2.3 Mise en œuvre des échantillons

Les pistes de recherche présentées ont fait l'objet de différents essais pour une optimisation des méthodes. Nous sommes parvenus à obtenir divers protocoles à suivre pour avoir un contrôle de l'adhésion qui soit reproductible. Ces pistes sont expliquées dans la suite :

1 - Avec ou sans couche d'or

On exploite l'idée d'un affaiblissement de l'adhésion en ajoutant une fine couche d'or (20 nm) entre le nickel et le silicium. Chaque échantillon avec une couche d'or ajoutée verra son adhésion s'affaiblir. De même, l'or déposé par pulvérisation adhère moins bien que celui déposé par évaporation. Dès lors, la qualité de l'adhésion dépendra de ces deux paramètres. En utilisant une couche de nickel de 200 nm ou de l'alliage nickel/chrome, de même épaisseur, l'influence de la couche d'or peut varier par une différence dans la réaction chimique entre les matériaux. Il y a donc trois facteurs influents à considérer :

- 1 Nature de la couche principale (Ni, NiCr)
- 2 L'interface Ni/Si, Au/Si (Avec ou sans couche d'or ajoutée)
- 3 Or déposé par évaporation ou pulvérisation

Il sera alors possible de créer une série d'échantillons avec six cas différents pour une même épaisseur de nickel (ou alliage de nickel).

2 - Implantation ionique

On reprend l'idée de l'affaiblissement de l'adhésion en utilisant une fine couche d'or (20 nm) déposée par évaporation entre le substrat et la couche principale. Seulement cette fois l'adhésion de l'or est améliorée grâce à une implantation ionique. En s'inspirant des différents travaux étudiés (Tab. 2.4) et des disponibilités à l'IEMN, on réalise des bombardements d'ions Si^+ et N^+ . On étudie l'impact de l'énergie, ou de la dose implantée sur l'adhésion de la couche d'or. Nous savons qu'en augmentant ces valeurs, l'adhésion ne sera pas nécessairement améliorée [103]. Nous devons tout de même obtenir une adhésion qui diffère d'un échantillon à l'autre. Une couche d'alliage de nickel de 200 nm est ensuite déposée sur le film d'or. Nous nous retrouvons avec des échantillons similaires au cas précédent, seulement cette fois la variation d'adhésion dépend des caractéristiques de l'implantation ionique. Les trois facteurs influents à considérer sont :

- 1 Type d'ions implantés (Si^+ ou N^+) : formant deux groupes d'échantillons
- 2 La dose utilisée : allant de 10^{13} jusqu'à 10^{16} ions/cm²
- 3 L'énergie utilisée : entre 110 et 160 keV.

Nous pourrions alors créer deux groupes de deux séries d'échantillons avec deux ou plusieurs cas différents, toujours avec une même épaisseur d'alliage de nickel.

3 - Contamination

Il nous est possible de modifier l'adhésion par contamination de la surface du substrat avant dépôt. L'une des idées est de laisser une simple trace de doigt. La graisse naturelle de la peau laissera la marque de l'empreinte digitale, empêchant le matériau de se déposer correctement sur le silicium. Cela formera deux zones dans un même échantillon : une zone propre (bien adhérente) et une zone contaminée (mal adhérente). Le côté mesure locale de l'APiC permettra non seulement de détecter les deux zones, mais également d'en faire une cartographie à haute résolution, permettant de retrouver la trace de doigt acoustiquement. Ces travaux seront détaillés dans le chapitre 4.

Un autre avantage de la contamination volontaire du substrat est que cela nous permet d'analyser l'efficacité du nettoyage par bombardement d'ions fait avant le dépôt. La trace de doigt déposée peut être faite avec des mains désinfectées au gel hydroalcoolique, ou qui ont été recouvertes d'une matière grasse (de la crème pour les mains par exemple). En variant le temps de nettoyage, nous obtenons plusieurs séries d'échantillons à adhésion graduelle.

4 - Affaiblissement par contraintes

Pour obtenir un affaiblissement de l'adhésion grâce aux contraintes nous suivons les travaux de Kondo et al. [79]. On essaie de créer des contraintes internes grâce à un dépôt de nickel sur une couche épaisse de titane (250 nm - 300 nm). La figure 2.17 (a) montre que les contraintes internes dans une couche de nickel augmentent linéairement avec l'épaisseur. En variant cette épaisseur entre 200 et 600 nm, on prévoit obtenir une augmentation des contraintes et donc une dégradation progressive de la qualité de l'adhésion. Cela nous permettra d'avoir une première série d'échantillons. L'ajout d'une couche de contrainte forme un empilement multicouche qui est plus complexe à étudier acoustiquement. Cela sera détaillé au chapitre 5.

Pistes	Empilement et interface affaiblie*	Paramètres variables	Série échantillons
<i>Avec ou sans couche d'or</i>	-Ni/(Au)//Si -NiCr/(Au)//Si	-Avec ou sans couche d'or -Type de dépôt	2 × 3
<i>Implantation ionique</i>	-NiCr/Au//Si	-Type d'ions -Doses -Énergies	2 × 4
<i>Contamination</i>	-NiCr//Si	-Type de contamination -Temps de nettoyage	2 × 4
<i>Affaiblissement par contraintes</i>	-Ni/Ti//Si	Épaisseur du Ni (200 - 600 nm)	1 × 5

TABLEAU 2.5 – Tableau montrant les quatre pistes de recherche étudiées ainsi que les paramètres d'influence sur l'adhésion (*l'interface affaiblie est montrée par //).

Cela nous fait un total des quatre pistes de recherche avec chacune au moins une série d'échantillons avec adhésion graduelle. Le tableau 2.5 fait un récapitulatif, par piste, des paramètres influençant l'adhésion, ainsi que du nombre de série d'échantillons qu'il est possible d'obtenir.

Ces quatre pistes vont nous permettre d'atteindre notre objectif, qui est de constituer des séries d'échantillons identiques à adhésion variable. En ajustant l'épaisseur des échantillons, nous pourrions faire des mesures acoustiques pour ensuite les envoyer au CNES ou au laboratoire du *Erich Schmid Institute of Materials Science* en Autriche pour des mesures d'adhésion destructives.

Nous allons donc travailler avec un total de quatre matériaux différents avec à chaque fois un substrat de silicium. Les valeurs optiques et acoustiques sont regroupées dans l'Annexe A.

Le protocole étant mis en place, tous les échantillons seront fabriqués dans la salle blanche de l'IEMN. Il sera ensuite possible de commencer les mesures sur le banc APiC. On fera donc un point sur la physique des mesures acoustiques ainsi que l'exploitation des signaux pour obtenir les informations recherchées.

2.3 Banc expérimental et mesures de l'adhésion

Dans cette dernière partie, nous allons reprendre en détail le montage expérimental qui est utilisé pour les mesures d'acoustique picoseconde. Après avoir montré l'instrumentation optique permettant un contrôle du laser qui génère et détecte les ondes acoustiques, nous parlerons de l'extraction du coefficient de réflexion à partir des échos et de l'impact de l'atténuation acoustique sur les valeurs mesurées. En conclusion, nous donnerons l'exemple de mesures effectuées sur un échantillon à faible adhésion.

2.3.1 Mesures acoustiques avec un laser femtoseconde

La technique acoustique picoseconde se compose d'un système pompe-sonde résolu en temps, couplé à un laser femtoseconde. Il s'agit d'un oscillateur à base d'un cristal Ti : Saphire générant des impulsions de 120 fs avec un taux de répétition de 80 MHz. L'énergie par impulsion est de quelques nanojoules et la longueur d'onde est modifiable entre 690 et 1050 nm.

Le schéma du montage est montré sur la figure 2.18. Le faisceau issu du laser est divisé en deux parties par un cube séparateur de polarisation (C.S.P), créant deux faisceaux :

- La pompe
- La sonde (moins puissante).

La pompe permet l'excitation des ondes ultrasonores dans le matériau. Elle est modulée par un modulateur acousto-optique (M.A.O) à une fréquence permettant d'améliorer le rapport *signal sur bruit* avant d'être focalisée sur l'échantillon. Le faisceau sonde est focalisé dans un cristal de BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) qui sert de doubleur de fréquence. La sonde est en retard ou en avance par rapport à la pompe car elle passe à travers un rétro-rélecteur monté sur une platine de translation (ligne à retard). L'instant d'arrivée de la sonde est contrôlé par ce dispositif. Les deux faisceaux sont focalisés au même point de l'échantillon par un objectif de microscope x20.

La détection différentielle : la sonde est séparée en deux faisceaux, le premier sert de référence sans passer par l'échantillon et le deuxième est focalisé sur l'échantillon pour s'y réfléchir et être envoyé vers une photodiode qui mesure son intensité. Une détection synchrone permet d'extraire les variations de l'intensité réfléchie dues à l'excitation de l'échantillon par la pompe.

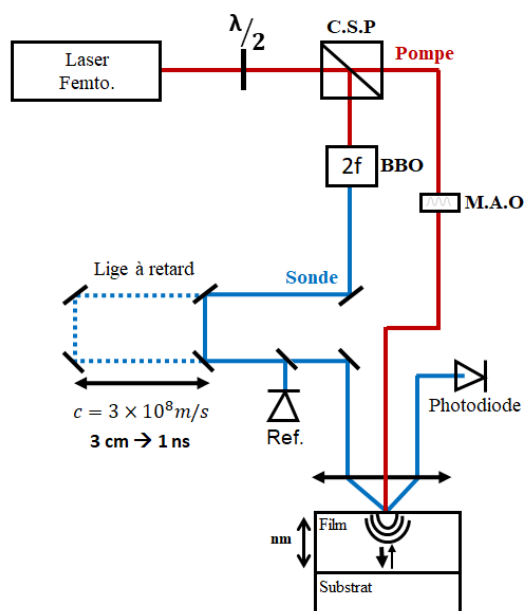


FIGURE 2.18 – Schéma du dispositif en acoustique picoseconde. Le faisceau laser est séparé en deux parties (pompe et sonde) grâce à un cube séparateur polarisant (C.S.P). Le faisceau pompe est modulé par le modulateur acousto-optique (M.A.O) puis focalisé à la surface de l'échantillon. La sonde est retardée par une ligne à retard, focalisée sur l'échantillon et renvoyée vers une photodiode. L'onde acoustique générée dans le film se réfléchit à l'interface avec le substrat, puis fait plusieurs allers-retours jusqu'à être complètement atténuée ou transmise au substrat.

La différence avec un montage classique d'Acoustique Picoseconde, vient du changement de fréquence optique de la sonde. Ce changement représente aussi une modification de la longueur d'onde du laser (et donc de sa couleur). On passe alors à l'Acoustique Picoseconde Colorée. Le diamètre du faisceau sur la surface de l'échan-

tillon est d'environ $1 \mu\text{m}$, ce qui donne à l'APIC son caractère local. La distance entre deux points mesurés peut être inférieure à $5 \mu\text{m}$, permettant des mesures très précises dans des très petites zones. Les échantillons étudiés pour cette thèse sont placés sur une platine de translation XY, pouvant se déplacer d'une distance de $\pm 45 \text{ mm}$ selon les axes X et Y. Cela nous permet d'avoir un meilleur contrôle sur la zone étudiée, ainsi que d'obtenir des cartographies acoustiques avec une très haute résolution. Ceci nous donnera l'opportunité de mesurer la variation d'adhésion dans un même échantillon, que cela soit dû à une implantation ionique ou à une contamination de la surface du substrat, avec une trace de doigt par exemple.

Pour l'ensemble des mesures nous allons régler la pompe à une longueur d'onde de 800 nm et la sonde à 400 nm , ce qui donnera un montage dit *Rouge/Bleu*.

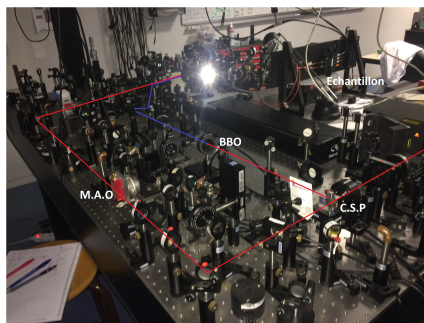


FIGURE 2.19 – Montage optique du banc Acoustique Picoseconde Colorée. Les trajets du dispositif pompe-sonde sont montrés avec l'emplacement du C.S.P, M.A.O et BBO.

2.3.2 Extraction du coefficient de réflexion

Les mesures d'adhésion se font via le coefficient de réflexion entre deux couches. Plus sa valeur mesurée est proche de -1 et plus la couche risque de se délaminer. Nous travaillons avec des couches en nickel (ou alliage de nickel) sur des substrats de silicium. Les coefficients de réflexion théoriques des matériaux utilisés dans cette thèse sont regroupés dans le tableau 2.6.

Matériau	Ni	NiCr	Au	Ti
Ni	-	-	-	-
NiCr	-	-	-	-
Au	-0.08	-0.11	-	-
Ti	-0.31	-0.28	-	-
Si	-0.47	-0.44	-0.52	-0.18

TABLEAU 2.6 – Coefficients de réflexion théoriques entre les différents matériaux. Calculs faits avec l'équation 1.11 à partir des valeurs données dans l'annexe A.

On remarquera la faible valeur pour l'interface Ni/Au (et NiCr/Au), qui rendra plus facile les mesures dans les cas Ni(NiCr)/Au/Si, car l'onde acoustique sera transmise dans sa quasi-totalité à la couche d'or.

La faible épaisseur de l'or, et la bonne transmission Ni/Au nous permet de traiter la bicouche Ni/Au (ou NiCr/Au) comme une seule couche déposée sur Si. Pour la suite de l'étude, nous prendrons la valeur absolue des coefficients mesurés. Le signe moins traduit la différence d'impédance entre les deux milieux de propagation.

Le nickel est un métal opaque. Les signaux mesurés montrent donc des échos acoustiques dont les amplitudes successives décroissent au cours du temps.

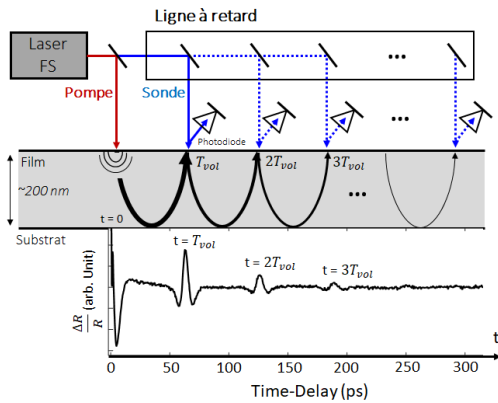


FIGURE 2.20 – Schéma des mesures des échos acoustiques dans le film. Le temps est spatialisé, chaque aller-retour de l'onde est mesuré par la sonde sous forme d'un écho.

La figure 2.20 montre le schéma expérimental avec le signal mesuré par rapport au temps. L'onde acoustique générée à la surface par la pompe à l'instant $t = 0$ part avec une amplitude mesurable A_0 . Elle traverse la couche avec une durée qui dépend de sa vitesse acoustique dans le métal. Arrivée à l'interface, une partie sera transmise au substrat et l'autre sera réfléchiée vers la surface. A l'instant $t = T_{vol}$, la sonde mesure le premier écho sous forme de la première amplitude A_1 . Après réflexion, l'onde acoustique revenue à la surface dépend du coefficient de réflexion entre les deux matériaux. L'amplitude mesurée est le produit du coefficient de réflexion et l'amplitude initiale, ce qui s'écrit : $A_1 = A_0 r$. L'onde se réfléchit à la surface (coefficient de l'air $r = -1$) et continue de se propager jusqu'à être entièrement transmise. A chaque réflexion avec l'interface, l'amplitude est multipliée par le coefficient de réflexion. Pour n allers-retours on a :

$$A_n = A_0 r^n \tag{2.11}$$

On remarque que l'atténuation des amplitudes suit une loi exponentielle.

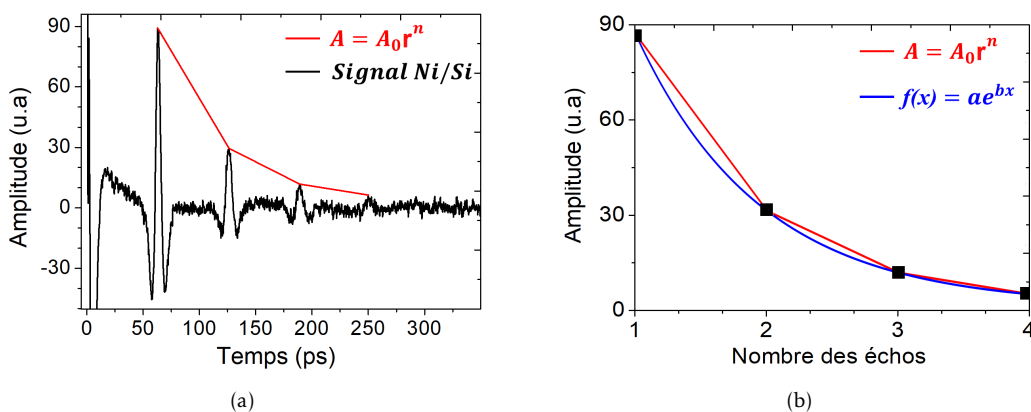


FIGURE 2.21 – Extraction du coefficient de réflexion à partir d'un signal expérimental. (a) décroissance des amplitudes pour un signal mesuré dans une couche nickel/silicium. Les amplitudes décroissent exponentiellement. (b) loi exponentielle de la décroissance des amplitudes.

La figure 2.21 montre le cas d'une mesure dans une couche de nickel. Le temps de vol obtenu permet de calculer une épaisseur de 190 nm. Avec cette grandeur, il est

possible d'avoir plusieurs échos dans une fenêtre temporelle très réduite. On mesure la valeur de chaque amplitude, on ajuste la série d'amplitudes avec une loi exponentielle. La valeur absolue de r calculée vaut : $|r| = 0.36$.

On remarque que cette valeur absolue est nettement inférieure au coefficient de réflexion théorique entre un nickel pur et un silicium [100], qui vaut : $|r_{th}| = 0.47$ (Tableau 2.6). Ce changement de valeur est non seulement inattendu mais aussi physiquement impossible car un coefficient de réflexion mesuré ne peut pas être inférieur à sa valeur théorique. Une mauvaise adhésion entre deux couches indiquerait uniquement une valeur plus élevée. Cette différence vient alors d'un dernier élément qui doit être pris en compte : l'atténuation acoustique. Nous allons voir dans la partie suivante son impact dans les mesures.

2.3.3 Impact de l'atténuation acoustique

La décroissance ou amortissement de l'amplitude d'une onde acoustique en fonction de sa propagation est principalement due à l'atténuation acoustique. Il s'agit de la dissipation de l'énergie dans le milieu en fonction du temps [95]. C'est un élément important qui doit être pris en compte dans l'extraction du coefficient de réflexion. En effet, la valeur des amplitudes diminue également à cause de cette perte d'énergie. L'atténuation acoustique est souvent décrite par une loi exponentielle en ω^2 , soit le carré du spectre fréquentiel de l'impulsion acoustique [107].

En utilisant le logiciel de simulation du laboratoire, il nous est possible de prendre en compte et de déduire à la fois l'atténuation dans le métal et le coefficient de réflexion r . En effet, le logiciel calcule la forme de l'impulsion générée, puis son atténuation en appliquant une loi en ω^2 dans l'espace de Fourier, avant de calculer sa détection photo-élastique.

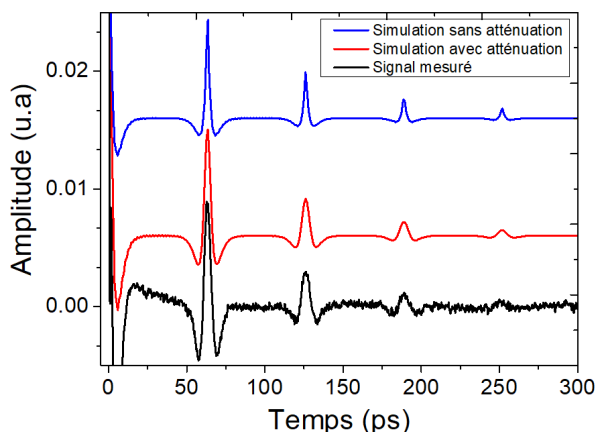


FIGURE 2.22 – Comparaison entre le signal mesuré et les signaux simulés avec et sans atténuation.

La figure 2.22, compare le signal mesuré avec deux signaux simulés : l'un tient compte de l'atténuation acoustique (courbe rouge), tandis que ce paramètre est ignoré dans le second (courbe bleue). On remarque pour cette dernière le faible élargissement des amplitudes. Ainsi, en mesurant l'amplitude de l'écho par le biais de son pic, on est confronté à l'impact de l'atténuation jouant un rôle significatif. La valeur extraite n'est donc pas directement le coefficient de réflexion voulu, on la désigne alors par le

coefficient de décroissance : γ . L'équation 2.11 s'écrit alors [108] :

$$A_n = A_0 \gamma^n \quad (2.12)$$

L'atténuation acoustique dépendant du facteur α , elle s'écrit $\beta = \alpha \omega^2$ que l'on multiplie par la distance z parcourue par l'onde. Le coefficient de décroissance γ vaut alors :

$$\gamma = r e^{-z\beta} = r e^{-2d\alpha\omega^2} \quad (2.13)$$

Avec d l'épaisseur du film, le facteur 2 représente l'aller-retour que l'onde fait dans la couche mince. Dans la simulation, l'atténuation pour chaque fréquence est calculée. Dans la suite, il nous arrivera de simplifier les calculs en ne retenant que la fréquence centrale de l'impulsion acoustique. L'atténuation acoustique est intrinsèque au matériau. Pour un nickel pur, qui est un matériau très atténuant, on calcule une valeur de $\alpha = 8 \times 10^{-3} \text{ps}^2 \text{nm}^{-1}$. La valeur γ extraite est proportionnelle au coefficient de réflexion. Nous pouvons, grâce aux simulations, extraire le coefficient de réflexion correspondant réellement au signal mesuré : on obtient $|r| = 0.49$ au lieu de 0.36. Pour une interface Ni/Si, c'est une valeur très proche de sa valeur théorique, ce qui amène à dire que l'adhésion pour cette couche est presque parfaite.

Nous avons pu mettre en évidence la nécessité de prendre en compte l'atténuation hypersonore afin d'extraire *quantitativement* des valeurs du coefficient de réflexion, et donc l'état d'adhésion entre une couche et son substrat. Pour la suite des travaux, nous pourrions le plus souvent négliger l'atténuation car ce sont des échantillons composés du même matériau et de même épaisseur qui seront comparés. Dans ce cas, une comparaison des coefficients de décroissance γ suffit.

Nous avons vu le cas d'une couche bien adhéree, nous allons terminer ce chapitre en prenant l'exemple des mesures acoustiques dans une couche avec une faible adhésion et donc un grand coefficient de réflexion mesuré.

2.3.4 Exemple de mesure acoustique dans une couche mince à faible adhésion

Pour cette dernière sous-partie, nous faisons des mesures sur une couche mince faiblement adhéree pour une comparaison des signaux. Il est courant pour le bâti de pulvérisation en salle blanche, pour les premiers dépôts de la journée, d'avoir un dépôt à faible adhésion entre les matériaux. C'est une connaissance empirique des utilisateurs que nous avons testée en réalisant nos dépôts tôt le matin avant toute autre personne. Nous avons obtenu un seul cas concluant. Cette piste n'était donc pas reproductible. Malgré tout, nous avons obtenu un dépôt Ni/Si avec une épaisseur d'environ 200 nm où nous pouvons faire des mesures APiC à différents endroits pour comparer l'adhésion. Nous travaillons sur un même échantillon avec une épaisseur homogène. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte l'atténuation acoustique, l'analyse de l'adhésion est donc faite grâce aux valeurs absolues du coefficient de décroissance γ .

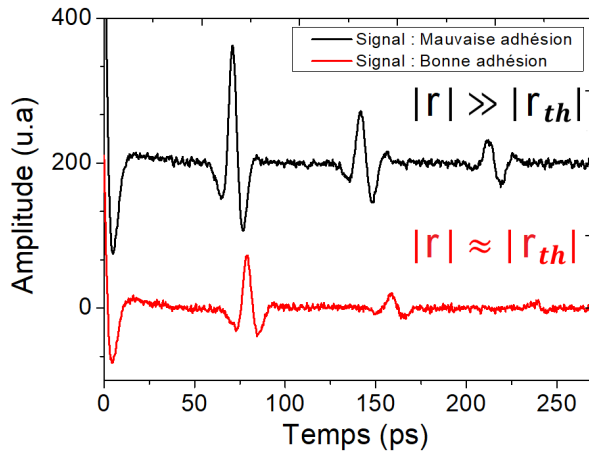


FIGURE 2.23 – Signaux mesurés sur un même échantillon avec adhésion variable. Pour la courbe noire on extrait un coefficient qui vaut $|\gamma| = 0.52$, ce qui correspond à une faible adhésion. On extrait pour la courbe rouge, $|\gamma| = 0.35$ soit une bonne adhésion. L'atténuation n'est pas prise en compte.

La figure 2.23 montre les signaux obtenus sur deux points mesurés de part et d'autre de la zone mesurée (points distancés d'environ 15 mm).

Il y a d'abord une différence importante au niveau du temps de vol. Pour le premier, on a une épaisseur de 212 nm et pour le deuxième de 238 nm. Pour ce bâti de pulvérisation, il est commun d'obtenir une variation d'épaisseur de plus de 10 % dans un même dépôt. La différence dans les amplitudes est très marquée, spécialement au niveau du troisième écho qui est quasiment atténué sur la courbe rouge mais encore très visible sur la noire. On fait une extraction des coefficients de décroissance, les valeurs obtenues sont : $|\gamma| = 0.52$ pour la courbe noire et $|\gamma| = 0.35$ pour la rouge. Il s'agit des mesures sur un même échantillon avec une épaisseur similaire, l'atténuation n'est donc pas prise en compte. Avec ces valeurs, nous pouvons faire l'hypothèse que la courbe rouge a été mesurée sur un point avec une bonne adhérence entre le nickel et le silicium, et la noire sur une zone à mauvaise adhésion.

Grâce à la platine de translation sur laquelle nous posons l'échantillon, nous pouvons faire une cartographie sur une grande zone. L'échantillon a une dimension d'environ $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ les mesures sont faites sur une zone rectangulaire d'environ $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ avec un total de 200 points mesurés.

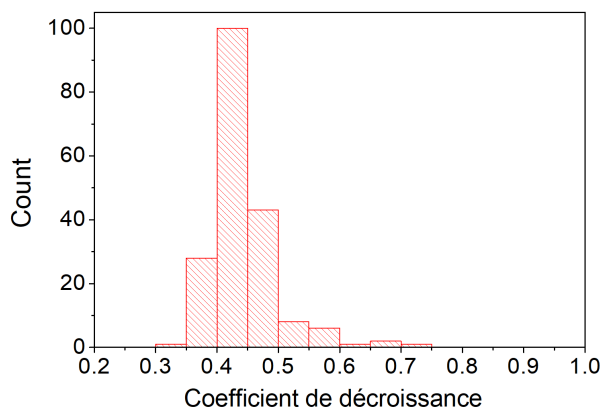


FIGURE 2.24 – Répartition des valeurs du coefficient de décroissance mesuré sur une grande zone de l'échantillon. On montre les valeurs absolues, l'atténuation acoustique n'est pas prise en compte.

On extrait les coefficients de décroissance sur chaque point, la figure 2.24 montre la répartition des valeurs. On remarque un regroupement entre 0.40 et 0.5. Cela fait une moyenne totale de : $|\gamma| = 0.46 \pm 0.05$. Cette valeur correspond à un cas à mi chemin entre bonne et mauvaise adhésion. Cela nous amène à penser que l'ensemble de la couche

n'est pas correctement adhérente à son substrat.

On trace une cartographie à partir des valeurs de $|\gamma|$, retraçant la zone mesurée. Cela donne une idée plus claire des points qui ont une meilleure adhésion. La couche est ensuite testée avec un scotch à forte force d'arrachement. L'arrachement de la couche confirme la mauvaise adhésion qui a été détectée par les valeurs du coefficient de réflexion extraites par la méthode APiC.

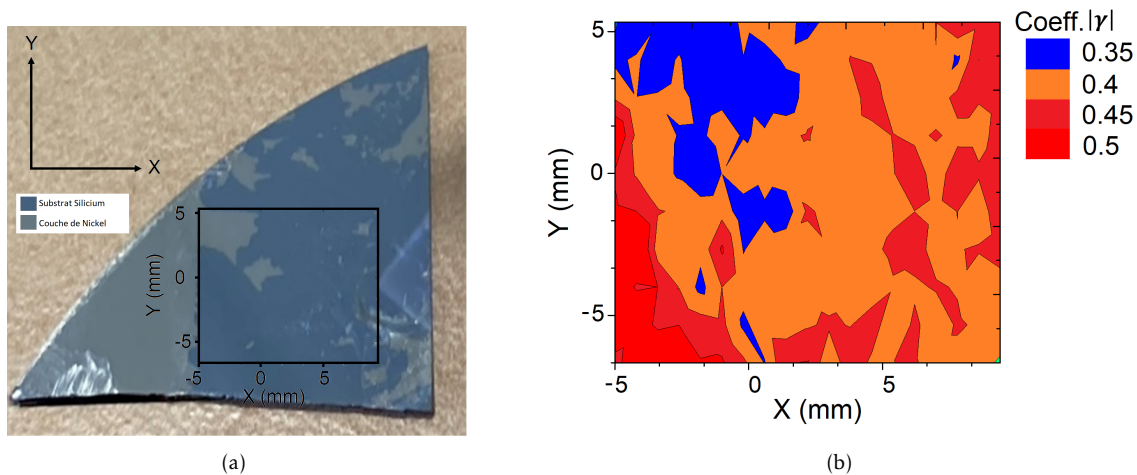


FIGURE 2.25 – Premier échantillon étudié avec une adhésion faible. (a) montre l'étude de l'adhésion par arrachement scotch sur une couche de nickel. Le carré noir est la zone étudiée par APiC. (b) montre les valeurs des coefficients de réflexion par point sur la zone mesurée par APiC. Les zones avec les plus faibles valeurs de $|\gamma|$ correspondent aux parties de la couches qui n'ont pas été arrachées.

La figure 2.25 montre la partie de la couche qui a été arrachée par rapport aux valeurs du coefficient de réflexion mesuré.

Cette première comparaison entre deux méthodes de qualification de l'état d'adhésion d'une couche mince nous a permis d'avoir une première confirmation de la sensibilité de la méthode APiC à l'affaiblissement de l'adhésion. Plus le coefficient de décroissance extrait a une valeur absolue qui se rapproche de 1, et plus la couche est facilement arrachée. Cela donne également une idée des valeurs attendues de $|\gamma|$ selon la qualité de l'adhésion pour une couche de nickel.

2.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre le protocole à suivre pour obtenir une extension de l'Acoustique Pico-seconde Colorée. L'objectif étant d'en faire une méthode de mesure d'adhérence quantitative et non destructive, nous devons quantifier sa sensibilité aux variations d'adhésion pour une couche mince avant de la confronter à des méthodes de mesure d'adhérence plus reconnues.

Pour cela, nous avons étudié la compatibilité entre les méthodes destructives et l'APiC. Afin de faire les deux types de mesures d'adhésion sur le même échantillon, celui-ci doit répondre aux critères suivants :

- L'épaisseur ne doit pas être trop fine, ni trop épaisse : nous pouvons aller jusqu'au micromètre, mais la plus part des échantillons auront une épaisseur autour de

200 nm.

- Ses dimensions doivent être de l'ordre du centimètre
- Il doit y avoir une bonne réponse acoustique : les matériaux opaques ont une meilleure excitation et détection acoustique.
- Le matériau ne doit pas être trop atténuant : nous pouvons ainsi mesurer plusieurs échos même dans le cas de grandes épaisseurs.

Les mesures seront donc faites sur des couches de nickel (ou alliage de nickel) d'environ 200 nm pour la plupart. Nous étudierons également des cas à 400, 800 et 1000 nm. Les dimensions seront d'environ $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Les couches seront déposées sur des substrats en silicium,[100] d'une épaisseur de 700 μm .

Ensuite, nous avons abordé les différentes pistes pour obtenir une variation contrôlée et reproductible de l'adhésion. Au total, quatre pistes seront étudiées :

- Ajout d'une couche d'or
- Implantation ionique
- Contamination
- Affaiblissement par contraintes.

En appliquant ces méthodes, il nous sera possible d'avoir une statistique sur les valeurs mesurées en APiC en fonction de l'adhésion et confirmer son altération par des mesures avec des méthodes destructives.

Finalement, des mesures APiC ont été faites sur un échantillon avec un affaiblissement au niveau de son adhésion. La sensibilité des mesures a été mise en évidence par la grande réflexion de l'onde acoustique au niveau de l'interface, donnant une estimation de la qualité de l'adhérence. Des arrachements par test au scotch ont ensuite permis de confirmer cette estimation. C'est une première confirmation d'une quantification de l'adhésion par la méthode APiC et d'une possible corrélation avec d'autres méthodes de mesure destructives.

Cela nous permet de poursuivre notre étude, c'est-à-dire, de faire les dépôts des échantillons en contrôlant son adhésion puis faire les mesures acoustiques avant de les confronter aux autres méthodes. Ces résultats font l'objet des chapitres 3, 4 et 5.

Confrontation des résultats acoustiques aux méthodes destructives

Sommaire du présent chapitre

3.1 Fragilisation de l'interface par ajout d'une couche d'or	66
3.1.1 Fabrication des échantillons à faible adhésion	66
3.1.2 Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch .	70
3.1.3 Corrélation des mesures APiC et force centrifuge	73
3.1.4 Quantification de l'adhésion par APiC et nano-indentation	89
3.1.5 Conclusion fragilisation avec couche d'or	94
3.2 Modification de l'adhésion par implantation ionique	95
3.2.1 Choix des paramètres d'implantation	96
3.2.2 Mesures acoustiques sur des couches implantées	99
3.2.3 Mesures locales par APiC et test au scotch	103
3.2.4 Conclusion analyses des couches implantées	106

;k Ce chapitre constitue le cœur de notre objectif d'extension métrologique de la méthode APiC. Nous allons présenter deux des quatre pistes de modification de l'adhésion décrites dans le chapitre 2 section 2.2.3 à savoir : fragilisation de l'interface par ajout d'une couche d'or et implantation ionique. Chaque nouvelle série créée sera mesurée par Acoustique Picoseconde, puis confrontée à l'une des méthodes de mesure d'adhérence destructives : test au scotch (méthode qualitative), centrifugeuse et *contraintes à formation spontanée* (méthodes semi-quantitatives et quantitatives).

Dans un premier temps, nous travaillerons sur l'ajout d'une couche d'or à l'interface. Pour cette étude, nous fabriquerons des échantillons avec des épaisseurs différentes, l'extraction du coefficient de réflexion en tenant compte de l'atténuation acoustique sera donc nécessaire. Des mesures qualitatives par test au scotch seront ensuite faites, puis des mesures par centrifugeuse et par *contraintes à formation spontanée* pour une meilleure quantification de l'adhésion.

Nous présenterons ensuite le cas des couches à adhésion renforcée par implantation ionique. Nous utiliserons l'aspect local de la méthode APiC pour différencier les zones

implantées et non implantées lors des mesures sur un même échantillon.

3.1 Fragilisation de l'interface par ajout d'une couche d'or

Pour l'ensemble de ce chapitre, nous allons travailler avec des échantillons à adhésion affaiblie par l'ajout d'une fine couche d'or à l'interface avec le substrat. Nous allons présenter la fabrication des échantillons en variant la nature de la couche principale (nickel ou alliage de nickel) ainsi que le type de dépôt de la couche d'or : pulvérisation ou évaporation. Nous allons constater que chaque élément a une influence sur l'adhésion. Nous allons créer une série d'échantillons pour chaque méthode de mesure d'adhérence à notre disposition. Nous mènerons des études binaires par test au scotch sur une première série, nous donnant une première qualification de l'adhésion par analyse de la quantité de couche arrachée. Une deuxième série sera ensuite envoyée au CNES pour des mesures par méthode centrifugeuse. Appliquant une force centrifuge pour un arrachement de la couche, cette méthode fonctionne mieux avec des épaisseurs proches du micromètre. Nous allons donc faire varier l'épaisseur de nos couches mesurées, nous obligeant à prendre en compte l'atténuation acoustique. Le coefficient de réflexion acoustique sera ainsi calculé. Nous obtiendrons alors une corrélation entre la force centrifuge et le coefficient extrait. Finalement, une dernière série sera étudiée par *contraintes à formation spontanée* au laboratoire *Erich Schmid, Institut of Materials Science* en Autriche. Nous aurons ainsi une quantification de l'énergie d'adhésion confrontée au coefficient de réflexion acoustique.

3.1.1 Fabrication des échantillons à faible adhésion

Dans le milieu de la physique des nano-matériaux, certaines couches sont connues pour créer des problèmes d'adhérence lors des dépôts sur un substrat. L'or est un parfait exemple d'un métal adhérent très mal sur un substrat en silicium. Nous avons alors décidé d'exploiter cette faiblesse à notre avantage, et de créer un affaiblissement de l'adhérence au niveau des couches déposées par l'ajout d'une très fine couche d'or à l'interface entre une couche métallique et le substrat.

Nous allons fabriquer plusieurs séries d'échantillons composés d'une couche de nickel (ou alliage de nickel) déposée sur un substrat en silicium [100]. Dans certains cas, nous allons ajouter une fine couche d'or d'environ 20 nm d'épaisseur, déposée entre le nickel et le silicium afin de créer un affaiblissement de l'adhérence.

Nous avons constaté qu'une couche d'or déposée par évaporation avait une meilleure tenue que celle déposée par pulvérisation. Les résultats sont illustrés dans le chapitre 2 par la figure 2.15. Durant la fabrication et l'étude des couches de nickel (ou alliage de nickel), nous avons observé, grâce aux premières mesures acoustiques, l'influence de l'alliage de nickel (nickel/chrome) sur l'or déposé par évaporation. L'onde acoustique générée à la surface de la couche, donne des réflexions avec des amplitudes beaucoup plus importantes que leurs homologues avec des couches de nickel pur. Les échos sont illustrés sur la figure 3.1

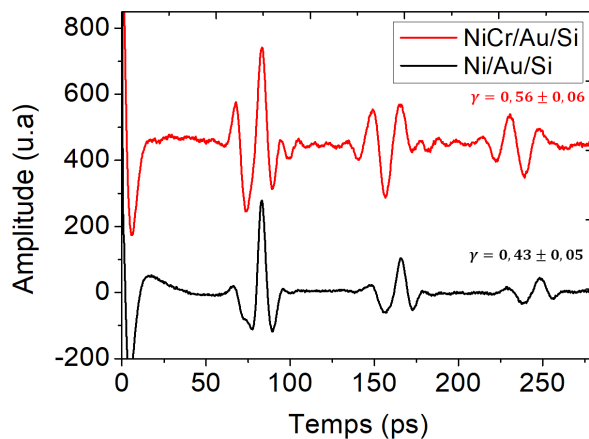


FIGURE 3.1 – Signaux acoustiques mesurés sur deux couches : nickel ou alliage de nickel, pulvérisées chacune sur une fine couche d'or, elle-même déposée par évaporation.

Les grandes amplitudes données par le signal rouge (mesuré sur l'alliage de nickel / chrome) peut être la conséquence d'un affaiblissement au niveau de l'adhésion. On extrait une valeur du coefficient de décroissance qui vaut : $\gamma = 0.56$. Le temps de vol mesuré au niveau des échos, ainsi que des simulations, nous permettent d'affirmer qu'il s'agit bien de l'interface Au/Si qui est affaiblie. La courbe noire (mesurée sur nickel pur) donne une valeur du coefficient égale à : $\gamma = 0.43$. Les deux échantillons ont une épaisseur similaire autour de 250 nm, il est donc possible de comparer la valeur brute de ces deux coefficients sans tenir compte de l'atténuation acoustique. Cette différence entre les valeurs de γ est une première indication de la qualité de l'adhésion : elle suggère que l'interface NiCr/Au pourrait être plus faible que Ni/Au. Nous allons créer une série donnant une comparaison entre ces deux cas, mais également entre des cas avec de l'or déposé par pulvérisation et des cas sans couche d'or.

Ces différences, au niveau de l'adhésion causées par la nature de la couche ou le type de dépôt, nous permettent de créer un affaiblissement graduel de l'adhérence des couches minces. Nous allons alors nous appuyer sur ces différences pour créer les combinaisons suivantes :

- 1 Ni(ou NiCr)/Si
- 2 Ni/Au(évaporation)/Si
- 3 Ni(ou NiCr)/Au(pulvérisation)/Si
- 4 NiCr/Au(évaporation)/Si

A partir de ces combinaisons, nous espérons obtenir une série d'échantillons à adhésion graduelle. Dans cette partie, on prévoit trois sessions de confrontation APiC et mesures mécaniques. Ainsi, on fabrique trois séries de plusieurs échantillons tous mesurés par APiC avant d'être détruits par l'une des trois autres méthodes. Tous les échantillons fabriqués sont de forme carrée de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$, déposés sur un substrat en silicium [100] avec une épaisseur de 385 μm ou 700 μm .

Série pour une confrontation par test au scotch

Le premier test qui sera confronté aux résultats acoustiques est du type binaire. On prévoit une qualification de l'adhésion uniquement par estimation de la quantité de couche arrachée par rapport à celle étudiée. Il est préférable d'avoir un grand nombre d'échantillons identiques pour qu'une statistique soit créée. On reprend chaque critère d'affaiblissement de l'adhésion, et on fabrique un total de huit échantillons.

Échantillons	Couche Au		Couche principale		Substrat silicium
	Dépôt	Ép. nom. (nm)	Nature	Ép. nom. (nm)	Épaisseur (μm)
#1.1	-	-	Ni	200	385
#1.2	-	-	Ni	200	385
#1.3	Évap.	20	Ni	200	385
#1.4	Évap.	20	Ni	200	385
#1.5	Évap.	20	Ni	200	385
#1.6	Pulvé.	20	Ni	200	385
#1.7	Évap.	20	NiCr	200	385
#1.8	Évap.	20	NiCr	200	385

TABLEAU 3.1 – Série d'échantillons de type Ni(NiCr)/Si ou Ni(NiCr)/Au/Si avec affaiblissement attendu de l'adhérence. Série qui sera confrontée au test au scotch.

Cette première confrontation entre la méthode APiC et des mesures d'adhérence permettra une confirmation de l'estimation quant à l'affaiblissement de l'adhésion selon la nature de l'échantillon. La sensibilité des mesures APiC aux variations de l'adhésion sera également mise en avant. Cette première session permettra alors de passer aux méthodes quantitatives.

Séries pour une confrontation par méthode centrifugeuse

La deuxième session de mesures consistera à envoyer au CNES deux séries d'échantillons similaires mais dédiés aux mesures avec la méthode centrifugeuse. La mesure d'adhérence sur des couches minces par force centrifuge est un procédé très délicat. Une grande série d'échantillons similaires est nécessaire afin de réduire les incertitudes de mesures.

La première série sera avec des couches minces à faible épaisseur, soit de 200 et 400 nm. La méthode centrifugeuse nécessite que l'échantillon étudié soit collé à un support relié au montage. Dans le cas de faibles épaisseurs, ce collage peut générer des réactions chimiques ou l'apparition des contraintes mécaniques au niveau de la couche et de son interface. Des couches plus épaisses permettent d'avoir moins d'incidence sur l'interface, c'est pour cette raison qu'il est préférable de travailler avec des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Pour cette raison, nous allons créer une deuxième série avec des épaisseurs à 800 et 1000 nm. Une différence importante par rapport à la session scotch est l'épaisseur variable de la couche Ni (NiCr). Pour comparer les adhésions, il faudra tenir compte de l'atténuation acoustique.

Échantillons	Couche Au		Couche principale		Substrat silicium
	Dépôt	Ép. nom. (nm)	Nature	Ép. nom. (nm)	Épaisseur (μm)
#2.1	-	-	NiCr	200	385
#2.2	-	-	NiCr	400	700
#2.3	-	-	Ni	200	385
#2.4	-	-	Ni	200	385
#2.5	-	-	NiCr	400	700
#2.6	-	-	Ni	200	385
#2.7	Pulvé.	20	NiCr	400	700
#2.8	Pulvé.	20	NiCr	400	700
#2.9	Pulvé.	20	Ni	200	385
#2.10	Pulvé.	20	Ni	200	385
#2.11	Pulvé.	20	NiCr	200	385
#2.12	Évap.	20	NiCr	200	385
#2.13	Évap.	20	NiCr	400	700
#2.14	Évap.	20	NiCr	400	700

TABLEAU 3.2 – Échantillons : Ni(NiCr)/Si ou Ni(NiCr)/Au/Si pour des mesures par méthode centrifugeuse.

Échantillons	Couche Au		Couche principale		Substrat silicium
	Dépôt	Ép. nom. (nm)	Nature	Ép. nom. (nm)	Épaisseur (μm)
#2.15	-	-	NiCr	800	700
#2.16	-	-	NiCr	1000	700
#2.17	Pulvé.	20	NiCr	800	700
#2.18	Pulvé.	20	NiCr	1000	700

TABLEAU 3.3 – Deuxième série d'échantillons avec une grande épaisseur pour des mesures par méthode centrifugeuse.

Série pour une confrontation par *contraintes à formation spontanée*

Finalement, la dernière session est dédiée aux mesures d'énergie d'adhésion, qui sont réalisées dans le laboratoire *Erich Schmid, Institut of Materials Science* en Autriche. Ces mesures seront faites grâce à la méthode *contraintes à formation spontanée*. Cette méthode nécessitant une délamination spontanée des couches étudiées, il était préférable de travailler uniquement avec du nickel pur, dont le dépôt est connu pour donner des couches minces à fortes contraintes internes, contrairement au cas NiCr [79].

Échantillons	Couche Au		Couche principale		Substrat silicium
	Dépôt	Ép. nom. (nm)	Nature	Ép. nom. (nm)	Épaisseur (μm)
#3.1	-	-	Ni	200	385
#3.2	Pulvé.	20	Ni	200	385
#3.3	Évap.	20	Ni	200	385

TABLEAU 3.4 – Échantillons : Ni/Si ou Ni/Au/Si pour un échange avec le laboratoire en Autriche.

3.1.2 Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch

La méthode APiC étant non destructive, ce sont donc les premières mesures qui sont faites. Le protocole de mesure est quasiment similaire pour chaque campagne. Le banc expérimental est réglé sur le montage *rouge/bleu* ($\lambda_{pompe} = 800 \text{ nm}$; $\lambda_{sonde} = 400 \text{ nm}$). La zone de mesure est un carré d'environ $2 \times 2 \text{ cm}^2$, situé au centre de chaque échantillon. En fonction de l'épaisseur de la couche, l'extraction du coefficient de décroissance sera faite avec deux à quatre échos selon la méthode détaillée dans le chapitre 2 section 2.3.2.

Mesures acoustiques avant test au scotch

Pour cette campagne dédiée aux mesures par test au scotch, un total de 50 points sont mesurés sur chaque échantillon. Une fenêtre temporelle de 400 ps est utilisée, ce qui nous permet d'avoir un total de quatre échos pour une couche d'épaisseur d'environ 200 nm.

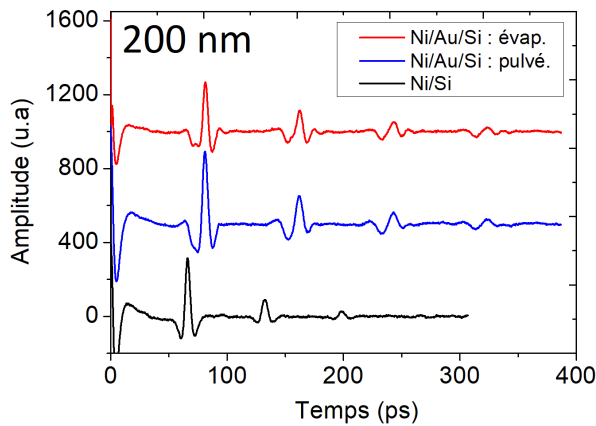


FIGURE 3.2 – Signaux acoustiques mesurés sur trois échantillons : nickel sur silicium (#1.2), nickel sur couche d'or déposée par pulvérisation (#1.6) ou évaporation (#1.3). La présence de l'or donne une légère déformation des échos de deux premiers signaux.

La figure 3.2 représente les signaux acoustiques mesurés pour trois échantillons de nickel avec ou sans couche d'or déposée par pulvérisation ou évaporation. Le signal noir est mesuré sur une couche de nickel déposée sur un substrat en silicium (échantillon : #1.2). Le temps de vol mesuré sur la première amplitude est de : $t_{vol} = 66 \text{ ps}$, avec une vitesse du son de $6,05 \text{ nm/ps}$ dans le nickel, nous avons une épaisseur d'environ $199,6 \text{ nm}$. Les deux signaux mesurés avec la couche d'or supplémentaire sont décalés dans le temps du fait de l'épaisseur de cette dernière. En sachant que les trois échantillons ont reçu le même dépôt de couche de nickel, nous pouvons déterminer la valeur de l'épaisseur de la couche d'or grâce à la différence de temps de vol entre le signal noir et les deux autres. Cette différence est de : $\Delta t = 15,2 \text{ ps}$, ce qui équivaut à une épaisseur de $24,7 \text{ nm}$ pour une vitesse du son dans l'or de $3,25 \text{ nm/ps}$. Il n'est pas rare d'avoir une incertitude supérieure à 5 nm par rapport à l'épaisseur nominale lors de la pulvérisation ou de l'évaporation des couches.

Nous remarquons également que le quatrième écho est très présent sur les deux premiers signaux, mais quasiment atténué sur le dernier. C'est un premier signe que les échantillons avec une couche d'or ajoutée sont moins bons en adhérence, car cela signifie qu'il y a une plus grande réflexion de l'onde acoustique. A partir de la méthode développée dans la sous partie 2.3.2, nous utilisons les quatre échos de chaque signal

pour extraire leur valeur du coefficient de décroissance γ correspondante. Pour #1.2 (cas Ni/Si), nous extrayons un coefficient de décroissance $\gamma = 0.30$. Pour les cas Ni/Au/Si, nous avons $\gamma = 0.45$ pour #1.6 (couche d'or pulvérisée) et $\gamma = 0.40$ pour #1.3 (couche d'or évaporé), il s'agit des valeurs sur un seul point de mesure. Travaillant avec des échantillons de même épaisseur, le calcul de l'atténuation n'est pas indispensable pour une comparaison des coefficients de décroissance. Nous retrouvons bien les prédictions des différences au niveau des valeurs du coefficient de décroissance.

Le même travail est répété sur les 50 points mesurés sur chaque échantillon de la série #1. Nous faisons une moyenne du coefficient de décroissance extrait avec une incertitude donnée par son écart type. Le tableau 3.5 regroupe ces résultats.

Échantillons	Couche Au		Résultats Acoustiques		
	Dépôt	Ép. (nm)	Nature	Ép. (nm)	Coeff. Déc. γ
#1.1	-	-	Ni	206.1	0.31 ± 0.04
#1.2	-	-	Ni	184.0	0.38 ± 0.05
#1.3	Évap.	20.5	Ni	202.2	0.42 ± 0.07
#1.4	Évap.	22.1	Ni	207.4	0.46 ± 0.07
#1.5	Évap.	24.5	Ni	204.6	0.48 ± 0.05
#1.6	Pulvé.	24.3	Ni	206.4	0.52 ± 0.06
#1.7	Évap.	23.2	NiCr	205.2	0.55 ± 0.06
#1.8	Évap.	24.7	NiCr	204.0	0.56 ± 0.06

TABLEAU 3.5 – Résultats des mesures acoustiques pour la série étudiée au test au scotch (50 pts/échantillon).

Nous retrouvons dans un premier temps des résultats qui vont dans le sens des prédictions par rapport au type de couche et de dépôt utilisés. Les cas sans or montrent les valeurs de coefficients les plus faibles (bonne adhérence) et le cas d'alliage de nickel sur or évaporé ont les valeurs les plus élevées (mauvaise adhérence). Nous avons une première démonstration de la sensibilité de la méthode APiC aux altérations de l'adhérence dans des couches très similaires.

Nous utiliserons cette série d'échantillons pour des mesures au test au scotch, permettant d'obtenir une confrontation.

Qualification de l'adhésion par méthode binaire

Nous poursuivons par des mesures qualitatives de l'adhésion sur la première série d'échantillons. Ces mesures sont faites par test au scotch et sont celles qui demandent le moins de préparation. Quatre bandes adhésives à force d'arrachement différentes sont utilisées. Nous avons les scotchs 1 et 2, équivalents à des scotchs de bureau, ils ont une force d'arrachement inférieur à 2 N/cm. Les scotchs 3 et 4 sont beaucoup plus résistants, avec une force d'arrachement supérieur à 5 N/cm. Les résultats des mesures acoustiques ont démontré une graduation importante du coefficient de décroissance, illustrée sur la figure 3.3. Chaque échantillon est donc étudié au test au scotch afin de corréliser les arrachements de couche à ces résultats.

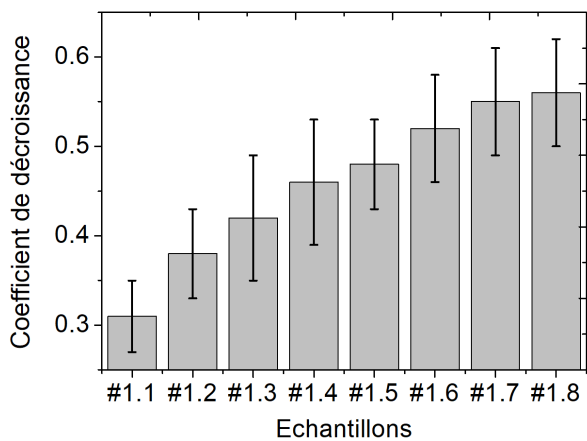


FIGURE 3.3 – Résultats des mesures acoustiques pour la première série d'échantillons : une graduation importante de la moyenne des coefficient de décroissance est observée.

Pour les mesures par test au scotch, nous recouvrons une partie de la surface de chaque échantillon par un morceau de la bande adhésive. Cette bande est maintenue collée à la surface pendant 60 s avant d'être retirée, en suivant un angle de 90° , le tout sans déplacer l'échantillon. Un pourcentage d'arrachement est déduit par la quantité de couche arrachée en fonction de celle étudiée [79]. Cette valeur est ensuite comparée à la moyenne des coefficients de décroissance pour chaque couche.

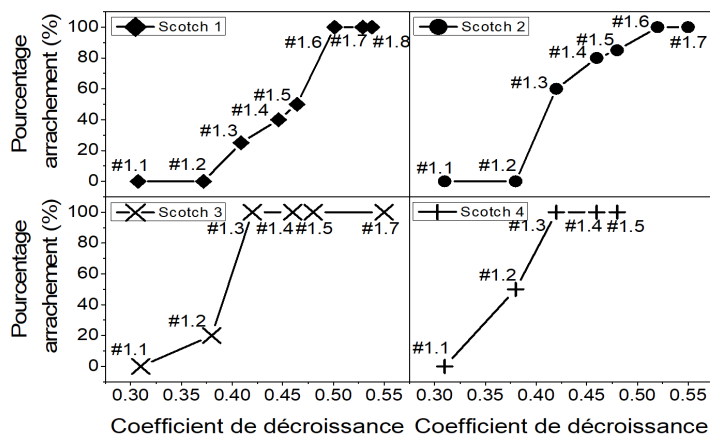


FIGURE 3.4 – Corrélation entre le pourcentage d'arrachement par test au scotch et la moyenne des coefficients de décroissance acoustique de chaque échantillon.

La figure 3.4 donne la corrélation des huit échantillons avec les résultats des mesures pour chaque bande adhésive utilisée. Une corrélation parfaite est obtenue entre les valeurs acoustiques et les arrachements par test au scotch. Les échantillons suspectés d'avoir une adhérence parmi les plus faibles, due à une grande réflexion de l'onde acoustique au niveau de l'interface, sont entièrement arrachés par les bandes adhésives à très faible force d'arrachement. Une grande valeur du coefficient de décroissance associée à un pourcentage important d'arrachement de la couche est une confirmation d'une mauvaise adhérence à l'interface, provoquant une réflexion importante de l'énergie acoustique. Inversement, les cas à faible valeur de coefficients de décroissance extraits ont eu une très grande résistance au test au scotch, y compris avec ceux dotés d'une importante force d'arrachement. Pour le cas de #1.1 (Ni/Si) aucun arrachement de la couche ne fut possible. La faible valeur de γ montre une réflexion acoustique à l'interface moins importante. La bonne adhérence donne un meilleur transfert de l'onde acoustique vers le substrat.

Dans le cas d'un arrachement de la couche, il est intéressant d'étudier quelle couche se retrouve sur le scotch et ce qu'il reste sur l'échantillon. Nous avons pris la bande adhésive qui a arraché une partie de la couche de #1.2 (Ni/Si) et nous l'avons faite passer sous le spot laser pour tenter de mesurer des échos dans la partie de la couche mince arrachée. Nous avons réussi à obtenir un signal que l'on compare à un deuxième, mesuré sur la couche alors qu'elle était encore accrochée au substrat. La comparaison est montrée sur la figure 3.5.

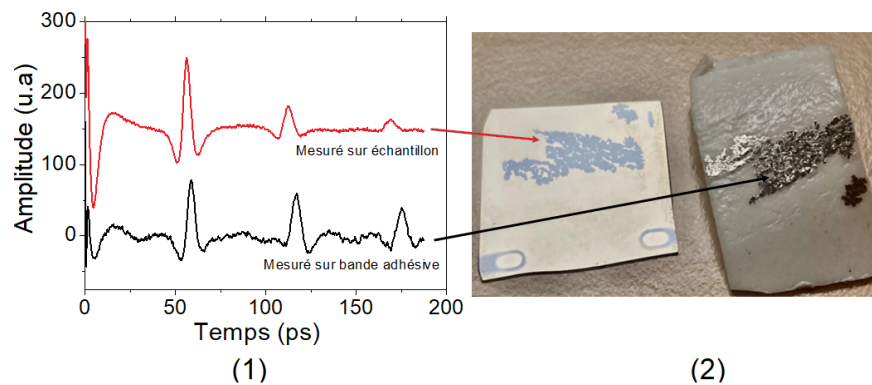


FIGURE 3.5 – (1) Deux signaux mesurés sur la couche mince (Nickel) étant restée sur le substrat (Silicium) ou sur la bande adhésive. (2) Photo montrant l'échantillon (Ni/Si) après arrachement de la couche mince par test au scotch.

On retrouve bien la signature du Ni à nos conditions de longueur d'onde. On note également des séries similaires d'échos, démontrant un arrachement complet de la couche. On remarque la plus faible décroissance des échos sur scotch comme attendu, la couche de Ni étant pour ainsi dire suspendu sur le scotch. Enfin on remarque un léger décalage du temps de vol (surtout visible sur le troisième écho). La couche de Ni arrachée semble plus épaisse que celle d'origine ce qui est inattendu. Entre le signal mesuré sur la bande adhésive et celui mesuré sur l'échantillon, il y a une différence de temps de vol de 2,6 ps (soit 8 nm d'épaisseur de Ni). Cela pourrait être la cause d'un manque d'homogénéité dans l'épaisseur de la couche.

Nous avons une première confirmation de la sensibilité du coefficient de décroissance aux variations de l'adhésion. Nous pouvons désormais passer aux mesures quantitatives sur des échantillons avec des caractéristiques similaires.

3.1.3 Corrélation des mesures APiC et force centrifuge

Dans cette partie nous travaillons avec un groupe d'échantillons qui a été envoyé au CNES pour des mesures par centrifugeuse. La force centrifuge appliquée pour un arrachement de la couche peut être très élevée. Les mesures par centrifugeuse nécessitent de coller des masselottes directement sur la couche mince. N'ayant pas d'expérience sur l'incidence de ce collage sur l'adhésion entre le substrat et des couches très minces (200 et 400 nm), nous avons réalisés des échantillons avec des couches plus épaisses (environ 1 μm), pour étudier ce paramètre. Nous avons réalisé deux séries : la première

avec des couches de nickel d'une épaisseur de 200 et 400 nm, la deuxième avec des couches proches du micromètre. Ces deux séries seront mesurées acoustiquement, puis envoyées au CNES pour des mesures par centrifugeuse, en suivant le même protocole pour chaque échantillon. Afin de pouvoir faire une comparaison entre des couches de différente épaisseur, l'atténuation acoustique doit être prise en compte. Nous allons donc commencer par détailler l'exploitation des résultats acoustiques avant de montrer le protocole des mesures par centrifugeuse. Nous finirons alors par la corrélation des deux résultats.

Mesures acoustiques sur différentes épaisseurs : série centrifugeuse (#2)

Dans un premier temps, nous étudions les deux séries d'échantillons par méthode non destructive. Nous allons extraire le coefficient de décroissance γ pour chaque cas et obtenir le coefficient de réflexion r en tenant compte de l'atténuation acoustique.

1- Mesures acoustiques pour 200 et 400 nm d'épaisseur

La première série est composée d'échantillons ayant une épaisseur de 200 nm ou de 400 nm. Pour les 200 nm, quatre échos peuvent être détectés sur une plage de 350 ps. Pour les 400 nm, seulement trois échos sont vus sur 500 ps

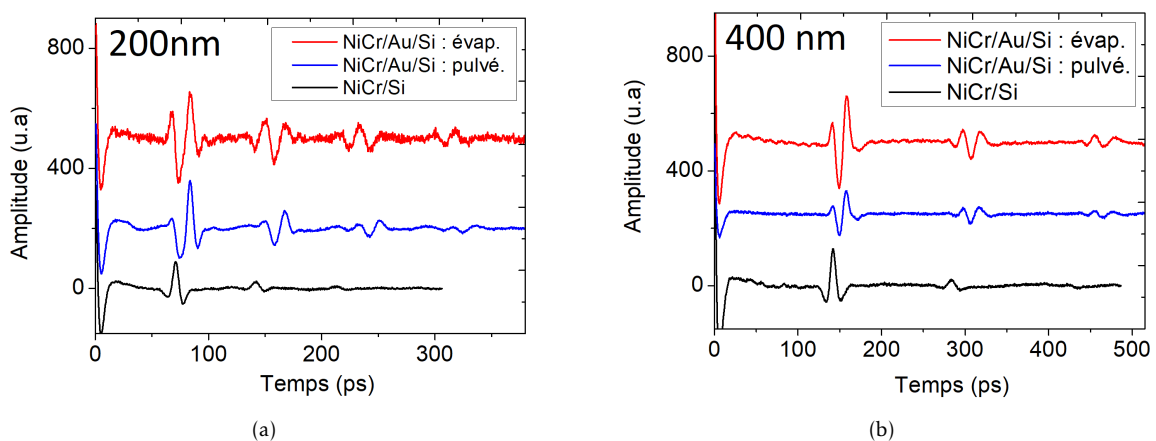


FIGURE 3.6 – Signaux acoustiques mesurés pour la série alliage de nickel avec ou sans couche d'or supplémentaire à différentes épaisseurs : (a) Signaux pour une épaisseur d'alliage de nickel de 200 nm (b) signaux pour une épaisseur d'alliage de nickel de 400 nm.

La figure 3.6 illustre les mesures acoustiques pour les échantillons à 200 nm et 400 nm. Nous sommes alors amenés, pour la première fois, à comparer des échantillons de différentes épaisseurs. Dès lors, il ne suffit plus de regarder le coefficient de décroissance brut (γ) pour obtenir une bonne estimation de la réflexion de l'onde acoustique à l'interface. Une importante perte d'énergie acoustique a lieu par effet d'atténuation, plus la couche est épaisse, plus l'énergie se perd par ce mécanisme. De ce fait, pour une même qualité d'interface, le coefficient de décroissance extrait aura une valeur plus faible pour les grandes épaisseurs.

Nous avons deux exemples d'une série d'échantillons avec une couche d'épaisseur différente. Pour les signaux montrés sur la figure 3.6 (a) nous mesurons un temps de vol qui vaut : $t_{vol} = 71.1 \text{ ps}$, ce qui équivaut à une épaisseur de NiCr de 213,3 nm, et une

épaisseur de la couche d'or de 19,8 nm. Pour la figure (b), nous avons des signaux avec un premier écho centrée à : $t_{vol} = 142.1$ ps, soit pour une couche d'épaisseur : 426,3 nm (avec une couche d'or à 26,6 nm). L'épaisseur a donc été doublée, l'atténuation est donc beaucoup plus forte.

Si l'on extrait le coefficient de décroissance γ des deux échantillons NiCr/Si, nous avons une valeur de 0.30 pour une épaisseur de 213,3 nm, et de 0.24 pour 426 nm. Afin de pouvoir comparer ces deux valeurs, nous devons faire des calculs par simulation, qui vont alors permettre une quantification de l'atténuation acoustique dans l'alliage de nickel.

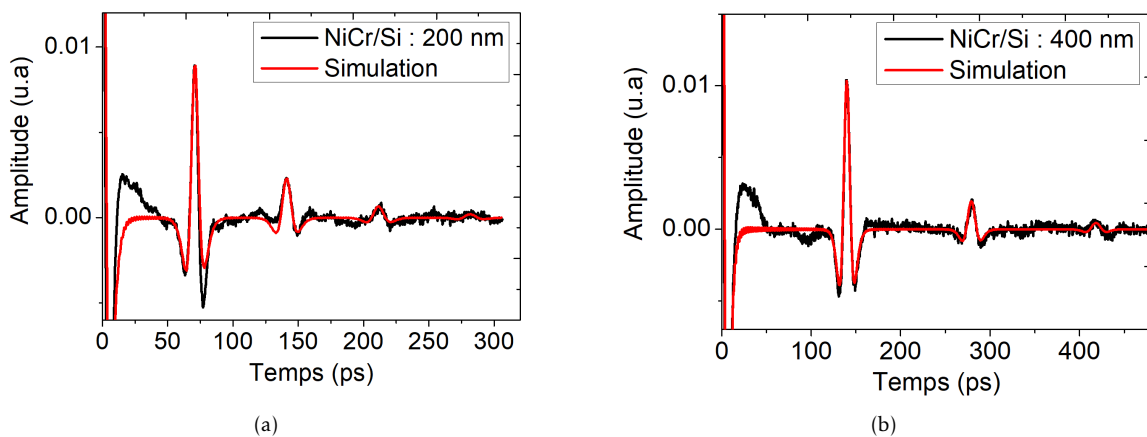


FIGURE 3.7 – Simulations des mesures acoustiques sur des alliages de nickel à différentes épaisseurs : (a) Signal et simulation pour une épaisseur d'alliage de nickel de 200 nm (b) signal et simulation pour une épaisseur d'alliage de nickel de 400 nm.

Les deux simulations réalisées pour chaque signal sont tracées sur la figure 3.7. Les paramètres optiques et acoustiques utilisés pour ces calculs sont donnés sur l'annexe A. Dans l'un et l'autre cas, un très bon accord est obtenu avec une valeur de l'atténuation à : $\alpha = 6 \times 10^{-3} ps^2 nm^{-1}$. La fréquence acoustique est également calculée, on considère qu'il s'agit du pic du spectre de fréquence afin d'obtenir ω . Nous considérons ces valeurs comme spécifiques à la couche d'alliage de nickel, cela nous permet de calculer le coefficient de réflexion pour tous les points mesurés sans devoir faire une simulation sur chaque signal. On finit par faire l'extraction du coefficient de réflexion acoustique grâce à l'équation 2.13. Nous retrouvons une valeur de $|r| = 0.44$ pour le signal montré en 3.7 (a) et $|r| = 0.42$ pour celui en (b). Ce sont des résultats proches des valeurs théoriques (voir tableau 2.6). Les deux couches minces semblent avoir une bonne adhésion à l'interface.

Il est d'autant plus intéressant de faire les mêmes calculs afin de comparer deux points à faible adhésion. Si l'on extrait les valeurs brutes des deux signaux bleus tracés sur la figure 3.6, nous avons $\gamma = 0.42$ pour une épaisseur à 213,3 nm et $\gamma = 0.38$ pour 426 nm. Après prise en compte de l'atténuation, nous avons : $|r| = 0.58$ pour le premier cas et $|r| = 0.66$, pour le deuxième. Clairement la couche de 426 nm, avec de l'or pulvérisé, est moins adhérente.

2- Mesures acoustiques pour 800 et 1000 nm d'épaisseur

Pour la suite des mesures acoustiques, nous travaillerons avec des épaisseurs proches du micromètre. La forte atténuation dans le métal permet seulement de mesurer deux échos. L'extraction du coefficient de décroissance reste possible mais est moins précise.

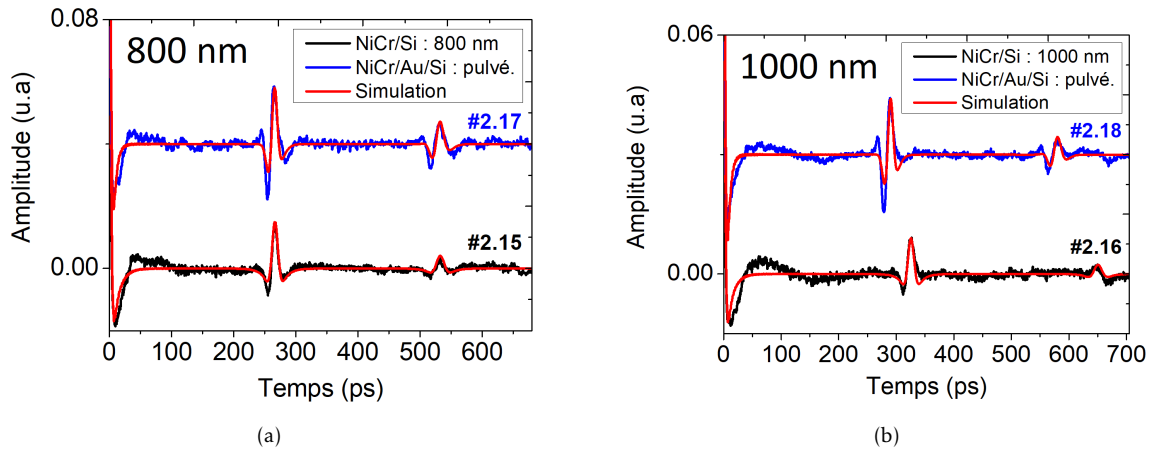


FIGURE 3.8 – Signaux acoustiques mesurés pour la série alliage de nickel avec ou sans couche d'or supplémentaire à différentes épaisseurs. (a) Signaux pour une épaisseur d'alliage de nickel de 800 nm : #2.15 et #2.17. (b) Signaux pour une épaisseur d'alliage de nickel de 1000 nm : #2.16 et #2.18.

La figure 3.8 donne un signal pour chaque échantillon mesuré.

Pour une comparaison de la qualité d'adhésion entre les quatre échantillons (décrit dans le tableau 3.3), le calcul du coefficient de réflexion acoustique est nécessaire. Les calculs sont identiques au cas précédent, car grâce aux simulations, nous avons l'atténuation acoustique ainsi qu'une estimation du pic de fréquence pour une telle épaisseur.

Particularité des simulations : il a fallu modifier la génération acoustique dans le NiCr pour reproduire les signaux mesurés (émission acoustique plus basse fréquence dans les couches épaisses). Pour les signaux montrés figure 3.8 (a), nous avons $|r| = 0.46$ pour NiCr/Si et $|r| = 0.74$ pour NiCr/Au/Si. Le premier cas a une valeur proche de la théorie, ce qui est représentatif d'une bonne adhésion. Pour le cas avec or ajouté, le contraste avec la valeur théorique est de 68 %, ce qui indique une couche proche de la délamination. Pour les signaux en (b) nous avons $|r| = 0.54$ pour NiCr/Si et $|r| = 0.60$ pour NiCr/Au/Si. Ces valeurs sont supérieures à la théorie. Nous retrouvons un signe d'une bonne adhésion légèrement affaibli en ces points mesurés.

Ce procédé est suivi pour chaque point mesuré. La comparaison de l'adhérence pour tous les échantillons devient possible.

3- Résultats

Après calcul de l'atténuation et du pic de fréquence correspondant à chaque épaisseur, nous mesurons, une nouvelle fois, une cinquantaine de points sur chaque échantillon et nous calculons le coefficient de réflexion à partir des coefficients de décroissance extraits. Les séries sont séparées en deux tableaux. Le tableau 3.6 montre la moyenne des coefficients de réflexion pour les épaisseurs faibles. Les résultats acoustiques de la deuxième série sont répertoriés sur le tableau 3.7.

Échantillons	Couche Au		Résultats Acoustiques		
	Dépôt	Ép. (nm)	Nature	Ép. (nm)	Coeff. Réf. r
#2.1	-	-	NiCr	203.4	0.45 ± 0.05
#2.2	-	-	NiCr	413.3	0.40 ± 0.07
#2.3	-	-	Ni	191.0	0.40 ± 0.01
#2.4	-	-	Ni	176.3	0.43 ± 0.05
#2.5	-	-	NiCr	389.2	0.43 ± 0.13
#2.6	-	-	Ni	180.3	0.48 ± 0.04
#2.7	Pulvé.	13.9	NiCr	414.0	0.53 ± 0.10
#2.8	Pulvé.	18.2	NiCr	398.3	0.55 ± 0.08
#2.9	Pulvé.	19.5	Ni	207.0	0.52 ± 0.09
#2.10	Pulvé.	24.7	Ni	191.0	0.58 ± 0.05
#2.11	Pulvé.	25.1	NiCr	203.4	0.66 ± 0.06
#2.12	Évap.	20.5	NiCr	203.4	0.82 ± 0.06
#2.13	Évap.	18.5	NiCr	414.0	0.85 ± 0.10
#2.14	Évap.	21.3	NiCr	398.3	0.86 ± 0.10

TABLEAU 3.6 – Échantillons à faible épaisseur pour des mesures par méthode centrifugeuse (50 pts / échantillon).

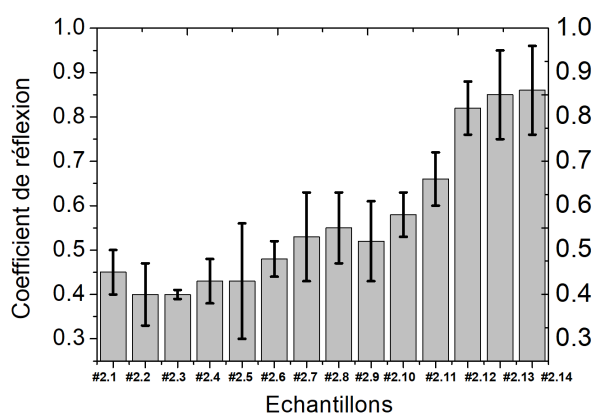


FIGURE 3.9 – Résultats des mesures acoustiques pour la série #2 mesuré par centrifugeuse. Échantillons à 200 et 400 nm d'épaisseur.

Nous observons pour les échantillons de faible épaisseur de la série #2, des cas pour lesquels la valeur moyenne de r est proche de la valeur théorique ($|r| = 0.44$) ce qui peut être un signe de bonne adhérence. Les trois échantillons de NiCr sur or évaporé, où l'on retrouve des coefficients très élevés, démontrent la possibilité d'un arrachement des couches imminent.

De même pour les échantillons à épaisseur proche du micromètre, les valeurs moyennes de r tournent autour de 0.46, pour une interface NiCr/Si, ou 0.55 pour une interface Au/Si. Ces valeurs restent proches des valeurs théoriques selon les interfaces étudiées (voir tableau 2.6) et sont une indication d'une bonne adhésion. L'hypothèse d'une forte épaisseur sur une fine couche d'or provoquant une délamination ne semble pas être concluante.

Échantillons	Couche Au		Résultats Acoustiques		
	Dépôt	Ép. (nm)	Nature	Ép. (nm)	Coeff. Réf. r
#2.15	-	-	NiCr	736.2	0.45 ± 0.04
#2.16	-	-	NiCr	910.4	0.46 ± 0.07
#2.17	Pulvé.	15.0	NiCr	806.4	0.56 ± 0.06
#2.18	Pulvé.	15.0	NiCr	895.0	0.54 ± 0.05

TABLEAU 3.7 – Deuxième série d'échantillons avec une grande épaisseur pour des mesures par méthode centrifugeuse (50 pts / échantillon).

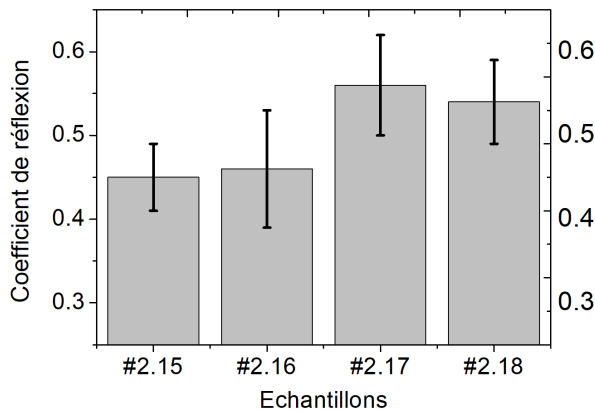


FIGURE 3.10 – Résultats des mesures acoustiques pour la série mesuré par centrifugeuse. Échantillons à 800 et 1000 nm d'épaisseur.

Une première estimation de la qualité de l'adhérence a été faite grâce aux mesures acoustiques, et aux valeurs des coefficients de réflexion extraits. Afin d'atteindre notre objectif d'une quantification de l'énergie d'adhésion, chaque résultat doit être confronté à des mesures destructives. L'arrachement de la couche donnera une confirmation quant aux estimations de la qualité de l'adhérence. Ces deux séries sont alors étudiées par la méthode centrifugeuse. Nous essaierons de comprendre les conséquences physiques ou chimiques de l'arrachement de chaque couche mince par l'application d'une force centrifuge. Une corrélation entre le coefficient de réflexion acoustique et cette force donnée pourra être faite.

Mesures de la force d'arrachement par centrifugeuse

Contrairement au test au scotch, les mesures par centrifugeuse sont beaucoup plus délicates à mettre en place. Elles sont réalisées au Laboratoire d'Expertise (LE) au CNES. Les mesures d'adhérence sont effectuées au moyen du système par centrifugeuse LUMiFrac®.

1- Préparation et protocoles des mesures

La description de cet essai est précisée au paragraphe 2.1.2. Pour permettre la comparaison des mesures, nous avons appliqué le même protocole à tous les échantillons. Pour le collage, nous avons utilisé la colle DELO. L'épaisseur de colle est ajustée en insérant des billes d'alumine de diamètre 100 µm. La colle est ensuite polymérisée à l'ambiante pour une durée de 7 jours avant de réaliser les essais. Les plots peuvent ensuite être attachés aux masselottes utilisées pour les essais. Tous les échantillons ont été collés préalablement à une plaque d'aluminium afin de renforcer le substrat en

silicium et ainsi éviter sa rupture prématurée.

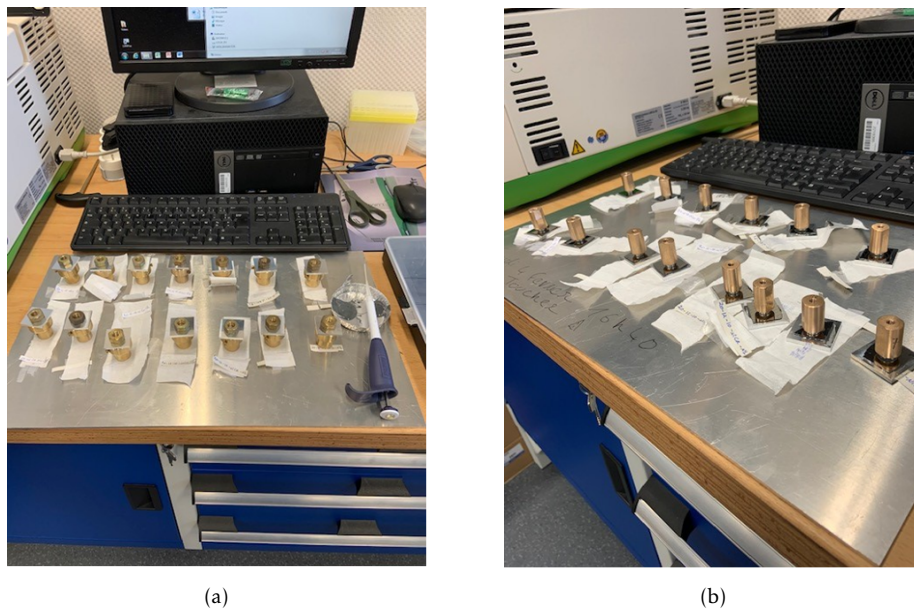


FIGURE 3.11 – Préparation des échantillons aux mesures centrifuges. La colle doit sécher au minimum 8 h avant de manier la pièce et une attente de 7 jours est nécessaire avant de réaliser l'expérience.

2- Mesures

Les échantillons, prêts aux essais, sont placés de manière équilibrée dans les différentes cellules d'essai de la centrifugeuse. Huit échantillons peuvent être mesurés lors d'un même essai. Les paramètres de l'essai sont définis via le logiciel de l'ordinateur. Nous avons déterminé les paramètres pour obtenir une augmentation linéaire de la force de 10 N/s et les essais sont réglés pour une durée de 8 min maximale.

L'interface à tester est à un rayon r de 62,8 mm, et les masselottes retenues ont une masse de 37,04 g. Ces valeurs seront nécessaires pour le calcul de la force d'arrachement à partir de la vitesse de rotation de rupture obtenue grâce aux essais.

Le rotor tourne à une vitesse croissante associée à la force centrifuge appliquée sur les couches minces (voir figure 2.2). L'instant t de l'arrachement de la couche du substrat est détecté par les capteurs de la cellule d'essai sur laquelle la masselotte vient frapper. La vitesse de rotation à cet instant est enregistrée par l'ordinateur, la force nécessaire pour l'arrachement de la couche est alors calculée, grâce à la formule suivante :

$$F_c = \left(\frac{\omega_{rot} \times \pi}{30} \right)^2 \times r \times m \quad (3.1)$$

avec m la valeur de la masse et r le rayon de la position de l'interface dans la centrifugeuse. La vitesse ω_{rot} est donnée en tour par minute.

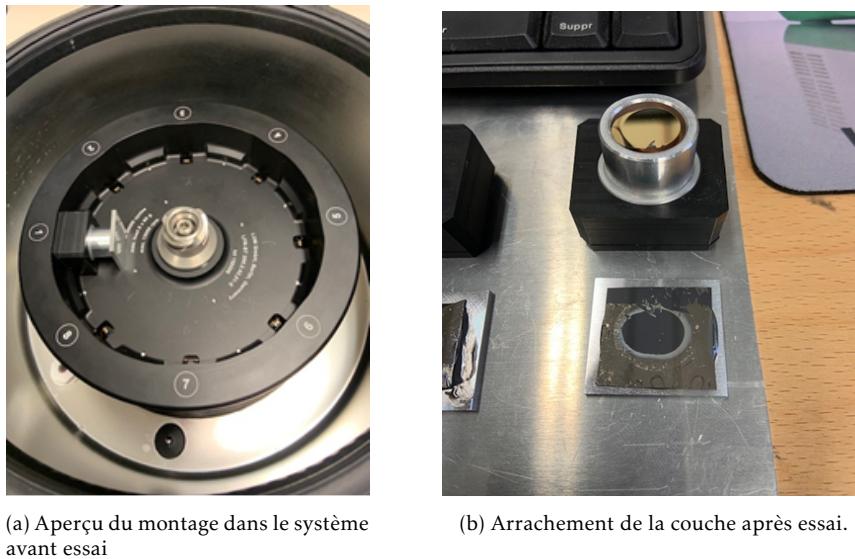


FIGURE 3.12 – Photos du montage avant et après essais.

Ces mesures doivent être complétées par une observation du faciès de rupture afin de vérifier l'interface où la décohésion s'est produite.

Sur la figure 3.13 sont illustrés les différents cas de rupture obtenus. La validité de l'essai ne peut être prononcée qu'après cette analyse.

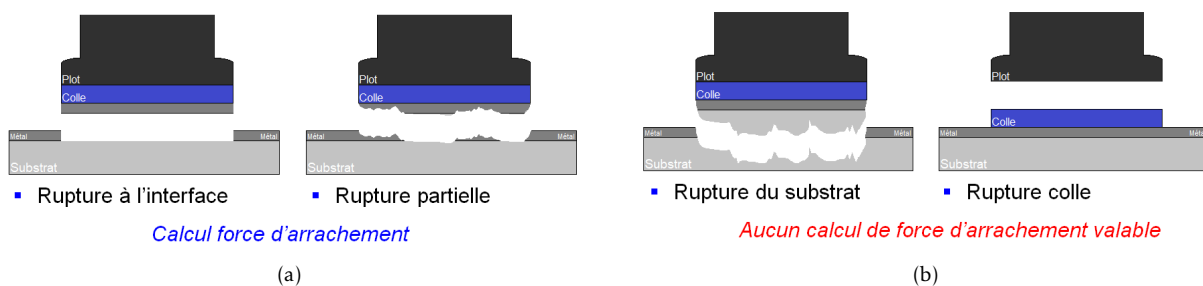


FIGURE 3.13 – Différents types de rupture lors des essais centrifuges. (a) Cas de rupture donnant une force centrifuge cohérente (b) cas de rupture où la force obtenue ne correspond pas à l'adhésion à l'interface.

3- Résultats des mesures centrifuges sur les faibles épaisseurs

La majorité des échantillons ont subi une rupture au niveau d'une interface. Les échantillons de #2.1 à #2.14 ont tous été envoyés au CNES et ont été testés dans la même session et suivant le même protocole. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 3.8. Les vitesses de rotations indiquées correspondent à la vitesse à l'instant de la rupture. La majorité des échantillons ont subi une rupture au niveau d'une interface entre substrat et couche mince ou dans l'empilement. Ces résultats sont donc exploitables, nous pouvons calculer les forces d'arrachement correspondantes et les confronter aux valeurs des coefficients de réflexion.

Éch.	Couche Au		Résultats Acoustiques		Résultats Centrifuge		
	Dépôt	Ép. (nm)	Ép. (nm)	Coeff. Réf. r	ω_{rot} (rpm)	$F_c(N)$	Type rupture
#2.1	-	-	203	0.45 ± 0.05	5157	650	NiCr/Si
#2.2	-	-	413	0.40 ± 0.07	5936	861	NiCr/Si
#2.3	-	-	191	0.40 ± 0.01	4069	404	NiCr/Si
#2.4	-	-	176	0.43 ± 0.05	6471	1023	NiCr/Si
#2.5	-	-	389	0.43 ± 0.13	3425	286	NiCr/Si
#2.6	-	-	180	0.48 ± 0.04	5176	649	NiCr/Si
#2.7	Pulvé.	14	414	0.53 ± 0.10	1894	87	Au/Si
#2.8	Pulvé.	18	398	0.55 ± 0.08	3892	370	Au/Si
#2.9	Pulvé.	19	207	0.52 ± 0.09	3020	222	Au/Si
#2.10	Pulvé.	24	191	0.58 ± 0.05	4160	422	Au/Si
#2.11	Pulvé.	25	203	0.66 ± 0.06	2453	147	Au/Si
#2.12	Évap.	20	203	0.82 ± 0.06	7267	1290	Substrat
#2.13	Évap.	18	414	0.85 ± 0.10	-	-	Colle
#2.14	Évap.	21	398	0.86 ± 0.10	5797	821	Partielle

TABLEAU 3.8 – Résultats des mesures par centrifugation sur les échantillons à faible épaisseur. Les échantillons #2.12 et #2.13 ont subi des ruptures au niveau du substrat et de la colle, la valeur de la force centrifuge obtenue n'est donc pas représentative de leur adhésion couche/substrat.

Par rapport au principe de cet essai, nous considérons que la rupture se produit au niveau de l'interface supposée la plus faible : pour les échantillons #2.1 à #2.6 rupture à l'interface Ni(ou NiCr)/Si, et pour #2.7 à #2.11 interface Au/Si.

Pour les échantillons #2.1 à #2.6 les résultats sont très dispersés. C'est moins le cas pour les échantillons avec la couche d'or obtenue par pulvérisation. Par contre les résultats des échantillons avec une couche d'or obtenue par évaporation sont plus surprenants. Hormis l'échantillon #2.13 qui n'est pas à prendre en compte car il s'agit probablement d'un mauvais collage au plot, les deux autres, #2.12 et #2.14, présentent des forces très élevées respectivement 1290 N et 821 N alors que les résultats des tests au scotch révélaient des arrachements très faciles.

Ces résultats contradictoires doivent être analysés afin de comprendre la raison d'un tel phénomène physique, incohérent avec les mesures acoustiques et scotch. Les autres échantillons feront l'objet d'une corrélation entre les cas acoustiques et mécaniques.

4- Discussion des résultats NiCr sur or évaporation

Pour les deux échantillons #2.12 et #2.14, les forces d'arrachement sont très élevées et en contradiction avec les résultats obtenus avec le test au scotch et les mesures acoustiques. Le collage sur une couche mince peut-être intrusif et donc affecter l'interface entre la couche et son substrat. Une faible épaisseur de la couche mince peut aussi favoriser cette interaction. Pour tenter d'apporter des éléments de compréhension, nous avons observé et analysé les faciès de rupture et aussi réalisé des micro-sections sur les assemblages plot/colle/couche mince/substrat. Après les essais, des études sont menés à la binoculaire UV pour mieux distinguer la rupture à l'interface, ainsi qu'une éventuelle interaction de la colle avec la couche (la lumière UV permet de retrouver

la présence de la colle). La figure 3.14 montre une photo de l'échantillon #2.12 après rupture et la figure 3.15 montre le cas de #2.12 étudié à la binoculaire UV.

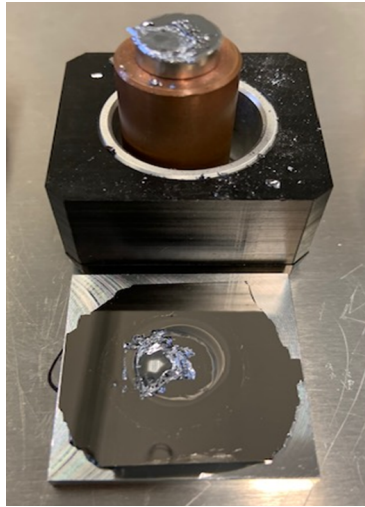


FIGURE 3.14 – Photo échantillon #2.12 (NiCr/Au(Evap.)/Si) après mesure par centrifugeuse. La rupture s'est produite au niveau du substrat.

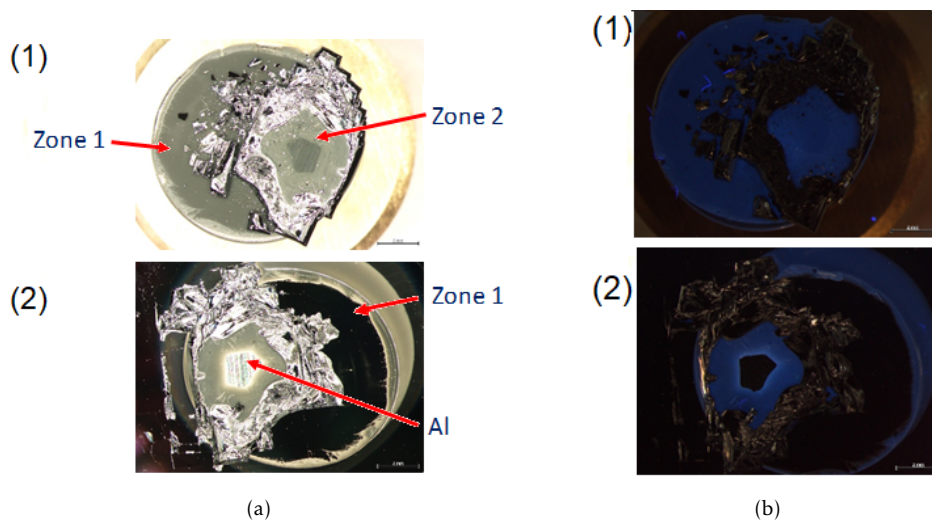


FIGURE 3.15 – Étude au binoculaire UV de #2.12 (NiCr/Au/Si) avec une rupture au niveau du substrat. (a) Images de la zone et couche arrachées. (1) image au niveau du plot. (2) image de la rupture dans l'échantillon (b) Images UV des parties arrachées, le bleu fluorescent correspondrait à la colle. Les mêmes zones qu'en (a) sont représentées.

Ces observations montrent côté substrat que la couche déposée est toujours présente sur le silicium (zone 1) et, côté plot, la présence de la colle. Ce qui correspond à une rupture adhésive entre la colle et le dépôt pour cette zone. Pour le reste de l'échantillon, la rupture s'est produite au niveau du collage entre le substrat et la plaque en aluminium avec un arrachement d'une partie du substrat (zone 2). Les analyses par binoculaire UV confirment les interfaces avec la présence de colle qui fluoresce. Pour cet échantillon, on ne peut pas associer la force d'arrachement à la tenue du dépôt. Le faciès de rupture de #2.14 (figure 3.16) montre la présence de traitement sur le plot. L'essai a permis d'arracher partiellement les couches de Ni et Au.



FIGURE 3.16 – Photo échantillon #2.14 (NiCr/Au(Evap.)/Si) après mesure par centrifugeuse.

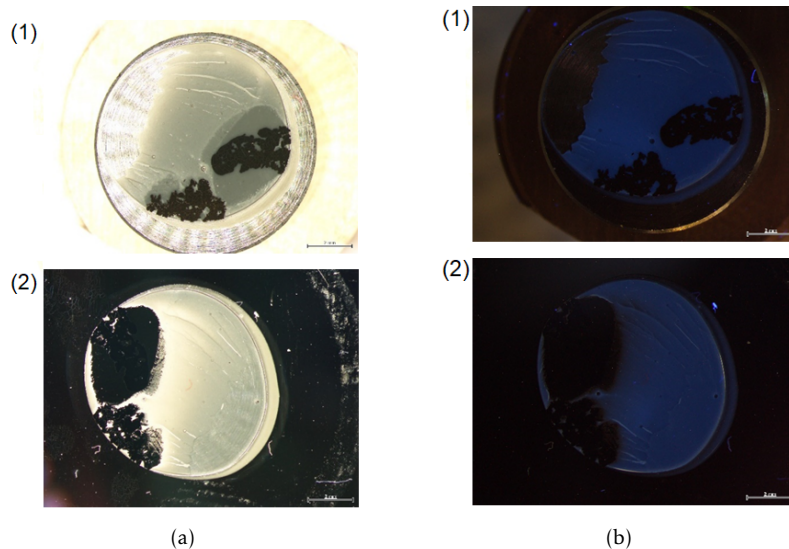


FIGURE 3.17 – Étude au binoculaire UV de #2.14 (NiCr/Au/Si) arraché par mesure par centrifuge. (a) Images de la zone et couche arrachées. (1) correspond à la partie étant restée accrochée au plot. (2) est la zone arrachée au niveau de l'échantillon (b) Images UV des parties arrachées, le bleu fluorescent correspondrait à la colle. Les mêmes zones qu'en (a) sont représentées.

L'analyse faite par binoculaire sur #2.14 est montrée sur la figure 3.17. Les observations à la binoculaire du faciès de rupture côté plot et côté substrat complètent l'observation optique précédente et montrent que la rupture s'est produite partiellement à l'interface Au/Si et pour le reste dans le joint de colle.

Pour compléter ces analyses nous avons réalisé une micro-section sur un échantillon afin de vérifier s'il pouvait y avoir diffusion de la colle au travers la couche mince. Les images sont montrées sur la figure 3.18.

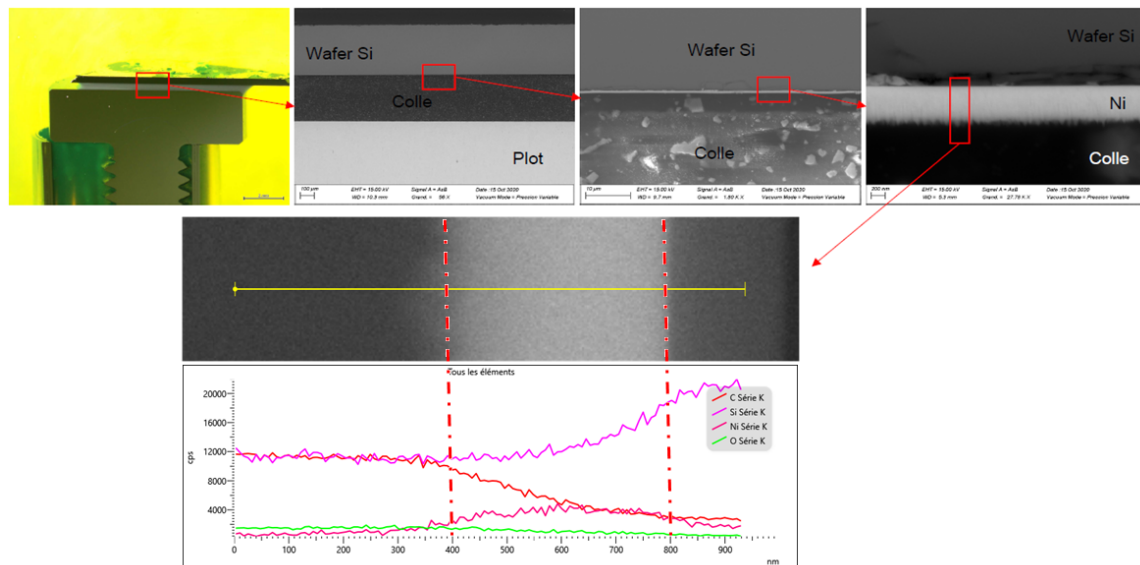


FIGURE 3.18 – Micro section d'un des échantillons étudié par méthode centrifugeuse. Une infiltration de la colle utilisée au niveau de l'interface couche/substrat n'est pas détecté.

L'observation de la micro-section d'un plot collé sur la couche mince montre que la couche est délaminée. Il est possible que ce soit la préparation qui ait provoqué ce délaminage ce qui confirme aussi la faiblesse de cette adhérence. Par contre, les profils de composition ne montrent pas la présence de colle au-delà de la couche. Le taux de carbone diminue dans la couche et les résidus présents entre le dépôt et le substrat doivent être des résidus de polissage. Ces analyses ne permettent pas de conclure sur les interactions de la colle et de la couche mince. Aux résolutions de ces analyses, nous n'avons pas pu mettre en évidence une diffusion de la colle dans le traitement. Cette piste reste cependant possible. Le collage peut avoir d'autres interactions avec la couche mince comme la génération de contraintes.

Malgré ces différentes études, nous ne pouvons pas donner la raison précise du comportement démontré par les échantillons #2.12 à #2.14. Mais étant donné les types de ruptures obtenus (rupture du substrat ou rupture de la colle), nous savons que les forces centrifuges données sur le tableau 3.8 ne sont pas représentatives de l'adhésion à l'interface couche / substrat. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de faire une comparaison avec les résultats acoustiques. Dorénavant, seuls les échantillons sans couche d'or et avec une couche d'or pulvérisé seront étudiés.

Nous poursuivons avec les résultats des mesures par centrifugeuse sur des couches à grande épaisseur.

5- Résultats des mesures par centrifugation pour des grandes épaisseurs

La série d'échantillons à grande épaisseur a été envoyée au CNES quelques mois après la première. Les quatre échantillons ont été étudiés par centrifugeuse. Les mêmes protocoles que pour la précédente session sont suivis : la colle est identique, ainsi que la dose utilisée. La masselotte est également la même, et le temps de réticulation n'a pas non plus été modifié. Les vitesses de rotation à l'instant de rupture sont à nouveau mesurées.

Éch.	Couche Au		Résultats Acoustiques		Résultats Centrifuge		
	Dépôt	Ép. (nm)	Ép. (nm)	Coeff. Réf. r	ω_{rot} (rpm)	$F_c(N)$	Type rupture
#2.15	-	-	736	0.45 ± 0.04	4747	575	Partielle
#2.16	-	-	910	0.46 ± 0.07	5382	739	Partielle
#2.17	Pulvé.	15	806	0.56 ± 0.06	2314	137	Au/Si
#2.18	Pulvé.	15	895	0.54 ± 0.05	2750	193	Au/Si

TABLEAU 3.9 – Résultats des mesures par centrifugation pour la deuxième série : couches à fortes épaisseurs.

Les valeurs des forces centrifuges sont données sur le tableau 3.9, ainsi que le type de rupture des quatre couches. Pour les échantillons #2.17 et #2.18, qui sont les cas avec la couche d'or ajoutée, les ruptures ont lieu au niveau de l'interface Au/Si comme attendu. Les cas de #2.15 et #2.16 sont légèrement plus complexes. Une rupture au niveau du substrat s'est produite en même temps que l'arrachement de la couche.

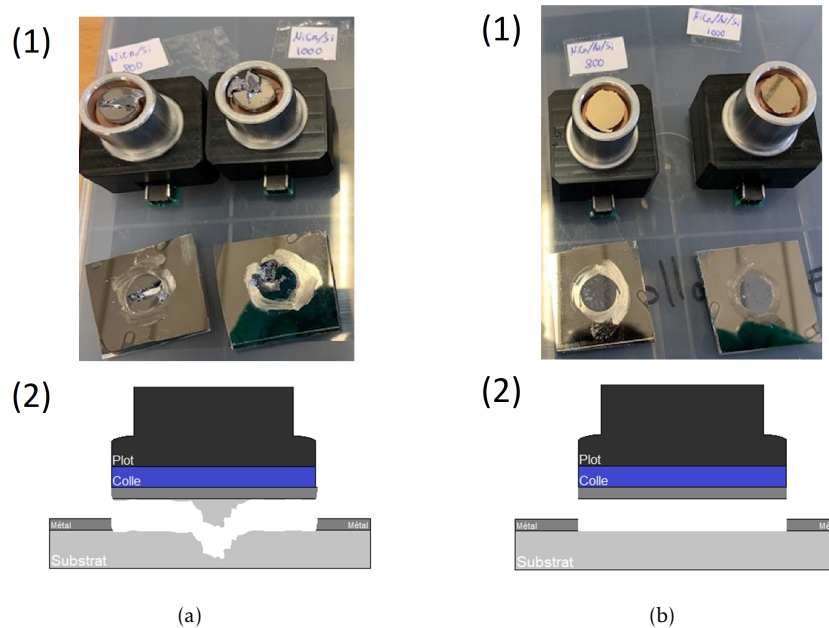


FIGURE 3.19 – Types des ruptures de la couche après les essais avec la centrifugeuse sur des grandes épaisseurs. (a) Rupture du substrat de deux échantillons NiCr/Si. (1) Photo des échantillons après essai centrifugeuse, le point d'arrachement au niveau du substrat peut être repéré. (2) Schéma représentatif de la rupture obtenue. (b) arrachement de la couche pour les échantillons NiCr/Au/Si. (1) Photo après essai centrifuge, arrachement parfait à l'interface Au/Si. (2) Schéma de la rupture obtenue.

La figure 3.19 représente les deux cas de rupture obtenus pour cette étude. Le cas le plus intéressant est celui exposé sur la figure 3.19 (a), donnant la rupture des deux échantillons NiCr/Si. Une partie du substrat s'est cassée au moment de l'arrachement de la couche. Nous ignorons si la rupture s'est produite au niveau du substrat en premier, provoquant un arrachement prématuré de la couche. Une force centrifuge est tout de même prise en compte. Mais si le point fragile est au niveau du substrat, la mesure de l'adhérence à l'interface NiCr/Si est moins fiable.

Corrélation coefficient de réflexion acoustique avec force centrifuge

Après les mesures par méthode APiC et par centrifugeuse sur chaque échantillon des deux lots envoyés au CNES, nous retenons un total de quinze résultats dont nous pouvons exploiter les valeurs, afin d'obtenir une confrontation entre mesure acoustique et mesure destructive (les résultats avec la couche d'or évaporée ne seront pas pris en compte à cause de leur manque de fiabilité). Pour rappel, plus l'adhésion d'une couche est faible et plus le coefficient de réflexion se doit d'être élevé et la force centrifuge de rupture doit être faible. Nous cherchons alors à obtenir une tendance décroissante entre les valeurs.

Nous commençons par tenter une corrélation entre la moyenne du coefficient de réflexion r et la force centrifuge de rupture F_c mesurée sur chaque échantillon (voir tableaux 3.8 et 3.9). Cette première corrélation est tracée sur la figure 3.20.

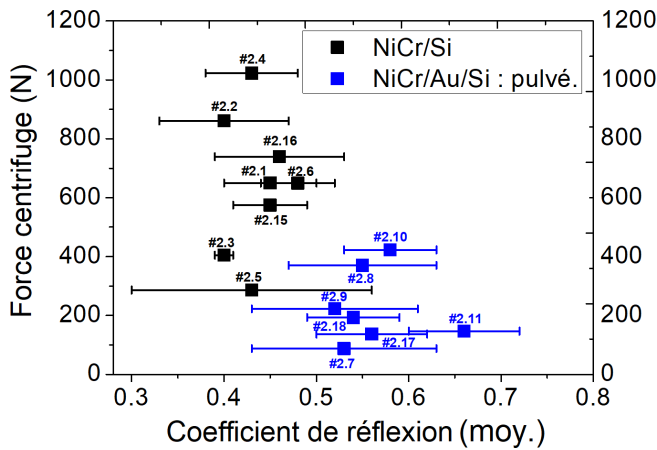


FIGURE 3.20 – Corrélation entre la moyenne du coefficient de réflexion r et la force centrifuge F_c sur les échantillons NiCr/Si et NiCr/Au/Si à différentes épaisseurs. Série #2 : de #2.1 à #2.18 (sauf de #2.12 à #2.14). Les barres d'erreurs acoustiques représentent l'écart-type.

Par cette première corrélation, il nous est difficile d'estimer une loi physique sur le comportement de la force de rupture de la couche par rapport à la valeur du coefficient de réflexion acoustique extraite. Nous identifions un premier modèle de cette loi en séparant les cas NiCr/Si et NiCr/Au/Si. Nous voyons que, pour les valeurs de la moyenne de r inférieures à 0.50, une force supérieure à 500 N est requise. Nous retrouvons tout de même deux exceptions dans #2.3 et #2.5, tous deux des NiCr/Si à 200 et 400 nm. Pour ces deux cas, une faible force a été suffisante pour obtenir un arrachement de leur couche, malgré la bonne qualité de l'adhésion estimée par méthode APiC. Nous pensons que la raison d'une telle contradiction doit se retrouver ailleurs que dans la simple moyenne du coefficient de réflexion, et qu'un approfondissement des résultats acoustiques est nécessaire pour mieux comprendre ce comportement.

Nous avons l'habitude de prendre la moyenne des coefficients de réflexion sur une zone mesurée comme un indicateur de la qualité de l'adhésion. Nous voulons explorer un autre critère pour une interprétation de la qualité de l'adhérence. Parfois, il est possible qu'une petite portion de la zone mesurée régit le comportement de l'adhésion de la couche, particulièrement si elle est testée par arrachement. Pour le cas de la centrifugeuse, la force très importante appliquée sur la couche nous pousse à formuler cette hypothèse. Nous tentons une nouvelle corrélation avec la force centrifuge mais, en utilisant la valeur de r la plus élevée extraite de chaque mesure.

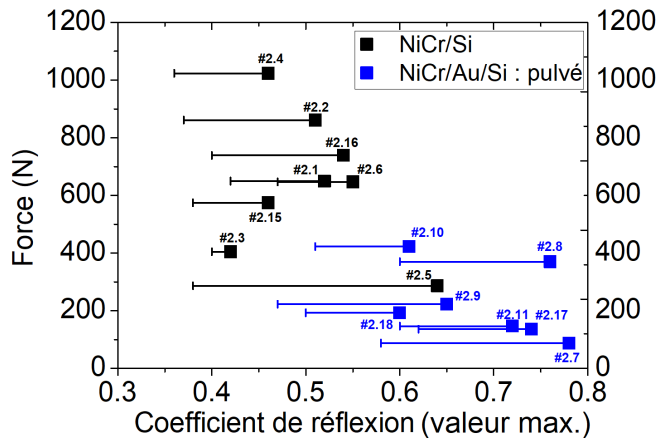


FIGURE 3.21 – Corrélation de la force centrifuge avec les valeurs maximales du coefficient de réflexion.

La figure 3.21 montre la nouvelle corrélation entre la force centrifuge et la valeur maximale du coefficient de réflexion r . La tendance recherchée est beaucoup plus claire. La décroissance de la valeur de la force centrifuge par rapport à la croissance du coefficient de réflexion est beaucoup plus visible. La même séparation entre les cas NiCr/Si et NiCr/Au/Si est présente. De plus, avec sa grande valeur maximale, #2.5 s'aligne avec les cas NiCr/Au/Si. La présence d'un point aussi fragile en adhérence confirme la nécessité d'une faible force pour obtenir une rupture entre la couche et le substrat. Nous n'avons malheureusement pas d'explication pour #2.3, qui, très homogène acoustiquement, continue à donner des faibles valeurs de r malgré la rupture à l'interface avec une force inférieure à 500 N. Nous avons également un nouveau cas, celui de #2.8, qui semble, contrairement à #2.3, être associé à une force beaucoup trop élevée par rapport à sa valeur de r . Le dernier point qui ne suit pas la tendance est #2.15, attribué à une force trop petite pour sa valeur de r . Il s'agit du cas avec une rupture au niveau du substrat. Si le point le plus fragile venait du substrat, cela peut créer une rupture prématurée de la couche et confirmer la mesure d'une force inférieure à 600 N (Une valeur de 1000 N était nécessaire pour entrer dans la tendance). Nous pensons que cette corrélation reste l'estimation la plus juste de la qualification de l'adhérence.

Nous cherchons à expliquer physiquement le comportement de la force de rupture par rapport à la réflexion acoustique. Pour donner une loi physique, nous ne travaillons plus avec la réflexion de la déformation (r), mais avec celle de l'énergie acoustique (R). Ces deux réflexions sont liées par l'équation 1.12.

La décroissance de la force montre une tendance en $1/R$. Nous écrivons une loi phénoménologique calculant la valeur de F :

$$F = F_{max} \left(1 - \frac{1}{R_{min}}\right)^{-1} \left(1 - \frac{1}{R}\right) \quad (3.2)$$

avec les valeurs limites qui valent : $F_{max} = 1132 \text{ N}$ et $R_{min} = (0.43)^2$, obtenues par ajustement de la courbe théorique avec les points expérimentaux.

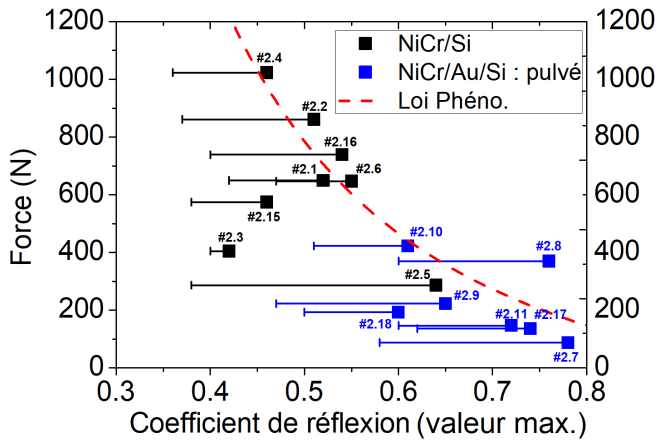


FIGURE 3.22 – Corrélation de la force centrifuge avec le coefficient de réflexion acoustique suivant une loi phénoménologique.

La figure 3.22 associe les valeurs des mesures APiC et centrifugeuse avec la loi phénoménologique donnée par l'équation 3.2. Il y a un bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique. La plupart des cas, suivent cette décroissance de la force centrifuge, particulièrement les couches NiCr/Si, qui, à l'exception de deux cas, se retrouvent sur la courbe rouge. Les échantillons NiCr/Au/Si semblent avoir une décroissance légèrement plus rapide, mais avec une tendance similaire. Il ne s'agit encore que d'un rapport mathématique qui ne donne pas une explication physique complète. En revanche, cela donne tout de même une première idée de ce que l'on peut attendre du comportement de la force centrifuge par rapport aux résultats acoustiques. En cherchant une interprétation physique, l'équation 3.2 peut être modifiée afin d'introduire le coefficient de transmission de l'énergie acoustique :

$$F = F_{max} \left(\frac{R_{min}}{R_{min-1}} \right) \left(\frac{R-1}{R} \right) = -\tilde{\beta} \left(\frac{T}{R} \right) \quad (3.3)$$

Nous retrouvons alors que l'arrachement de la couche peut être lié à la réflexion et à la transmission de l'énergie acoustiques.

Conclusion

Cette campagne de mesure faite en collaboration avec le CNES a demandé une étude approfondie sur les résultats acoustiques et mécaniques. Nous avons constaté la nécessité de prendre en compte les valeurs maximales pour les coefficients de réflexion, car l'arrachement de la couche peut être prédit par l'adhérence de son point le plus faible. La moyenne sur plusieurs points mesurés n'est pas toujours une représentation exacte de l'adhérence.

En observant la corrélation entre les vibrations acoustiques et les arrachements mécaniques, nous avons identifié une tendance en $1/R$ dont on a cherché à extraire une loi phénoménologique, donnant une première idée du comportement physique de la couche pour les deux mesures. Nous avons trouvé une première équation avec des limites qui s'accordent bien aux valeurs expérimentales. Nous trouvons un lien entre la force centrifuge et la réflexion et transmission de l'énergie acoustique, mais nous ne sommes toujours pas en mesure de donner une justification physique.

Afin d'approfondir ces premiers résultats, il serait nécessaire de créer plusieurs échan-

tillons identiques en tout point et d'obtenir une reproductibilité sur les mesures par centrifugeuse. Reproduire plusieurs fois chaque mesure pourrait apporter une confirmation de cette loi phénoménologique.

3.1.4 Quantification de l'adhésion par APiC et nano-indentation

Mesures acoustiques : quantification de l'adhésion (série #3)

Ces mesures acoustiques sont réalisées sur la série d'échantillons qui sera envoyée en Autriche (montrés tableau 3.4), pour une confrontation avec des mesures d'énergie d'adhésion.

La zone mesurée par méthode APiC est un rectangle d'environ $1.5 \times 1 \text{ cm}^2$ centré sur chaque échantillon. Le nombre de points mesurés, par échantillon, monte à 84. Travaillant une nouvelle fois avec des échantillons de même épaisseur, la prise en compte de l'atténuation n'est plus indispensable.

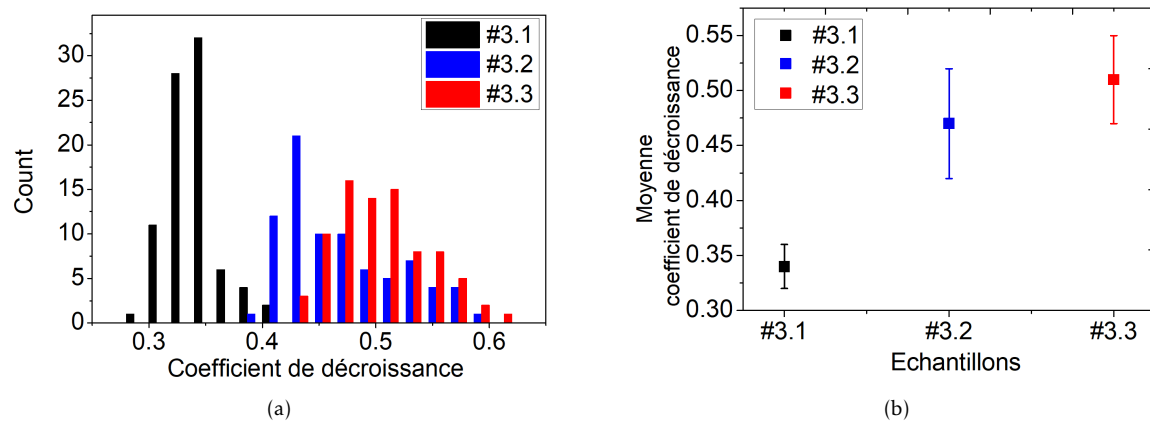


FIGURE 3.23 – Valeurs des coefficients de décroissance mesurés pour des couches de nickel avec ou sans or : (a) Distribution des coefficients pour les trois échantillons (b) moyenne des coefficients de décroissance obtenue.

La figure 3.23 donne la distribution des valeurs des coefficients de décroissance extraits, ainsi que la moyenne pour chaque échantillon. La faible moyenne pour #3.1 (Ni/Si) était prédite, car il n'y a pas de couche d'or pour affaiblir l'adhésion. En revanche, nous avons une valeur bien plus élevée pour #3.3, qui est composé d'une couche de nickel pur sur de l'or évaporé. Nos précédentes mesures ont souvent montré le cas de l'or pulvérisé comme étant le plus faible en adhésion. A cette prédiction s'ajoute la distribution de #3.2 qui a un écart-type beaucoup plus grand, avec des valeurs de γ minimales autour de 0.40 et des maxima proches de 0.60. La même distribution est obtenue pour #3.3, mais avec des valeurs légèrement décalées vers la droite. Ces deux échantillons montrent un affaiblissement de l'adhérence très similaire.

Échantillons	Couche Au		Résultats Acoustiques		
	Dépôt	Ép. (nm)	Nature	Ép. (nm)	Coeff. Déc. γ
#3.1	-	-	Ni	193.2	0.34 ± 0.02
#3.2	Pulvé.	20.5	Ni	205.0	0.47 ± 0.05
#3.3	Évap.	22.0	Ni	218.4	0.51 ± 0.04

TABLEAU 3.10 – Série d'échantillons pour un échange avec le laboratoire en Autriche (84 pts/ échantillons).

Le tableau 3.10 regroupe les résultats acoustiques pour cette série de mesures. Ces valeurs seront ensuite comparées à l'énergie d'adhésion mesurée sur chaque échantillon par nano-indentation, et les calculs de contraintes à formation spontanée.

Mesures par nano-indentation : quantification de l'adhésion (série #3)

Cette session de mesures correspond aux études par nano-indentation associées aux *contraintes à formation spontanée*.

Pour un calcul de l'énergie d'adhésion, des boucles obtenues par délaminations dues aux contraintes, sont recherchées. Sur la série d'échantillons #3, une couche de tungstène de 400 nm est déposée afin d'appliquer des contraintes de délamination. Malheureusement, après un certain temps d'attente, la délamination ne s'est pas produite. Aucune boucle ne s'étant formée spontanément, il a été décidé d'utiliser la nano-indentation pour créer des cloques à la surface des films, permettant de faire des extractions similaires.

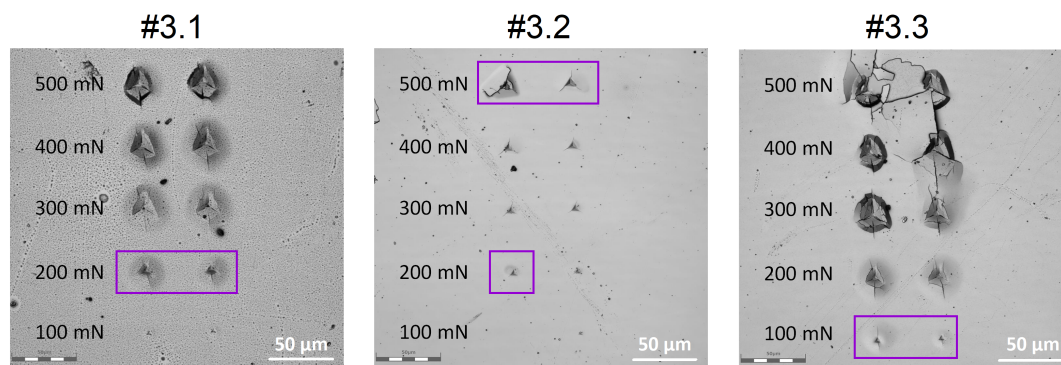


FIGURE 3.24 – Images des mesures par nano-indentation sur Ni/Si et Ni/Au/Si. Différents types de cloques sont formés (images obtenues par microscopie confocale à balayage par laser).

Pour ces mesures, une pointe d'indentation Berkovich, d'un rayon de $3 \mu\text{m}$, est utilisée. Une force critique est appliquée sur la surface avec une valeur qui varie entre 100 et 500 mN, avec un pas de 100 mN. Deux cloques par force sont formées sur les trois échantillons. Après plusieurs essais, des fractures apparaissent à l'interface avec le substrat en silicium. Chaque valeur de la force appliquée a un effet différent sur l'adhésion, n'atteignant pas toujours l'état de rupture. Dans certains cas, comme pour #3.3 mesuré à 400 et 500 mN, nous avons des fissures qui se propagent à la surface de la couche. Ces effets sont généralement dûs à une dissipation de l'énergie, les cloques ne permettent alors plus le calcul de l'énergie d'adhésion [91].

La figure 3.24 présente les images des trois couches fracturées. Les cloques encadrées sont choisies pour les calculs de l'énergie d'adhésion. Des analyses par microscope sont faites afin de connaître les dimensions et le type des cloques. Ici nous avons des cas "pinned" et "unpinned".

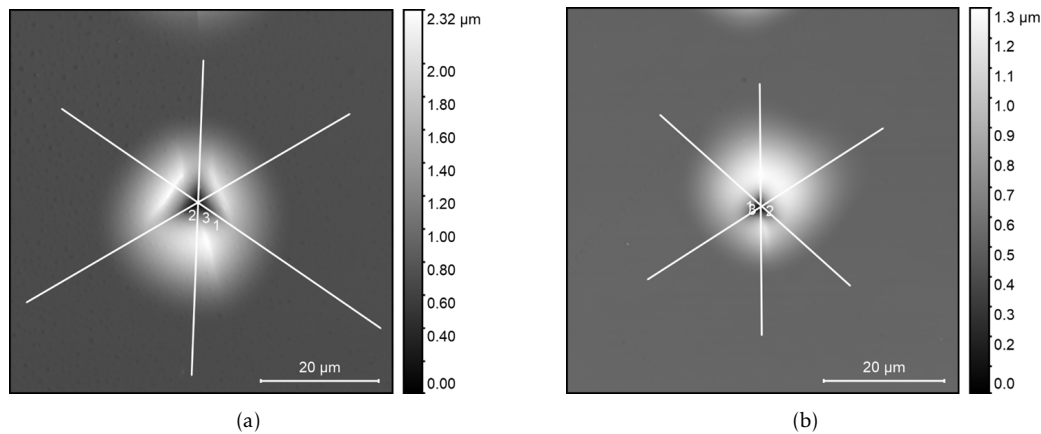


FIGURE 3.25 – Images par microscope confocal d'une des cloques étudiées sur #3.1 et #3.3. (a) Cloque de type "pinned" formée dans #3.1 pour une force de 200 mN. (b) Cloque de type "unpinned" formée dans #3.3 pour une force de 100 mN.

Nous affichons, sur la figure 3.25, l'image de deux cloques "pinned" et "unpinned" obtenues par microscope. Une force à 200 mN appliquée à la surface de #3.1 donne la cloque montrée en (a). C'est sur #3.3, avec une force à 100 mN, que nous avons la cloque "unpinned" montrée en (b).

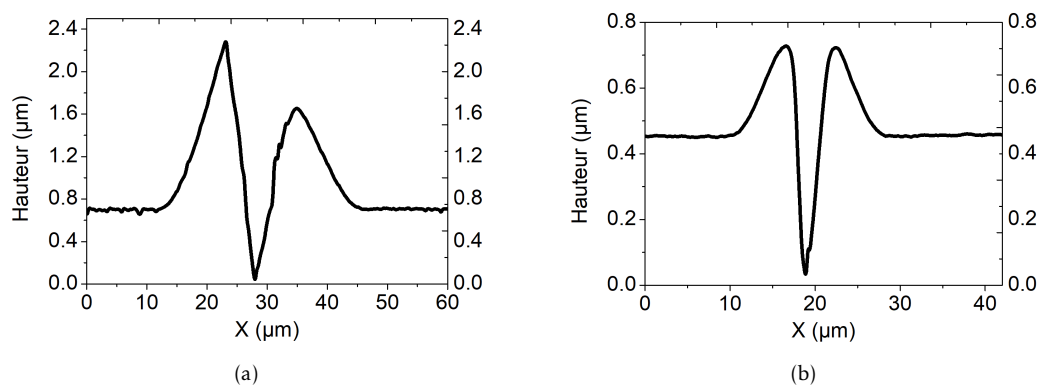


FIGURE 3.26 – Courbes coupes transversales donnant les dimensions de deux types de cloques étudiés. (a) "pinned" pour #3.1. (b) "unpinned" pour #3.3.

Les figures 3.26 et 3.27 sont respectivement des comparaisons entre des coupes transversales et des courbes de profondeur des charges, pour les deux types de cloques étudiés : "pinned" et "unpinned".

A partir de ces comparaisons, nous trouvons des différences au niveau de la géométrie des cloques : les extrémités des fissures semblent plus arrondies pour le cas "unpinned", ainsi qu'entre les deux courbes de charges : la rupture montrée en 3.27 (a), représente le moment nommé *excursion*, qui est le moment de rupture de la couche à l'interface,

phénomène propre à une cloque "pinned". Pour la courbe montrée en (b), ce moment est complètement absent, confirmant qu'il s'agit bien d'un cas "unpinned".

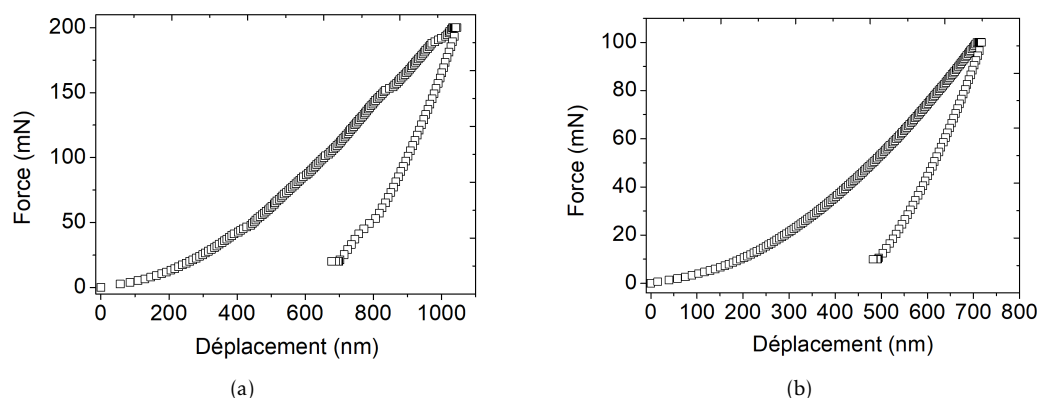


FIGURE 3.27 – Courbes de profondeur des charges pour les deux types de cloques étudiés. (a) "pinned" pour #3.1, le moment de rupture de la couche est enregistré à environ 850 nm de déplacement. (b) "unpinned" pour #3.3, la courbe a une absence de rupture, confirmant qu'il s'agit bien d'une cloque "unpinned".

Le reste des cloques est étudié afin d'obtenir chaque paramètre permettant le calcul des contraintes σ_b et σ_d , et donc de l'énergie d'adhésion à partir de l'équation 2.9. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.11 :

Échantillons	Résultats Acoustiques		Énergie d'adhésion
	Moy. Coeff. γ	Type de Cloque	$\Gamma(\psi) Jm^{-2}$
#3.1	0.34 ± 0.02	"pinned"	11.4 ± 3
#3.2	0.47 ± 0.05	"pinned"	5.9 ± 3.8
#3.3	0.51 ± 0.04	"unpinned"	2.7 ± 1

TABLEAU 3.11 – Résultats des mesures par nano-indentation : énergie d'adhésion pour les échantillons Ni/Si et Ni/Au/Si.

Une grande valeur de l'énergie d'adhésion témoigne d'une bonne adhésion et d'une faible réflexion acoustique au niveau de l'interface. A partir de ces nouveaux résultats, une confrontation entre l'énergie d'adhésion à l'interface et le coefficient de décroissance γ peut être faite. La tendance recherchée entre les deux valeurs doit correspondre à une fonction décroissante. Ceci est représenté sur la figure 3.28.

Les énergies calculées à partir des dimensions des cloques formées à la surface de la couche s'accordent parfaitement aux moyennes des coefficients extraits par mesure acoustiques. L'énergie la plus élevée est obtenue pour #3.1, qui n'a pas de couche d'or ajoutée, et par conséquent aucun affaiblissement de l'adhérence au niveau de l'interface. La réflexion acoustique est faible, confirmant une bonne adhésion. Pour les cas avec couche d'or, nous avons mesuré acoustiquement une adhérence plus faible pour l'or déposé par évaporation. Ces prédictions sont confirmées en obtenant l'énergie d'adhésion la plus faible de la série.

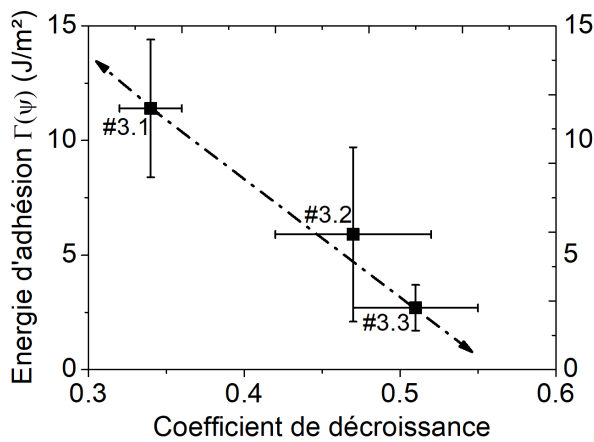


FIGURE 3.28 – Confrontation entre l'énergie d'adhésion mesurée par nano-indentation et le coefficient de décroissance γ extrait par les mesures APiC. La flèche en pointillés montre la tendance attendue. Pour une faible adhésion d'énergie nous avons une grande valeur du coefficient de décroissance.

Il est également intéressant de noter que cette même corrélation est retrouvée avec une confrontation entre l'énergie d'adhésion et, non plus la moyenne des coefficients extraits, mais leur valeur maximale. Nous cherchons à affiner le critère acoustique de comparaison et ne plus se contenter uniquement de la valeur moyenne mais explorer d'autres moyens d'interprétation de l'adhésion. En reprenant la répartition des valeurs montrées sur la figure 3.23, nous traçons une enveloppe pour chaque cas. Nous obtenons alors plusieurs gaussiennes, présentées sur la figure 3.29.

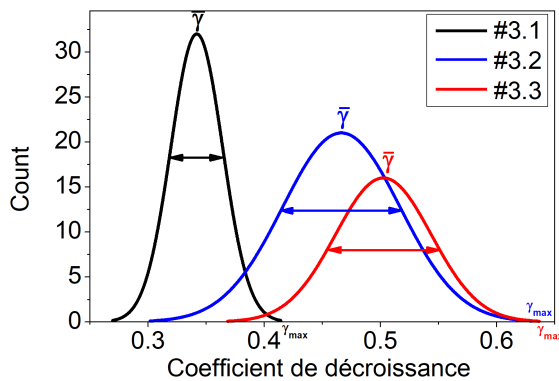


FIGURE 3.29 – Représentation de la répartition des valeurs acoustiques par une gaussienne.

En regardant ces trois enveloppes de forme gaussienne, nous remarquons que la valeur maximale brute ne suffit pas à prédire l'adhérence entre deux couches. En effet, cette valeur ne représente qu'un seul point faible qui peut se trouver dans une bonne adhésion. Un autre critère, plus représentatif de l'adhérence, serait d'associer, pour chaque courbe, l'écart-type $\Delta\gamma$ et la moyenne $\bar{\gamma}$. Nous définissons alors trois critères de comparaison :

- 1 Valeur moyenne : $\bar{\gamma}$
- 2 Valeur maximale brute : γ_{max}
- 3 Moyenne additionnée au double de l'écart-type : $\gamma + 2\Delta\gamma$

Sur le tableau 3.12 nous montrons les valeurs pour chaque critère des trois échantillons.

Échantillons	Résultats Acoustiques			Énergie d'adhésion
	$\bar{\gamma} \pm \Delta\gamma$	γ_{max}	$\gamma + 2\Delta\gamma$	$\Gamma(\psi) Jm^{-2}$
#3.1	0.34 ± 0.02	0.42	0.38	11.4 ± 3
#3.2	0.47 ± 0.05	0.59	0.57	5.9 ± 3.8
#3.3	0.51 ± 0.04	0.61	0.59	2.7 ± 1

TABLEAU 3.12 – Valeur moyenne et valeur maximal des mesures acoustiques pour les échantillons Ni/Si et Ni/Au/Si.

Nous faisons une nouvelle confrontation de l'énergie acoustique en utilisant les trois séries des valeurs données. La corrélation avec l'énergie d'adhésion est tracée sur la figure 3.30.

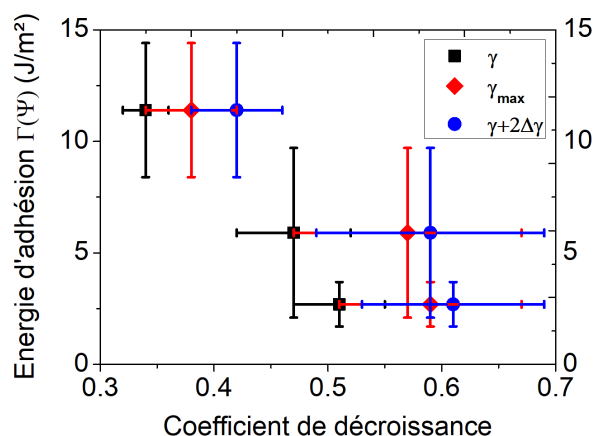


FIGURE 3.30 – Confrontation entre l'énergie d'adhésion et les trois critères différents d'interprétation de l'adhésion par résultat acoustique. La même corrélation est obtenue avec une tendance décroissante.

Une forte énergie d'adhésion continue d'être signe d'une faible réflexion acoustique. Pour cette série, les trois critères de définition de l'adhésion par mesure acoustique sont en accord avec l'énergie d'adhésion.

Ces résultats démontrent une certaine sensibilité de la méthode APiC aux variations de l'adhérence d'une couche mince. Cette sensibilité permet d'extraire une qualification de cette adhérence et nous avons ensuite été capables de donner une quantification grâce à la confrontation entre deux types de mesure sur un même échantillon.

3.1.5 Conclusion fragilisation avec couche d'or

L'ajout d'une couche d'or à l'interface a été très efficace pour affaiblir l'adhérence. De plus, en utilisant les deux méthodes de dépôts, nous avons pu varier cet affaiblissement et créer trois grandes séries avec une adhérence graduelle. Pour les différentes combinaisons utilisées, nous avons retrouvé dans la majorité des cas, les affaiblissements suivants :

- 1 Ni(ou NiCr)/Si : très bonne adhésion
- 2 Ni/Au(évaporation)/Si : léger affaiblissement de l'adhésion
- 3 Ni(ou NiCr)/Au(pulvérisation)/Si : très faible adhésion
- 4 NiCr/Au(évaporation)/Si : affaiblissement proche de la délamination.

Une première qualification de l'adhésion a été faite sur chaque échantillon des trois séries par méthode APiC. Grâce à son côté non destructif, chaque échantillon peut être à nouveau étudié avec des méthodes plus reconnues de quantification de l'adhésion. Dans cette partie, nous avons eu à notre disposition trois méthodes de mesure. Une corrélation peut ainsi être faite entre APiC et les autres méthodes. Nous avons commencé par une confrontation avec des mesures binaires par test au scotch, les résultats ont confirmé la sensibilité de la méthode APiC à l'affaiblissement de l'adhésion. Des mesures par méthode centrifugeuse ont ensuite été faites. La corrélation a été beaucoup plus complexe. Une nouvelle fois, ce sont les points les plus fragiles en adhérence qui ont établi le comportement de la couche face à l'arrachement. Une première loi phénoménologique a été trouvée afin de donner une interprétation de la force centrifuge requise face à la valeur du coefficient de réflexion acoustique obtenue. C'est une première idée du comportement physique de la couche entre des arrachements et des vibrations. Finalement, nous avons pu faire des mesures de l'énergie d'adhésion que l'on a associé à des coefficients de réflexion. La première corrélation a été concluante, prouvant l'importance de la réflexion acoustique pour les couches faiblement adhérees au substrat.

Cette partie a été très complète au niveau des corrélations, les résultats APiC ont été confrontés chacun à une méthode qualitative (test au scotch), semi-quantitative (méthode centrifuge) et quantitative (nano-indentation). Dans les trois cas, les valeurs du coefficient de réflexion r ont été en accord avec les résultats mécaniques.

Ce sont des premiers résultats très encourageant, dont une reproduction des mesures est nécessaire. En obtenant une grande statistique, le comportement de l'onde acoustique par rapport à la qualité de l'adhérence à l'interface aura une meilleure interprétation. La méthode APiC pourrait ainsi être utilisée comme une méthode non destructive de quantification de l'adhésion.

3.2 Modification de l'adhésion par implantation ionique

Cette dernière partie est une extension de la précédente, où l'on utilise l'ajout d'une fine couche d'or pour modifier l'interface. La différence sera dans l'implantation ionique que certains échantillons vont subir avant le dépôt d'une couche d'alliage de nickel. De nombreux travaux ont prouvé l'amélioration de l'adhérence d'une couche d'or après implantation ionique [103, 105], ainsi que la sensibilité des mesures par Acoustique Picoseconde face à ces changements d'adhésion [56]. Nous utilisons ces résultats pour créer des nouvelles séries à adhérence variable, dont on fera des mesures acoustiques afin de quantifier cette adhérence.

Nous commencerons par présenter le protocole suivi pour la fabrication de ces nouveaux échantillons : nous allons nous inspirer de la littérature pour faire nos premiers essais, et trouver l'ion idéal à implanter pour une modification de l'adhésion. Des mesures acoustiques permettront de voir l'influence de ces premières implantations sur les couches minces.

En ayant fait notre choix, nous fabriquerons de nouvelles séries en modifiant soit l'énergie, soit la dose d'implantation. Nous pensons obtenir une altération sur l'adhésion entre la couche d'or et le substrat (voir figure 2.16). Les mesures acoustiques vont nous aider à répondre à cette question. Grâce aux signaux obtenus, nous pourrons donner une

estimation de l'adhérence à l'interface en fonction des paramètres de l'implantation. Finalement, on conclura cette partie avec une confrontation entre la méthode APiC et le test au scotch. En recouvrant une partie de la couche lors des implantations, deux zones à adhésion très différentes sont créées. Nous profiterons des capacités des mesures locales de la méthode APiC pour faire une distinction des deux zones, qui sera confirmée par test au scotch.

3.2.1 Choix des paramètres d'implantation

Grâce à une corrélation entre les mesures APiC et des méthodes destructives, nous avons démontré l'influence d'une couche d'or déposée à l'interface, provoquant un affaiblissement de l'adhésion. Désormais, nous cherchons à améliorer cette adhésion en utilisant la physique de l'implantation ionique. Les séries étudiées dans la partie 3.1 voyaient leur adhésion dépendre de la présence de la couche d'or entre le nickel et le substrat. Dans cette partie, nous voulons que la variation d'adhésion dépende de l'énergie ou de la dose d'ions implantés sur cette même couche d'or. En s'inspirant des travaux de Shukla et al. [103], nous allons élaborer deux séries de quatre à cinq échantillons implantés, dont la seule différence sera l'énergie ou la dose implantée. Pour cela, nous devons commencer par faire le choix du meilleur ion à utiliser, sachant que son influence doit porter uniquement sur l'adhérence entre l'or et son substrat, sans apporter d'autres modifications physiques. Nous allons analyser acoustiquement les cas possibles à l'IEMN et quantifier les modifications au niveau de l'adhérence. Dès lors, nous pourrons faire les nouvelles séries à adhésion variable.

Fabrication des échantillons

Contrairement aux travaux publiés par Shukla, nous n'avons pas à notre disposition des ions de gallium. L'influence de l'énergie et de la dose risque d'être différente de celle montrée sur la figure 2.16. Les ions qui sont à notre disposition et qui ont déjà été utilisés dans la littérature sont : les ions d'azote et de silicium [105, 106]. Nous pouvons alors nous inspirer de ces travaux (montrés dans le tableau 2.4), pour faire le choix des paramètres à utiliser. Les valeurs maximales pouvant être utilisées à l'IEMN sont : 160 keV pour l'énergie, et 10^{16} ions/cm² pour la dose. Ces valeurs sont choisies pour le premier essai d'implantation d'ions N⁺, il s'agit là des valeurs utilisées dans les travaux de Guzman [105]. Pour l'ion Si⁺, nous utilisons la même dose mais avec une énergie à 110 keV. Le substrat étant en silicium, nous ignorons l'impact que l'implantation pourra avoir sur le matériau.

Pour la fabrication des échantillons, nous utilisons une plaque de substrat de silicium de 4.5×1.5 cm² qui reçoit le même dépôt de couche d'or évaporé, l'épaisseur visée est aux alentours de 20 nm. Cette plaque est ensuite découpée en trois morceaux, deux subissent une implantation par ion, la dernière reste intacte et sert de témoin. Après implantation, les trois échantillons sont placés dans la chambre de pulvérisation et reçoivent un dépôt d'alliage de nickel de 200 nm environ. Nous avons une nouvelle série avec des échantillons de nature similaire. Le tableau 3.13 montre cette nouvelle série.

Échantillons	Implantation Ionique		
	Ion	Dose ($ions/cm^2$)	Énergie (keV)
I.1	-	-	-
I.2	N	10^{16}	160
I.3	Si	10^{16}	110

TABLEAU 3.13 – Série d'échantillons Au/Si, implantés avec différents types d'ions.

Premières mesures acoustiques sur les échantillons implantés

Chaque échantillon est étudié par la méthode APIC. Ils sont de forme carrée d'environ $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, les zones étudiées sont réduites à $1 \times 1 \text{ cm}^2$, avec un total de cinquante points mesurés. Le montage utilisé est en *rouge-bleu* ($\lambda_{pompe} = 800 \text{ nm}$). La fenêtre temporelle a une grandeur de 300 ps, nous cherchons à mesurer un total de trois échos. Le tableau 3.14 regroupe les résultats des mesures acoustiques : l'épaisseur des couches d'or et alliage de nickel, ainsi que la moyenne des coefficients de décroissance extraits pour chaque point mesuré.

Échantillons	Implantation Ionique			Résultats Acoustiques		
	Ion	Dose ($ions/cm^2$)	Énergie (keV)	Ep. Au (nm)	Ep. NiCr (nm)	Coeff. γ
I.1	-	-	-	27.2	215.4	0.54 ± 0.06
I.2	N	10^{16}	160	27.0	200.0	0.44 ± 0.05
I.3	Si	10^{16}	110	26.0	194.5	0.30 ± 0.02

TABLEAU 3.14 – Résultats des mesures acoustiques : série à différents types d'ions implantés.

Nous obtenons des résultats attendus : les couches implantées montrent une grande amélioration de leur adhérence avec le substrat, et l'échantillon témoin (I.1), qui est supposé avoir une très mauvaise adhésion, a la moyenne la plus élevée de la série. Les valeurs de la moyenne ne suffisant pas toujours pour donner un critère significatif de la qualité de l'adhésion, il est aussi intéressant de regarder la distribution des valeurs des coefficients extraits pour chaque échantillon. Ceci est illustré sur la figure 3.31.

La différence au niveau de l'interface est visible pour les trois échantillons. La figure 3.31 (a) donne deux cas opposés au niveau de leurs valeurs de coefficient de décroissance, et un dernier se retrouvant entre ces deux extrêmes. L'échantillon I.3 ne semble pas avoir de points mal adhérents dans la zone mesurée. Toutes ses valeurs fluctuent autour de 0.30. L'implantation par ion Si^+ semble avoir amélioré l'adhésion au point de rendre les valeurs de γ d'un échantillon NiCr/Au/Si semblables à celles d'un cas de NiCr/Si. La deuxième implantation montre une distribution beaucoup plus étalée, comprenant à la fois valeurs de grande et faible adhésion. Mais, en somme, l'adhésion globale est bien meilleure que celle d'un échantillon sans implantation. Finalement, nous retrouvons le cas connu de la couche d'or évaporée, non implantée, qui est très faible en adhésion au niveau de l'interface. Aucune des valeurs extraites n'est inférieure à 0.50.

Ces premières valeurs donnent une idée claire de la qualité de l'adhésion. Il nous reste à regarder les signaux acoustiques mesurés, afin d'améliorer la compréhension du

comportement de chaque couche.

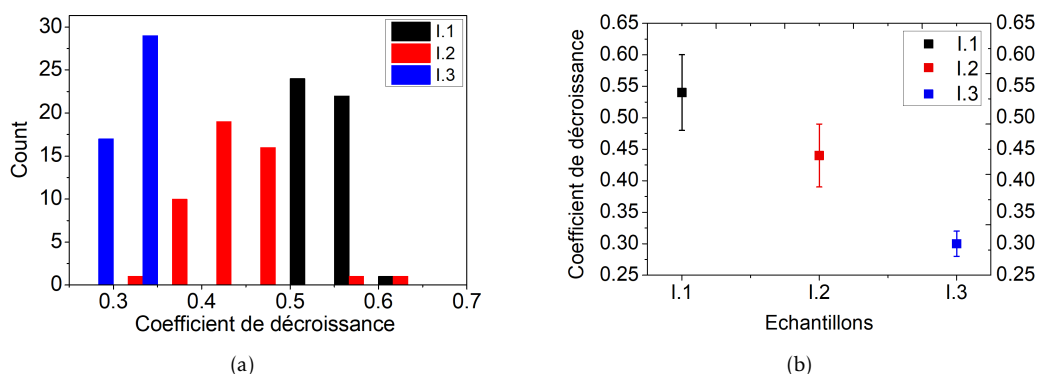


FIGURE 3.31 – Valeurs des coefficients de décroissance obtenus pour un premier essai d'échantillons implantés. (a) Distribution des coefficients pour chaque échantillon mesuré. (b) Moyenne calculée pour cinquante points mesurés.

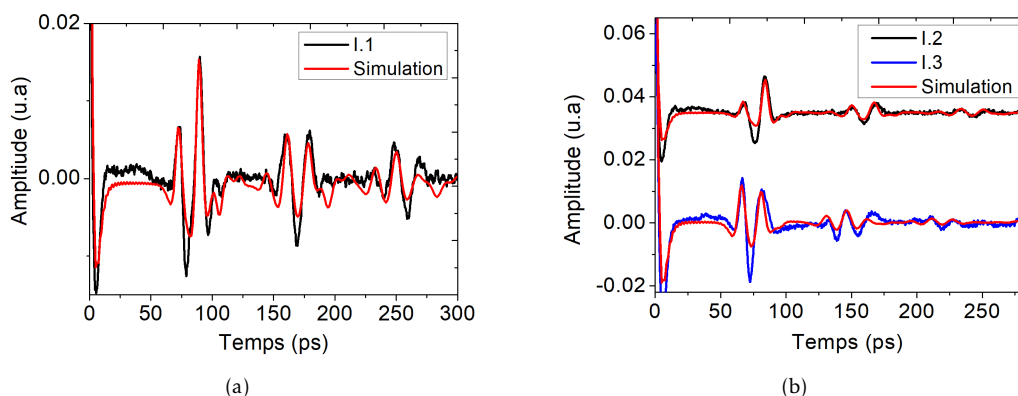


FIGURE 3.32 – Signaux acoustiques des échantillons NiCr/Au/Si avec ou sans implantation ionique. (a) Signal acoustique pour I.1 (échantillon témoin - sans implantation). La simulation permet un calcul du coefficient de réflexion (b) Mesures sur I2 et I3 (échantillons implantés). Les simulations permettent une meilleure compréhension de la forme des signaux.

Sur la figure 3.32, nous avons un exemple de signal obtenu pour chaque échantillon, avec en (a) le cas sans implantation, et (b) les deux couches implantées. Des simulations ont été faites pour une meilleure compréhension de la forme des échos. Nous allons également transformer les valeurs du coefficient de décroissance γ en coefficient de réflexion r .

Le signal associé à I.1 montre des grandes amplitudes, soit une forte réflexion à l'interface Au/Si. En effet, nous obtenons, pour ce cas, un coefficient de réflexion à l'interface entre l'or et le silicium qui vaut : $|r| = 0.67$. Il s'agit par conséquent d'un cas à faible adhésion. Après simulation, pour les deux cas suivants, nous trouvons $|r| = 0.54$ pour I.2 (valeur traduisant une bonne adhésion) et $|r| = 0.45$ pour I.3. Pour le dernier échantillon, nous avons non seulement une valeur de coefficient de réflexion inférieure à celle extraite pour I.2, mais également inférieure à la valeur théorique ($|r_{Au/Si}| = 0.52$). Nous ignorons si l'implantation d'ion Si^+ pour un substrat en silicium a eu des conséquences au delà de l'adhérence.

Nous devons également nous demander pourquoi l'amplitude du premier écho devient plus importante pour I.3, malgré la faible valeur de r . Grâce aux mesures de temps de vol, nous avons constaté que la première amplitude à environ 70 ps correspond à la réflexion de l'onde à l'interface NiCr/Au, de même pour la réflexion à 140 ps. En comparant aux simulations, pour I.1 et I.3, nous avons un coefficient de réflexion de $|r| = 0.25$, bien supérieur à la valeur théorique du nickel/chrome sur de l'or ($|r_{NiCr/Au}| = 0.11$). Cela signifie que l'alliage de nickel n'adhère pas bien à l'or évaporé. Or, pour I.2 nous calculons une valeur de $|r| = 0.18$, bien plus proche de la valeur théorique. Il semblerait que l'implantation en N^+ donne non seulement une meilleure adhésion de l'or sur son substrat, mais permettrait également une meilleure accroche de la couche d'alliage de nickel.

Pour les cas non implantés, une faible accroche de l'alliage de nickel sur de l'or évaporé ne fausse généralement pas les mesures de la qualité d'adhérence, car l'affaiblissement est plus grand au niveau de l'interface entre l'or et le substrat. En donnant une amélioration de l'accroche de l'or à partir des implantations, un affaiblissement de la couche d'alliage de nickel risque d'être plus problématique pour les méthodes destructives.

A partir de ces derniers résultats, nous décidons de faire les prochaines séries uniquement avec l'ion N^+ . Une amélioration partielle de l'adhésion étant obtenue, nous pouvons alors explorer la modification des autres paramètres en vue d'obtenir différents degrés de qualité à l'interface.

3.2.2 Mesures acoustiques sur des couches implantées

Dans cette partie, nous allons faire de nouvelles mesures acoustiques sur deux séries différentes d'échantillons implantés en modifiant soit l'énergie, soit la dose d'implantation.

Implantation ionique à énergie variable

On commence par présenter la série d'échantillons implantés avec une variation de l'énergie des ions. Nous avons une nouvelle plaque du substrat en silicium [100], elle a reçu le même dépôt d'or évaporé (20 nm). Cette plaque est ensuite découpée en quatre morceaux, dont trois reçoivent une implantation ionique de N^+ , avec une dose de 10^{16} ions/cm². Nous partons d'une énergie de 160 keV (identique au cas précédent) et nous allons diminuer la valeur, avec un pas de 20 keV. Les échantillons sont ensuite amenés au bâti de pulvérisation pour un dépôt d'une couche d'alliage de nickel. Les mesures acoustiques sont faites dans les mêmes conditions que précédemment. Les mesures sont réalisées sur une petite zone : 1×1 cm², avec un total de quatre-vingt points mesurés. La description des échantillons, ainsi que les résultats acoustiques, sont répertoriés dans le tableau 3.15.

Mis à part pour l'échantillon E.1, qui n'a pas reçu d'implantation, il n'y a pas de variation au niveau des moyennes du coefficient de décroissance. Les trois cas d'implantation semblent identiques au niveau de l'interface Au/Si. Le changement d'énergie ne semble pas avoir d'impact sur le coefficient de réflexion et par conséquent l'adhésion. Entre les trois échantillons implantés, on retrouve une distribution des coefficients de décroissance similaire (voir figure 3.33). L'échantillon E.2 a sa valeur de γ maximale supérieure

à 0.60, et possède par conséquent l'adhérence la plus faible parmi les échantillons implantés. On peut également noter que les points avec la meilleure adhésion sont détectés dans E.3 : $\gamma < 0.30$.

Échantillons	Implantation Ionique			Résultats acoustiques		
	Ion	Dose (ions/cm ²)	Énergie (keV)	Ep. Au (nm)	Ep. NiCr (nm)	Coeff. γ
E.1	-	-	-	24.70	204.00	0.55 ± 0.04
E.2	N	10 ¹⁶	160	18.30	217.20	0.44 ± 0.06
E.3	N	10 ¹⁶	140	23.20	222.60	0.44 ± 0.07
E.4	N	10 ¹⁶	120	21.45	225.60	0.44 ± 0.05

TABLEAU 3.15 – Série d'échantillons implantés : modification de l'énergie.

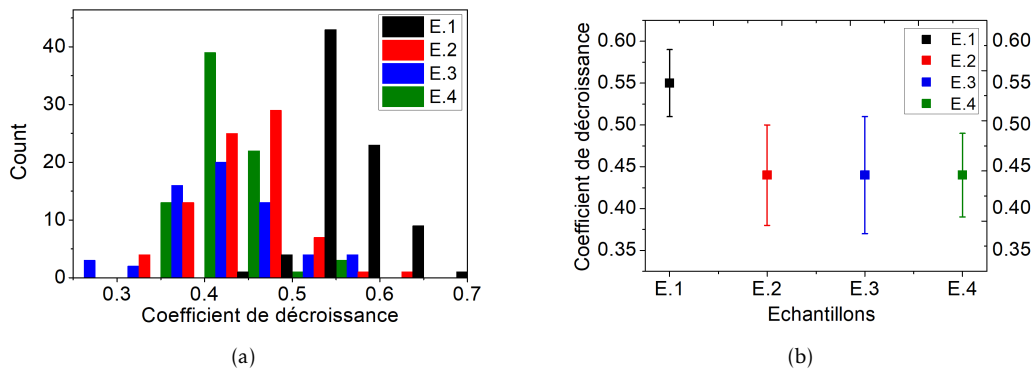


FIGURE 3.33 – Valeurs des coefficients de décroissance obtenus pour une série d'échantillons implantés à différentes énergie. (a) Distribution des coefficients pour chaque échantillon mesuré. (b) Moyenne calculée pour quatre-vingt points mesurés. La différence au niveau de la qualité d'adhésion ne semble pas être notable.

En ce qui concerne l'échantillon E.1, la distribution se trouvant entre 0.55 et 0.70, il semble être le plus faible en adhésion.

Nos essais pour un changement graduel de l'adhérence à partir d'une modification des paramètres des implantations n'ont pas donné le succès attendu. Une faible variation de l'énergie ne semble pas changer l'impact de l'implantation sur l'adhésion de la couche d'or. Avec des valeurs si proches les unes des autres pour les mesures acoustiques, une corrélation avec les méthodes destructives sera difficile.

Implantation ionique avec variation de la dose

Une nouvelle série est créée avec la même procédure de fabrication des échantillons que précédemment. L'implantation sera à nouveau faite avec des ions N⁺, seulement cette fois l'énergie est maintenue constante à 160 keV et la dose diminuera d'un échantillon à un autre.

Le protocole acoustique est identique à la dernière série. Nous utilisons le même type de montage, et mesurons environ quatre-vingt points dans une zone aux dimensions égales. Le tableau 3.16 montre les résultats acoustiques de cette série.

Échantillons	Implantation Ionique			Résultats acoustiques		
	Ion	Dose (ions/cm ²)	Énergie (keV)	Ep. Au (nm)	Ep. NiCr (nm)	Coeff. γ
D.1	-	-	-	27.20	216.15	0.55 ± 0.01
D.2	N	10 ¹⁶	160	28.30	216.90	0.46 ± 0.08
D.3	N	10 ¹⁵	160	26.30	223.00	0.40 ± 0.03
D.4	N	10 ¹⁴	160	26.60	244.77	0.34 ± 0.04
D.5	N	10 ¹³	160	28.30	233.00	0.33 ± 0.06

TABLEAU 3.16 – Série d'échantillons implantée : modification de la dose.

L'impact de la variation de la dose sur les mesures acoustiques est immédiatement plus frappante. Nous voyons une diminution de la moyenne de γ en fonction de la dose implantée.

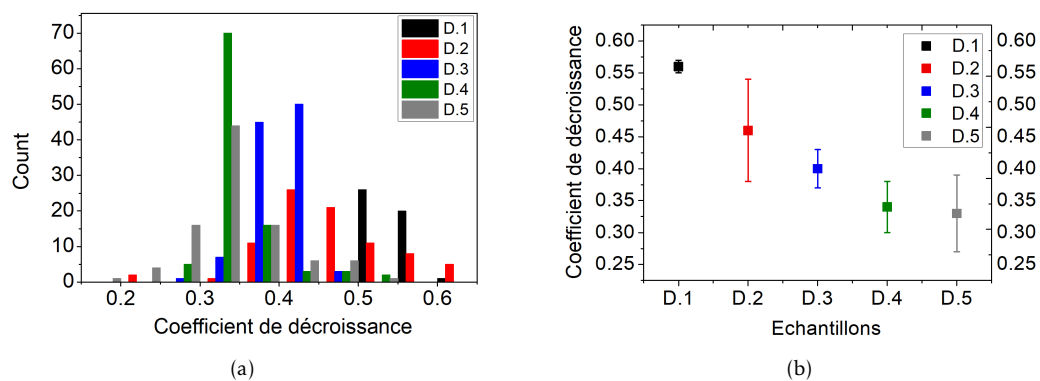


FIGURE 3.34 – Valeurs des coefficients de décroissance obtenus pour une série d'échantillons implantés à différentes doses. (a) Distribution des coefficients pour chaque échantillon mesuré. (b) Moyenne calculée pour quatre-vingt points mesurés. La différence de la qualité de l'adhésion entre chaque cas semble plus apparente.

La figure 3.34 met en exergue cette diminution pour les cinq échantillons étudiés, ainsi que la distribution des valeurs mesurées.

En regardant cette diminution illustrée en (b), nous pouvons conclure que, plus la dose utilisée diminue, plus la moyenne du coefficient de décroissance mesurée sera faible. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Shukla et al., qui ont montré qu'une dose trop forte avait un impact moins important sur l'adhérence de la couche d'or [103]. La distribution de valeurs montrée en (a) donne une meilleure interprétation quant à la qualité de l'adhésion dans la zone étudiée. Nous commençons par regarder les résultats de D.2, cas où la dose et l'énergie utilisées sont similaires à I.2 et E.2. Nous avons une distribution importante des valeurs de γ et l'on dénombre davantage de points avec une faible adhérence : $\gamma > 0.55$. Malgré cela, la moyenne calculée pour D.2 est proche de celles obtenues pour I.2 et E.2. Nous pouvons constater une bonne reproductivité au niveau de l'influence de l'implantation, ainsi que de la sensibilité des mesures acoustiques envers cette influence.

Les trois autres échantillons ont une répartition centrée entre 0.35 et 0.45. Pour D.4 et D.5, leurs moyennes sont inférieures à 0.35, valeurs caractéristiques des échantillons

sans couche d'or ajoutée. Nous pouvons prédire une adhérence parfaite.

Afin de mener une analyse complète, nous devons confronter les signaux mesurés à des simulations pour mieux comprendre le comportement de l'onde dans le matériau.

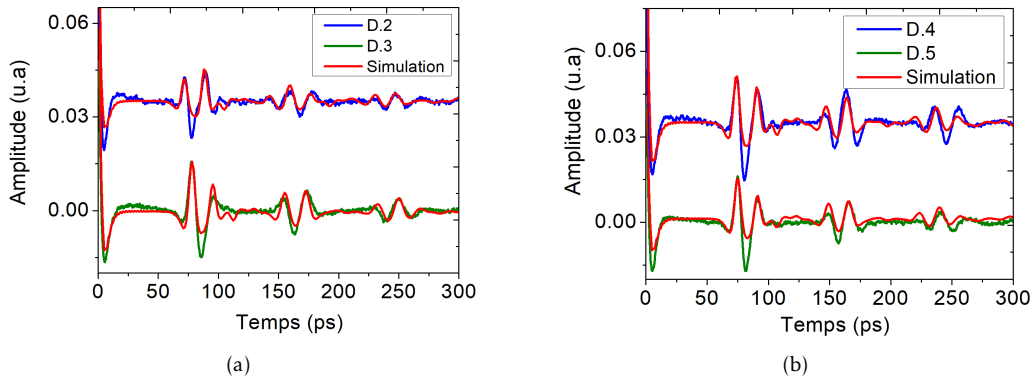


FIGURE 3.35 – Signaux mesurés et simulés pour un point de chaque échantillon. (a) Signaux acoustiques pour les cas à forte dose d'implantation (b) Signaux acoustiques pour les cas à faible dose d'implantation. Les simulations permettent de comprendre le comportement de l'onde acoustique dans la couche.

La figure 3.35 montre quatre signaux, chacun associé à un échantillon. Nous retrouvons le cas de D.2, où nous mesurons un coefficient de réflexion à l'interface Au/Si, égal à 0.58, légèrement supérieur aux valeurs traduisant une bonne adhérence. Pour D.3 nous avons $|r| = 0.52$, soit une bonne adhérence de l'or sur le substrat. La différence vient une nouvelle fois de l'accroche entre l'alliage de nickel et l'or, ce qui est illustré par la première amplitude. Pour D.2 nous mesurons $|r| = 0.20$, alors que cette valeur monte à $|r| = 0.25$ pour une dose plus faible. Cette même observation peut être faite pour les deux signaux montrés sur (b) : en diminuant la dose implantée, l'accroche de la couche d'or sur le substrat est améliorée, mais l'alliage de nickel semble faiblement tenir sur l'or. Les premières amplitudes restent supérieures aux secondes, donnant des valeurs du coefficient de réflexion comprises entre 0.25 et 0.30 pour l'interface NiCr/Au et entre 0.48 et 0.52 pour Au/Si. Nous nous retrouvons une nouvelle fois avec une modification de l'adhésion entre l'or et le substrat, mais pas à entre l'alliage de nickel et l'or.

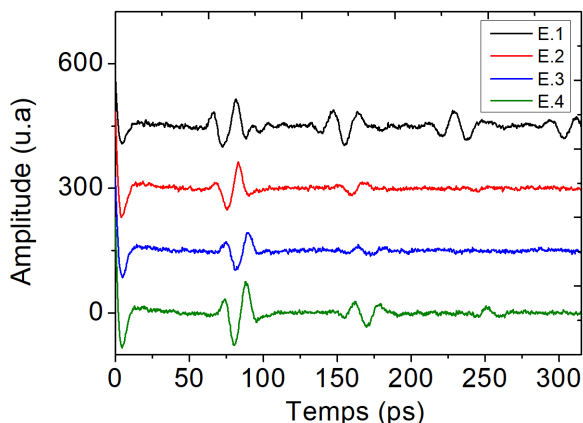


FIGURE 3.36 – Signaux acoustiques mesurés en un point sur les échantillons de la série à variation d'énergie implantée (série E.).

Afin d'aller au bout du raisonnement, nous pouvons faire la même comparaison sur les signaux acoustiques mesurés pour la série précédente : implantation avec une variation d'énergie (série E.). Les signaux sont montrés sur la figure 3.36.

En effet, nous remarquons que la première amplitude est plus faible que celle provenant de la réflexion dans l'interface Au/Si. En gardant une dose fixe et en modifiant uniquement l'énergie d'implantation, l'accroche entre l'alliage de nickel et l'or semble meilleure.

Conclusion

Nous avons fait deux séries d'implantation sur couche d'or, en modifiant à chaque fois un seul paramètre. Les mesures acoustiques montrent le signe d'une influence au niveau de l'adhérence entre l'or et son substrat. Une extraction du coefficient de réflexion à l'interface montre l'importance de la valeur de la dose d'ions implantés lorsque l'on souhaite avoir une amélioration de l'adhérence. Les effets observés pour un changement de l'énergie d'implantation semblent moins importants. Sur ces divers essais d'implantation, l'utilisation de l'ion N^+ avec une énergie et une dose maximales donne les résultats les plus faciles à exploiter. L'amélioration de l'adhésion entre l'or et le substrat n'est pas parfaite, mais il y a une modification sur les deux interfaces : NiCr/Au et Au/Si.

Nous avons fait plusieurs implantations sur diverses couches d'or évaporées sur un substrat en silicium. L'amélioration de l'adhésion selon les paramètres d'ions implantés a pu être détectée par des mesures APiC. Nous voulons désormais utiliser ces mêmes implantations pour créer une variation de l'adhésion sur une même interface, mesurable par le côté local de la méthode APiC.

3.2.3 Mesures locales par APiC et test au scotch

Pour cette dernière partie nous allons continuer à étudier les modifications de l'adhérence d'une couche d'or, seulement cette fois l'étude portera sur une seule et même interface. Nous allons travailler sur une couche d'or évaporée, implantée par des ions de Si^+ , avec une énergie de 110 keV et une dose de 10^{16} ions/cm². Lors de l'implantation, l'échantillon est tenu par une pince épaisse, de forme ronde, recouvrant une partie de la couche. Les ions Si^+ n'atteignant pas la partie recouverte, deux zones sont créées : une zone implantée et une zone non implantée. Les deux zones sont ensuite recouvertes par une couche d'alliage de nickel d'environ 200 nm.

Nous allons introduire les capacités de mesures locales de la méthode APiC. L'échantillon à étudier est déposé sur une platine mobile, pouvant se déplacer à un pas minimal de 0,5 μ m. En utilisant un spot laser avec un diamètre de l'ordre du micromètre, et en déplaçant l'échantillon, des mesures à très petite échelle peuvent être faites. Nous pourrions ainsi détecter les deux types de zones à adhésion différente.

Les mesures acoustiques sont à nouveau réalisées avec le montage *rouge-bleu*. Un total de 300 points est mesuré entre les deux zones, un signal à trois échos est obtenu à chaque mesure, permettant l'extraction du coefficient de décroissance. En associant une valeur de γ à chaque point mesuré, une cartographie acoustique est dessinée, montrant deux zones avec un contraste important au niveau des valeurs. Cette cartographie est visible sur la figure 3.37 (a).

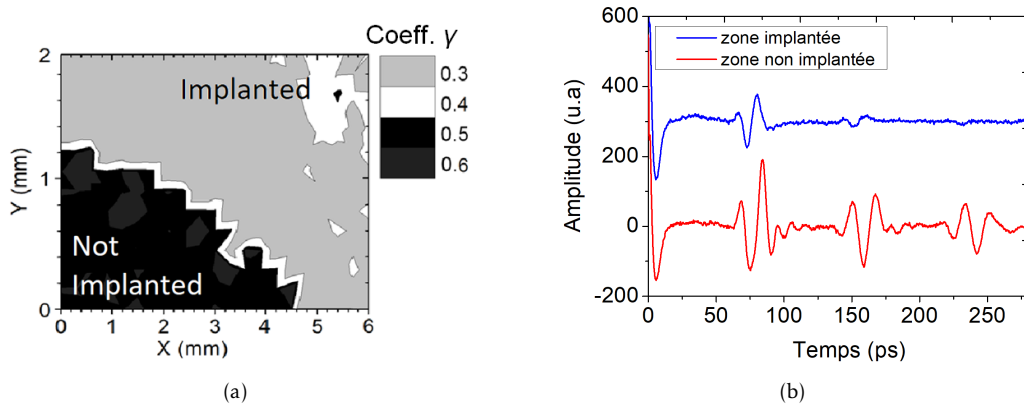


FIGURE 3.37 – Résultats des mesures acoustiques sur deux zones à adhésion différentes. (a) cartographie des valeurs des coefficients extraits sur zone implantée et une zone non implantée. Les fortes valeurs du coefficient γ de la partie non implantée montrent sa fragilité au niveau de l'adhésion (b) Signaux acoustiques mesurés en un point de chacune des deux zones : implantée et non implantée. La différence d'amplitude des échos est une preuve de la sensibilité de la méthode APiC à la qualité de l'adhésion.

Les deux zones identifiées grâce à la différence des valeurs de γ correspondent aux zones implantées et non implantées. La zone implantée a des valeurs comprises entre 0.30 et 0.40, cette faible réflexion de l'onde à l'interface est une preuve de bonne adhésion entre la couche et le substrat. Inversement, les valeurs mesurées dans la zone non implantée sont comprises entre 0.50 et 0.60, et mettent en évidence un affaiblissement de l'adhésion.

En regardant la figure 3.37 (b), nous voyons un signal extrait pour chacune des deux zones. L'onde qui se réfléchit à l'interface ayant reçu une implantation a des amplitudes très faibles. En prenant en compte l'atténuation acoustique, le coefficient de réflexion calculé est de $|r| = 0.52$, correspondant à la théorie d'une adhésion parfaite pour Au/Si. Le deuxième signal possède des échos de grande amplitude, car l'adhésion est restée très faible, l'interface n'ayant reçu aucune modification. Ceci est confirmé par un coefficient calculé à : $|r| = 0.82$.

Nous examinons à présent la distribution des valeurs sur deux parties égales, extraites dans chacune des deux zones. Ceci est illustré par la figure 3.38.

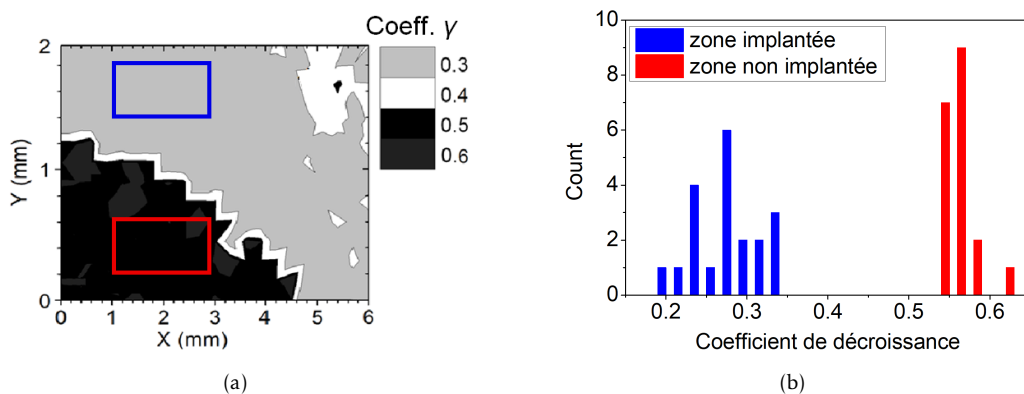


FIGURE 3.38 – Distribution des valeurs pour les deux zones mesurées. (a) cartographie montrant la partie d'extraction des valeurs (b) distribution des coefficients de décroissance pour les parties mesurées des deux zones. Un contraste très important est obtenu.

Nous retrouvons un contraste supérieur à 100 % entre les valeurs des deux zones. Pour la zone en bleu, les résultats obtenus sont similaires, voire inférieurs, aux cas d'échantillons sans ajout d'une couche d'or (NiCr/Si). Quant à la zone en rouge, nous obtenons des valeurs de γ bien supérieures à celles obtenues pour les cas d'or évaporé précédents. Ayant généralement une moyenne autour de 0.55, ici nous calculons une moyenne de 0.62, signe d'une très mauvaise adhérence.

Nous pouvons ainsi continuer d'analyser chaque partie de l'échantillon mesuré et déterminer sa qualité d'adhésion, grâce à l'aspect local des mesures réalisées avec la méthode APiC. Nous devons maintenant confirmer ces résultats à partir d'une confrontation avec des arrachements par test au scotch.

Pour ce test, nous utilisons une bande adhésive à faible force d'arrachement (1,7 N/cm). Un bout de la bande adhésive est coupé et placé entre les deux zones durant 60 s. Le morceau est ensuite retiré sans déplacer l'échantillon. Les résultats de cette manipulation sont regroupés sur la figure 3.39.

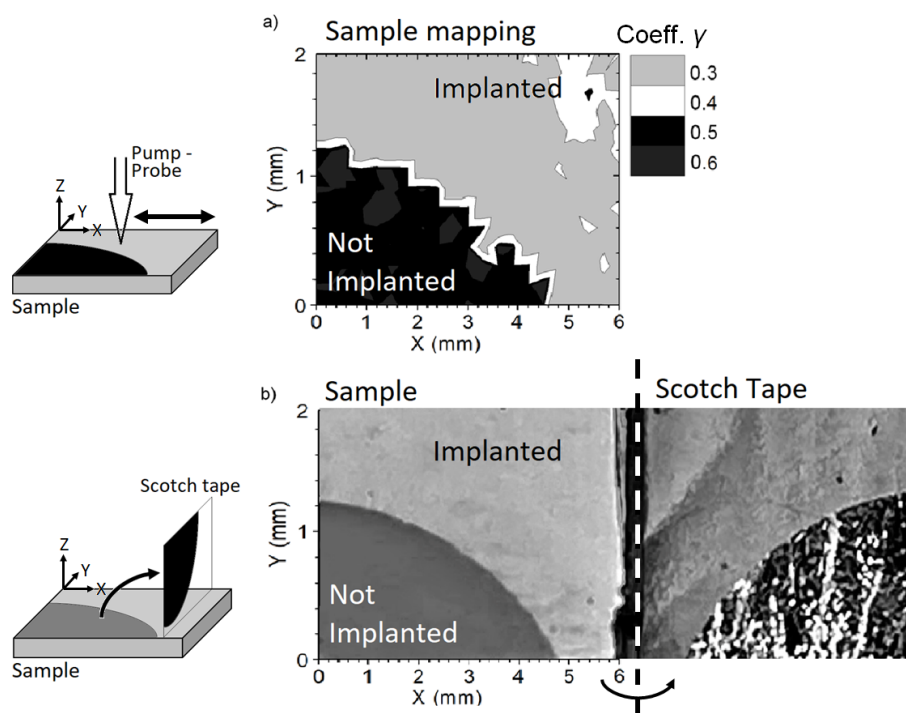


FIGURE 3.39 – Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch sur les zones implantées et non implantées. (a) cartographie des mesures acoustiques, le contraste des valeurs de γ montre la différence d'adhésion entre les deux zones. (b) résultat de l'arrachement scotch, seule la zone à grandes valeurs de γ fut arrachée.

Le test au scotch a montré que seule la zone non implantée a été arrachée (résultat montré Fig. 3.39 (b)). L'amélioration de l'adhérence grâce à l'implantation ionique est confirmée, ainsi que l'affaiblissement de la couche ayant été obstruée aux ions Si^+ . Ces deux zones ont été retrouvées grâce à la sensibilité de la méthode APiC et aux études de la réflexion de l'onde selon la qualité de l'interface. Ces arrachements sont une preuve de la dépendance de la valeur du coefficient de réflexion r à la qualité de l'adhésion. Plus sa valeur expérimentale augmentera par rapport à sa valeur théorique, et plus la

couche mince sera facile à arracher.

Le côté local a également permis de donner les coordonnées exactes des variations de l'adhésion sur une même interface.

3.2.4 Conclusion analyses des couches implantées

Grâce à l'impact de certaines implantations sur l'adhésion d'une fine couche d'or, nous avons démontré expérimentalement la sensibilité des réflexions acoustiques aux variations d'adhésion au niveau de l'interface. La modification des paramètres de ces implantations (dose et énergie), nous a permis de créer une altération graduelle de l'adhésion dont nous avons extrait différentes valeurs de coefficients de réflexion. Une diminution de la valeur de ces coefficients est observée pour chaque couche implantée, ainsi qu'un léger changement de la forme des signaux acoustiques.

Nous avons commencé, dans un premier temps, par des modifications homogènes sur toute l'interface. Des mesures APiC ont été faites sur chaque échantillon, et comparées à des cas sans implantation. Nous avons constaté une différence au niveau des résultats acoustiques par rapport à l'ion implanté. Pour le cas de N^+ , l'adhésion fut légèrement modifiée, avec r étant proche des valeurs théoriques. Mais pour une implantation par Si^+ , un grand impact sur la couche d'or est identifié, donnant des valeurs inférieures à la valeur théorique. Ces résultats peuvent également être la cause d'une modification au niveau du substrat de silicium.

En diminuant l'énergie des implantations, les mesures acoustiques n'ont relevé aucune influence des ions sur le comportement de l'onde à l'intérieur de la couche. En revanche, si l'on diminue la dose, l'accroche de la couche d'or sur le substrat s'en voit grandement améliorée, bien que l'alliage de nickel demeure faiblement accroché sur l'or. Des nouvelles implantations à faibles doses permettraient de vérifier leur reproductibilité sur l'impact de l'adhésion d'une couche d'or évaporée sur silicium.

Dans un dernier temps, nous avons montré les résultats les plus pertinents. Nous avons confronté les résultats acoustiques au test au scotch, en déterminant expérimentalement, grâce à des mesures locales, le contraste de la qualité de l'adhérence entre deux zones sur une même interface.

En bloquant une partie de la couche lors des implantations, deux zones à adhésion différentes sont créées. Les mesures acoustiques déterminent avec précision la localisation de chaque point faiblement accroché.

C'est un avantage de la méthode APiC que nous avons cherché à exploiter, afin de réaliser des mesures sur une couche mince dont l'adhésion est contrastée. Nous allons approfondir cette étude dans le chapitre suivant, en donnant des résultats plus détaillés.

Acoustique Picoseconde Colorée : technique locale de mesure d'adhérence

Sommaire du présent chapitre

4.1	Élaboration des échantillons à adhésion spatialement contrastée	108
4.1.1	Affaiblissement de l'adhérence par contamination	108
4.1.2	Application et validation du protocole par mesures APiC	110
4.1.3	Présentation des échantillons contaminés	112
4.2	Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch	114
4.2.1	Mesures acoustiques : analyse statistique	114
4.2.2	Confrontation : mesures APiC et test au scotch	119
4.2.3	Conclusion pour une qualification de l'adhésion	123
4.3	Mesures locales : cartographies acoustiques	123
4.3.1	Analyse du contraste dans l'adhésion par image acoustique	124
4.3.2	Confirmation de l'adhérence contrastée par test au scotch	129
4.3.3	Conclusion des mesures locales	134
4.4	Conclusion sur les mesures locales de l'adhésion	135

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la sensibilité de la méthode APiC aux variations de l'adhésion à l'interface de différents échantillons. Nous avons ensuite tenté d'établir une corrélation avec des méthodes de mesure d'adhérence. Dans le cas des implantations ioniques, nous avons parlé du côté *mesures locales* de la méthode APiC sans l'avoir véritablement exploité. La taille micrométrique du diamètre du spot laser utilisé ($\tilde{d} \approx \mu m$) permet des mesures dans des zones à très petite échelle. Cela donne à la méthode la capacité d'identifier les zones faibles en adhérence sur un même échantillon. Elle a également été utilisée pour obtenir des images montrant la localisation des défauts dans une couche et empilements complexes [71].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux variations d'adhésion le long de la surface d'un même échantillon, la méthode APiC nous permettant de faire des mesures locales sensibles à ces variations. Comme dans le chapitre précédent, une corrélation des mesures APiC sera faite avec un test au scotch.

Pour répondre à cette problématique, nous avons décidé de laisser une trace de doigt sur la surface du substrat avant le dépôt d'une couche d'alliage de nickel. La graisse naturelle déposée empêchera un dépôt correct du matériau dans les zones où il y a eu un contact direct avec la peau. Les mesures locales d'APiC permettront de cartographier cette variation de l'adhésion, notamment pour de très petites zones.

Nous allons commencer par présenter le protocole de contamination avant dépôt. Nous analyserons ensuite plusieurs cas de contamination différents, permis grâce à un nettoyage progressif par bombardement ionique. Le plasma d'argon utilisé provoque une attaque physique éliminant les impuretés à la surface par l'énergie cinétique du bombardement ionique. Plus la surface du substrat est exposée, et plus la contamination sera éliminée. Nous allons donc modifier ce temps d'exposition afin de varier l'adhérence du dépôt. Ce protocole sera validé avec des mesures acoustiques et on présentera la série d'échantillons choisis par extrapolation, avec un contraste au niveau de leur adhésion. Dans un deuxième temps, nous ferons des mesures APiC sur l'ensemble des échantillons. Les couches minces contaminées seront ensuite soumises au test au scotch afin d'obtenir une quantification de l'adhérence par rapport au degré de contamination à la surface de l'interface. Finalement, des cartographies acoustiques sur le même échantillon seront réalisées, ces dernières offrant la possibilité de faire des mesures locales de l'adhérence. La sensibilité de la méthode APiC aux variations de l'adhésion permettra de retrouver l'image de la trace de doigt déposée sur le substrat.

4.1 Élaboration des échantillons à adhésion spatialement contrastée

Nous allons commencer par une présentation du protocole à suivre afin de créer une variation de l'adhésion du dépôt à partir d'une trace de doigt. De nombreux essais ont été réalisés avant de trouver les meilleures conditions pour un contrôle total de la contamination. On utilisera les premiers résultats pour justifier les paramètres choisis avant de montrer la série retenue pour cette étude.

4.1.1 Affaiblissement de l'adhérence par contamination

La contamination de la surface du substrat a souvent été source de problèmes lors des dépôts de couches minces (2 partie 2.2.1). La présence d'impuretés, telles que des minces films d'hydrocarbure, ou d'oxydes, intervient dans la réaction chimique du dépôt, créant une adhésion fragile. Pour cette raison, des méthodes de nettoyage, tel le *bombardement ionique*, permettent une préparation du substrat avant dépôt.

A l'inverse, nous avons choisi d'exploiter l'idée d'une contamination du substrat pour contrôler la qualité des dépôts et affaiblir l'adhésion des couches minces.

L'objectif de cette partie est d'obtenir des signaux acoustiques avec et sans affaiblissement de l'adhésion, pour un même échantillon. Dans l'ensemble de ce chapitre, nous allons nous placer dans des cas classiques, c'est-à-dire avec des échantillons composés d'une couche mince d'alliage de nickel, avec une épaisseur d'environ 200 nm sur un substrat en silicium [100] d'épaisseur 385 μm . Tous les échantillons ayant la même épaisseur de nickel, l'atténuation acoustique peut être négligée.

La contamination est faite par trace de doigt. L'échantillon ayant des dimensions importantes ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$), en déposant une trace de doigt en son centre, on crée deux zones : une zone avec contamination et une zone propre. De plus, à l'intérieur de la trace de doigt, on retrouve la présence de zones avec et sans contamination, créées par les crêtes et les creux composant une empreinte digitale. De manière générale, les dimensions d'une empreinte de doigt sont d'environ $500 \mu\text{m}$ pour une crête et comprises entre 100 et $300 \mu\text{m}$ pour un creux [109]. Le spot du laser est donc suffisamment petit pour détecter la variation entre les différentes zones.

Pour un meilleur contrôle de l'adhésion, nous voulons nous rapprocher le plus possible d'un cas où l'on connaît la quantité de graisse naturelle déposée sur le substrat. De plus, en variant cette quantité déposée, nous espérons obtenir un contraste de l'adhésion entre chaque série d'échantillons. Pour commencer, à chaque nouveau dépôt le même protocole est suivi : les mains sont lavées à l'eau et au savon puis parfaitement séchées. Elles sont ensuite désinfectées pendant 30 secondes au gel hydroalcoolique contenant 60 % d'éthanol. C'est la dernière étape du protocole que l'on modifie pour obtenir des contaminations différentes et ainsi créer deux groupes avec des adhésions distinctes : dans un premier cas, on dépose le doigt désinfecté sur la surface du substrat, sans aucun ajout supplémentaire. La trace laissée est la plus stérile possible, sans gras naturel. Dans le second cas, avant de laisser l'empreinte sur le substrat, une crème hydratante épaisse est appliquée sur les mains. Cela finit par laisser une épaisse couche de graisse qui empêchera la bonne adhésion du matériau. Ainsi, deux groupes d'échantillons sont constitués : avec et sans crème.

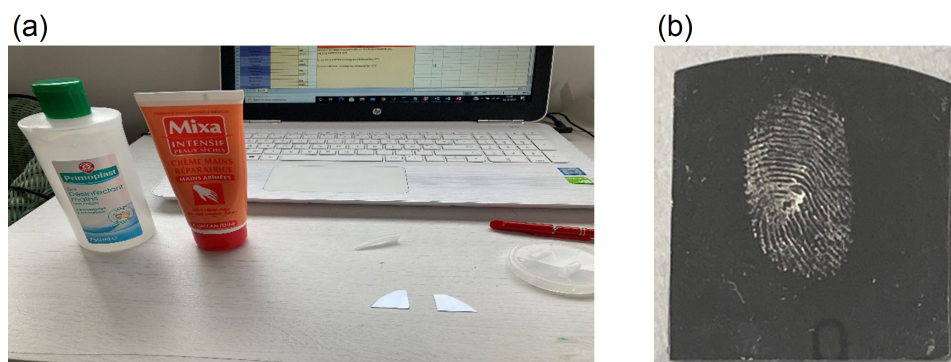


FIGURE 4.1 – (a) Protocole pour déposer une trace de doigt. (b) Trace de doigt sur un substrat.

La figure 4.1 montre l'image d'une trace de doigt déposée sur le substrat. Les échantillons sont immédiatement amenés en salle blanche pour faire le dépôt de l'alliage NiCr.

Après dépôt, nous faisons une mesure par profilométrie de l'épaisseur de la contamination laissée par la trace de doigt dans les cas avec et sans crème. La figure 4.2 montre un graphisme d'une partie de la trace de doigt laissée sur chaque substrat. Nous voyons les valeurs mesurées des épaisseurs de la contamination. On constate que la présence de la crème laisse un dépôt gras avec des épaisseurs supérieures à $1 \mu\text{m}$, contrairement au cas sans crème où la mesure montre des contaminations d'une moyenne de 500 nm d'épaisseur. On espère alors trouver un contraste très important entre les mesures d'adhésion de ces deux groupes d'échantillons distincts.

Avant chaque dépôt, nous faisons un nettoyage par bombardement d'ions d'argon pur

dont le temps d'exposition va également avoir une influence sur la qualité du dépôt. Divers cas ont été testés avant d'obtenir une estimation du temps nécessaire pour un retour à une adhésion parfaite, nous allons détailler ces résultats dans la partie suivante.

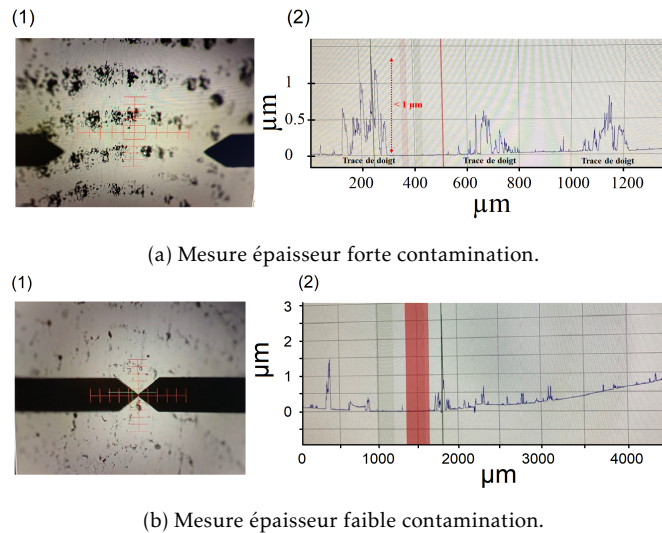


FIGURE 4.2 – Mesures de l'épaisseur de la trace de doigt par profilomètre. (1) Photo trace de doigt par caméra à zoom. (2) Mesures des épaisseurs de la contamination déposée. La trace de doigt avec crème laisse une épaisseur beaucoup plus importante sur la surface du substrat en comparaison à la trace de doigt sans crème.

4.1.2 Application et validation du protocole par mesures APiC

Après contamination du substrat, on obtient deux groupes d'échantillons avec un contraste souhaité au niveau de l'adhésion. Afin d'obtenir toute une série d'échantillons contrastés dans chaque groupe, nous utilisons le nettoyage par bombardement ionique pour diminuer graduellement la contamination et améliorer l'adhésion. Il nous faut d'abord déterminer l'impact du temps de nettoyage sur l'adhésion du dépôt. On commence par faire un test sur trois substrats avec chacun une trace de doigt sans crème. Avant le dépôt de la couche d'alliage de nickel, on fait un nettoyage par bombardement d'ions d'argon de durée différente. La puissance du générateur en série reste constante à 100 W. Le temps de nettoyage est de 100, 300 et 600 secondes. On numérote les substrats de #1 à #3 selon le temps croissant de nettoyage.

Après le dépôt d'une couche de 200 nm de Ni, on mesure la diminution de l'épaisseur de la contamination par profilométrie. On aperçoit, grâce aux mesures, un effacement de la trace de doigt par un nettoyage à longue durée. Pour #1, on retrouve des résidus de contamination d'une épaisseur de 500 nm en moyenne, séparés par des distances inférieures à 500 µm (équivalent à une distance entre crêtes et creux). Pour les autres cas, l'épaisseur de la contamination diminue et est moins présente à la surface du substrat (distances de plus de 1000 µm). Dans ce chapitre, nous travaillons uniquement avec des échantillons de même épaisseur. Le calcul de l'atténuation n'est donc pas indispensable. L'analyse de l'adhésion est réalisée à partir du coefficient de décroissance γ .

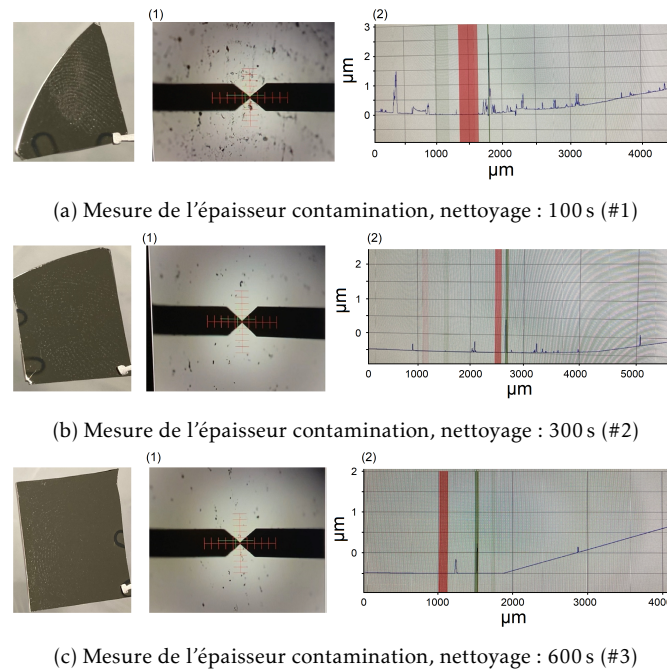


FIGURE 4.3 – Mesures de l'épaisseur de la contamination par profilomètre sur trois échantillons avec un temps de nettoyage différent. (1) Photo trace de doigt par caméra à zoom. (2) Mesures des épaisseurs de la contamination déposée. Selon le temps de nettoyage, l'épaisseur de la trace de doigt varie.

Les images données par le profilomètre sont montrées sur la figure 4.3.

Nous faisons des mesures acoustiques au centre de chaque échantillon, sur une zone de $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$, pour un total de 600 points mesurés, avec un pas de mesure de 0,1 mm. Après extraction de la valeur du coefficient de décroissance sur chaque point de mesure, nous faisons une moyenne donnant une idée de la qualité de l'adhésion.

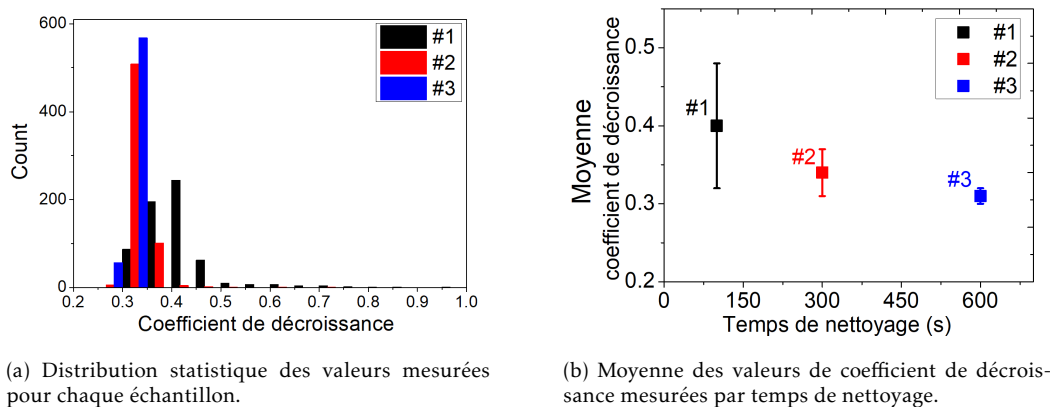


FIGURE 4.4 – Mesures du coefficient de décroissance sur trois échantillons avec un temps de nettoyage par bombardement ionique différent. La valeur du coefficient de décroissance diminue avec l'élimination de la contamination au niveau du substrat. Le bombardement ionique semble améliorer l'adhésion au dépôt.

La figure 4.4 montre la répartition des valeurs des coefficients de décroissance extraits à chaque point pour chaque échantillon, avec la moyenne obtenue selon le temps de nettoyage.

On constate une diminution de la moyenne du coefficient de décroissance, ainsi que de

son écart type, pour un temps de nettoyage élevé. Cela se confirme par la répartition des valeurs visibles sur la figure 4.4 (a). Avec une trace de doigt très grasse, on retrouve de nombreux points très mal adhérents, la répartition des valeurs est plus large et donc l'écart type est plus grand. Après une longue exposition au plasma d'ions d'argon, la trace de doigt disparaît de la surface. C'est pour cela que l'échantillon #3 (nettoyé pendant 600 secondes) donne des valeurs restant autour de 0.35, cette valeur étant caractéristique d'une bonne adhésion entre alliage de nickel et silicium. Il y a alors moins de points avec une mauvaise adhésion.

On retrouve un contraste de 23 % entre la moyenne de l'échantillon #1 et l'échantillon #2, ainsi qu'une différence de 34 % entre #1 et #3. Un temps d'exposition au plasma d'ions d'argon d'une durée de 600 secondes est suffisant pour éliminer la quasi totalité de la trace de doigt.

On réitère l'expérience, cette fois avec trois échantillons numérotés de #4 à #6, ayant une trace de doigt avec de la crème. Nous faisons un nettoyage par bombardement ionique de 100, 300 et 600 secondes. On dépose une couche d'alliage de nickel par pulvérisation. Des mesures acoustiques sont faites sur l'ensemble de l'échantillon pour un total d'environ 600 points.

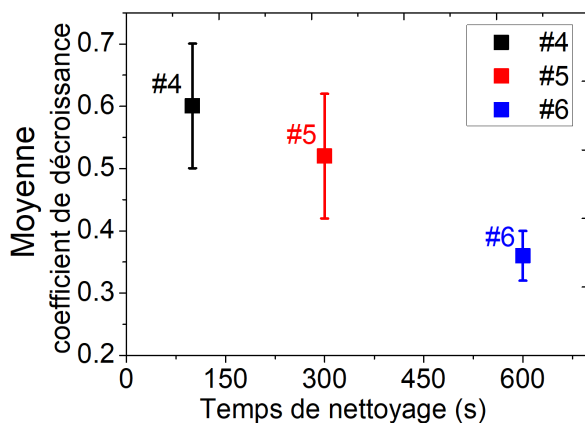


FIGURE 4.5 – Moyenne des valeurs du coefficient de décroissance mesurées pour des couches minces avec une forte contamination au niveau de l'interface, en fonction du temps de nettoyage du substrat.

La figure 4.5 montre les moyennes des coefficients de décroissance extraits pour chaque nouvel échantillon.

Le premier résultat notable est la forte valeur du coefficient de décroissance, pour une contamination avec crème à faible nettoyage. En tenant compte de l'atténuation acoustique, le coefficient de décroissance $|\gamma| = 0.61$, équivaut à un coefficient de réflexion : $|r| = 0.86$. Par rapport à une valeur théorique, à l'interface NiCr/Si, égale à $|r_{th}| = 0.44$, cette forte valeur indique la possibilité d'une adhésion proche de la délamination. On constate également, une nouvelle fois, que les valeurs de la moyenne, ainsi que celles de l'écart-type, diminuent avec l'augmentation du temps de nettoyage. Ces résultats nous permettent d'espérer qu'un contraste important de l'adhésion sera obtenu en augmentant ou diminuant le temps de nettoyage.

4.1.3 Présentation des échantillons contaminés

Le protocole pour obtenir des séries d'échantillons à adhésion graduelle a été validé à partir des mesures acoustiques. Grâce à ces premiers résultats, nous faisons une extra-

polation nous donnant une prédiction des valeurs du coefficient de décroissance selon les facteurs d'influences sur l'adhésion. On considère que les valeurs de γ décroissent en fonction du temps de nettoyage, en suivant une loi exponentielle.

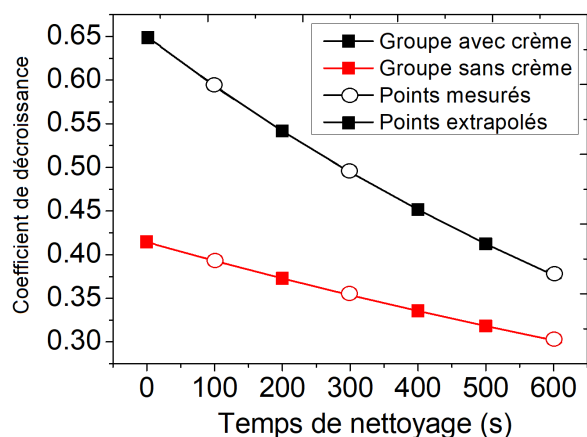


FIGURE 4.6 – Prédiction de la décroissance exponentielle des coefficients de décroissance en fonction du temps de nettoyage, pour les deux groupes d'échantillons à contamination différente.

La figure 4.6 représente la courbe de prédiction de la qualité de l'adhésion du dépôt selon la contamination et le temps de nettoyage.

Nous observons que la décroissance de γ est plus rapide pour le groupe avec crème. Sa valeur minimale est de l'ordre de grandeur de la valeur maximale du groupe sans crème. Nous nous attendons à avoir des contrastes importants entre les échantillons.

	Nom échantillon	Trace de doigt	Temps de nettoyage (s)	APiC	test au scotch CNES	test au scotch IEMN
Série 1 (Série "Propre")	SP1	Aucune	0	oui	non	oui
	SP2	Sans crème	0	oui	oui	non
	SP3	Sans crème	300	oui	oui	non
	SP4	Sans crème	600	oui	non	oui
Série 2 (Série "Crème")	SC1	Avec crème	0	oui	non	oui
	SC2	Avec crème	200	oui	oui	non
	SC3	Avec crème	400	oui	oui	non
	SC4	Avec crème	600	oui	non	oui

TABLEAU 4.1 – Tableau présentant les deux nouvelles séries des échantillons NiCr(200 nm/Si) à étudier par APiC et test au scotch.

A partir de ces résultats, deux nouvelles séries d'échantillons sont créées : elles serviront à confronter les mesures APiC et celles du test au scotch. Quasiment chaque

échantillon aura une trace de doigt déposée sur le substrat avant le dépôt. Ces deux groupes se différencient par un seul élément : la trace de doigt déposée est soit avec une main propre sans aucune couche de graisse ajoutée, soit avec de la crème. Nous fabriquons deux séries de quatre échantillons. Le premier groupe est composé d'une série d'échantillons faiblement contaminés (série "propre") c'est à dire avec une trace de doigt déposée sans crème. Le premier échantillon ne possède pas de contamination (pas de trace de doigt), c'est un échantillon témoin. Les trois autres échantillons ont la même trace de doigt mais des temps de nettoyage différents : 0, 300 ou 600 secondes. Le deuxième groupe a des échantillons fortement contaminés (série "crème"), les quatre échantillons ont une trace de doigt avec le temps de nettoyage qui varie : 0, 200, 400 et 600 secondes.

Le tableau 4.1 regroupe les échantillons qui seront étudiés dans la partie 4.2. Sur chaque échantillon, une couche d'alliage de nickel d'environ 200 nm est déposée par pulvérisation. On prévoit une dégradation de la qualité d'adhésion entre chaque dépôt, avec les cas sans nettoyage qui deviendront des cas proches de la délamination.

4.2 Confrontation des mesures acoustiques au test au scotch

Nous avons suivi un protocole très précis pour obtenir un contrôle au niveau de l'adhésion. Dès lors, nous avons fait une série d'échantillons qui promet de donner une adhésion graduelle.

Dans cette partie, nous allons commencer par faire des mesures acoustiques globales sur chaque nouvel échantillon afin d'extraire le coefficient de décroissance qui pourra donner une valeur de la qualité de l'adhésion au niveau des zones contaminées. Après avoir obtenu les résultats acoustiques, il sera nécessaire de faire des mesures d'adhérence sur chaque échantillon afin de confirmer que la sensibilité de l'APiC à la contamination vient d'une sensibilité aux variations d'adhésion. Nous ferons alors, dans un second temps, des mesures par test au scotch avec quatre bandes adhésives d'une force d'arrachement différente. Quasiment tous les échantillons déposés seront étudiés par test au scotch. En effet, quatre sur huit échantillons ont été envoyés au CNES pour des mesures d'adhérence. Les échantillons SP2, SP3, SC2 et SC3 seront analysés individuellement par un seul type de scotch avec une faible force d'arrachement. Les échantillons restants seront étudiés à l'IEMN, avec des bandes adhésives allant d'une faible à une forte force d'arrachement.

On commencera par montrer les mesures globales sur les échantillons étant restés à l'IEMN. Le scotch recouvrira la majorité de la surface et on analysera le pourcentage de couche arrachée par rapport à la surface étudiée. Nous passerons ensuite aux analyses des mesures scotch faites au CNES. Les mesures seront faites à l'intérieur et à l'extérieur de la trace de doigt. Le test au scotch pourra confirmer la variation de l'adhésion entre les zones propres et les zones contaminées. Ainsi, le contraste dans la qualité de l'adhésion au sein d'un même échantillon pourra être prouvé.

4.2.1 Mesures acoustiques : analyse statistique

Dans cette partie, nous allons présenter les mesures réalisées sur les huit échantillons à adhésion graduelle.

Chaque mesure est faite en utilisant le banc APiC avec le montage *rouge/bleu* ($\lambda_{pompe} = 800 \text{ nm}$). Nous étudions une zone d'environ $1.5 \times 1 \text{ cm}^2$ (centrée sur la trace de doigt), pour un total de 100 points de mesure. On règle la ligne à retard, de façon à avoir une fenêtre temporelle de 300 ps. Pour une couche d'alliage de nickel à 200 nm d'épaisseur, le temps de vol a une valeur de : $t_{vol} = 66.6 \text{ ps}$. Avec cette fenêtre temporelle, jusqu'à quatre échos peuvent être distincts. Cela dit, les couches sont légèrement plus épaisses que prévu, et il nous sera possible de n'en mesurer qu'un total de trois échos.

Nous allons montrer les signaux acoustiques obtenus pour chaque échantillon par série, ainsi que la répartition des valeurs du coefficient de décroissance sur chaque zone étudiée.

Échantillons à faible contamination

Nous commençons les mesures avec les échantillons faiblement contaminés. Sur les trois substrats avec une trace de doigt, deux ont reçu un nettoyage avant dépôt. On s'attend à une adhésion faiblement corrompue.

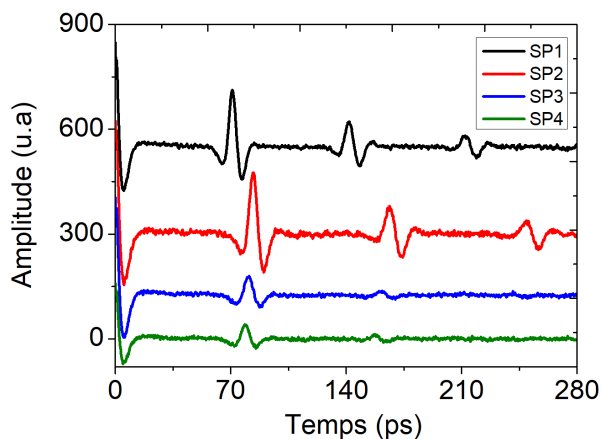


FIGURE 4.7 – Signaux acoustiques mesurés sur les échantillons "faiblement contaminés". Le premier signal représente le cas sans trace de doigt, les fortes amplitudes démontrent un dépôt faible en adhérence malgré l'absence de contamination. Le deuxième signal correspond au cas "trace de doigt sans nettoyage". Un affaiblissement de l'adhérence est également soupçonné. Les cas avec un substrat nettoyé (SP3 et SP4) montrent des amplitudes plus faibles, soit un meilleur dépôt.

La figure 4.7 montre des signaux acoustiques mesurés sur chaque échantillon de la série "SP". On remarque un temps de vol entre 71-85 ps, ce qui signifie que les couches déposées ont une épaisseur comprise entre 213-255 nm. La taille de la fenêtre temporelle choisie ne nous permet de voir que trois échos. La différence au niveau des amplitudes est très frappante. Le premier résultat inattendu vient de SP1 qui donne des signaux avec de très fortes amplitudes alors que le dépôt n'a pas subi de contamination, mais n'a pas non plus eu de nettoyage. En terme général, l'alliage de nickel adhère très bien au substrat de silicium. Dans le cas présent, on ne peut expliquer la présence de telles amplitudes. Pour le cas avec une trace de doigt sans nettoyage par bombardement ionique (SP2), les trois échos très marqués sont un premier indice d'une mauvaise adhérence. Les échantillons SP3 et SP4 montrent des signaux avec des amplitudes beaucoup plus atténuées, et dans les deux cas, le troisième écho n'est quasiment plus visible. Un signal à trois échos est suffisant pour faire une extraction du coefficient de décroissance. Sans prendre en compte l'atténuation acoustique, car nous travaillons avec des couches de même épaisseur, les signaux mesurés en SP1 et SP2 donnent des valeurs du coefficient de décroissance qui valent $|\gamma| = 0.50$ et $|\gamma| = 0.53$. Sur les deux autres signaux nous avons $|\gamma| = 0.36$ et $|\gamma| = 0.37$.

Pour les deux premiers cas, une valeur du coefficient si grande témoigne d'une réflexion importante à l'interface. Ces premiers signaux ont certainement été mesurés sur un point avec une adhésion très faible. Quant aux deux autres, le dépôt entre la couche et le substrat semble correct. L'onde est majoritairement transmise au substrat, d'où la faible amplitude des échos.

Ces signaux représentent un point de mesure sur cent. Le point mesuré pour ces signaux aurait très bien pu être pris sur une zone propre, comme sur une zone contaminée. Cela ne suffit donc pas à donner une bonne représentation de l'adhésion sur l'ensemble de l'échantillon.

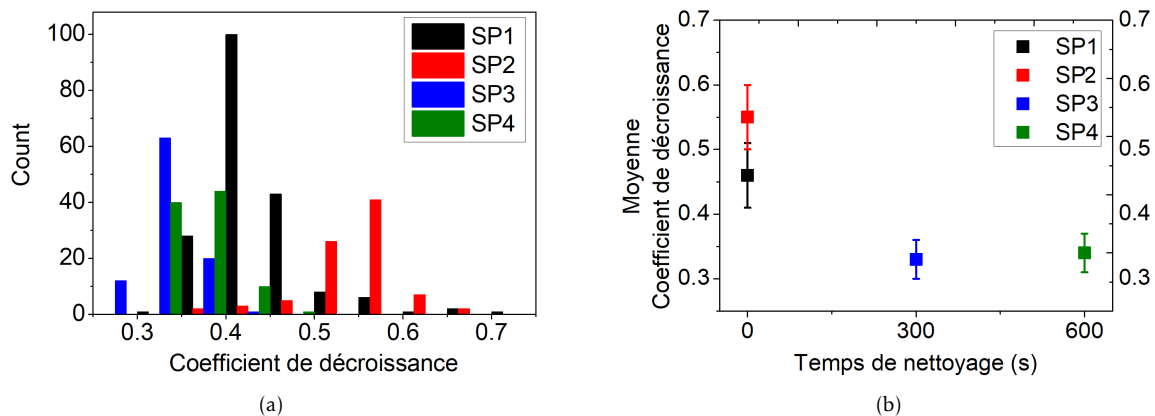


FIGURE 4.8 – Série d'échantillons "faiblement contaminés" : (a) distribution des valeurs mesurées pour chaque échantillon de la première série. (b) moyenne du coefficient de décroissance mesuré par temps de nettoyage. Une distribution des valeurs du coefficient de décroissance importante avec une valeur moyenne élevée pour le cas SP2 est mise en évidence. Son adhésion semble plus faible que pour les échantillons tests. La moyenne des coefficients de décroissance diminue selon le temps de nettoyage. L'adhésion semble s'améliorer comme prévu.

La figure 4.8 montre la distribution des coefficients de décroissance extraits pour chaque point de mesure, ainsi que la moyenne des cent points pour les trois échantillons. Nous pouvons remarquer que, contrairement aux prédictions données sur la figure 4.6, le cas de "faible contamination sans nettoyage" donne une valeur du coefficient de décroissance beaucoup plus élevée. La moyenne mesurée pour SP2 est de $|\gamma| = 0.55$, soit la plus élevée sur les quatre échantillons. Sans nettoyer la contamination, l'adhésion semble être grandement affaiblie. On retrouve également une distribution de la valeur du coefficient de décroissance beaucoup plus grande par rapport à SP1, SP3 et SP4. La trace de doigt est restée parfaitement présente à la surface du substrat, ce qui crée des zones avec une adhésion corrompue. Les autres cas, en revanche, se rapprochent plus des prédictions établies à partir des premiers essais. Nous constatons les échantillons SP3 et SP4 qui sont très similaires malgré la différence de temps de nettoyage. Leur moyenne est quasiment identique, avec des répartitions centrées entre 0.30 et 0.40. Nous pouvons tout de même remarquer que SP3 semble montrer une meilleure adhésion que SP4, malgré un temps de nettoyage deux fois plus court. Deux facteurs peuvent être à l'origine de cette observation : soit les 300 s de bombardement ionique suffisent pour éliminer entièrement la contamination à la surface du substrat et, dans ce cas, la différence d'adhésion provient uniquement d'une différence de dépôt (comme pour SP1). Soit les points mesurés sur SP4 sont plus souvent tombés sur le peu de contamination

restante, augmentant ainsi les valeurs des coefficients de décroissance extraits. La seconde hypothèse montrerait pourquoi la moyenne des coefficients de décroissance extraits n'est pas toujours une bonne représentation de la qualité de l'adhésion. Ici nous avons deux moyennes quasiment similaires, mais la distribution des valeurs donnée en 4.8 (a) montre d'avantage de points faibles mesurés sur SP4. Son adhésion serait donc beaucoup plus affaiblie.

Le premier cas de contamination était assez fort pour donner un bon affaiblissement de l'adhésion, mais pas assez pour résister au nettoyage par bombardement ionique. Même avec un faible temps de nettoyage, la surface du substrat s'en est retrouvée purifiée, permettant un bon dépôt de la couche d'alliage de nickel. Nous allons voir maintenant le cas de l'adhésion avec une contamination beaucoup plus importante.

Échantillons à forte contamination

La deuxième série d'échantillons a reçu une contamination beaucoup plus importante, avec un temps de nettoyage qui diffère. Sur chaque échantillon, les mêmes mesures acoustiques que pour le précédent cas sont menées.

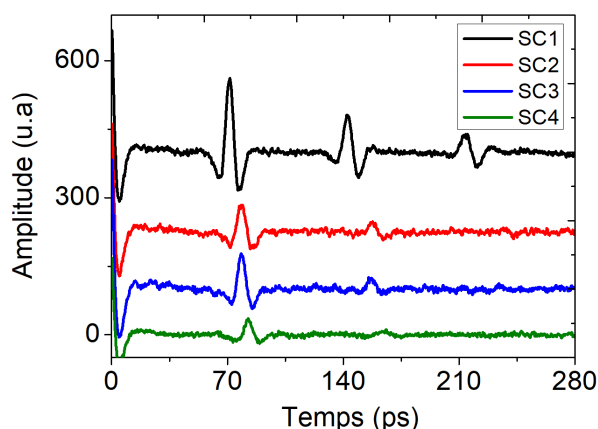


FIGURE 4.9 – Signaux acoustiques mesurés sur les échantillons "fortement contaminés". Le signal mesuré en SC1 montre de très grandes amplitudes certainement dues à une faible adhésion. SC2, SC3 et SC4 montrent des échos plus atténués.

La figure 4.9 montre un cas similaire aux mesures de la première série. Sans un nettoyage du substrat, l'adhésion s'affaiblit grandement et la réflexion acoustique donne un signal avec de grandes amplitudes. Pour le cas des échantillons nettoyés avant dépôt métallique, les amplitudes sont beaucoup plus faibles. Le contraste le plus important semble être pour le cas à 600 s de nettoyage. Les signaux mesurés en SC2 et SC3 ont des échos beaucoup plus visibles que ceux mesurés sur l'échantillon SC4. Le coefficient de décroissance extrait pour SC2 vaut $|\gamma| = 0.46$, pour SC3 on a $|\gamma| = 0.40$ et $|\gamma| = 0.35$ pour SC4. Pour ce point de mesure, les coefficients sont plus contrastés par rapport au temps de nettoyage. La contamination semble avoir été plus résistante aux ions d'argon.

La figure 4.10 montre la distribution des coefficients de décroissance dans la zone mesurée, ainsi que la moyenne calculée sur chaque cas. Nous avons, une fois de plus, la valeur du coefficient de décroissance la plus élevée pour l'échantillon qui n'a pas reçu de nettoyage. La distribution des coefficients de décroissance extraits pour SC1 fait penser à deux gaussiennes centrées à 0.35 et 0.60, avec une moyenne égale à $|\gamma| = 0.54$. Il peut s'agir des points mesurés à l'intérieur et à l'extérieur de la trace de doigt.

La différence avec cette nouvelle série se trouve dans la moyenne du coefficient de

décroissance qui reste élevée malgré les 200 s de bombardement ionique. Nous retrouvons une valeur plus faible par rapport à SC1, mais une distribution des coefficients de décroissance similaire à une gaussienne autour de 0.45. A noter que les deux cas ont des valeurs maximales mesurées supérieures à 0.60. Il en va de même pour SC3, ces points risquent de donner un grand affaiblissement de la couche par un effet de bord et un arrachement plus facile par du test au scotch. Ces résultats amènent à penser que le dépôt sur ce substrat nettoyé est resté très faible au niveau de l'adhérence. Finalement, les échantillons SC3 et SC4 montrent une diminution au niveau des valeurs, mais cette diminution est loin de démontrer un cas d'adhésion parfaite : appliquer le temps de nettoyage des échantillons faiblement contaminés à ces échantillons n'a pas suffi à rétablir une bonne adhérence.

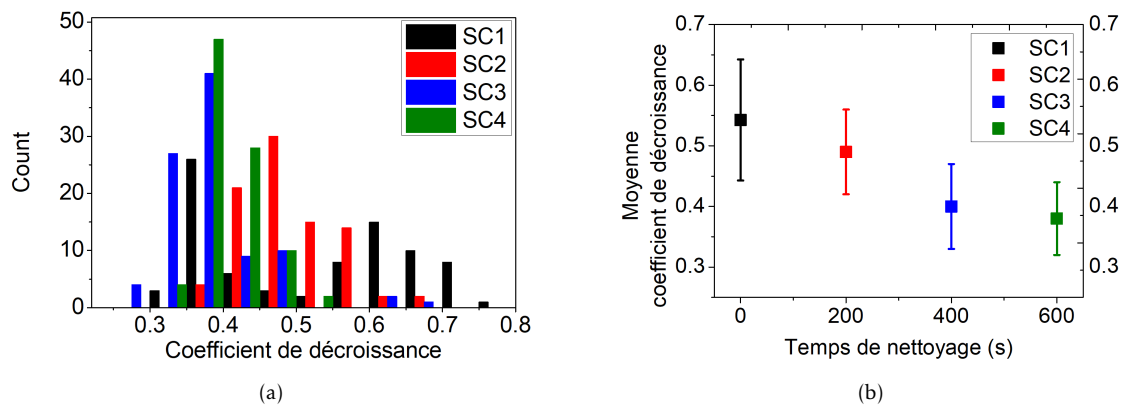


FIGURE 4.10 – Série d'échantillons "fortement contaminés" : (a) distribution des valeurs mesurées pour chaque échantillon de la seconde série. (b) moyenne du coefficient de décroissance mesuré par temps de nettoyage. Une distribution importante pour chaque échantillon est obtenue, l'adhésion reste affaiblie. Il y a un contraste plus important dans la moyenne des coefficients de décroissance par rapport au temps de nettoyage.

Ce deuxième cas de contamination est beaucoup plus résistant au nettoyage par bombardement ionique. Les valeurs mesurées acoustiquement vont dans le sens d'une adhésion encore affaiblie malgré un long temps de nettoyage.

Conclusion

Nous avons extrait une moyenne du coefficient de décroissance pour une grande zone mesurée sur chaque échantillon de deux séries déposées à adhésion variable. En comparant chaque résultat, la valeur du coefficient de décroissance est grande dans chaque cas où une mauvaise adhésion est attendue. Les contaminations au niveau du substrat avant dépôt sont connues pour créer un affaiblissement de l'adhérence pour les couches minces. Dans les cas présents, les mesures acoustiques donnent des valeurs du coefficient de décroissance élevées pour chaque cas à forte contamination, témoins d'une faible adhésion. Le nettoyage par bombardement ionique est utilisé pour éliminer ces contaminations et permettre une amélioration au niveau du dépôt. En augmentant le temps de nettoyage, les valeurs de γ mesurées ont diminué, donnant un indice d'une amélioration de l'adhérence. Ces résultats mettent en évidence une sensibilité de la méthode APiC pour les mesures d'adhérence, la distribution des valeurs du coefficient de décroissance permettent de donner une meilleure précision de la qualité

de l'adhésion pour la zone mesurée. La moyenne des points mesurés n'est pas toujours un critère représentatif de cette qualité : en effet, il est important de connaître les points les plus faibles (avec une grande valeur de γ), car ces points créent souvent un effet de bord générant un arrachement total de la couche. Le tableau 4.2 regroupe les résultats par série, avec la moyenne de leur épaisseur mesurée.

Échantillons	Influence adhésion		Mesures APiC		
	Trace de doigt	Temps de nettoyage (s)	Épaisseur (nm)	Moy. Coeff. γ	
Série 1	SP1	Aucune	0	230	0.46 ± 0.05
	SP2	Sans crème	0	255	0.55 ± 0.05
	SP3	Sans crème	300	238	0.33 ± 0.03
	SP4	Sans crème	600	242	0.34 ± 0.03
Série 2	SC1	Avec crème	0	210	0.54 ± 0.10
	SC2	Avec crème	200	238	0.48 ± 0.07
	SC3	Avec crème	400	238	0.40 ± 0.07
	SC4	Avec crème	600	224	0.38 ± 0.05

TABLEAU 4.2 – Tableau des échantillons déposés avec une trace de doigt.

Nous allons maintenant étudier chaque couche contaminée par du test au scotch afin d'obtenir une confirmation de la variation de l'adhésion détectée par la méthode APiC.

4.2.2 Confrontation : mesures APiC et test au scotch

Dans l'objectif de faire une qualification de l'adhésion sur chaque couche mince, nous devons confronter ces premiers résultats acoustiques à des arrachements de la surface par test au scotch. Pour rappel, tous les couches ne seront pas étudiés à l'IEMN, une partie sera envoyée au CNES. Deux nouveaux groupes d'échantillons sont formés en mélangeant les deux séries précédentes : le premier groupe est constitué de quatre échantillons avec chacun un temps de nettoyage différent. Ils seront envoyés au CNES. Le deuxième groupe reprend deux échantillons sans temps de nettoyage et deux autres avec un temps de 600 s, ce qui est le temps maximal utilisé dans cette étude. Ils seront étudiés à l'IEMN. Le tableau 4.3 montre les nouveaux groupes d'échantillons contaminés.

Nom	Trace de doigt	Temps de nettoyage (s)	Épaisseur (nm)	Moy. Coeff. γ	test au scotch
Échantillons testés au CNES					
SP2	Sans crème	0	255	0.55 ± 0.05	
SC2	Avec crème	200	238	0.48 ± 0.07	1 bande adhésive
SP3	Sans crème	300	238	0.33 ± 0.03	
SC3	Avec crème	400	238	0.40 ± 0.07	
Échantillons testés à l'IEMN					
SP1	Aucune	0	230	0.46 ± 0.05	
SC1	Avec crème	0	210	0.54 ± 0.10	4 bandes adhésives
SP4	Sans crème	600	242	0.34 ± 0.03	
SC4	Avec crème	600	224	0.38 ± 0.05	

TABLEAU 4.3 – Tableau des échantillons pour test au scotch divisés en deux groupes : étudiés au CNES et étudié à l'IEMN.

Échantillons étudiés à l'IEMN par test au scotch

Nous commençons par exposer les résultats des tests au scotch faits à l'IEMN. Nous avons à notre disposition quatre échantillons et quatre bandes adhésives numérotées par ordre croissant de la force d'arrachement. Cette valeur a été estimée à partir de mesures réalisées au CNES. Les scotchs 1 et 2 sont considérés comme les plus faibles, leur force d'arrachement étant d'environ de 1,7 N/cm. Ce sont des scotchs au collage comparable à des scotchs de bureau. Les scotchs 3 et 4 ont beaucoup plus de résistance, avec une force supérieure à 5 N/cm. Leur collage est prévu de résister un poids allant jusqu'à 10 kg.

Les mesures d'adhérence par test au scotch se poursuivent comme suit : la bande adhésive est déposée à la surface de l'échantillon, recouvrant l'ensemble de la zone contaminée. Après une attente de 60 s, la bande est retirée par une extrémité sans déplacer l'échantillon. On fait une estimation de la surface arrachée par rapport à la surface étudiée. Pour un cas non arraché, la valeur est de 0, et la valeur 1 représente un arrachement total. Pour un arrachement partiel, on utilise une valeur entre 0 et 1, calculée comme suit : *surface arrachée / surface mesurée*. Ces estimations pour un test au scotch sont inspirées des travaux de *Kondo et al* [79]. Ces valeurs sont ensuite corrélées aux valeurs de γ mesurées par APiC.

Les figures 4.11 et 4.12 montrent les résultats des mesures acoustiques et la corrélation avec les arrachements scotchs.

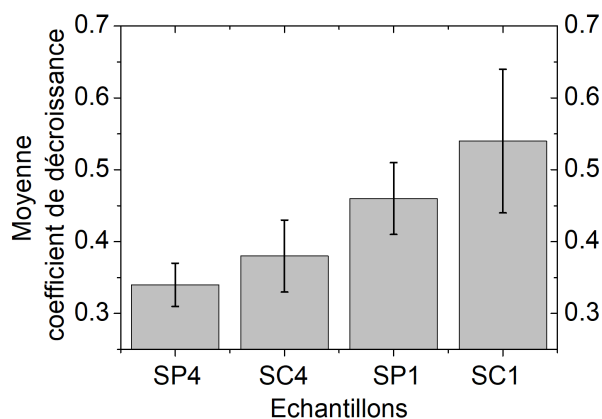


FIGURE 4.11 – Histogramme des coefficients de décroissance acoustique des échantillons retenus pour le test au scotch.

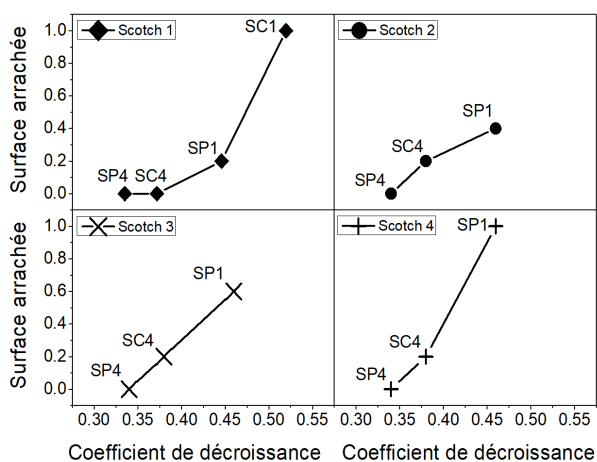


FIGURE 4.12 – Corrélation des test au scotchs avec les résultats APiC pour les échantillons à trace de doigt. L'affaiblissement de l'adhésion prédit par les mesures acoustiques est confirmé par l'arrachement de la surface.

Une très bonne corrélation est obtenue entre les valeurs du coefficient de décroissance et la quantité de couche arrachée par test au scotch. Plus la valeur de γ est élevée, et plus il est facile d'arracher la couche avec un scotch à faible force d'arrachement. Pour SC1 : ayant reçu une forte contamination, une importante moyenne du coefficient de décroissance est mesurée par APiC. Le test au scotch confirme l'estimation d'une très faible adhérence, car l'arrachement de la couche par la bande adhésive est totale. Le cas le plus intéressant est celui de SP1, pour lequel on mesure une moyenne de $|\gamma| = 0.46$, avec des signaux acoustiques à très forte amplitude. Plus on utilise un scotch résistant et plus l'arrachement de la surface est important, jusqu'à atteindre l'arrachement total. C'est un comportement prévisible pour une couche mince donnant cette quantité d'onde réfléchi à l'interface. Ce phénomène venait bien d'une mauvaise adhérence au dépôt. Finalement, les deux échantillons restants, avec des faibles valeurs de γ , ont bien résisté aux forces d'arrachement, prouvant ainsi une bonne adhérence avec le substrat.

Nous avons confirmé l'adhésion graduelle mesurée par APiC pour cette série d'échantillons. Ces mesures effectuées sur la totalité de la surface de la couche confirment la dégradation de l'adhésion par contamination ainsi que son amélioration par nettoyage à bombardement ionique.

Échantillons étudiés au CNES par test au scotch

Nous continuons d'exposer les corrélations avec les cas étudiés par le CNES. Sur les quatre échantillons envoyés, seulement deux ont été testés au scotch : SP2 et SC2. En plus des mesures acoustiques sur l'ensemble de la trace de doigt, deux zones plus petites ont été étudiées par méthode APiC sur chaque échantillon. La première se situe au centre de la trace de doigt et la deuxième est à l'extérieur, sur une zone non contaminée. Le but de cette manœuvre est d'avoir une première confirmation du contraste de l'adhérence entre une zone contaminée et une zone propre, sur un même échantillon. Les résultats des mesures acoustiques sont données sur le tableau 4.4.

Échantillons	Temps nettoyage (s)	Zone contaminée		Zone propre	
		Points mesurés	Moy. Coeff. γ	Points mesurés	Moy. Coeff. γ
SP2	0	6400	0.68 ± 0.1	100	0.47 ± 0.05
SC2	200	4200	0.45 ± 0.1	100	0.35 ± 0.02

TABLEAU 4.4 – Tableau des valeurs extraites par zones mesurées des échantillons envoyés au CNES.

Nous avons, pour les deux échantillons, la zone contaminée qui donne une moyenne de γ bien supérieure à la zone propre. Ce résultat vient d'une réflexion acoustique plus importante dans la zone contaminée. Il est également intéressant de noter les valeurs similaires entre la zone propre de SP2 et la zone contaminée de SC2. Nous retrouvons une adhérence similaires dans deux cas très différentes.

Ces deux échantillons ont été ensuite étudiés sur chaque zone mesurée avec le scotch nommé *Lyreco* à 1,7 N/cm de force d'arrachement. Dans le cas de SP2, il y a un arrachement total sur la zone contaminée. Ce comportement de la couche au test au scotch était prévisible à cause des importantes valeurs mesurées de γ . Sur la zone propre, on a également des valeurs de γ élevées et on obtient un arrachement partiel de la surface, estimé à 40 % par rapport à la zone étudiée. Ce test au scotch confirme une adhérence corrompue sur toute l'interface et non uniquement sur la partie contaminée (bien que l'adhérence soit encore plus faible sur cette zone).

Pour SC2, qui a été fortement contaminé mais nettoyé par bombardement ionique, la couche ne s'est arrachée sur aucune des zones étudiées. Il est prévu que la zone propre montre une adhésion résistante au scotch, vu que rien n'est venu corrompre le dépôt sur cette partie. De plus, les valeurs mesurées par APiC laisse attendre une bonne adhésion. On remarque sur la figure 4.13 la différence du pourcentage d'arrachement entre la zone contaminée de SP2 et la zone propre de SC2. Malgré une moyenne de γ similaire entre les deux zones, nous avons, pour SP2, des valeurs maximales autour de 0.70, et aucune valeur supérieure à 0.60 pour SC2. Il y a clairement plus des points fragiles dans SP2. Cette variation au niveau des points les plus fragiles pourrait expliquer pourquoi il a été plus facile d'arracher une des couches sur les deux échantillons, malgré la proximité de leur moyenne respective.

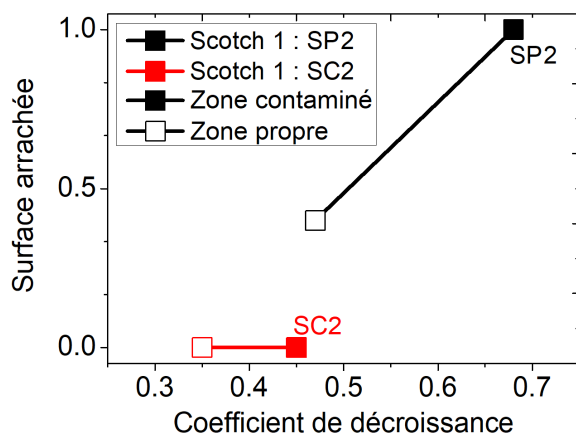


FIGURE 4.13 – Corrélation des tests au scotch avec les résultats APiC pour les échantillons SP2 et SC2 étudiés au CNES. Une partie dans la trace de doigt et hors trace de doigt sont testées au scotch.

4.2.3 Conclusion pour une qualification de l'adhésion

En suivant un protocole de contamination et nettoyage, nous avons créé deux séries d'échantillons à adhésion graduelle. Nous avons commencé par faire des mesures acoustiques sur chaque échantillon, et une variation graduelle de la valeur du coefficient γ par rapport au temps de nettoyage du substrat est obtenue. Les résultats acoustiques ont donné les premiers indices sur la qualité de l'adhérence. Pour en faire une qualification complète, nous avons soumis chaque couche à un test au scotch. Quatre bandes adhésives à différentes forces d'arrachement sont utilisées. Chaque couche arrachée s'est comportée comme prévu par les mesures acoustiques. Chaque échantillon avec des grandes valeurs du coefficient de décroissance extraites ($\gamma > 0.50$) a un arrachement total de la couche, et un arrachement partiel pour une distribution des valeurs située autour de 0.45. Finalement, les faibles valeurs de γ (< 0.40) montrent une bonne adhésion et la couche résiste à la force d'arrachement de n'importe quel scotch. Ces résultats mettent en évidence le lien entre la qualité de l'adhésion d'une couche mince et les mesures de coefficient de décroissance. Une bonne corrélation est obtenue pour chaque échantillon étudié.

Par la nature des contaminations introduites au niveau de l'interface, des zones contrastées sont localisées au sein d'une même couche. Grâce à la nature locale de la méthode APiC, nous avons fait des premières mesures sur la partie contaminée et non contaminée. Les arrachements de la surface ont confirmé cette corrélation entre les deux zones. Ces premiers résultats donnent une preuve de la sensibilité de la méthode APiC aux variations d'adhérence entre différents échantillons mais également au sein d'une même interface.

Nous pouvons alors nous intéresser au contraste au niveau de l'adhérence à l'intérieur de la trace de doigt. Nous allons choisir un même échantillon et faire des images acoustiques sur des très petites zones donnant une représentation de la différence au niveau de l'adhésion pour un même dépôt.

4.3 Mesures locales : cartographies acoustiques

Nous avons choisi d'utiliser une trace de doigt comme type de contamination car cela nous donnait également la possibilité de démontrer les capacités de mesures

locales de la méthode APiC. Pour cette partie, nous allons travailler sur un unique échantillon et analyser les contrastes d'adhérence au sein d'une même interface. Nous allons faire des mesures beaucoup plus précises sur la trace de doigt (zone contaminée) et à l'extérieur (zone propre). Grâce à la sensibilité de la méthode APiC aux variations de l'adhérence à l'interface, nous pourrions faire des images acoustiques retraçant la forme de l'empreinte déposée. Ces variations sont dues au fait que le gras déposé vient des crêtes de l'empreinte digitale : les creux n'ayant pas un contact direct, il n'y a pas de contamination et donc l'adhérence n'est pas corrompue.

Nous travaillerons sur l'échantillon SC1 qui est le plus contaminé de tous, avec une grande distribution au niveau des valeurs du coefficient de décroissance. Nous allons étudier trois petites zones : une centrée sur la trace de doigt et deux au bord. Nous commencerons par les mesures acoustiques, donnant une image de la variation de l'adhésion. Puis nous étudierons ces mêmes zones par test au scotch, essayant d'arracher uniquement les zones avec un grand coefficient γ . Une image globale de la trace de doigt sera également réalisée avant que la couche ne soit entièrement arrachée au scotch.

4.3.1 Analyse du contraste dans l'adhésion par image acoustique

L'échantillon SC1 représente le cas avec la contamination la plus importante. Nous faisons des mesures acoustiques identiques au cas précédent : montage en *rouge/bleu*, avec une fenêtre temporelle de 300 ps. Nous commençons par regarder deux signaux acoustiques montrés sur la figure 4.14, obtenus dans une même zone de mesure.

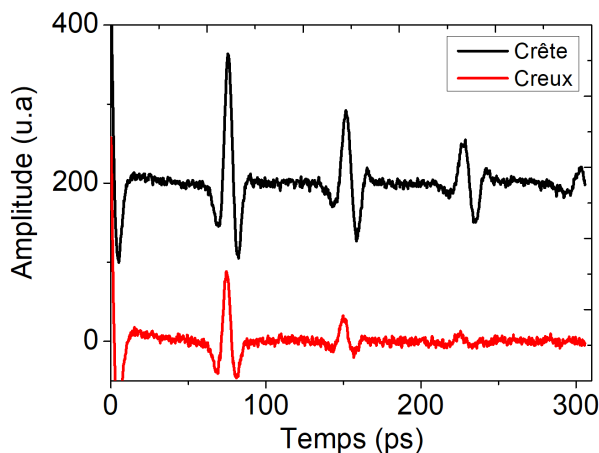


FIGURE 4.14 – Signaux acoustiques mesurés sur SC1. Net contraste dans la décroissance des échos successifs. Les points des mesures, distants de 50 μm , sont attribués à une crête et un creux de la trace de doigt.

La différence au niveau des amplitudes des échos est frappante. Une distance de 50 μm sépare un point de l'autre mais le premier signal donne une valeur qui vaut : $|\gamma| = 0.64$ et $|\gamma| = 0.40$ pour le deuxième. Il s'agit d'un contraste de 60 % pour deux points très rapprochés. La différence vient du fait que le premier est pris sur une crête, et donc sur une partie contaminée, et le deuxième sur un creux, soit une zone propre bien adhérente. A noter le temps de vol similaire entre les deux signaux, soit une épaisseur égale entre la crête et le creux. Ce genre de variation nous amène à chercher différentes zones dans ce même échantillon pour obtenir une estimation de la qualité de l'adhésion avant de corréler les mesures acoustiques avec du test au scotch, pour confirmer cette estimation. Nous allons mesurer acoustiquement trois petites zones sur la trace de doigt. Nous étudierons les signaux acoustiques ainsi que les contrastes des valeurs du

coefficient de décroissance extrait. Certaines des mesures faites vont dépasser les 10 000 points et peuvent prendre plus d'une journée entière à être achevées. Pour cette raison, obtenir une image totale de la trace de doigt était très difficile, mais nous allons tout de même en visualiser une grande partie.

Mesures sur des petites zones contrastées acoustiquement

1- Mesures au centre de la zone contaminée

Nous faisons la première cartographie au centre de l'empreinte digitale. L'image acoustique, ainsi que la répartition des valeurs de γ , sont montrées sur la figure 4.15.

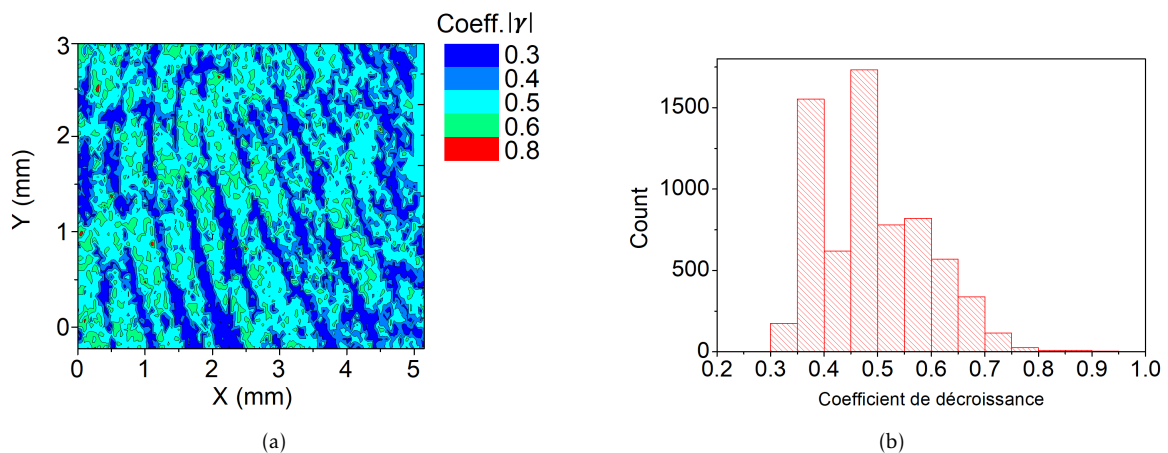


FIGURE 4.15 – Image acoustique de la trace de doigt générée grâce aux variations des valeurs de γ dues à la contamination, montrant une sensibilité aux changements d'adhésion. Les creux et les crêtes sont visibles par contraste de la valeur du coefficient de décroissance extraits. (a) image acoustique. (b) distribution des valeurs de γ pour la zone contaminée.

Les dimensions de la zone à imager sont de $5 \times 3 \text{ mm}^2$, un total de 6400 points sont mesurés pour obtenir cette image acoustique. Chaque point de mesure est séparé de $50 \mu\text{m}$. Les crêtes et les creux sont parfaitement visible grâce à un contraste important entre les valeurs de γ extraites. Le dépôt de l'alliage de nickel sur les creux ne semble pas montrer d'affaiblissement de l'adhérence. Sur l'histogramme nous voyons une distribution importante pour le coefficient de décroissance, avec un regroupement centré autour de 0.35 et 0.45. Le premier correspond très certainement à toutes les zones en bleues foncées sur la cartographie acoustique, c'est-à-dire les creux. Le deuxième doit venir des crêtes, soit les points de contamination.

2- Mesures au bord de la trace de doigt

Nous continuons les mesures locales par APiC sur des couches minces avec une image au bord de la trace de doigt. L'image précédente a montré une différence entre les crêtes et les creux, nous cherchons maintenant à analyser le contraste acoustique entre la zone contaminée et la zone hors de la trace de doigt. Nous partons du centre de cartographie pris pour la figure 4.15, en agrandissant la zone de mesure afin de retrouver la frontière de la trace de doigt. En créant une contamination par trace de doigt, on forme une zone de contamination ovale dont les limites correspondent à la taille de l'empreinte digitale. Les mesures sont cette fois faites sur une zone de $6 \times 6 \text{ mm}^2$,

pour un total de 5600 points. La différence vient du fait que chaque point mesuré est séparé de l'autre par $80\ \mu\text{m}$ au lieu de $50\ \mu\text{m}$, et la fenêtre temporelle pour le signal acoustique est réduite à 280 ps. Ceci permet de réduire le temps de mesure total qui peut prendre plus de 24 h. Le montage APiC reste en *rouge/bleu*.

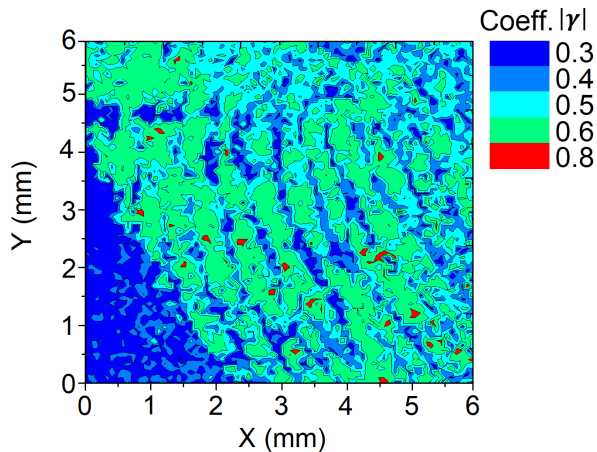


FIGURE 4.16 – Cartographie acoustique d'une partie de la trace de doigt. Les mesures montrent une zone contaminée par la trace de doigt et une zone propre. Le contraste acoustique entre les deux zones est très important.

La figure 4.16 montre la cartographie obtenue par mesure acoustique. Nous sommes bien placés à une des limites de la trace de doigt et deux zones contrastées sont obtenues. Nous allons analyser les valeurs acoustiques sur deux zones à dimensions égales, prises à l'extérieur et à l'intérieur de la trace de doigt. Nous regarderons la forme des échos mesurés et les coefficients de décroissance extraits.

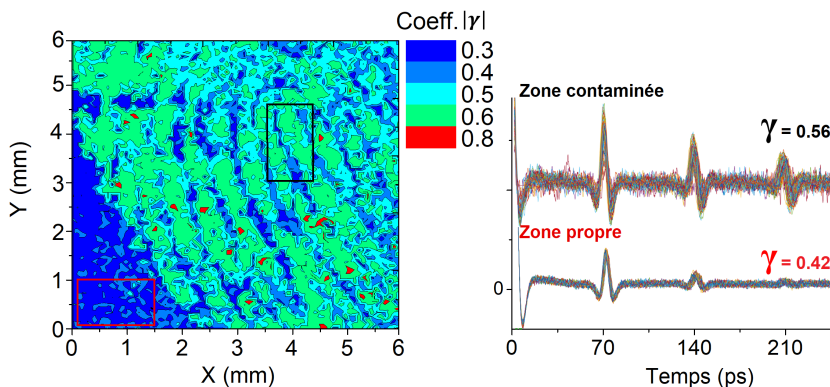


FIGURE 4.17 – Cartographie acoustique à la limite de la trace de doigt. Les signaux acoustiques montrent une réflexion plus importante pour les mesures faites sur la trace de doigt. Sur la zone propre, il semble y avoir une meilleure adhésion.

La figure 4.17 montre les deux zones prises pour étudier le contraste acoustique. Ces zones regroupent environ 150 points mesurés. On trace les signaux acoustiques : la zone contaminée a un grand retour de l'onde acoustique et donc de très fortes amplitudes. Pour la zone propre, nous retrouvons un cas typique avec une adhésion correcte. Après extraction du coefficient de décroissance, nous faisons la moyenne pour les deux zones extraites.

La première donne une valeur de $|\gamma| = 0.56$, il s'agit bien de ce qui est attendu pour une couche mal adhérente. Pour la deuxième zone, la moyenne calculée est $|\gamma| = 0.42$, la valeur est plus élevée que ce qui est attendu pour une bonne adhésion entre un alliage de nickel et du silicium. Il est possible d'avoir un affaiblissement de l'adhésion dans des zones aussi proches de la contamination.

Il est donc intéressant de regarder la répartition des valeurs des coefficients de décroissance obtenues entre chaque zone. Ceci est montré sur la figure 4.18.

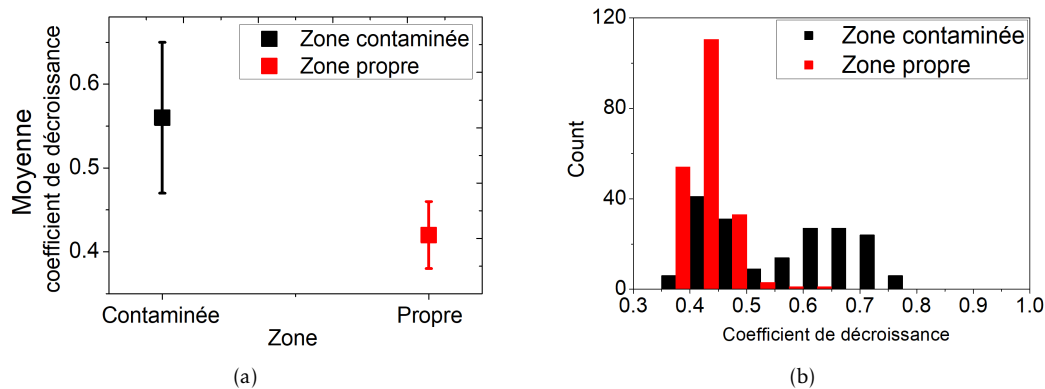


FIGURE 4.18 – Valeurs extraites sur la zone propre et la zone contaminée. (a) moyenne des coefficients de décroissance. (b) Distribution des valeurs du coefficient de décroissance. La différence pour le cas noir s’explique par la présence des crêtes et des creux sur la trace de doigt.

La zone propre semble avoir une meilleure adhésion. Les valeurs de γ sont particulièrement centrées autour de 0.40. Nous calculons une faible moyenne avec un petit écart type. Il est plus intéressant de regarder la variation sur la répartition des valeurs mesurées sur la zone contaminée. Nous pouvons quasiment deviner deux gaussiennes centrées entre 0.45 et 0.65, séparées à 0.55. Sur l’ensemble nous obtenons une moyenne de 0.56, ce qui indique le cas d’une faible adhésion. Ces deux gaussiennes peuvent être reliées à la présence des creux et des crêtes dans la trace de doigt. Les crêtes étant les seules parties de la peau qui sont entrées en contact direct avec la surface du substrat, la contamination est déposée à cet endroit. On retrouve donc un affaiblissement de l’adhésion. Parallèlement, les creux représentent les endroits où il n’y a pas eu de contact et donc pas de contamination : le dépôt se fait alors correctement lors de la pulvérisation, et de fait la réflexion acoustique devient moins importante.

3- Mesures pour plusieurs crêtes et creux

Finalement, nous cherchons à montrer un contraste acoustique qui regroupe les deux cas précédents : une différence entre les creux et les crêtes dans une partie contaminée puis dans une partie propre. La zone suivante est à nouveau localisée à la limite de la trace de doigt. Cette fois-ci, nous étudierons une zone de $7 \times 6 \text{ mm}^2$ pour un total de 4200 points espacés de $100 \mu\text{m}$. Les mêmes paramètres de mesure acoustique que pour les cas précédents seront utilisés. Les crêtes et les creux de l’empreinte sont bien plus marqués.

La cartographie acoustique montrée sur la figure 4.19 (a) met en évidence le contraste au niveau de l’adhésion par une variation de la valeur du coefficient de décroissance. Les zones n’ayant eu aucun contact avec le doigt ont des valeurs représentatives d’une bonne adhésion entre l’alliage de nickel/chrome et le silicium.

Sur cette partie, nous avons une moyenne du coefficient de décroissance calculée à $|\gamma| = 0.50$ pour un écart type de 0.10. La cartographie montre une majorité de bleu foncé (zone propre) qui pourrait même être dominante sur la partie contaminée, particulièrement si on prend en compte la zone hors trace de doigt. En éliminant cette partie, et ne tenant

uniquement compte des mesures sur la trace de doigt (crêtes et creux) la moyenne des coefficients de décroissance extraite augmente, atteignant $|\gamma| = 0.51$. La différence est minimale. En effet, si l'on regarde la distribution des valeurs pour les deux cas montrés sur la figure 4.19, nous pouvons constater qu'éliminer la zone propre n'entraîne qu'une faible diminution des valeurs mesurées. La distribution donne une meilleure estimation de la qualité d'adhésion que la moyenne.

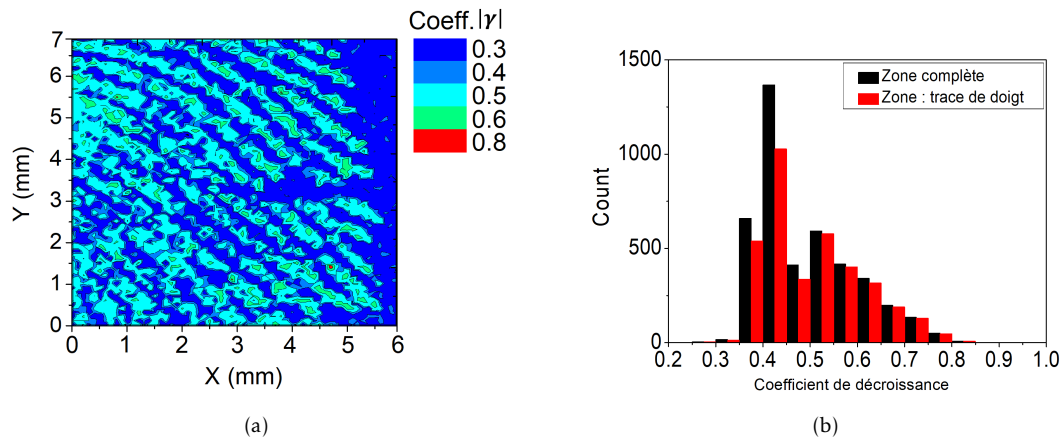


FIGURE 4.19 – Mesures sur une zone à la limite de la trace de doigt. (a) cartographie acoustique montrant les creux et les crêtes. (b) distribution des valeurs acoustiques pour l'ensemble de la zone mesurée (en noir) et uniquement la partie trace de doigt (en rouge). La distribution donne une meilleure estimation de la qualité d'adhésion que la valeur moyenne.

Cette faible variation des valeurs s'explique par la présence quasiment identique des crêtes et des creux. En effet, sur une zone contaminée divisée en parties presque égales avec une bonne et une mauvaise adhésion, la répartition des valeurs mesurées reste importante. Une dernière étape est donc de confirmer que seules les zones correspondantes aux crêtes sont arrachées lors du test au scotch.

Mesures sur l'ensemble de la trace de doigt

Nous achevons cette sous-partie avec une cartographie de la trace de doigt sur une zone qui enveloppe presque la majorité de l'empreinte. La zone mesurée est de $6 \times 12 \text{ mm}^2$ pour un total de 10 000 points espacés à nouveau de $80 \mu\text{m}$. Les mesures acoustiques ne changent pas et l'extraction du coefficient de décroissance sur chaque point de mesure est faite en suivant une loi exponentielle, extraite avec Matlab.

L'image acoustique est visible sur la figure 4.20. Nous retrouvons sur cette figure une image claire de la trace de doigt. Les crêtes et les creux sont visibles grâce au contraste au niveau de l'adhésion, ainsi que l'empreinte digitale montrée sur la figure 4.15. Quasiment la totalité de l'empreinte digitale est visible grâce aux mesures acoustiques. La valeur moyenne mesurée pour les coefficients de décroissance est de $|\gamma| = 0.50$. Une fois de plus, une répartition quasiment égale semble apparaître entre les zones contaminées et non contaminées, il semble y avoir autant des crêtes que des creux. Cette répartition crée un contraste important au niveau de l'adhésion.

Nous devons désormais confirmer les prédictions de cet affaiblissement de l'adhérence par mesure acoustique en les corrélant avec les résultats du test au scotch.

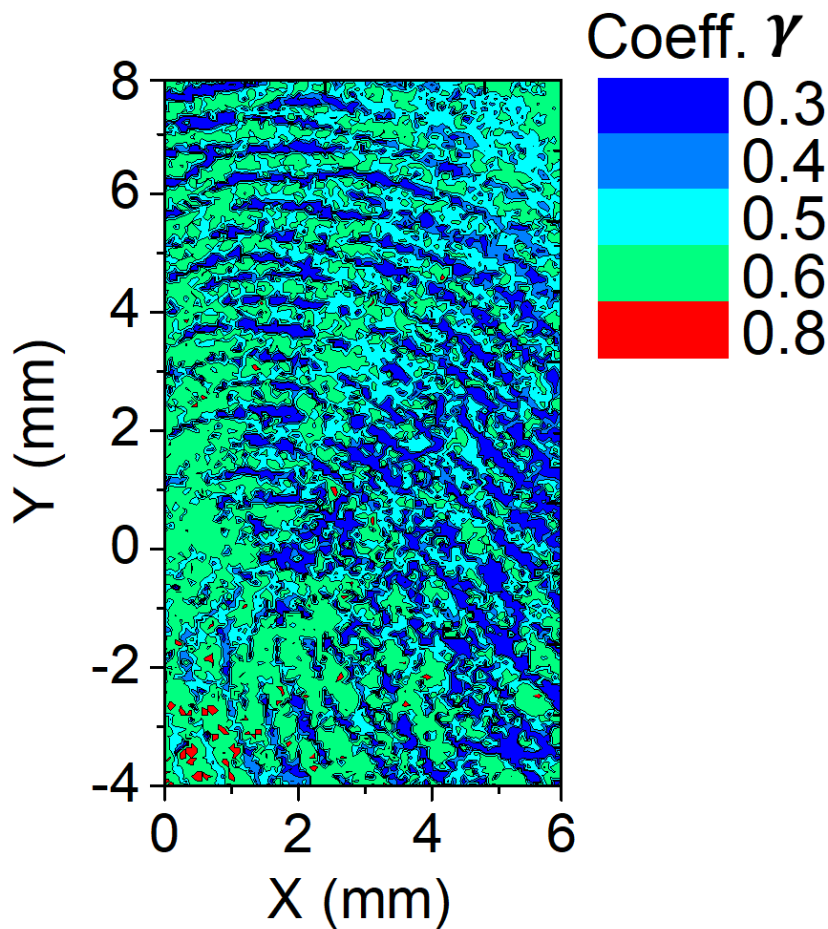


FIGURE 4.20 – Cartographie acoustique sur une grande partie de la trace de doigt. L’empreinte digitale peut être retrouvée sur l’image grâce aux mesures acoustiques.

Conclusion tirée de résultats des mesures acoustiques

Après avoir fait des mesures acoustiques sur chaque échantillon, nous avons analysé des zones spécifiques avec un contraste important au niveau de l’adhérence pour une même interface. Les résultats acoustiques obtenus montrent une forte sensibilité de la méthode APiC face à la présence de la contamination. Le contraste au niveau des valeurs de γ extraites monte jusqu’à 75 %, ce qui a permis d’obtenir des images claires de la trace de doigt à partir des cartographies acoustiques. Une forte variation au niveau de l’adhérence est à prévoir. La dernière étape consiste à passer chaque zone au test au scotch. Une confrontation entre les deux résultats nous donnera une qualification de l’adhésion. Nous aurons alors une confirmation de la variation de l’adhérence estimée.

4.3.2 Confirmation de l’adhérence contrastée par test au scotch

Nous terminons cette étude de corrélation en arrachant par test au scotch, chaque zone cartographiée acoustiquement sur l’échantillon SC1. Aux quatre zones cartographiées, nous ajoutons une mesure sur 100 points à l’extérieur de la trace de doigt. En prenant en compte les mesures acoustiques faites en 4.2.1, cela donne un total de six zones mesurées. Le tableau 4.5 regroupe les résultats acoustiques de chaque zone, en rappelant les dimensions et les nombre de points mesurés.

Numéro zone	Dimensions (mm^2)	Points mesurés	Moy. Coeff. γ
#1	4 × 20	100	0.4 ± 0.05
#2	6 × 7	4200	0.5 ± 0.1
#3	5 × 3	6400	0.51 ± 0.1
#4	6 × 6	5600	0.54 ± 0.1
#5	6 × 12	10 000	0.55 ± 0.1
#6	15 × 10	100	0.56 ± 0.1

TABLEAU 4.5 – Tableau des valeurs extraites par zones mesurées sur SC1.

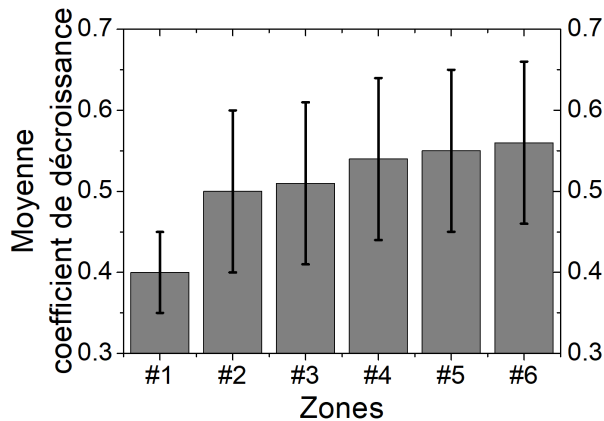


FIGURE 4.21 – Valeurs des coefficients de décroissance mesurées par zone sur SC1.

Ces résultats acoustiques sont représentés sur la figure 4.21, montrant une graduation croissante de l'affaiblissement de l'adhérence. Afin de pouvoir étudier chaque petite zone par arrachement de la surface, les quatre scotchs utilisés en 4.2.2 sont repris et découpés en section de petites dimensions. Le protocole de mesure reste identique : le bout de bande adhésive est déposé sur la surface durant 60 s puis est retiré sans déplacer l'échantillon. L'arrachement de la surface est déterminé selon la totalité de la surface étudiée. On commence par montrer une corrélation générale entre les mesures APiC et les arrachements scotchs, répertoriés sur la figure 4.22.

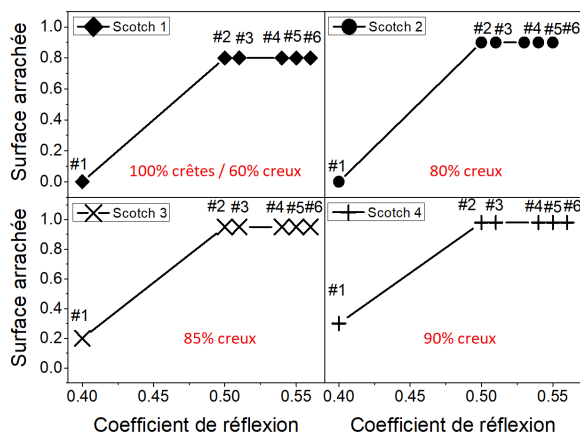


FIGURE 4.22 – Corrélation des tests au scotch avec les résultats APiC pour les zones mesurées sur SC1. Les zones faibles (crêtes) sont entièrement arrachées par le scotch 1. Un pourcentage des zones fortes (creux) est arraché par chaque scotch.

A première vue, toutes les zones ont fini par avoir un arrachement total (ou presque) après avoir été testées par les quatre scotchs. Toutes les zones contaminées (les crêtes)

ont été arrachées par le scotch 1 (force d'arrachement inférieur à 2 N/cm). Certains creux sont arrachés également par effet de bord, mais une bonne partie y résiste. Pour chaque nouveau scotch, des nouveaux creux y sont arrachés. Une faible partie finit par résister aux quatre tests. La zone #1 (zone propre) est la plus résistante avec la meilleure adhésion, cependant l'arrachement de la couche a tout de même été possible. Ces essais confirment l'affaiblissement de l'adhérence, par la présence de la contamination au niveau de l'interface entre le substrat et la couche d'alliage de nickel.

Nous allons terminer cette partie en montrant chaque zone cartographiée arrachée au scotch. Nous ferons une comparaison entre les zones non arrachées et les valeurs du coefficient de décroissance données. Nous commencerons par regarder la zone au centre de la trace de doigt, puis les deux en périphérie de la zone propre, montrant également l'effet des crêtes et des creux de l'empreinte digitale sur l'adhérence. Nous finirons par montrer l'arrachement total de la trace de doigt par rapport à sa cartographie.

Zones testées au centre de la trace de doigt

Une première cartographie acoustique de la trace de doigt est réalisée, directement sur l'empreinte digitale. Pour un total de 6400 points de mesure, espacés de 50 μm , la résolution permet de faire une bonne distinction entre les crêtes et les creux du doigt.

Images agrandies :

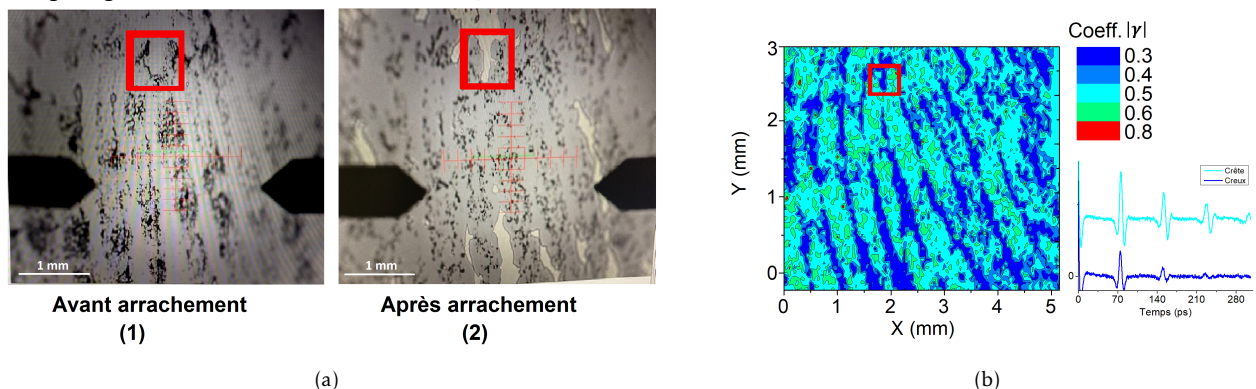


FIGURE 4.23 – Corrélation entre des mesures d'adhérence et des mesures acoustiques. (a) Photos prises de la trace de doigt sur l'échantillon (1) avant l'arrachement par test au scotch (2) après l'arrachement. (b) Image acoustique montrant les contrastes d'adhérence. La zone en rouge est reconstituée par les mesures acoustiques et calculée comme une zone à bonne adhésion. Cette zone résiste aux arrachements scotchs.

En regardant la figure 4.23, si l'on compare l'image (a-1) à la cartographie montrée en (b), on constate que le gras déposé par le doigt correspond bien à la zone avec une grande valeur du coefficient de décroissance. Le dépôt étant fragilisé par la contamination, il y a une plus grande réflexion de l'onde acoustique à l'interface. Inversement, les points mesurés par APiC donnant une faible réflexion de l'onde, correspondent aux cas sans contamination. Le premier scotch finit par arracher toute la partie de la zone contaminée, avec certains points bien adhérents qui résistent à l'arrachement. Cette résistance est illustrée par la zone encadrée en rouge sur les trois images : cette zone correspond à un bord entre une crête et un creux (zone propre) qui a été parfaitement retracé par les mesures acoustiques. Les valeurs du coefficient de décroissance

acoustique extraites pour cette partie propre tournent autour de 0.32, les valeurs mesurées les plus faibles de la cartographie. On constate en regardant la photo en (a-2) que l'adhérence a été suffisamment forte pour résister à l'arrachement du test au scotch. Les bords de la crête mesurés sur cette même zone donnent des valeurs de γ autour de 0.40. Cela nous donne une deuxième explication quant à la résistance de cette zone aux mesures d'adhérence, les points entourant cette zone n'étant pas suffisamment faibles pour entraîner un effet de bord, et donc un arrachement total de la crête et du creux. En effet, pour le reste de la cartographie, malgré des faibles valeurs de γ , il y a un arrachement quasi total des zones non contaminées. La plupart des valeurs du coefficient de décroissance mesurées sur le reste des creux sont compris dans un intervalle entre 0.38 et 0.40, et les bords des crêtes ont des valeurs entre 0.55 et 0.60. Des points aussi faibles au niveau de l'adhésion créent un effet de bord qui entraîne le reste de la couche lors des arrachements.

On a démontré un premier cas de forte variation de l'adhésion sur une même zone. Nous pouvons poursuivre en montrant les cartographies mesurées au bord de la trace de doigt.

Contraste de l'adhésion et effet de bord

Les deux cartographies suivantes permettent de donner une meilleure comparaison entre l'effet de la contamination et les zones bien adhérentes car elles sont mesurées à la limite de la trace de doigt.

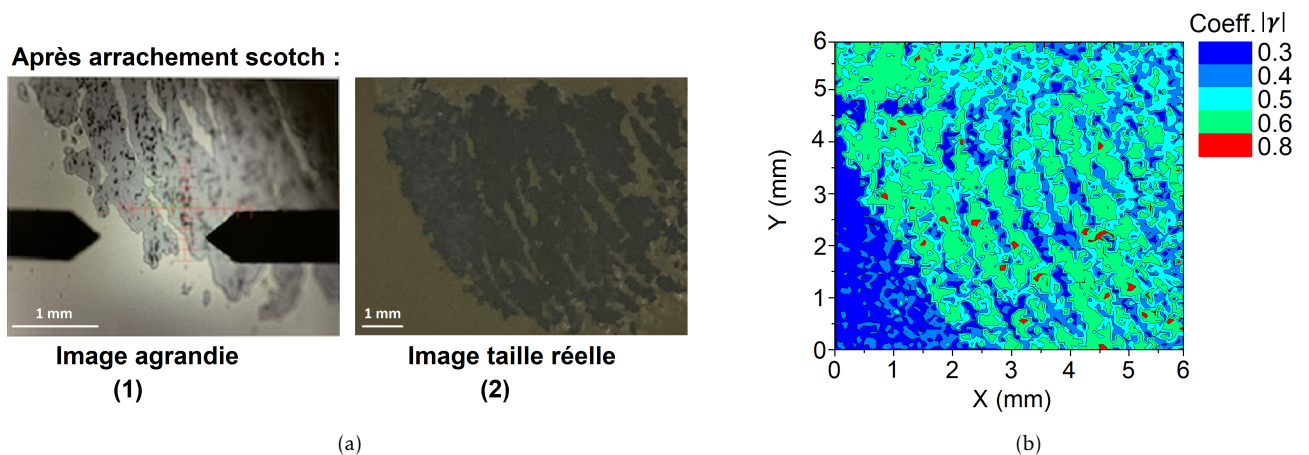


FIGURE 4.24 – Comparaison des résultats des tests au scotch destructifs aux mesures acoustiques. (a) Photos de la trace de doigt sur l'échantillon après arrachement par test au scotch, (1) image agrandie (2) image taille réelle. (b) Image acoustique montrant une zone contaminée et une zone propre. La zone propre ayant une bonne adhésion résiste à l'arrachement par test au scotch.

La figure 4.24 montre le premier cas étudié, toujours évalué au centre de l'empreinte digitale mais la zone de mesure est élargie pour voir les limites avec la partie propre. Nous montrons deux photos après arrachement, l'une réalisée avec une caméra à image amplifiée et la seconde à échelle normale. Dans les deux cas, nous retrouvons les limites de la trace de doigt, obtenues par valeurs acoustiques, montrant uniquement l'arrachement de la zone contaminée. La couche sur une interface non contaminée résiste à la force du scotch. Il en va de même pour les zones non contaminées à l'intérieur de la

trace de doigt, bien qu'une fois de plus, un effet de bord peut provoquer l'arrachement de ces dernières.

Nous étudions une dernière zone à la limite de la contamination, cette fois avec des crêtes et des creux plus espacés pour avoir un meilleur résultat au test au scotch.

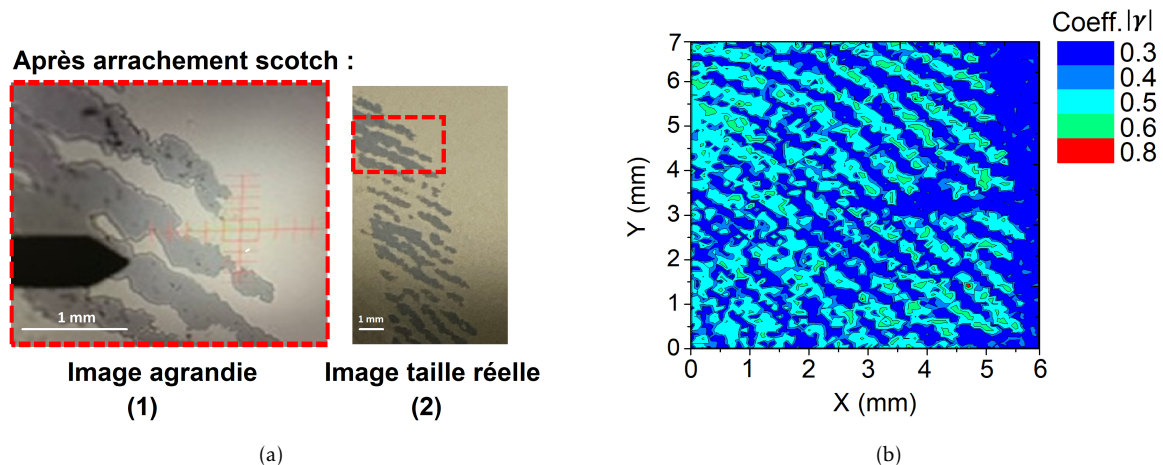


FIGURE 4.25 – Confrontation entre les mesures acoustiques et l'arrachement par test au scotch. (a) Photos de la trace de doigt après arrachement par test au scotch, (1) image agrandie (2) image à taille réelle, la zone en (1) est identifiée. (b) Image acoustique montrant plusieurs zones contaminées et zones propres. Les mesures acoustiques montrent la distinction entre les creux et les crêtes grâce à une différence au niveau de la réflexion. Cette distinction peut être retrouvée par les mesures scotch avec les creux ayant résisté à l'arrachement.

La dernière petite zone mesurée est également à la limite de la partie contaminée. Les mesures acoustiques montrent une claire distinction de l'adhésion à cause d'une contamination répartie selon la forme naturelle d'une empreinte de doigt. Les creux étant des zones sans contamination, le dépôt de la couche n'a pas été corrompu, la réflexion acoustique est beaucoup plus faible. Les valeurs de γ extraites sont inférieures à 0.40. Au niveau des crêtes, on obtient des valeurs allant jusqu'à 0.70. Ces valeurs expliquent la délamination de la couche. Avec une distance plus importante entre les crêtes, l'effet de bord du scotch est moins présent et l'arrachement de la couche permet de retrouver les zones contrastées, observées par mesures acoustiques. Ces résultats permettent une bonne corrélation entre les arrachements des zones contaminées et les valeurs de γ obtenues. Nous avons montré non seulement la sensibilité de l'APiC aux changements d'adhésion, mais également l'avantage que représente les mesures locales pour obtenir des petites zones contrastées. La possibilité de mener des mesures locales par la méthode APiC nous a permis d'obtenir ce contraste important au niveau de l'adhésion de la couche, causé par des petites zones contaminées. En effet, même si ces zones peuvent également être vues par méthode scotch après un test destructif, elles sont souvent éclipsées lors des arrachements par effet de bord.

Arrachement complet de la trace de doigt

Nous allons terminer cette partie avec une mesure plus générale sur une grande partie de la trace de doigt. Nous avons fait une cartographie sur plus de 50 % de la zone

contaminée, l'image obtenue par contraste de la valeur du coefficient de décroissance est montrée sur la figure 4.26 en (b).

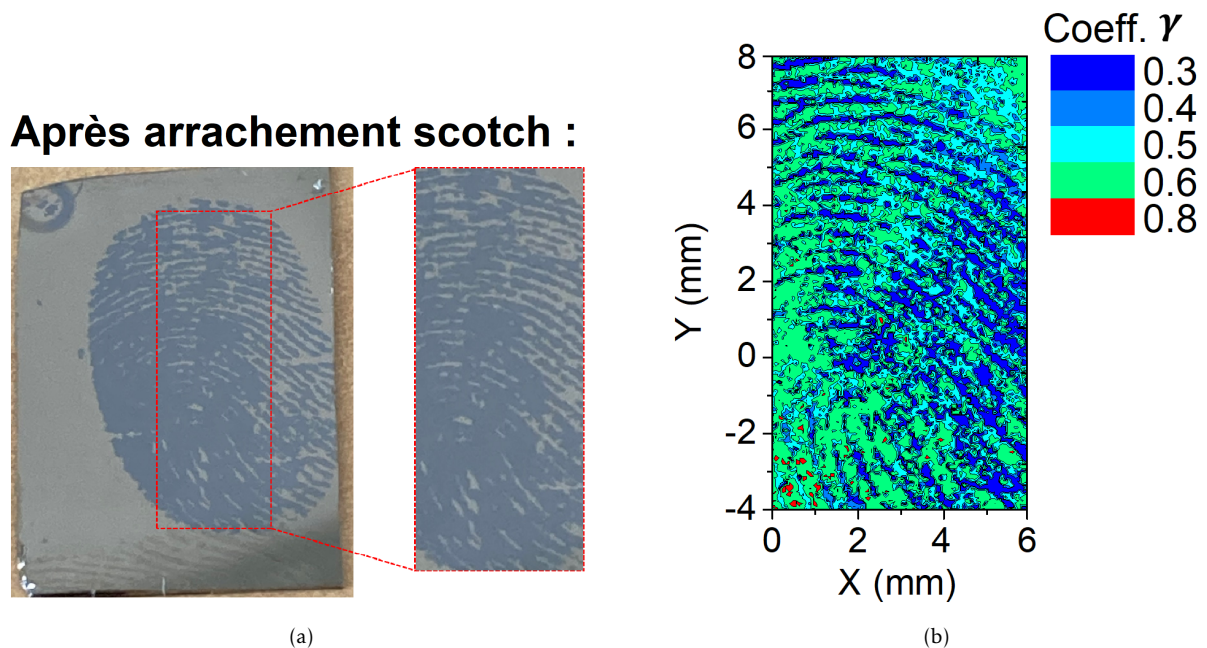


FIGURE 4.26 – Comparaison de l'arrachement total de la trace de doigt avec l'image acoustique. (a) Photo de la zone contaminée à faible adhésion arrachée. (b) Image acoustique de la trace de doigt. Les zones à faible coefficient de décroissance résistent à l'arrachement scotch.

On observe la forme d'une trace de doigt bien distincte, qui est ensuite comparée au résultat d'un arrachement complet de la zone contaminée (photo (a)). Les mesures acoustiques montrent une claire distinction entre les crêtes et les creux. Dans le premier cas, la réflexion de l'onde acoustique à l'interface est beaucoup plus importante, donnant des coefficients supérieurs à 0.50. Concernant les creux, ces valeurs sont entre 0.30 et 0.40. La même distinction est faite après un test au scotch dû à une bonne adhérence au niveau des creux. On retrouve également la zone de l'empreinte digitale montrée sur la figure 4.23, où la majorité de la couche est arrachée par le test au scotch. Avec des crêtes qui ont des points très affaiblis, les creux sont entraînés par effet de bord. Un seul point faible peut décider du comportement de la couche lors des mesures d'adhésion par arrachement.

Cette corrélation entre les mesures APiC et le test au scotch nous permet de faire une qualification de l'adhésion pour un dépôt d'alliage de nickel dans des zones propres et des zones contaminées.

4.3.3 Conclusion des mesures locales

Pour cette dernière partie, nous avons fait des mesures locales de l'adhérence sur un même échantillon. Par la nature des contaminations introduites au niveau de l'interface, des zones contrastées sont localisées au sein d'une même couche. Le côté mesure locale de la méthode APiC permet de différencier ces zones, étudiées ensuite grâce à des morceaux de scotch, arrachant uniquement les zones affaiblies. Ces résultats ont mis en

évidence le lien entre la qualité de l'adhésion d'une couche mince et les grandeurs du coefficient de décroissance. Une bonne corrélation est obtenue sur chaque zone étudiée. Le cas des effets de bords a été observé lors des mesures sur la trace de doigt. Les crêtes et les creux forment deux zones avec un contraste de l'adhésion très important. Pour les creux, la plupart des points ont une valeur de γ entre 0.30 et 0.35, ce qui est caractéristique d'une bonne adhésion entre une couche d'alliage de nickel et un substrat en silicium. Au niveau des crêtes, certains points peuvent aller jusqu'à 0.70, on a alors un contraste supérieur à 100 %. La facilité d'un arrachement des crêtes est donc sans surprise. Cependant, dans certains cas, les creux sont également arrachés, entraînés par les crêtes à cause de l'effet de bord. Pour le cas de mesure de l'adhésion par arrachement, un seul point faible peut décider du comportement de la couche.

4.4 Conclusion sur les mesures locales de l'adhésion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'avantage du côté mesure locale de la méthode APiC. Nous avons créé des variations de l'adhérence dans une même interface, pour ensuite donner un contraste de la qualité de l'adhésion entre les zones affaiblies et les zones intactes.

Dans un premier temps, nous avons cherché la meilleure méthode pour obtenir une variation de l'adhésion sur différentes zones dans une même couche. Une trace de doigt déposée sur la surface du substrat fut retenue. La contamination déposée étant centrée sur l'échantillon, deux zones sont formées. De plus, les crêtes et les creux de l'empreinte digitale forment elles-mêmes des variations d'adhésion à l'intérieur de la zone affaiblie. Les mesures acoustiques ont donné des variations au niveau de la réflexion de l'onde à l'interface, montrant une sensibilité à la qualité de l'adhésion. Le nettoyage par bombardement ionique permet de diminuer l'impact de la contamination sur le dépôt de la couche. Dès lors, deux séries de quatre échantillons sont fabriquées, afin de créer une statistique sur les résultats des mesures acoustiques en fonction de l'affaiblissement de l'adhésion.

La seconde partie était focalisée sur une qualification globale de l'adhésion pour chaque échantillon. La première étape était composée des mesures acoustiques sur une grande partie de la surface de la couche mince. Les valeurs du coefficient de décroissance ont immédiatement montré une différence au niveau de l'adhésion entre les échantillons fortement contaminés et ceux qui ont subi un nettoyage avec un long temps d'exposition.

A la lumière de ces résultats, la deuxième partie a ensuite traitée la qualification binaire de l'adhésion par arrachement de surface. La plupart des échantillons ont été soumis à un test au scotch. Deux nouveaux groupes ont été ainsi formés. Le premier a été étudié au CNES, les mesures ont été effectuées avec une seule bande adhésive avec une faible force d'arrachement. Deux zones ont été étudiées : propre et contaminée. Ces zones ont montré un contraste au niveau des résultats acoustiques, allant jusqu'à 50 %. L'arrachement fut immédiat pour les zones les plus faibles. La corrélation avec les mesures APiC était correcte. Le deuxième groupe a été étudié à l'IEMN. Ici, les mesures scotchs ont été faites avec quatre bandes adhésives différentes, les résultats obtenus correspondent aux prédictions théoriques. Plus la valeur du coefficient de décroissance

est élevée, plus l'arrachement de la couche est facile.

A partir de ces corrélations entre les résultats acoustiques et les arrachements de surface, nous avons montré que l'augmentation de la valeur du coefficient γ venait bien d'un affaiblissement de l'adhésion.

Enfin, nous nous sommes concentrés sur des mesures locales pour une unique couche mince. Des mesures plus précises ont été faites sur des zones très petites. A partir des valeurs de γ , une cartographie acoustique a pu être générée. Le contraste obtenu par une différence dans la réflexion de l'onde acoustique à l'interface, dû à la contamination déposée, a permis d'exposer la présence des crêtes et des creux. Ainsi, l'image de l'empreinte de doigt fut parfaitement recréée. Ces mêmes zones ont été arrachées par du test au scotch. Bien qu'une partie des creux ait été arrachée par effet de bord, le comportement de la couche pour les parties contaminées et propres furent cohérentes avec les valeurs du coefficient de décroissance. La corrélation entre les résultats acoustiques et mécaniques a permis de différencier la qualité de l'adhésion entre les crêtes et les creux de la trace de doigt.

Ces mêmes études pourraient être appliquées à des cas beaucoup plus complexes (grandes épaisseurs, empilements de différents matériaux...) afin de localiser tout point faible mettant en danger la structure du système.

En effet, cet étude acoustique a été réalisée dans un contexte très précis : l'affaiblissement de l'adhérence a été engendrée par la trace de doigt, et les expériences ont toutes été menées sur des couches en alliage de nickel à 200 nm d'épaisseur. Ce sont ces conditions qui ont permis d'obtenir les cartographies acoustiques, spécificité du côté mesure locale d'APiC. Cela dit, l'étude aurait pu aller plus loin en travaillant avec des épaisseurs plus grandes. Des couches minces de l'ordre du micromètre permettraient de recouvrir l'intégralité de la trace de doigt, devenant indétectable aux mesures optiques. La méthode APiC serait toujours capable de retrouver les variations au niveau de l'adhésion et donc la présence de la contamination. Mais travailler à de telles épaisseurs avec la méthode APiC requiert une fenêtre temporelle de mesure bien plus grande, afin d'obtenir des signaux acoustiques contenant au moins deux échos. Dès lors, obtenir une cartographie acoustique pourrait prendre jusqu'à une semaine de mesures.

Par manque de temps, nous nous sommes limités à une qualification binaire de l'adhésion. Il serait plus intéressant, dans l'avenir, de corréler cette expérience acoustique à des méthodes donnant une quantification de l'énergie d'adhésion. Une valeur quantifiée directement liée à l'adhésion pourra alors être associée au coefficient de réflexion, donnant à la méthode APiC l'avantage d'être une méthode de qualification de l'adhésion non destructive.

Développements et perspectives pour l'étude des cas multicouche

Sommaire du présent chapitre

5.1 Affaiblissement par contraintes : empilement Ni/Ti/Si	138
5.1.1 Influence de la position de l'échantillon lors du dépôt . . .	138
5.1.2 Mesures acoustiques sur un empilement à deux interfaces	139
5.1.3 Présentation des nouveaux échantillons Ni/Ti/Si	141
5.2 Caractérisation des cas multicouches par mesures acoustiques	142
5.2.1 Résultats obtenus : 3 catégories de signaux trouvés	142
5.2.2 Confrontation des mesures aux simulations	143
5.2.3 Détection d'une interface faible dans un empilement	147
5.3 Conclusion et perspectives	150

Dans les chapitres précédents, l'étude de l'affaiblissement de l'adhérence a été menée uniquement sur le cas simple d'une seule couche mince sur un substrat. Les échantillons étudiés n'avaient qu'une seule interface, facilitant l'analyse par propagation d'onde acoustique. Dans ce dernier chapitre, nous aborderons les perspectives de l'étude des échantillons multicouches et la capacité de la méthode APiC à détecter l'interface à adhérence affaiblie. Dans un premier temps, nous commencerons par montrer les stratégies de fabrication des échantillons dont l'adhérence devrait être affaiblie par l'ajout d'une couche de contrainte. Nous présenterons ensuite la série d'échantillons qui sera étudiée et nous ferons une première interprétation des mesures acoustiques pour un cas à deux couches d'épaisseur similaires. Nous continuerons avec l'analyse des signaux mesurés à partir des simulations, nous permettant de connaître les caractéristiques des empilements et ainsi de détecter la ou les interfaces fragilisées. Nous achèverons ce chapitre en discutant des premiers résultats et des perspectives qu'offre l'APiC sur des empilements multicouches.

5.1 Affaiblissement par contraintes : empilement Ni/Ti/Si

Dans ce chapitre, nous nous inspirerons des travaux de Kondo et al. qui ont démontré l'affaiblissement de l'adhésion d'une couche de titane sur un substrat en silicium par l'ajout d'une couche de nickel à forte épaisseur [79]. Nous commençons alors par fabriquer des échantillons avec une épaisse couche de titane à laquelle sera ajoutée une couche de nickel dont l'épaisseur variera. Nous allons travailler avec du nickel pur, car des alliages de nickel (nickel/chrome) empêchent la formation de contraintes, qu'elles soient thermiques ou chimiques [113]. Une série d'échantillons à adhésion variable sera ainsi réalisée.

Ensuite, des mesures acoustiques seront menées sur chaque échantillon afin d'avoir une première qualification de l'adhésion. Nous montrerons les signaux obtenus pour l'étude d'un empilement de deux couches minces à épaisseurs égales.

5.1.1 Influence de la position de l'échantillon lors du dépôt

La première étape consiste à fabriquer des échantillons multicouches, composés dans le cadre de cette étude, d'un substrat en silicium, sur laquelle repose une couche de Titane, recouverte à son tour d'une couche de Nickel. Afin de faire décroître l'adhérence à l'interface Ti/Si, nous faisons le choix de faire varier l'épaisseur de la couche de Nickel, et de fixer celle de la couche de Titane. Nous nous attendons à observer un affaiblissement de l'adhésion plus important quand croît l'épaisseur du Nickel (voir figure 2.17).



FIGURE 5.1 – Schéma d'un empilement Ni/Ti/Si.

Nous commençons avec deux dépôts distincts de deux échantillons test avec une épaisseur de nickel de 200 et 600 nm. Les dépôts sont faits sur un substrat en silicium [100], dont la surface est nettoyée par bombardement d'ions d'argon durant une minute. Une couche de titane d'environ 250 nm d'épaisseur est déposée en premier par pulvérisation. Sans sortir l'échantillon de la chambre de dépôt, la couche de nickel est déposée directement sur le titane. L'adhérence des échantillons est ensuite étudiée par test au scotch. Une bande adhésive à faible force d'arrachement est placée à la surface du nickel, puis retirée délicatement sans déplacer l'échantillon. Contre toute attente, seule la couche à faible épaisseur de nickel est arrachée. Nous décidons de faire de nouveaux essais, cette fois avec deux cas de même épaisseur de nickel. Deux morceaux de substrats sont placés côte à côte dans la chambre de dépôt. Le même protocole de dépôt est suivi afin d'obtenir deux échantillons rigoureusement identiques : Ni/Ti/Si, avec Ni à 200 nm d'épaisseur.

Les échantillons sont soumis au même test, dans le but déterminer si le précédent cas de figure est reproductible ou s'il s'agit d'un phénomène isolé dû au dépôt. A l'issue de ce test, nous constatons que seul un des échantillons est arraché par la bande adhésive. Nous cherchons alors à comprendre la raison physique d'un tel phénomène.

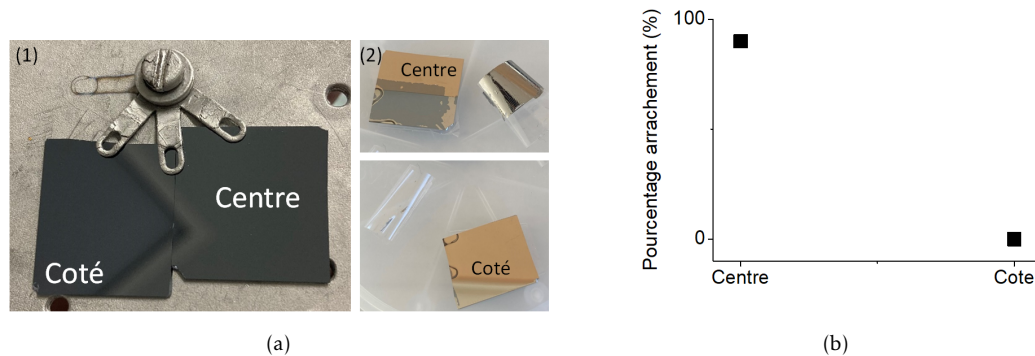


FIGURE 5.2 – (a) Photos des échantillons test avant et après dépôt. (1) position des deux substrats dans la chambre de dépôt par pulvérisation. (2) résultats des tests scotch sur les deux échantillons par rapport aux positions dans la chambre de dépôt. (b) Pourcentage de la couche arrachée par rapport à la position de l'échantillon dans la chambre de dépôt.

Les photos constituant la figure 5.2 montrent la position des échantillons dans la chambre pulvérisation, avant dépôt, ainsi que les résultats des arrachements par test au scotch.

Nous considérons alors l'hypothèse que le dépôt par pulvérisation n'est pas homogène. En effet, selon la position du substrat par rapport au plasma, les contraintes infligées sur la couche de titane semblent être différentes, ce qui entraîne une variation de l'affaiblissement de l'adhésion d'un point à un autre.

5.1.2 Mesures acoustiques sur un empilement à deux interfaces

A partir des résultats précédents, nous décidons de faire une nouvelle série d'échantillons Ni/Ti/Si dont l'adhérence serait influencée par la position du substrat dans la chambre de dépôt. Pour cela nous allons utiliser deux substrats nommés T1 et T2, de dimensions $5.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$ et $5 \times 3.5 \text{ cm}^2$. La même procédure de dépôt que pour le cas précédent est exécutée : des couches de titane et nickel d'environ 250 nm et 200 nm d'épaisseur sont déposées sur le substrat après nettoyage par bombardement d'ions d'argon. Nous prévoyons d'obtenir des zones à différents effets de contraintes, et donc avec une altération graduelle de l'adhérence. Les échantillons finissent par être clivés afin d'obtenir deux séries de quatre échantillons à dimensions plus faible (environ $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$).

Interprétation des mesures acoustiques

Nous commençons par une interprétation des mesures acoustiques qui seront faites sur chaque échantillon. L'excitation et la détection des ondes acoustiques sont faites avec le montage rouge-bleu ($\lambda_{pompe} = 800 \text{ nm}$; $\lambda_{sonde} = 400 \text{ nm}$).

Nous travaillons sur un empilement à deux couches, ce qui signifie que l'onde acoustique va rencontrer deux interfaces lors de sa propagation dans les deux matériaux. Après sa génération par voie optique, l'onde va se propager dans la première couche, puis elle sera divisée en deux à son arrivée à l'interface Ni/Ti. Une partie sera transmise dans le titane, tandis que l'autre partie sera réfléchiée à l'interface et retournera à la surface. Une nouvelle réflexion aura lieu à la surface, l'onde continuera sa propagation dans le nickel par réflexion successive avec la surface jusqu'à être complètement atténuée. La partie transmise dans le titane va se réfléchir à l'interface Ti/Si, remonter à la surface puis se réfléchir à nouveau. Lors d'un nouveau passage par l'interface Ni/Ti, l'onde sera à nouveau divisée en deux, avec une partie restant uniquement dans le nickel. De nouvelles ondes réfléchies arriveront à la surface, et avec ça, de nouveaux échos seront détectés. L'interface Ti/Si est celle qui nous intéresse pour notre étude d'adhérence, car susceptible d'être affaiblie par les effets de contraintes.

Nous devons alors différencier, dans les signaux acoustiques, les différentes interfaces à l'origine des divers échos visibles sur le signal, c'est-à-dire, pour chaque écho identifié, dire s'il provient de la réflexion générée à l'interface Ni/Ti ou celle à l'interface Ti/Si. Grâce aux calculs de temps de vol, il nous est possible de connaître l'épaisseur des couches ainsi que l'interface d'origine des échos.

Le phénomène de propagation de l'onde entre les deux couches est explicité par la figure 5.3, avec l'exemple d'un signal acoustique pour le cas Ni/Ti/Si.

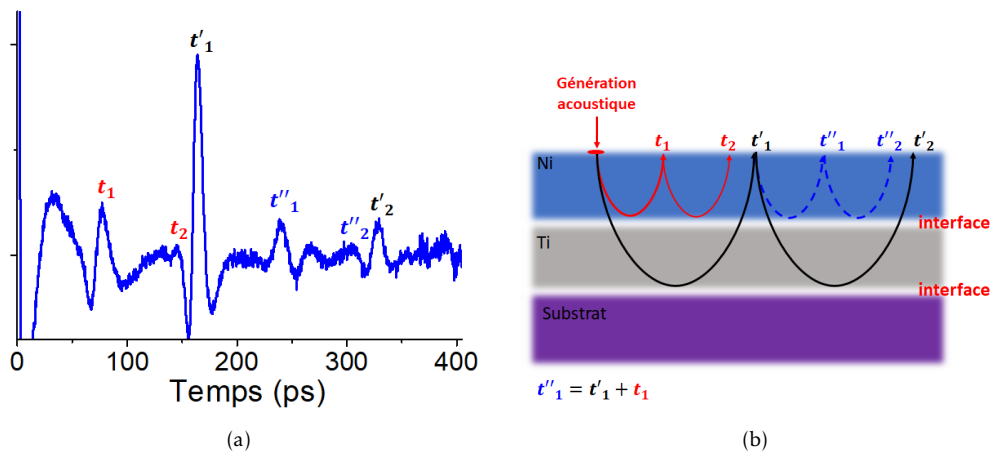


FIGURE 5.3 – Étude de l'empilement : Ni/Ti/Si. (a) signal acoustique pour une onde se propageant entre deux interfaces. (b) phénomène de propagation de l'onde entre le nickel et le titane. Le temps de vol mesuré sur le signal donne l'interface de réflexion de l'onde.

Le signal représenté en 5.3 (a) montre un point de mesure sur Ni/Ti/Si. Plusieurs amplitudes sont obtenues, chacune traduisant une réflexion sur l'une des deux interfaces. Pour la première amplitude, nous avons une réflexion dans Ni/Ti et un temps de vol qui vaut $t_1 = 77.3 \text{ ps}$, ce qui équivaut à une épaisseur de 234 nm pour le nickel. La réplique t_2 est détectée avant la réflexion de t'_1 à l'interface Ti/Si. Le nickel et le titane ont des épaisseurs et des vitesses quasi identiques, les deux ondes arrivent dans un intervalle de 10 ps. Cette deuxième réflexion est quasiment annihilée par l'amplitude arrivant à $t'_1 = 164 \text{ ps}$. Nous avons donc une épaisseur pour le titane égale à : 273 nm, valeur bien supérieure à celle visée lors des premiers dépôts.

Nous notons que l'amplitude mesurée en $t_1'' = 240.84 \text{ ps}$ correspond bien à la réflexion à l'interface Ni/Ti de l'onde retour du titane. Nous travaillons avec une fenêtre temporelle de 400 ps, nous permettant d'avoir, pour chaque mesure, un total de deux échos provenant de l'interface Ti/Si. Il est intéressant de noter l'importante amplitude obtenue pour une réflexion à l'interface Ti/Si (t_1'). S'agissant d'une onde qui a parcouru deux fois plus de matière que celle réfléchie à l'interface Ni/Ti (t_1), on s'attendrait à une atténuation bien plus importante. Cela pourrait être une première indication quant à la qualité de l'interface Ti/Si. Une analyse plus approfondie est nécessaire.

5.1.3 Présentation des nouveaux échantillons Ni/Ti/Si

Zone	Couche principale		Couche de contrainte	
	Nature	Épaisseur (nm)	Nature	Épaisseur (nm)
T1				
T1.1	Ti	247.2	Ni	251.7
T1.2	Ti	287.2	Ni	262.6
T1.3	Ti	257.9	Ni	246.2
T1.4	Ti	266.9	Ni	245.0
T2				
T2.1	Ti	310.6	Ni	222.0
T2.2	Ti	314.6	Ni	226.1
T2.3	Ti	329.2	Ni	237.2
T2.4	Ti	329.1	Ni	248.1

TABLEAU 5.1 – Tableau regroupant les épaisseurs des couches des échantillons des séries T1 et T2.

Les échantillons étudiés des séries T1 et T2 sont répertoriés dans le tableau 5.1. Les épaisseurs des couches Ni et Ti sont calculées à partir des temps de vol et des vitesses données dans l'annexe A.

Les épaisseurs de nickel ont une valeur 25 % plus élevée que les valeurs visées lors des différents dépôts. Cette différence est bien plus importante de ce que l'on obtient habituellement avec les dépôts par pulvérisation. Il est également important de noter qu'au centre de la chambre de dépôt, la cible de dépôt et le substrat sont parfaitement parallèles l'un à l'autre, mais à quelques millimètres sur le côté, un léger décalage de 10° a été déterminé. Ceci explique le manque d'homogénéité de l'épaisseur déposée. Au delà des différences d'épaisseurs entre les échantillons, nous remarquons également d'importantes variations dans les signaux acoustiques mesurés.

Sur la figure 5.4 nous montrons quelques exemples des signaux acoustiques mesurés sur différents échantillons des séries T1 et T2. Nous commençons par remarquer l'asymétrie dans l'amplitude réfléchie à l'interface Ni/Ti, autour de 70 ps, présente dans les signaux de la série T1. Cela pourrait être une première indication de la présence d'une anomalie au niveau de cette interface. Cette même asymétrie est retrouvée dans certaines amplitudes réfléchies à l'interface Ti/Si, à environ 170 ps. Nous notons également l'amplitude des échos entre les deux interfaces qui sont pour la plupart de valeur

similaire, à l'exception du signal mesuré en T1.3.

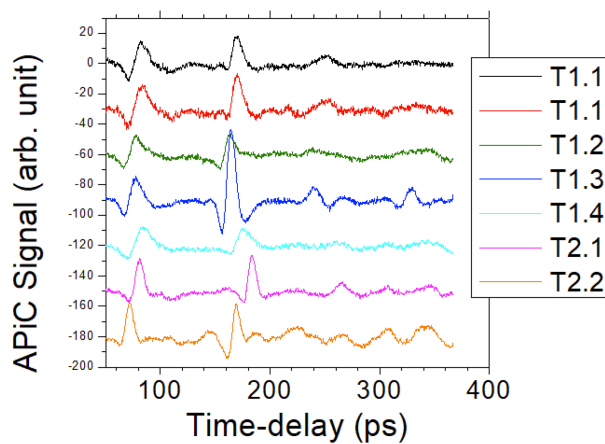


FIGURE 5.4 – Signaux acoustiques mesurés sur les empilements Ni/Ti/Si. Les échos montrent une asymétrie au niveau des amplitudes.

A première vue, les signaux acoustiques sont témoins d'un empilement bien plus complexe qu'un simple cas Ni/Ti/Si. Si nous voulons trouver l'interface faible dans l'empilement, nous devons comprendre la raison des formes des signaux et obtenir une caractérisation des couches.

5.2 Caractérisation des cas multicouches par mesures acoustiques

Pour chaque échantillon, des mesures acoustiques ont été réalisées sur un total de cent points différents. Les signaux obtenus montrent des différences importantes, y compris pour un même empilement. Nous sommes amenés à penser qu'il y a des anomalies, autres qu'une faible adhésion, présentes au niveau des interfaces. Dans cette partie, nous allons utiliser des simulations afin de tenter de comprendre les phénomènes apparus lors de dépôts, donnant cette complexité aux empilements Ni/Ti/Si. Ensuite, nous pourrons utiliser les mesures APiC afin d'essayer de détecter l'apparition d'une interface fragile.

5.2.1 Résultats obtenus : 3 catégories de signaux trouvés

Parmi les signaux mesurés, nous obtenons de nombreux cas où une asymétrie des échos est observable, particulièrement pour les réflexions à l'interface Ni/Ti, ainsi qu'une forte amplitude pour la réflexion à l'interface Ti/Si. Nous avons donc décidé de former trois catégories de signaux différentes :

- 1 Forte amplitude pour Ti/Si
- 2 Amplitudes similaires pour les deux interfaces
- 3 Aucune asymétrie dans les amplitudes.

La figure 5.5 montre un exemple de signal pour chaque catégorie. Nous partons du principe que chaque catégorie représente un phénomène physique différent. Une confrontation de ces expériences avec des simulations devrait permettre de mieux analyser ces résultats.

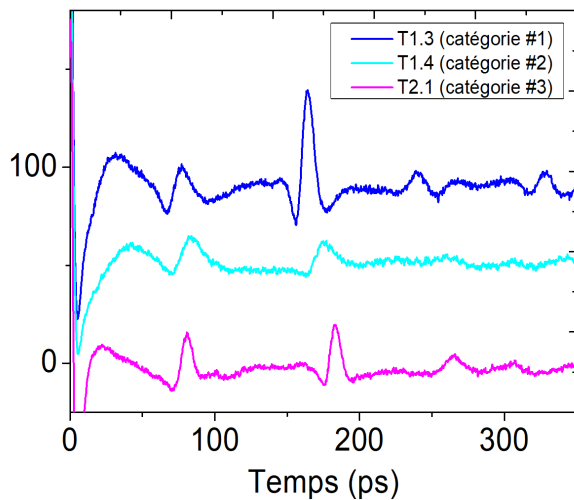


FIGURE 5.5 – Signaux montrant les trois catégories retrouvés lors des mesures acoustiques sur les empilements Ni/Ti/Si.

5.2.2 Confrontation des mesures aux simulations

Le meilleur outil à notre disposition pour une meilleure compréhension des signaux expérimentaux est le logiciel de simulation. Nous commençons par une confrontation d'une simulation d'un cas parfait d'un empilement Ni/Ti/Si au signal obtenu en T1.3, montré sur la figure 5.5 (catégorie #1). Les valeurs élastiques utilisées sont celles données dans l'annexe A, les épaisseurs sont calculées à partir du temps de vol, les adhérences entre les couches sont considérées comme parfaites.

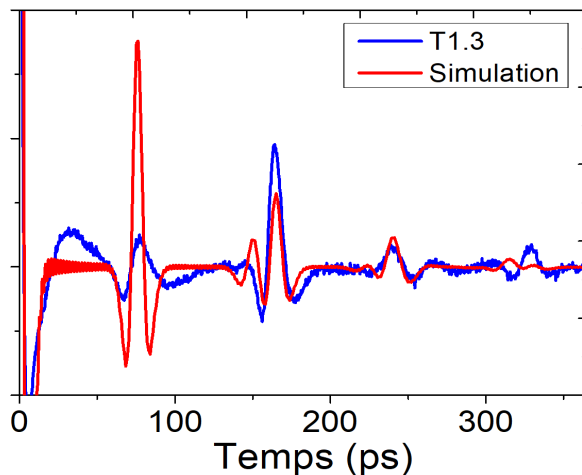


FIGURE 5.6 – Confrontation d'un signal acoustique à une simulation d'un cas parfait d'un empilement Ni/Ti/Si.

La figure 5.6 montre cette confrontation entre la simulation et les résultats expérimentaux. Nous voyons très clairement que le cas parfait d'un empilement Ni/Ti/Si ne correspond pas du tout à ce qui a été mesuré. La différence la plus flagrante vient de l'amplitude donnée par la réflexion à l'interface Ni/Ti. Avec les vitesses du son dans le nickel et le titane quasi identiques et une masse volumique deux fois plus grande pour le nickel, nous calculons un coefficient de réflexion d'une valeur de $|r_{Ni/Ti}| = 0.31$. Du côté de l'interface titane/silicium, nous avons un coefficient de réflexion qui vaut : $|r_{Ti/Si}| = 0.18$. Même sans prendre en compte l'atténuation que devrait avoir l'onde se propageant dans le nickel et le titane, il est clair que la réflexion à la première interface

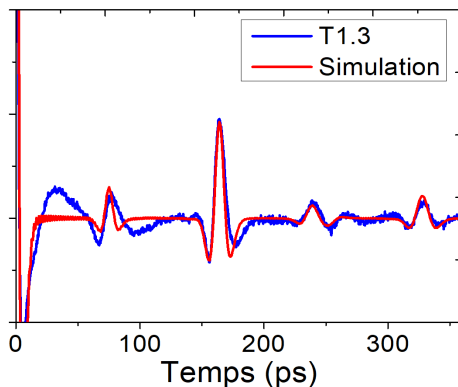
devrait être beaucoup plus importante, or, expérimentalement, nous avons une plus grande réflexion à l'interface Ti/Si.

Si nous voulons coordonner les simulations aux mesures, nous nous devons de réduire la réflexion à l'interface Ni/Ti.

Simulations avec du titane à forte densité

Nous tentons une nouvelle simulation, cette fois avec une masse volumique du titane beaucoup plus élevée ($\rho = 7 \text{ g/cm}^3$).

Dans ce cas particulier, le coefficient de réflexion à l'interface Ni/Ti est réduit à : $|r_{Ni/Ti}| = 0.10$. Nous avons également considéré une mauvaise adhérence à l'interface Ti/Si et augmenté la valeur du coefficient de réflexion à : $|r_{Ti/Si}| = 0.49$. Les simulations sont faites à partir du logiciel du laboratoire utilisant les calculs décrits au chapitre 1, partie 1.2.2. La nouvelle simulation obtenue est comparée aux mesures et montrée sur la figure 5.7.



(a)

Matériaux	Ni	Ti	Si
T1.3			
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm^3)	8.9	7	1.8
Épaisseur (nm)	226	280	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/Ti} = 0.10$	$ r_{Ti/Si} = 0.49$	-

Paramètres élastiques donnés aux différents matériaux afin que la simulation s'ajuste au signal mesuré sur T1.3.

(b)

FIGURE 5.7 – Confrontation de la simulation aux résultats expérimentaux avec une réflexion plus faible à l'interface Ni/Ti et très forte à Ti/Si. (a) Montre le signal simulé superposé au signal mesuré. (b) Montre le tableau des paramètres élastiques pour obtenir une telle simulation. La valeur encadré en rouge a été modifié afin de représenter une faible adhésion à l'interface Ti/Si.

L'accord entre la simulation et les résultats expérimentaux s'est nettement amélioré. Les amplitudes des premières réflexions aux deux interfaces semblent concorder, de même pour les amplitudes provenant des réflexions qui ont suivi. Nous ne savons malheureusement pas ce qui expliquerait un tel changement au niveau de la densité du titane. La première hypothèse serait de penser que les contraintes appliquées par l'ajout de la couche de nickel auraient un impact bien plus important sur l'élasticité du titane, cela pourrait également expliquer les éventuels affaiblissements de l'adhérence. La figure 5.7 (b) montre également un tableau regroupant les paramètres élastiques utilisés pour la simulation. A noter que la valeur de la masse volumique du silicium donné à $\rho = 1.8 \text{ g/cm}^3$ ne signifie pas que le matériau est moins dense, mais il s'agit de la technique d'obtenir un coefficient de réflexion plus élevé et donc de simuler une

adhésion plus faible aux interfaces (le coefficient de réflexion dépendant de l'impédance et donc de la masse volumique, comme l'indique l'équation 1.11).

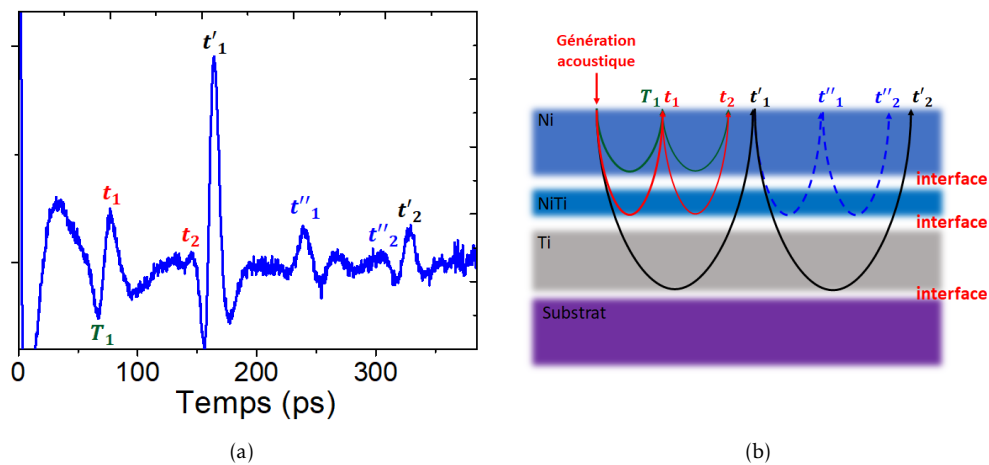


FIGURE 5.8 – Étude de l'empilement : Ni/NiTi/Ti/Si. (a) signal acoustique montrant l'éventuelle présence d'une troisième interface. (b) phénomène de propagation de l'onde entre le nickel, l'alliage nickel/titane et le titane. Les temps de vol mesurés sur le signal donnent les interfaces de réflexion de l'onde.

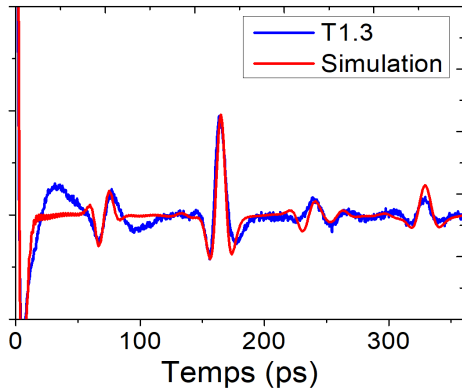
Une autre piste pourrait venir de l'asymétrie de la première amplitude. Nous voyons très clairement que cela n'est pas reproduit par les simulations. Ces formes sont généralement obtenues lorsqu'il y a une double réflexion de l'écho. Cela serait donc l'indicateur qu'une couche supplémentaire s'est formée entre le nickel et le titane. Nous tentons alors une dernière simulation pour valider cette hypothèse.

Simulations avec une couche supplémentaire dans la première interface

Si l'asymétrie du premier écho est causée par la présence d'une couche supplémentaire à l'interface, cela signifie qu'il s'agit d'une fusion de deux réflexions de signes opposés. Nous aurions, entre le nickel et le titane, un nouveau métal encore plus dense que ces deux derniers. Nous considérons la possibilité qu'il s'agisse d'un alliage nickel/titane s'étant formé lors du dépôt. Pour nous y référer, nous utiliserons la notation NiTi. L'onde acoustique se propageant en premier dans un métal moins dense, la réflexion à l'interface Ni/NiTi est de signe opposé à la réflexion à l'interface NiTi/Ti. Le pic négatif observé à $T_1 = 67.3 \text{ ps}$ représente cette première réflexion. En prenant la vitesse du son dans le nickel, nous avons une épaisseur de la couche qui vaut 203,5 nm, ce qui est très proche des valeurs visées lors des dépôts. L'amplitude suivante, au temps t_1 , est donc la réflexion à l'interface NiTi/Ti. La différence en temps de vol entre les deux pics nous permet de calculer une épaisseur de 28 nm pour la couche d'alliage de nickel/titane. Ces résultats expliquent l'augmentation des valeurs d'épaisseurs de nickel obtenues sur les mesures précédentes (voire tableau 5.1). En ayant défini ces paramètres, nous pouvons faire les simulations pour confirmer la présence de la couche. Ces derniers résultats sont rassemblés sur la figure 5.9.

Pour ce dernier cas, nous avons, en plus des premiers échos qui sont en accord avec les résultats expérimentaux au niveau de l'amplitude, l'asymétrie du premier écho qui a été correctement représentée. Bien que les deux dernières amplitudes ne correspondent

pas tout à fait aux résultats obtenus, nous sommes tout de même amenés à penser qu'il y a bien une couche supplémentaire (l'alliage NiTi), qui s'est formée au niveau de la première interface, et que la densité du titane est bien plus élevée que prévu.



(a)

Matériaux	Ni	NiTi	Ti	Si
T1.3 (catégorie #1)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	10.8	9	1.5
Épaisseur (nm)	200	28	280	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.10$		$ r_{NiTi/Ti} = 0.49$	$ r_{Ti/Si} = 0.64$

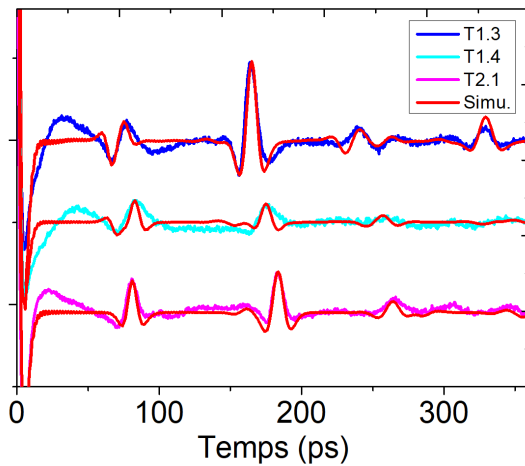
Paramètres élastiques donnés aux différents matériaux afin que la simulation s'ajuste au signal mesuré sur T1.3.

(b)

FIGURE 5.9 – Comparaison d'une simulation aux résultats expérimentaux. Une couche supplémentaire est ajoutée dans la simulation à l'interface Ni/Ti. (a) Montre le signal simulé superposé au signal mesuré. (b) Montre le tableau des paramètres élastiques pour obtenir une telle simulation. La valeur encadré en rouge a été modifié afin de représenter une faible adhésion à l'interface Ti/Si.

Confrontation entre expérience et simulation pour les 3 signaux catégorisés

Nous terminons cette première analyse avec une comparaison des simulations avec chaque signal des trois catégories définies. Nous tentons de déterminer les différentes anomalies présentes dans les empilements par rapport à la forme du signal mesuré.



(a)

Matériaux	Ni	NiTi	Ti	Si
T1.3 (catégorie #1)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	10.8	9	1.5
Épaisseur (nm)	200	28	280	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.10$		$ r_{NiTi/Ti} = 0.49$	$ r_{Ti/Si} = 0.64$
T1.4 (catégorie #2)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	11	6.5	2.33
Épaisseur (nm)	210	39	290	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.10$		$ r_{NiTi/Ti} = 0.49$	$ r_{Ti/Si} = 0.35$
T2.1 (catégorie #3)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	-	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	-	5.5	1.5
Épaisseur (nm)	244	-	322	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/Ti} = 0.22$		$ r_{Ti/Si} = 0.47$	

Paramètres élastiques donnés aux différents matériaux afin que les simulations s'ajustent aux signaux mesurés sur T1.3, T1.4 et T2.1

(b)

FIGURE 5.10 – Comparaison des simulations aux résultats expérimentaux pour trois signaux à allure différente. (a) Montre les signaux simulés superposés aux signaux mesurés. (b) Montre les tableaux des paramètres élastiques pour obtenir les simulations. ON a deux cas d'affaiblissement de l'adhérence à l'interface Ti/Si.

La figure 5.10 montre un signal de chaque catégorie décrite en 5.2.1 comparé à des simulations. Les cas de T1.3 et T1.4, montrant une asymétrie dans la première ampli-

tude, confirment avoir une couche supplémentaire à l'interface Ni/Ti. Inversement, la simulation comparée au signal mesuré sur T2.1 s'accorde mieux lorsqu'aucun ajout de couche supplémentaire n'est effectué. En effet, il y a une forme très symétrique au niveau des échos. Ce résultat pourrait indiquer que cet alliage ne se forme pas systématiquement sur tous les dépôts.

Nous constatons également que la première amplitude reste très faible par rapport à ce qui était prédit par les simulations, indiquant que la densité du titane reste très élevée pour les trois points de mesure. Finalement, la forte amplitude réfléchi à la deuxième interface semble être une bonne indication d'un affaiblissement de l'adhésion entre le titane et le silicium.

Une nouvelle fois, la figure 5.10 (b) montre les tableaux avec les valeurs élastiques données aux matériaux afin d'accorder les simulations aux mesures. Nous avons une forte densité attribuée à l'alliage nickel/titane, avec une densité qui augmente et diminue pour le titane. Avec l'adhésion qui se modifie numériquement à partir des valeurs de la masse volumique, il est difficile de connaître la densité exacte de couches. Le titane semble être tout de même plus dense que prévu.

Première conclusion

Grâce aux simulations qui ont été confrontées aux mesures expérimentales, nous avons constaté que les empilements Ni/Ti/Si que nous avons fabriqués sont beaucoup plus complexes que pour un simple cas à double couche. En effet, les signaux acoustiques ont montré des anomalies qui ne correspondaient pas directement à la théorie. Nous avons constaté une densité beaucoup plus forte au niveau du titane, ainsi que la formation d'un alliage entre les deux métaux. Nous avons également remarqué que tous les signaux acoustiques sont loin d'être identiques, ce qui signifie que la formation d'une couche supplémentaire n'est pas systématique sur tous les empilements. Au final, l'étude des amplitudes des échos donne une première piste quant à la qualité des interfaces. Nous pouvons alors poursuivre sur cette voie, et chercher à identifier, grâce à la méthode APiC, les interfaces affaiblies dans les empilements.

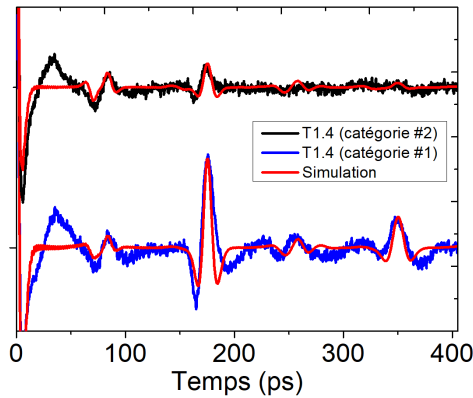
5.2.3 Détection d'une interface faible dans un empilement

La propagation d'une onde acoustique dans diverses couches de métaux, rencontrant plusieurs interfaces, peut rendre la qualification des adhérences bien plus complexe. Nous avons constaté sur plusieurs signaux une réflexion très importante provenant de la deuxième interface. Pouvant s'agir d'une indication de la qualité de l'adhérence, nous décidons de suivre cette piste et d'identifier les échantillons avec l'adhérence la plus faible.

Étude des interfaces par analyses des échos sur T1.4

Afin de démontrer les capacités de la méthode APiC à identifier les interfaces faibles dans un empilement, nous utilisons l'exemple de deux signaux mesurés sur le même échantillon. Parmi les cas de la série T1, nous avons observé une plus grande variété de signaux dans l'empilement T1.4. Nous décidons de travailler sur cet échantillon et d'analyser deux signaux mesurés à 700 μm de distance.

Nous avons un signal qui appartient à la catégorie #1 : les deux réflexions provenant de l'interface Ti/Si s'imposent par rapport aux autres amplitudes. Le deuxième signal est dans la catégorie #2 : les amplitudes sont très faibles, avec une réflexion plus importante à la première interface.



(a)

Matériaux	Ni	NiTi	Ti	Si
T1.4 (catégorie #2)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	11.5	8	2.33
Épaisseur (nm)	212	40	288	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.12$	$ r_{NiTi/Ti} = 0.16$	$ r_{Ti/Si} = 0.44$	-
T1.4 (catégorie #1)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	10.5	8	1.0
Épaisseur (nm)	212	40	288	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.08$	$ r_{NiTi/Ti} = 0.12$	$ r_{Ti/Si} = 0.71$	-

Paramètres élastiques donnés aux différents matériaux afin que les simulations s'ajustent aux signaux mesurés sur T1.4.

(b)

FIGURE 5.11 – Confrontation des simulations aux résultats expérimentaux, obtenus avec T1.4, afin d'identifier l'interface fragile. Les deux signaux montrent la présence de l'alliage NiTi, avec des amplitudes des échos très différentes.

La figure 5.11 montre les deux mesures expérimentales comparées à des simulations. Les deux signaux montrent clairement la présence de l'alliage de nickel/titane à la première interface. Il y a néanmoins une différence très importante au niveau des réflexions. Grâce aux simulations, nous pouvons calculer la valeur du coefficient de réflexion pour chaque interface. Nous faisons une analyse par interface, afin de déterminer le dépôt le plus faible en adhésion.

1- Analyse interface Ni/Ti

Nous commençons par comparer les échos générés par la réflexion au niveau de la première interface des signaux noir et bleu. A première vue, leur amplitudes semblent similaires, ce qui traduirait une réflexion identique pour les deux signaux à cette interface. Après comparaison avec les simulations, nous estimons les valeurs suivantes pour le coefficient de réflexion : $|r_{Ni/NiTi}| = 0.12$ pour le signal noir et $|r_{Ni/NiTi}| = 0.08$ pour le signal bleu. Le premier point de mesure sur le signal noir pourrait avoir une adhésion moins solide entre le nickel et son alliage. Ce qui n'est clairement pas le cas sur un point 700 μm plus loin. L'effet des contraintes ne semble pas très homogène.

2- Analyse interface Ti/Si

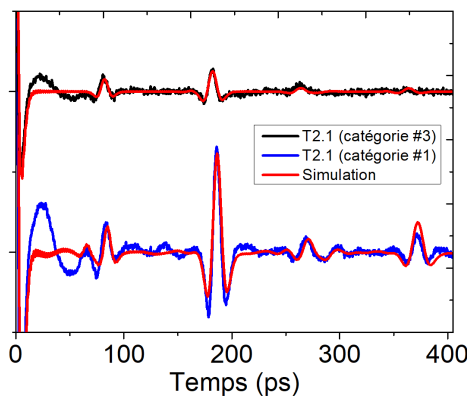
Nous cherchons maintenant à qualifier l'adhésion à l'interface Ti/Si. En prenant en compte l'hypothèse de la forte densité du titane, le coefficient de réflexion entre le titane et le silicium augmente sa valeur théorique autour de 0.35. Nous calculons, pour le premier signal, une valeur de : $|r_{Ti/Si}| = 0.44$. Pour le deuxième nous obtenons : $|r_{Ti/Si}| = 0.71$, soit le double de la valeur théorique. Une claire différence est observé entre les deux signaux au niveau de l'amplitude de l'écho réfléchi à l'interface Ti/Si (autour de 170 ps). Cette différence est confirmée par les valeurs du coefficient de ré-

flexion montrant une adhésion très faible sur le signal bleu (catégorie #1).

Nous avons regardé un premier exemple où grâce au temps de vol, ainsi qu'à l'analyse des échos, nous avons déterminé parmi ces mesures quelle interface possède l'adhérence la plus faible. Le signal noir avait des amplitudes quasi identiques, et il était difficile de prédire le point d'affaiblissement. En revanche, aucun doute ne peut être porté sur le fait que le signal bleu soit pris sur un point où les contraintes ont contribué avec succès à un affaiblissement de l'adhésion entre le titane et son substrat.

Étude des interfaces par analyses des échos sur T2.1

Nous faisons une deuxième analyse, cette fois sur un empilement de la série T2. De même, nous regardons deux points sur l'échantillon T2.1, mesurés dans les mêmes conditions. Cette fois la comparaison est faite entre deux signaux des catégories #1 et #3. En ce qui concerne le signal de catégorie #3 (représenté en noir sur la figure 5.12), les deux amplitudes semblent être symétriques, montrant une potentielle absence de la formation de l'alliage entre les deux métaux. Les faibles valeurs d'amplitude indiquent également la possibilité d'avoir des interfaces à adhésion correcte.



(a)

Matériaux	Ni	NiTi	Ti	Si
T2.1 (catégorie #3)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	-	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	-	6.5	2.33
Épaisseur (nm)	247	-	315	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/Ti} = 0.14$		$ r_{Ti/Si} = 0.35$	
T2.1 (catégorie #1)				
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	6.3	8.4
Masse Volumique (g/cm ³)	8.9	8.5	6.5	1.0
Épaisseur (nm)	198	57	320	-
Coefficient de réflexion	$ r_{Ni/NiTi} = 0.03$		$ r_{NiTi/Ti} = 0.11$	
			$ r_{Ti/Si} = 0.66$	

Paramètres élastiques donnés aux différents matériaux afin que les simulations s'ajustent aux signaux mesurés sur T2.1.

(b)

FIGURE 5.12 – Confrontation des simulations aux résultats expérimentaux obtenus dans T2.1, afin d'identifier l'interface fragile. La couche d'alliage de nickel/titane ne semble pas présente sur le premier point mesuré.

La figure 5.12 montre ces nouveaux signaux mesurés comparés aux simulations. Nous notons quelque chose de particulier sur le signal bleu : l'asymétrie du premier écho semble être accompagnée d'une première petite bosse à $t = 65.6$ ps. Cette bosse peut être un témoin de la réflexion à l'interface du nickel, car elle indique une épaisseur de 200 nm. La deuxième réflexion à $t = 84.3$ ps est certainement la cause de la couche supplémentaire (à une épaisseur de 57 nm), seulement, dans ce cas particulier, l'alliage possède une densité plus faible que le nickel, ce qui provoque un changement de signe au niveau de la réflexion et donc deux amplitudes de même signe.

1- Analyse interface Ni/Ti

Pour ce cas d'étude, nous avons deux premières interfaces différentes. Pour le signal noir, cas sans couche supplémentaire, nous calculons un coefficient de réflexion qui vaut : $|r_{Ni/Ti}| = 0.14$. Avec une couche de titane légèrement plus dense, il s'agit de la valeur rendant compte d'une adhésion parfaite. Pour le signal bleu, en utilisant l'hypothèse que la couche supplémentaire est moins dense que le nickel, nous obtenons une valeur de $|r_{Ni/NiTi}| = 0.11$. Il nous est difficile de connaître avec précision la densité de cet alliage de nickel, mais cela semble également correspondre à une adhésion parfaite.

2- Analyse interface Ti/Si

Pour l'adhérence entre le titane et le silicium, la différence peut être repérée avec le contraste important qu'il y a dans les échos entre les deux signaux. Le signal noir donne une réflexion très faible avec un coefficient qui vaut : $|r_{Ti/Si}| = 0.35$, soit la valeur la plus faible possible entre le titane et le silicium. Sur le deuxième signal, la valeur est de $|r_{Ti/Si}| = 0.66$, soit avec un contraste de presque 100 %.

Avec ces deux mesures, nous avons l'exemple d'un point avec les deux interfaces parfaitement adhérentes et un deuxième exemple d'une interface Ti/Si fragilisée. Nous avons une nouvelle fois le cas de deux signaux mesurés sur un même échantillon, sur deux points très proches spatialement, montrant des résultats d'adhésion compléments opposés.

5.3 Conclusion et perspectives

Pour cette dernière piste de recherche, nous avons tenté de créer plusieurs échantillons multicouches, identiques en tous points, mais avec une variation graduelle de l'adhésion avec le substrat. Nous avons choisi d'utiliser l'effet des contraintes mécaniques afin d'affaiblir cette adhésion en déposant une couche de nickel sur du titane. Cela créait un empilement à deux couches, et par conséquent deux interfaces à étudier. C'était l'occasion de démontrer les capacités de la méthode APiC à déterminer une interface fragile dans un empilement multicouche.

Nos premiers résultats ont été surprenants, très éloignés de la théorie utilisée pour expliquer les cas simples des échantillons Ni/Ti/Si. Les réflexions des échos étaient différentes des résultats des calculs théoriques, et la forme des amplitudes nous a fait comprendre que divers phénomènes physiques s'étaient produits lors de dépôts.

Les simulations nous ont permis de clarifier ce problème. En étudiant les temps de vol des échos retour, et en simulant la forme des signaux, nous avons pu émettre l'hypothèse qu'une couche supplémentaire s'était formée entre le nickel et le titane. Nous pensons également que les contraintes ont eu un effet sur les caractéristiques élastiques du titane, rendant sa densité plus importante et donc un transfert d'énergie acoustique plus grand entre le nickel et le titane. Ces hypothèses pourraient être vérifiées par une étude au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de l'interface d'un des empilements. Une étude acoustique sur un dépôt unique de couche de titane sur silicium permettrait également une détermination précise de la densité du métal. Malheureusement, par manque de temps, il n'a pas été possible de réaliser des analyses approfondies de ces empilements, et nous avons dû travailler en admettant ces hypothèses.

En considérant alors une densité plus forte pour le titane et la formation d'une couche supplémentaire à la première interface, nous avons obtenu des simulations cohérentes et comparables aux signaux expérimentaux. Dès lors, des calculs du coefficient de réflexion de chaque interface ont pu être menés, nous permettant ainsi de déterminer la présence d'un éventuel affaiblissement au niveau de l'adhérence. Ces estimations ont ensuite pu être confirmées par des arrachements au test au scotch. Arrachements qui ne se sont pas nécessairement produits entre le titane et le silicium.

A la lumière de ces résultats, nous constatons un effet très local de l'affaiblissement de l'adhésion par contraintes mécaniques. La présence de la couche de nickel sur le titane n'affaiblit l'adhérence avec le substrat que sur certaines zones de l'échantillon. Ce phénomène rend les corrélations beaucoup plus délicates, car dans le cas où les mesures mécaniques ne sont pas faites précisément aux mêmes zones que les mesures acoustiques, deux résultats très différents peuvent être obtenus.

Ces travaux sont un premier essai dans le cadre de la recherche de qualification de l'adhérence dans un empilement à diverses interfaces. Cette qualification est possible grâce à la résolution temporelle de la méthode APiC. Les échos issus des diverses interfaces sont détectés par l'étude de temps de vol, et la quantité d'énergie acoustique réfléchi donne la qualité de l'adhérence.

Les résultats de ces premiers essais sont encourageant quant à l'utilisation des réflexions acoustiques pour comprendre la nature de chaque interface. De telles capacités sont un avantage pour le contrôle non destructif des empilements complexes. Il s'agit d'une qualité qui ne peut être retrouvée dans les méthodes mécaniques.

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était d'obtenir une quantification de l'énergie d'adhésion d'une couche mince grâce à la méthode Acoustique Picoseconde Colorée (APiC). Le protocole avait pour objectif d'établir une corrélation entre le coefficient de réflexion r , obtenu par mesures acoustiques, et l'énergie d'adhésion, mesurée par méthodes destructives. Afin de répondre à cette problématique, nous devons trouver le moyen d'avoir une adhérence affaiblie et contrôlée pour une couche mince. Il était également nécessaire que tout échantillon déposé soit compatible aux mesures acoustiques et mécaniques.

Nous avons débuté avec une étude bibliographique détaillant le contexte dans lequel s'introduisent les travaux de cette thèse. Nous avons vu les différentes méthodes d'utilisation des ultrasons pour le contrôle de la qualité de l'adhérence, tout particulièrement l'utilisation de l'Acoustique Picoseconde pour l'étude des couches minces. De nombreux travaux ont détecté une sensibilité des réflexions acoustiques à l'interface par rapport à la qualité de l'adhérence [56, 64, 66, 71]. Nous avons alors identifié le coefficient de réflexion de la déformation acoustique par rapport au déplacement de l'onde. Ce coefficient a été utilisé dans la suite pour détecter tout changement au niveau de l'adhérence.

Le coefficient de réflexion doit ensuite être corrélé avec l'énergie d'adhésion. Nous avons alors cherché plusieurs méthodes de quantification de l'adhésion à confronter aux mesures acoustiques. Trois méthodes ont été retenues : le test scotch par sa simplicité d'utilisation, la méthode centrifugeuse car c'est la méthode utilisée au CNES et la nano-indentation grâce aux collaborations faites avec le laboratoire *Erich Schmid Institute of Materials Science* en Autriche. Les mesures acoustiques et mécaniques devant être faites sur le même échantillon, une compatibilité entre les méthodes par rapport aux caractéristiques de la couche était indispensable. Nous avons pu valider expérimentalement chaque caractéristique de dépôt à suivre pour des meilleures conditions de mesure. Pour le cas des mesures acoustiques, il était préférable d'utiliser des matériaux opaques, afin d'obtenir une meilleure réponse acoustique. L'atténuation acoustique était également un élément important à prendre en compte, afin de ne pas être limité au niveau de l'épaisseur et d'obtenir plusieurs échos acoustiques, même avec des valeurs proches du micromètre. En effet, pour la méthode centrifugeuse, il est toujours préférable de travailler avec des grandes épaisseurs.

Le dernier point important qui devait être maîtrisé était d'obtenir une variation contrôlée et reproductible de l'adhésion. Plusieurs pistes ont été explorées, et finalement quatre méthodes de modification de l'adhésion ont été retenues :

- Ajout d'une couche d'or à faible adhérence

- Implantation ionique
- Contamination
- Affaiblissement par contraintes.

Chacune de ces méthodes a permis de créer différentes séries d'échantillons avec une adhésion graduelle. Des statistiques ont ainsi été obtenues par des mesures acoustiques, pour lesquelles une confrontation avec les méthodes destructives a été possible. En créant un premier échantillon avec une couche faiblement adhérente, nous avons prouvé expérimentalement une première sensibilisation de la méthode APiC aux variations de l'adhésion à partir de l'analyse du coefficient de réflexion. Ceci a ensuite été confirmé par du test scotch.

Ces premiers résultats d'études bibliographiques et d'essais expérimentaux ont permis de valider le protocole pour une quantification de l'adhésion. La suite de ces travaux de thèse consistait donc à confronter résultats acoustiques et méthodes destructives.

Le second axe de développement est dédié aux confrontations des différentes mesures de la qualité de l'adhésion. Une ou plusieurs séries d'échantillons sont déposées par piste d'affaiblissement de l'adhérence. Chaque série est mesurée par APiC et par une ou plusieurs méthodes destructives.

La première piste d'affaiblissement de l'adhérence : ajout d'une fine couche d'or à l'interface, est celle qui fut exploitée le plus en détails. Trois séries différentes d'échantillons avec couche d'or furent créées et étudiées par les trois méthodes destructives. La première confrontation était entre APiC et des nouveaux arrachements par test scotch. Nous avons sélectionné quatre scotchs à différente force d'arrachement et la plupart des couches ont pu être testées quatre fois. La moyenne du coefficient de réflexion pour une cinquantaine de points mesurés correspond parfaitement avec le pourcentage d'arrachement des couches. Plus cette valeur est élevée et plus la couche a été facilement arrachée.

La deuxième série étudiée par APiC fut envoyée au CNES pour des mesures par méthode centrifugeuse. Pour les mesures acoustiques, la différence avec les cas précédents vient du fait que différentes épaisseurs de couches minces furent déposées. L'atténuation acoustique devait être prise en compte afin qu'une comparaison équitable soit possible. Au niveau des mesures par centrifugeuse, nous avons eu des problèmes avec les empilements NiCr/Au(dépôt évaporation)/Si. Il s'agit des cas avec les réflexions acoustiques les plus importantes, signe d'une faible adhérence, confirmée ensuite par un arrachement complet avec un scotch à faible force d'arrachement. Le problème venait donc que les forces centrifuges obtenues étaient les plus élevées de la série, symbole d'une adhérence extrêmement résistante. Nous avons alors cherché à expliquer ces résultats à priori contradictoires par l'analyse des couches après arrachement. Après plusieurs essais, quelques hypothèses ont été retenues : des réactions chimiques ou thermiques avec cette colle durant le temps de réticulation peuvent avoir une influence sur l'adhérence à l'interface. Mais il nous est difficile de donner une vraie explication à ce phénomène. Pour les empilements avec une couche d'or déposée par pulvérisation, les arrachements produits étaient cohérents. Une nouvelle fois, nous distinguons l'influence des points les plus faibles sur le comportement de la couche lors des arrachements. Nous retrouvons une bonne corrélation entre les forces centrifuges et les valeurs maximales de r . Nous avons ensuite poussé le raisonnement plus loin, en définissant une loi phénoménologique

donnant les valeurs de la force centrifuge F_c par rapport au coefficient de réflexion. Nous avons observé les réflexions acoustiques et cherché une relation théorique entre l'énergie acoustique et la force employée à l'arrachement de la couche. En définissant une loi en $1/R$, nous pouvons lier la force à la réflexion et à la transmission d'énergie acoustique, mais ce rapprochement demeure purement théorique.

La dernière série d'échantillons avec une fine couche d'or ajoutée fut envoyée en Autriche pour des mesures par nano-indentation. Contrairement aux empilement Ni/Ti/Si, l'énergie d'adhésion calculée dans le cas présent était cohérente avec les réflexions acoustiques. C'est le premier cas nous permettant de lier les valeurs données par APiC à des valeurs d'énergie d'adhésion.

Après avoir vu l'impact d'un dépôt d'or sur l'adhérence d'une couche mince, nous décidons de faire une implantation ionique et d'étudier son influence sur l'adhérence. Cette piste de recherche est inspirée des travaux publiés par Tas et al. [56]. Ceci nous a amené à sélectionner trois critères d'implantation à modifier pour obtenir une adhésion graduelle : ion à implanter N^+ ou Si^+ , énergie d'implantation allant de 120 à 160 keV et les doses d'implantations comprises entre 10^{13} et 10^{16} ions/cm². Nous avons ainsi montré expérimentalement la différence dans l'adhésion entre des couches implantées et non implantées, mais également entre des couches implantées avec une énergie ou des doses différentes. Chaque cas a vu son intensité de réflexion acoustique varier. Pour conclure cette partie, nous avons décidé de faire une zone implantée et non implantée sur une même couche d'or. Cela a donc créé un fort contraste au niveau de l'adhésion, parfaitement détecté par la méthode APiC. Cette variation a ensuite été confirmée par test scotch. La détection des points faibles par mesure locale est l'un des avantages que possède la méthode APiC et que nous décidons d'exploiter dans un chapitre entier. Ce volet de l'étude porte sur des affaiblissements locaux pour un même échantillon, afin de tout repérer par mesure acoustique grâce à des cartographies.

Pour cette partie, nous exploitons plus en détail le côté local de la méthode APiC. Nous avons cherché différentes méthodes pour générer un affaiblissement local de l'adhésion, le choix s'est porté sur le dépôt d'une trace de doigt à la surface du substrat, laissant une présence qui peut être retracée à partir du contraste de la réflexion acoustique. Les premiers essais ont été réalisés sur différents échantillons, sur lesquels nous avons tenté de créer une adhésion graduelle. Grâce au nettoyage par bombardement d'ions d'argon après dépôt de la trace de doigt, l'impact de la contamination sur le dépôt diminue. En augmentant le temps de nettoyage, l'adhésion s'améliore. Les mesures de réflexions acoustiques ont mis en évidence la différence d'adhérence entre les échantillons, selon le temps de nettoyage. Une corrélation par test scotch a permis d'avoir une confirmation des prédictions des résultats APiC.

Suite à ces premiers résultats concluants, nous avons cherché à approfondir cette étude en utilisant les mesures locales sur un même échantillon contaminé, non nettoyé, afin de retracer la forme de la trace de doigt. Des mesures beaucoup plus précises ont été faites dans de très petites zones. En étudiant les différences dans les réflexions de l'onde, une cartographie acoustique est réalisée. Les crêtes et les creux dans une trace de doigt représentent les différences au niveau de l'adhésion, en sachant que les crêtes uniquement ont introduit la contamination dans le substrat. Ceci crée une différence au niveau des valeurs du coefficient de réflexion extrait et montre donc une image très claire de

la trace de doigt. Afin d'aller au bout du raisonnement, une corrélation avec des tests scotch sur les zones étudiées a été menée. En effet, les arrachements scotch ont confirmé la mauvaise adhésion des crêtes. Certains creux sont également emportés par effet de bord, mais le comportement entre les parties contaminées et propres reste cohérent avec les prédictions acoustiques. Toute zone avec une très faible valeur du coefficient de réflexion a été capable de résister aux scotchs avec des fortes forces d'arrachement. Pour ces travaux, les mesures acoustiques ont été faites sur un cas très précis. Le type de contamination et d'affaiblissement étaient connus, avec une épaisseur de la couche permettant de mesurer plusieurs réflexions acoustiques. Nous avons tout de même prouvé, par des mesures expérimentales, les capacités du côté local de la méthode APiC. De plus, nous avons également souligné l'avantage des ondes acoustiques à trouver localement les zones à faible adhésion, dans une même couche, sans destruction des points bien adhérents. Par manque de temps, nous nous sommes limités à des corrélations par test scotch, une des perspectives de ce travail étant d'obtenir les énergies d'adhésion entre les zones propres et contaminées, qui pourront être associées aux coefficients de réflexion. Il serait également plus intéressant de travailler avec des épaisseurs plus importantes et différents types de contamination.

Le dernier cas étudié était de créer, par l'ajout de contraintes extérieures, un affaiblissement au niveau de l'adhérence. En déposant une couche de nickel sur du titane, le tout sur un substrat en silicium, nous avons cherché à affaiblir l'accroche entre le titane et son substrat. Ces travaux sont inspirés des résultats publiés par Kondo et al. [79]. Initialement, une adhésion graduelle dépendant de l'épaisseur de la couche de nickel devait être obtenue. Après quelques essais expérimentaux, nous avons constaté un affaiblissement local indépendant de l'épaisseur de la couche contrainte. Nous avons alors travaillé avec un empilement Ni/Ti/Si avec les couches de nickel et titane ayant des épaisseurs similaires. Les premiers résultats des mesures acoustiques ont été très différents de ce qui était attendu par calculs théoriques. Nous nous sommes servis des simulations pour comprendre les caractéristiques de chaque couche de l'empilement. Nous avons alors détecté une présence éventuelle d'une couche supplémentaire à la première interface, ainsi qu'une densité plus importante pour le titane. Toujours à l'aide des simulations, et par calcul du temps de vol, nous avons été capables de déterminer la provenance de chaque réflexion acoustique et ainsi d'identifier toute interface fragile au niveau de l'adhérence. Nous avons fini par constater que les affaiblissements ne se produisaient pas toujours dans l'interface attendue. L'affaiblissement de l'adhérence par contraintes ne semble pas homogène. Sur une même couche, nous retrouvons une séparation aléatoire des zones par contraste de l'adhésion. Il s'agit d'un point très important à prendre en compte, rendant les corrélations entre les méthodes beaucoup plus délicates. En effet, si les mesures mécaniques ne sont pas faites au même endroit que les mesures acoustiques, des résultats très différents peuvent être obtenus. Ces premiers résultats mettent donc en question le type de corrélation qu'il peut y avoir entre les mesures par vibration de la couche et celles par arrachement.

Des premiers résultats encourageants ont été obtenus pour certaines corrélations entre l'APiC et les méthodes destructives. Nous avons eu un premier cas où l'énergie d'adhésion des couches minces à adhérence affaiblie a pu être associée aux valeurs des

coefficients de réflexion. C'est un premier pas dans l'extension de la méthode APiC pour le CND. Il reste, néanmoins, encore beaucoup de progrès à faire afin d'obtenir une vraie extension de la méthode, donnant une quantification de l'énergie d'adhésion. Nous avons obtenu une confirmation de la sensibilité des ondes acoustiques à l'adhérence à l'interface par des méthodes qualitatives et une loi phénoménologique liant la réflexion de l'énergie acoustique à la force centrifuge d'arrachement. Suite à ces résultats, nous pensons qu'il est intéressant d'approfondir cette étude en testant la reproductibilité de chacune des corrélations effectuées. En récréant les mêmes échantillons et les mêmes mesures, une statistique beaucoup plus détaillée permettra de clarifier le lien entre le coefficient de réflexion acoustique et l'énergie d'adhésion. Une dernière perspective serait de continuer les mesures acoustiques sur différents types de matériaux, autres que des métaux opaques. Une bonne maîtrise de l'atténuation et la génération acoustique permet de travailler avec différentes valeurs d'épaisseurs de la couche mince, et aboutit à une meilleure adaptation de la méthode APiC à tout type de matériau.

Toutes ces pistes ouvrent des perspectives de recherche pour un développement pouvant répondre à des besoins dans le Contrôle Non Destructif (CND). Le CNES reste intéressé par l'extension de la méthode APiC pour de nombreux projets.

Caractéristiques des matériaux étudiés

Les propriétés acoustiques, thermiques et optiques utilisées pour les calculs de simulation pour chaque matériau étudié sont données dans le tableau suivant :

Matériaux	Ni	NiCr	Au	Ti	Si
Acoustique					
Vitesse du son (nm/ps)	6.05	6.0	3.25	6.3	8.42
Masse Volumique (g/cm^3)	8.9	8.4	19.33	4.50	2.33
Thermique					
$\beta(10^{-6}K^{-1})$	13.3	-	14.1	8.9	7.6
$C_v(JK^{-1})$	444	-	129	523	705
Optique					
$n_{\lambda=400\text{ nm}}$	1.16	-	1.65	2.5	5.67
$\kappa_{\lambda=400\text{ nm}}$	2.36	-	1.96	6.0	0.37
$n_{\lambda=800\text{ nm}}$	2.57	-	0.18	2.0	3.67
$\kappa_{\lambda=800\text{ nm}}$	4.47	-	4.9	3.0	0.005
$\zeta_{\lambda=800\text{ nm}}(nm)$	14.24	-	12.9	21.22	-

TABLEAU A.1 – Caractéristiques optiques [110] (à 400 nm et 800 nm) et acoustiques [111, 112] sur les matériaux étudiés pour des excitations thermos-élastiques à différentes longueur d’onde.

Pour l’alliage en nickel (nickel/chrome), les caractéristiques utilisées lors des simulations sont celles du nickel.

Caractérisation du coefficient de réflexion selon le coefficient de décroissance par rapport à l'épaisseur de la couche mince

Sommaire du présent chapitre

B.1 Coefficient de réflexion Ni/Si	162
B.2 Coefficient de réflexion Au/Si	164

Au cours de cette thèse, nous essayons d'associer une valeur obtenue par des mesures acoustiques à la qualité de l'adhérence d'une couche mince. Pour la plupart des cas, nous parlons du coefficient de décroissance γ , valeur brute extraite grâce à la méthode décrite dans la partie 2.3.2 à partir des signaux acoustiques mesurés. Le coefficient de décroissance est lié par l'atténuation et la fréquence acoustique au coefficient de réflexion r à partir de la formule 2.13.

Lorsque l'on cherche à comparer la qualité de l'adhérence entre des couches minces à différentes épaisseurs, il est important de prendre l'atténuation acoustique en compte. Deux valeurs différentes de γ peuvent être extraites sur deux couches à épaisseur différente mais qui ont un même coefficient de réflexion, c'est-à-dire une qualité de l'adhérence similaire. Plus l'épaisseur de la couche est importante, et plus la valeur de γ sera faible.

Nous regroupons dans cette annexe une approximation des valeurs de r selon l'épaisseur de la couche et la nature de l'interface. Nous donnons également une estimation de la qualité de l'adhérence selon les différents résultats obtenus lors des travaux de cette thèse.

B.1 Coefficient de réflexion pour une interface Ni(NiCr)/Si à différentes épaisseurs Ni(NiCr)

Pour rappel, un coefficient de réflexion proche de sa valeur théorique est un signe d'une bonne adhérence. Plus sa valeur absolue sera proche de 1, et plus l'adhérence est considérée comme affaiblie. Pour une interface du type Ni(NiCr)/Si, nous avons une valeur théorique qui vaut : $|r_{Ni/Si}| = 0.47$ ($|r_{NiCr/Si}| = 0.44$)

Coefficient de décroissance $ \gamma $	Coefficient de réflexion $ r $	Qualité estimée de l'adhérence
200 nm		
0.30 - 0.35	0.44 - 0.47	adhérence parfaite
0.36 - 0.40	0.48 - 0.54	Bonne adhérence
0.41 - 0.44	0.55 - 0.62	adhérence affaiblie
0.45 - 0.50	0.63 - 0.70	Mauvaise adhérence
0.51 - 0.60	0.70 - 0.85	Très mauvaise adhérence
0.61 - 1	0.86 - 1	Délamination
400 nm		
0.25 - 0.30	0.44 - 0.47	adhérence parfaite
0.31 - 0.36	0.48 - 0.54	Bonne adhérence
0.37 - 0.42	0.55 - 0.62	adhérence affaiblie
0.43 - 0.48	0.63 - 0.70	Mauvaise adhérence
0.49 - 0.60	0.70 - 0.85	Très mauvaise adhérence
800 nm		
0.18 - 0.22	0.44 - 0.47	adhérence parfaite
0.23 - 0.28	0.48 - 0.54	Bonne adhérence
0.29 - 0.33	0.55 - 0.62	adhérence affaiblie
0.34 - 0.39	0.63 - 0.70	Mauvaise adhérence
1000 nm		
0.12 - 0.18	0.44 - 0.47	adhérence parfaite
0.19 - 0.24	0.48 - 0.54	Bonne adhérence
0.25 - 0.30	0.55 - 0.62	adhérence affaiblie
0.31 - 0.38	0.63 - 0.70	Mauvaise adhérence

TABLEAU B.1 – Estimation d'une qualité de l'adhérence par rapport aux valeurs de coefficients de décroissances et coefficients de réflexions acoustique pour une interface Ni(NiCr)/Si à différentes épaisseurs de Ni(NiCr).

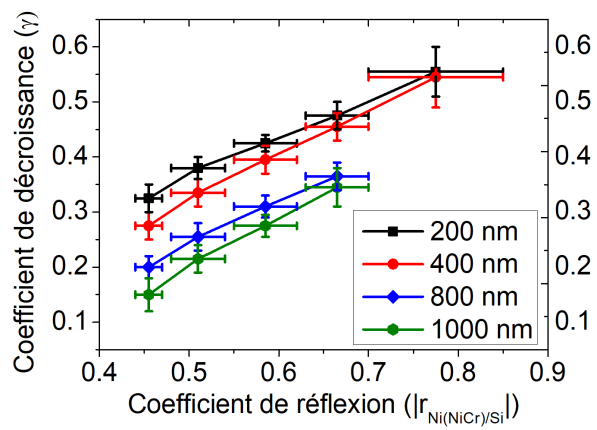


FIGURE B.1 – Approximations des valeurs du coefficient de réflexion r attendu dans une interface Ni(NiCr)/Si pour un coefficient de décroissance γ extrait à différentes épaisseur de couche de Nickel (NiCr).

B.2 Coefficient de réflexion pour une interface Au/Si à différentes épaisseurs Ni(NiCr)

Pour une interface du type Au/Si, nous avons une valeur théorique qui vaut : $|r_{Au/Si}| = 0.52$.

Coefficient de décroissance $ \gamma $	Coefficient de réflexion $ r $	Qualité estimée de l'adhérence
200 nm		
0.36 - 0.38	0.52 - 0.56	adhérence parfaite
0.39 - 0.41	0.57 - 0.60	Bonne adhérence
0.42 - 0.48	0.61 - 0.66	adhérence affaiblie
0.49 - 0.55	0.67 - 0.75	Mauvaise adhérence
0.56 - 0.60	0.76 - 0.82	Très mauvaise adhérence
0.61 - 1	0.83 - 1	Délamination
400 nm		
0.25 - 0.30	0.52 - 0.56	adhérence parfaite
0.31 - 0.35	0.57 - 0.60	Bonne adhérence
0.36 - 0.41	0.61 - 0.66	adhérence affaiblie
0.42 - 0.46	0.67 - 0.75	Mauvaise adhérence
0.47 - 0.54	0.76 - 0.82	Très mauvaise adhérence
0.55 - 1	0.83 - 1	Délamination
800 nm		
0.22 - 0.26	0.52 - 0.56	adhérence parfaite
0.27 - 0.32	0.57 - 0.60	Bonne adhérence
0.33 - 0.37	0.61 - 0.66	adhérence affaiblie
0.38 - 0.42	0.67 - 0.75	Mauvaise adhérence
1000 nm		
0.20 - 0.24	0.52 - 0.56	adhérence parfaite
0.25 - 0.29	0.57 - 0.60	Bonne adhérence
0.30 - 0.36	0.61 - 0.66	adhérence affaiblie
0.38 - 0.42	0.67 - 0.75	Mauvaise adhérence

TABLEAU B.2 – Estimation d'une qualité de l'adhérence par rapport aux valeurs de coefficients de décroissances et coefficients de réflexions acoustique pour une interface Au/Si à différentes épaisseurs de Ni(NiCr).

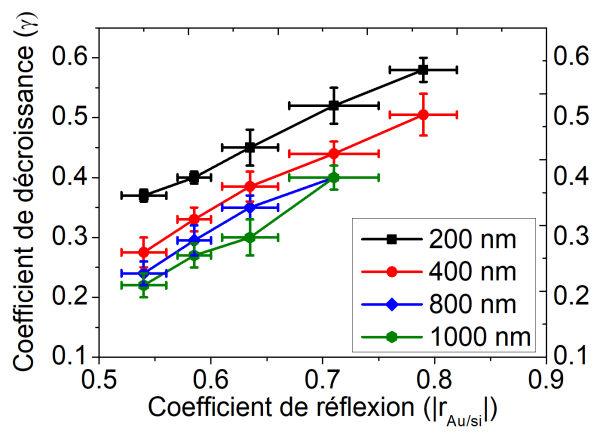


FIGURE B.2 – Approximations des valeurs du coefficient de réflexion r attendu dans une interface Au/Si pour un coefficient de décroissance γ extrait à différentes épaisseur de couche de Nickel (NiCr).

Bibliographie

- [1] S BENAYOUN et J.-J HANTZPERGUE. « Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique ». fr. In : *Matériaux et techniques* 92.10-11-12 (2004), p. 23-32. ISSN : 0032-6895.
- [2] R LACOMBE. *Adhesion measurement methods; theory and practice*. Portland : Taylor et Francis Group, 2006.
- [3] Uwe RIETZ et al. « Determination of bonding and adhesive strength by means of the centrifuge technology ». In : (2011).
- [4] C THOMSEN et al. « Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses ». eng. In : *Physical review letters* 53.10 (1984), p. 989-992. ISSN : 0031-9007.
- [5] C. THOMSEN et al. « Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses ». In : *Phys. Rev. B* 34 (6 1986), p. 4129-4138. DOI : 10 . 1103 / PhysRevB . 34 . 4129. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.4129>.
- [6] Arnaud DEVOS. *Acoustique picoseconde : une acoustique riche en couleurs*. fr. Université Lille1 - Sciences et Technologies, 2005.
- [7] P. CURIE et J. CURIE. « Contradiction et dilatation produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres à faces inclinées ». In : *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* 93 (1881), p. 1137.
- [8] Alexander Graham BELL. « The production of sound by radiant energy ». eng. In : *Science (American Association for the Advancement of Science)* 2.49 (1881), p. 242-253. ISSN : 0036-8075.
- [9] Warren P. MASON. « Piezoelectricity, its history and applications ». In : *The Journal of the Acoustical Society of America* 70.6 (1981), p. 1561-1566. DOI : 10.1121/1.387221. eprint : <https://doi.org/10.1121/1.387221>. URL : <https://doi.org/10.1121/1.387221>.
- [10] L. BRILLOUIN. In : *Annals of Physics* 17 (103) (1921).
- [11] L. BRILLOUIN. « Information theory and the divergent sums in physics ». eng. In : *Annals of physics* 5.3 (1958), p. 243-250. ISSN : 0003-4916.
- [12] R. BIQUARD et P. LUCAS. In : *J. Phys. Rad.* 3 (1932), p. 464.
- [13] P. DEBYE et F. W. SEARS. In : *Proc. Natl. Acad. Sci.* 18 (1932), p. 409.
- [14] C. RAMAN et N. NATH. In : *Proc. indian Acad. Sci.* 2 (1935), p. 406.

- [15] T. H MAIMAN. « Stimulated Optical Radiation in Ruby ». eng. In : *Nature (London)* 187.4736 (1960), p. 493-494. ISSN : 0028-0836.
- [16] R.M WHITE. « Generation of elastic waves by transient surface heating ». eng. In : *Journal of applied physics* 34.12 (1963), p. 3559-3567. ISSN : 0021-8979.
- [17] D.A HUTCHINS et al. « Laser generation as a standard acoustic source in metals ». eng. In : *Applied physics letters* 38.9 (1981), p. 677-679. ISSN : 0003-6951.
- [18] J.H BECHTEL. « Heating of solid targets with laser pulses ». eng. In : *Journal of applied physics* 46.4 (1975), p. 1585-1593. ISSN : 0021-8979.
- [19] C.B SCRUBY et al. « QUANTITATIVE STUDIES OF THERMALLY GENERATED ELASTIC WAVES IN LASER-IRRADIATED METALS ». eng. In : *Journal of applied physics* 51.12 (1980), p. 6210-6216. ISSN : 0021-8979.
- [20] Leonard J BOND. « Laser ultrasonics, techniques and applications : C. B. Scruby and L. E. Drain Adam Hilger, 1990 (467 pp) ». eng. In : *NDT and E International* 24.3 (1991), p. 161-161. ISSN : 0963-8695.
- [21] H.G TATTERSALL. « The ultrasonic pulse-echo technique as applied to adhesion testing ». eng. In : *Journal of physics. D, Applied physics* 6.7 (1973), p. 819-832. ISSN : 0022-3727.
- [22] Maroun ABI GHANEM. « Microscope opto-acoustique utilisant la technique d'acoustique picoseconde pour l'échographie cellulaire ». Thèse de doct. Université de Bordeaux, 2014.
- [23] T REDDYHOFF et al. « The Phase Shift of an Ultrasonic Pulse at an Oil Layer and Determination of Film Thickness ». eng. In : *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J, Journal of engineering tribology* 219.6 (2005), p. 387-400. ISSN : 1350-6501.
- [24] B. W DRINKWATER, R. S DWYER-JOYCE et P CAWLEY. « A Study of the Interaction between Ultrasound and a Partially Contacting Solid-Solid Interface ». eng. In : *Proceedings of the Royal Society. A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 452.1955 (1996), p. 2613-2628. ISSN : 1364-5021.
- [25] R.J GOOD. « On the definition of adhesion ». eng. In : *J. Adhes.* 8.1 (1976), p. 1-9.
- [26] J. W McBAIN et D. G HOPKINS. « On Adhesives and Adhesive Action ». eng. In : *Journal of physical chemistry (1952)* 29.2 (1925), p. 188-204. ISSN : 0022-3654.
- [27] B.V DERJAGUIN et V.P SMILGA. « Electronic theory of adhesion ». eng. In : *Journal of applied physics* 38.12 (1967), p. 4609-4616. ISSN : 0021-8979.
- [28] B DERJAGUIN. « RESEARCH ON FRICTION AND ADHESION .4. THEORY OF ADHESION OF SMALL PARTICLES (REPRINTED FROM KOLLOID Z, VOL 69, PG 155-164, 1934) ». ger. In : *Progress in surface science* 40.1-4 (1992), p. 6-15. ISSN : 0079-6816.
- [29] S.S VOYUTSKII. « The Diffusion Theory of Adhesion ». In : *Rubber chemistry and technology* 33.3 (1960), p. 748-756.
- [30] L.H SHARPE et H SCHONHORN. « Thermodynamic adhesion ». In : *Chemical and engineering news* 41.15 (1963), p. 67-88.

- [31] H SCHONHORN. « Adhesion fundamental and practice ». In : *Elsevier* (1970).
- [32] S BUCHAN et W. D RAE. « Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond ». In : *Rubber Chemistry and Technology* 19.4 (déc. 1946), p. 968-986. ISSN : 0035-9475. DOI : 10.5254/1.3543264. eprint : https://meridian.allenpress.com/rct/article-pdf/19/4/968/1925475/1_3543264.pdf. URL : <https://doi.org/10.5254/1.3543264>.
- [33] A. N. GENT et J. SCHULTZ. « Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material ». In : *The Journal of Adhesion* 3.4 (1972), p. 281-294. DOI : 10.1080/00218467208072199. eprint : <https://doi.org/10.1080/00218467208072199>. URL : <https://doi.org/10.1080/00218467208072199>.
- [34] A. CARRE et J. SCHULTZ. « Polymer-Aluminium Adhesion II. Role of the Adhesive and Cohesive Properties of the Polymer ». In : *The Journal of Adhesion* 17.2 (1984), p. 135-155. DOI : 10.1080/00218468408079671. eprint : <https://doi.org/10.1080/00218468408079671>. URL : <https://doi.org/10.1080/00218468408079671>.
- [35] E RAPHAEL et P. G DE GENNES. « Rubber-rubber adhesion with connector molecules ». eng. In : *Journal of physical chemistry* (1952) 96.10 (1992), p. 4002-4007. ISSN : 0022-3654.
- [36] FRANCESCO BERTOCCI, ANDREA GRANDONI et TATJANA DJURIC-RISSNER. « Scanning acoustic microscopy (SAM) : A robust method for defect detection during the manufacturing process of ultrasound probes for medical imaging ». eng. In : *Sensors (Basel, Switzerland)* 19.22 (2019), p. 4868-. ISSN : 1424-8220.
- [37] CHEN S. TSAI, CHIN C. LEE et JUNG K. WANG. « Diagnosis of Hybrid Microelectronics using Transmission Acoustic Microscopy ». In : *17th International Reliability Physics Symposium*. 1979, p. 178-182. DOI : 10.1109/IRPS.1979.362890.
- [38] PATRICK EMERY. « L'Acoustique Picoseconde Colorée : l'outil métrologique qu'attendait la technologie BAW ». Thèse de doct. Université de Lille, 2008.
- [39] HUMPHREY J MARIS, THOMSEN CHRISTIAN et JAN TAUC. « Optical generator and detector of stress pulses ». In : 4710030 (1987).
- [40] H.T GRAHN, H.J MARIS et J TAUC. « Picosecond ultrasonics ». eng. In : *IEEE journal of quantum electronics* 25.12 (1989), p. 2562-2569. ISSN : 0018-9197.
- [41] O.B WRIGHT et K KAWASHIMA. « Coherent phonon detection from ultrafast surface vibrations ». eng. In : *Physical review letters* 69.11 (1992), p. 1668-1671. ISSN : 0031-9007.
- [42] OB WRIGHT, O MATSUDA et Y SUGAWARA. « Real time imaging of surface acoustic waves on crystals and microstructures (vol 44, pg 4292, 2005) ». eng. In : *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS BRIEF COMMUNICATIONS and REVIEW PAPERS* 44.10 (2005), p. 7733-7733. ISSN : 0021-4922.
- [43] B PERRIN et al. « Interferometric detection of hypersound waves in modulated structures ». eng. In : *Prog. Natural Science* (1996), p. 444-448.

- [44] B PERRIN et al. « Interferometric detection in picosecond ultrasonics ». eng. In : *Physica. B, Condensed matter* 263 (1999), p. 571-573. ISSN : 0921-4526.
- [45] O.B WRIGHT et V.E GUSEV. « Acoustic generation in crystalline silicon with femto-second optical pulses ». eng. In : *Applied physics letters* 66.10 (1995), p. 1190-1192. ISSN : 0003-6951.
- [46] O.B WRIGHT et al. « Picosecond relaxation and thermal diffusion in amorphous silicon ». eng. In : *Applied physics letters* 69.4 (1996), p. 553-555. ISSN : 0003-6951.
- [47] Vitalyi E. GUSEV et Oliver B. WRIGHT. « Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals ». In : *Phys. Rev. B* 57 (5 1998), p. 2878-2888. DOI : 10.1103/PhysRevB.57.2878. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.2878>.
- [48] A DEVOS et C LEROUGE. « Evidence of laser-wavelength effect in picosecond ultrasonics : Possible connection with interband transitions ». eng. In : *Physical review letters* 86.12 (2001), p. 2669-2672. ISSN : 0031-9007.
- [49] Stephane LABORDE. « Acoustique Picoseconde dans les multicouches métalliques ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 2006.
- [50] V.E GUSEV et A.A KARABUTOV. *Laser Optoacoustics*. New York : American Institute of Physics, 1993.
- [51] Neil W ASHCROFT et N. David MERMIN. *Solid State Physics*. 1976.
- [52] C THOMSEN et al. « Picosecond interferometric technique for study of phonons in the brillouin frequency range ». eng. In : *Optics communications* 60.1 (1986), p. 55-58. ISSN : 0030-4018.
- [53] Renaud CÔTE. « Oscillations Brillouin en Acoustique Picoseconde Colorée ». Thèse de doct. Université de Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- [54] A DEVOS et R COTE. « Strong oscillations detected by picosecond ultrasonics in silicon : Evidence for an electronic-structure effect ». eng. In : *Physical review. B* 70.12 (2004). ISSN : 2469-9950.
- [55] A DEVOS et al. « A different way of performing picosecond ultrasonic measurements in thin transparent films based on laser-wavelength effects ». eng. In : *Applied physics letters* 86.21 (2005), p. 211903-211903. ISSN : 0003-6951.
- [56] G TAS et al. « Picosecond ultrasonics study of the modification of interfacial bonding by ion implantation ». eng. In : *Applied physics letters* 72.18 (1998), p. 2235-2237. ISSN : 0003-6951.
- [57] J.E GRIFFITH, Yuanxum QIU et T.A TOMBRELLO. « Ion-beam-enhanced adhesion in the electronic stopping region ». eng. In : *Nuclear instruments and methods in physics research* 198.2 (1982), p. 607-609. ISSN : 0167-5087.
- [58] J S WILLIAMS. « Materials modification with ion beams ». eng. In : *Reports on progress in physics* 49.5 (1986), p. 491-587. ISSN : 0034-4885.
- [59] M KUSAKABE et al. « Cell adhesion control by ion implantation into polymeric materials and extra-cellular matrix ». eng. In : *Radiation physics and chemistry (Oxford, England : 1993)* 46.2 (1995), p. 263-267. ISSN : 0969-806X.

- [60] Suzuki YOSHIKAKI et al. « Cell adhesion control by ion implantation into extracellular matrix ». eng. In : *Nuclear instruments and methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* 91.1-4 (1994), p. 588-592. ISSN : 0168-583X.
- [61] Y OKA et al. « Effect of Ion Implantation on DLC Preparation Using PBIID Process ». eng. In : *IEEE transactions on plasma science* 34.4 (2006), p. 1183-1189. ISSN : 0093-3813.
- [62] Guojia MA et al. « A study of structure and properties of Ti-doped DLC film by reactive magnetron sputtering with ion implantation ». eng. In : *Applied surface science* 258.7 (2012), p. 3045-3050. ISSN : 0169-4332.
- [63] Bernard BONELLO, Gérard LOUIS et Pierrette BATTIONI. « Acoustic investigations of the interface between a metal and an organic compound ». eng. In : *Review of Scientific Instruments* 74.1 (2003), p. 889-891. ISSN : 0034-6748.
- [64] G. Andrew ANTONELLI et al. « Characterization of Mechanical and Thermal Properties Using Ultrafast Optical Metrology ». eng. In : *MRS bulletin* 31.8 (2006), p. 607-613. ISSN : 0883-7694.
- [65] Thomas DEHOUX, Nicolas TSAPIS et Bertrand AUDOIN. « Relaxation dynamics in single polymer microcapsules probed with laser-generated GHz acoustic waves ». In : *Soft Matter* 8 (9 2012), p. 586-2589. DOI : 10.1039/C2SM07146K. URL : <http://dx.doi.org/10.1039/C2SM07146K>.
- [66] Yannick GUILLET et al. « All-optical ultrafast spectroscopy of a single nanoparticle-substrate contact ». In : *Physical Review B* 86.3 (2012), p. 035456.
- [67] Adil AYOUCHE et al. « Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers ». eng. In : *ACS nano* 6.12 (2012), p. 10614-10621. ISSN : 1936-0851.
- [68] K WALTON. « The effective elastic moduli of a random packing of spheres ». eng. In : *Journal of the mechanics and physics of solids* 35.2 (1987), p. 213-226. ISSN : 0022-5096.
- [69] A.S.J SUIKER, R BORST de et C.S CHANG. « Micro-mechanical modelling of granular material. Part 1 : Derivation of a second-gradient micro-polar constitutive theory ». eng. In : *Acta mechanica* 149.1-4 (2001), p. 161-180. ISSN : 0001-5970.
- [70] Martin GROSSMANN et al. « Characterization of thin-film adhesion and phonon lifetimes in Al/Si membranes by picosecond ultrasonics ». eng. In : *New journal of physics* 19.5 (2017), p. 53019-. ISSN : 1367-2630.
- [71] A DEVOS et P EMERY. « Thin-film adhesion characterization by Colored Picosecond Acoustics ». eng. In : *Surface and coatings technology* 352 (2018), p. 406-410. ISSN : 0257-8972.
- [72] K. L. MITTAL. « Adhesion measurement of thin films ». In : *Microelectronics and reliability* 3 (1976), p. 381-382.
- [73] W W GERBERICH et M J CORDILL. « Physics of adhesion ». In : *Reports on progress in physics* 69 (2006), p. 2157-2203.

- [74] Jean-Baptiste SAUVAGE. « Caractérisation et modélisation de l'adhésion dans les assemblages collés ». Thèse de doct. L'Université de Haute Alsace, 2016.
- [75] Zhenghao GAN et al. « Study of interfacial adhesion energy of multilayered ULSI thin film structures using four-point bending test ». eng. In : *Surface and coatings technology* 198.1 (2005), p. 85-89. ISSN : 0257-8972.
- [76] J.M SÁNCHEZ et al. « Cross-sectional nanoindentation : a new technique for thin film interfacial adhesion characterization ». eng. In : *Acta materialia* 47.17 (1999), p. 4405-4413. ISSN : 1359-6454.
- [77] Uwe RIETZ et al. « Centrifugal Adhesion Testing Technology (CATT)- A Valuable Tool for Strength Determination ». In : *Journal of The Adhesion Society of Japan* 51 (2015), p. 293-297.
- [78] Sebastien ROY. « Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical ». Thèse de doct. Ecole nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [79] Ichiharu KONDO et al. « Adhesion measurement of Ti thin films on Si substrate using internal stress in overcoated Ni films ». In : *Journal of vacuum science and technology. A, Vacuum, surfaces, and films* 13 (1994), p. 169-173.
- [80] Uwe BECK et al. « Quantitative adhesion testing of optical coatings by means of centrifuge technology ». In : *Surface and coatings technology* 205 (2011), S182-S186.
- [81] M HOFFMANN et al. « Determination of adhesion strength of pre-bond contaminated composite-to-metal bonded joints by centrifuge tests ». In : *Composites. Part B, Engineering* 147 (2018), p. 114-121.
- [82] M.D THOULESS, J.W HUTCHINSON et E.G LINIGER. « Plane-strain, buckling-driven delamination of thin films : Model experiments and mode-II fracture ». eng. In : *Acta metallurgica et materialia* 40.10 (1992), p. 2639-2649. ISSN : 0956-7151.
- [83] A BAGCHI et al. « A new procedure for measuring the decohesion energy for thin ductile films on substrates ». eng. In : *Journal of materials research* 9.7 (1994), p. 1734-1741. ISSN : 0884-2914.
- [84] M.D KRIESE et al. « Nanomechanical fracture-testing of thin films ». eng. In : *Engineering fracture mechanics* 61.1 (1998), p. 1-20. ISSN : 0013-7944.
- [85] Michael D KRIESE, William W GERBERICH et Neville R MOODY. « Quantitative adhesion measures of multilayer films : Part I. Indentation mechanics ». eng. In : *Journal of materials research* 14.7 (1999), p. 3007-3018. ISSN : 0884-2914.
- [86] Michael D KRIESE, William W GERBERICH et Neville R MOODY. « Quantitative adhesion measures of multilayer films : Part II. Indentation of W/Cu, W/W, Cr/W ». eng. In : *Journal of materials research* 14.7 (1999), p. 3019-3026. ISSN : 0884-2914.
- [87] N.R MOODY et al. « Film thickness effects on the fracture of tantalum nitride on aluminum nitride thin film systems ». eng. In : *Engineering fracture mechanics* 61.1 (1998), p. 107-118. ISSN : 0013-7944.

- [88] N.R MODY et al. « Adhesion and fracture of tantalum nitride films ». eng. In : *Acta materialia* 46.2 (1998), p. 585-597. ISSN : 1359-6454.
- [89] Z. Suo J. W. HUTCHINSON. « Mixed Mode Cracking in Layered Materials ». In : *Advances in Applied Mechanics* 29 (1991). Sous la dir. de John W. HUTCHINSON et Theodore Y. WU, p. 63-191. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0065-2156\(08\)70164-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2156(08)70164-9). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065215608701649>.
- [90] A DEVOS et al. « Thin-film adhesion : A comparative study between colored picosecond acoustics and spontaneous buckles analysis ». eng. In : *Surface and coatings technology* 421 (2021), p. 127485-. ISSN : 0257-8972.
- [91] M.J CORDILL et al. « Recent developments in thin film adhesion measurement ». eng. In : *IEEE transactions on device and materials reliability* 4.2 (2004), p. 163-168. ISSN : 1530-4388.
- [92] Michael D KRIESE, William W GERBERICH et Neville R MOODY. « Quantitative adhesion measures of multilayer films : Part II. Indentation of W/Cu, W/W, Cr/W ». eng. In : *Journal of materials research* 14.7 (1999), p. 3019-3026. ISSN : 0884-2914.
- [93] D. B MARSHALL et A. G EVANS. « Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. I : Mechanics of interface delamination ». eng. In : *Journal of applied physics* 56.10 (1984), p. 2632-2638. ISSN : 0021-8979.
- [94] W. W WRIGHT. « Materials science and engineering. An introduction 2nd Edition W. D. Callister, Jr John Wiley and Sons, New York, 1991. pp. xxi + 791, price E53.00. ISBN 0-471-50488-2 ». eng. In : *Polymer International* 30.2 (1993), p. 282-283. ISSN : 0959-8103.
- [95] Clément ROSSIGNOL. « ETUDE THÉORIQUE ET NUMÉRIQUE D'EXPÉRIENCES D'ACOUSTIQUE PICOSECONDE ». Thèse de doct. Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [96] Donald M MATTOX, J. J CUOMO et William D WESTWOOD. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing : Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. eng. New York : Elsevier Science et Technology Books, 1998. ISBN : 9780815514220.
- [97] Fabien LEFEVRE. « Caractérisation de structures du type plaque par ondes guidées générées et détectées par laser ». Thèse de doct. Université de Valenciennes, 2010.
- [98] Aimé RICHARDT, Anne-Marie DURAND et Henri LE GALL. *Le vide : les couches minces, les couches dures*. Ed. In fine, 1994.
- [99] A.-S LOIR et al. « Élaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables ». fre. In : *Journal de Physique IV (Proceedings)* 127 (2005), p. 193-197. ISSN : 1155-4339.
- [100] G REINERS. « Corrosion Books : Handbook of Thin Film Deposition - Processes and Techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications. By K. Seshan - Materials and Corrosion 10/2002 ». eng. In : *Materials and corrosion* 53.10 (2002), p. 789-790. ISSN : 0947-5117.

- [101] Gohorbal BEN. « Caractérisation mécanique et adhérence de revêtement PVD en carbure de Tungstène. » Thèse de doct. Université de Tunis, 2012.
- [102] JS COLLIGON et H KHEYRANDISH. « Radiation enhanced adhesion of thin films ». eng. In : *Vacuum* 39.7 (1989), p. 705-710. ISSN : 0042-207X.
- [103] Neeraj SHUKLA et al. « Micro and nano patterning by focused ion beam enhanced adhesion ». eng. In : *Nuclear instruments and methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* 267.8-9 (2009), p. 1376-1380. ISSN : 0168-583X.
- [104] L GUZMAN et al. « Ion beam-induced enhanced adhesion of gold films deposited on glass ». eng. In : *Surface and coatings technology* 158 (2002), p. 558-562. ISSN : 0257-8972.
- [105] L GUZMAN et al. « Ion beam induced enhanced adhesion of Au films deposited on polytetrafluoroethylene ». eng. In : *Thin solid films* 420 (2002), p. 565-570. ISSN : 0040-6090.
- [106] A.A GALUSKA. « Ion-enhanced adhesion of Ni films on glassy carbon : II. 84Kr + implantation ». eng. In : *Applied surface science* 40.1 (1989), p. 33-40. ISSN : 0169-4332.
- [107] S MULÉ et al. « Prise en compte de l'atténuation ultrasonore en présence d'agents de contraste chez le petit animal ». fre. In : *Journal de radiologie* 88.11 (2007), p. 1770-1776. ISSN : 0221-0363.
- [108] Marie-Aude PLOIX. « étude de l'atténuation des ondes ultrasonores, application au contrôle non destructif des soudures en acier inoxydable ». Thèse de doct. Université de Lyon, 2006.
- [109] Antoine DEBLONDE. « Algorithmes rapides et fiables de recherche dans une base d'images d'empreintes digitales ». Thèse de doct. ParisTech, 2015.
- [110] M.A ORDAL et al. « OPTICAL PROPERTIES OF THE METALS Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, AND W IN THE INFRARED AND FAR INFRARED ». eng. In : *Applied optics* (2004) 22.7 (1983), p. 1099-1120. ISSN : 0003-6935.
- [111] Bertram Alexander AULD. *Acoustic fields and waves in solids*. 1973.
- [112] Rohn TRUPELL, Charles ELBAUM et Bruce B CHICK. *Ultrasonic methods in solid state physics*. Academic press, 2013.
- [113] Frédéric DELABROUILLE. « Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliage à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu ». Thèse de doct. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

Articles publiés et conférences

Articles publiés dans différentes revues scientifiques

2021

A. Devos, A. Vital-Juarez, A. Chargui, M. J. Cordill; *Thin-film Adhesion : A Comparative Study Between Colored Picosecond Acoustics and Spontaneous Buckles-Analysis* [Surface & Coatings Technology].

2022

A. Vital-Juarez, L. Roffi , A. Devos, J-M. Desmarres, ; *Colored Picosecond Acoustics Versus Scotch Tape Adhesion Test : Confrontation on a Series of Similar Samples With a Variable Adhesion* ; [Surface & Coatings Technology].

Conférences et posters

2020

A. Vital-Juarez, A. Devos, J-M. Desmarres; *Quantification Of The Adhesion Of Metal Thin Film Interfaces By Picosecond Acoustics* [Acoustics Conference ; SFA 2020].

VERS UNE QUANTIFICATION DE L'ÉNERGIE D'ADHÉSION PAR ACOUSTIQUE PICOSECONDE COLORÉE**Résumé**

Le contrôle de l'adhésion aux interfaces de couches minces est d'une importance capitale dans les domaines industriels et scientifiques. De nombreuses techniques, comme le test au scotch ou la nano-indentation, sont reconnues et grandement utilisées pour le contrôle de la qualité de l'adhésion de ces dernières. Ces techniques ont néanmoins l'inconvénient d'être destructives et peu reproductibles, car l'échantillon est détruit à la suite de ce contrôle. Pour remédier à cela, d'autres techniques de contrôle de qualité voient le jour, faisant appel par exemple à l'acoustique picoseconde, une méthode sans contact et non destructive de génération et détection d'ondes acoustiques à très hautes fréquences (GHz). Ces ondes acoustiques générées sont très sensibles aux variations de l'adhésion grâce aux réflexions qui ont lieu à l'interface. Ces variations sont mesurables grâce au coefficient de réflexion, qui permettra une recherche de quantification de l'adhésion par mesure acoustique.

L'objectif de cette thèse est de corréler la valeur du coefficient de réflexion acoustique avec l'énergie d'adhésion extraite à l'aide de différentes méthodes destructives. Pour y parvenir, plusieurs séries d'échantillons sont créées avec une variation graduelle de l'adhésion, grâce à des techniques comme l'implantation ionique ou l'affaiblissement par contraintes extérieures. Le côté non destructif des mesures acoustiques permet à un même échantillon d'être étudié deux fois. Nous commençons toujours par une extraction du coefficient de réflexion. Les autres méthodes destructives utilisés pour ces travaux sont : le test au scotch, le décollement par centrifugation et la nano-indentation. Chacune donne des valeurs liées à l'adhésion et qui peuvent être associées au coefficient de réflexion, mais c'est la nano-indentation qui nous a permis d'avoir une première corrélation avec l'énergie d'adhésion.

Mots clés : couches minces, interfaces, acoustique picoseconde, adhésion, coefficient de réflexion, énergie d'adhésion, laser femtoseconde, contrôle non destructif

Abstract

The study of the bonding at interfaces between thin layers is of great importance in the industrial and scientific fields. A large number of methods, such as the tape test or nano-indentation, have been developed for the quality control of the adhesion of thin layers. Unfortunately, these techniques have the disadvantage of being destructive and not very reproducible, as the sample is destroyed following this control. To remedy this, other quality control techniques are emerging, for example using picosecond acoustics, a non-contact and non-destructive method of generating and detecting acoustic waves at very high frequencies (GHz). These generated acoustic waves are very sensitive to adhesion variations thanks to the reflections that take place at the interface. These variations are measurable thanks to the reflection coefficient, which will allow quantification of adhesion by acoustic measurement.

The objective of this thesis is to correlate the value of the acoustic reflection coefficient with the adhesion energy extracted using different destructive methods. To achieve this goal, several series of samples are created with a gradual variation in adhesion, through techniques such as ion implantation or weakening due to external stresses. The non-destructive side of acoustic measurements allows the same sample to be studied twice. We always start with an extraction of the reflection coefficient. Other destructive methods used for this work are tape test, centrifugal peeling and nano-indentation. Each gives values related to adhesion, and which can be associated with the reflection coefficient, but it is the nano-indentation that has allowed us to have a first correlation with the adhesion energy.

Keywords: thin films, picosecond acoustics, adhesion, interface, reflection coefficient, adhesion energy, femtosecond laser, non destructive testing
